

## คุณลักษณะทางเคมีฟิสิกส์และจลนศาสตร์การสลายตัวทางความร้อน ของใบอ้อยโดยใช้การวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก

### Physicochemical Characterization and Thermal Decomposition Kinetic of Sugarcane Leave using Thermogravimetric Analysis

จารุณี เข้มพิล้า<sup>1\*</sup>, ภูมินทร์ คงโต<sup>2</sup> และ ชัชฎาภา เกตุวงศ์<sup>3</sup>

Jarunee Khempila<sup>1\*</sup>, Pumin Kongto<sup>2</sup> and Chatyapha Ketwong<sup>3</sup>

Received: 3 April 2023, Revised: 25 August 2023, Accepted: 25 September 2023

#### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาคุณลักษณะด้านเชื้อเพลิง จลนศาสตร์และพลวัตการสลายตัวทางความร้อนของใบอ้อย (พันธุ์ขอนแก่น 3) เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงชีวภาพแข็ง โดยวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี องค์ประกอบแบบประมาณ องค์ประกอบแบบละเอียด ค่าความร้อนสูง หมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ และจลนศาสตร์การสลายตัวทางความร้อน ด้วยวิธีวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric analysis) แบบนอนไอโซเทอร์มอล (Non-isothermal) ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน ในช่วงอุณหภูมิ 25-800 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อนคงที่ 3 ระดับ คือ 5 10 และ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยใช้ 2 แบบจำลองคือ Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) และ Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ผลการศึกษาพบว่า ใบอ้อยมีองค์ประกอบเซลล์ลูโลสมากที่สุด (ร้อยละ 41.41) รองลงมาคือ เฮมิเซลลูโลส (ร้อยละ 36.68) และลิกนินมีค่าน้อยที่สุด (ร้อยละ 6.39) ปริมาณคาร์บอนคงตัว สารระเหย เถ้า และค่าความร้อนสูงของใบอ้อยมีค่าร้อยละ 14.38 69.63 9.04 และ 17.76 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับ อัตราส่วนอะตอมของออกซิเจนต่อคาร์บอน (O/C) และไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C) ของใบอ้อยมีค่าเป็น 0.77 และ 1.64 ตามลำดับ อีกทั้งพบความเข้มของฟิสิกการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิลจึงจำเป็นต้องปรับปรุงคุณภาพก่อนนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงแข็ง ผลการคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์เฉลี่ยด้วยแบบจำลอง KAS และ FWO พบว่ามีค่าเฉลี่ยใกล้เคียงกัน คือ 197.66 และ 197.88 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ

**คำสำคัญ:** ใบอ้อย, เชื้อเพลิงชีวภาพ, จลนศาสตร์, การสลายตัวทางความร้อน, การวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก

<sup>1</sup> สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม อำเภอเมือง จังหวัดมหาสารคาม 44000

<sup>1</sup> Physics Program, Faculty of Science and Technology, Rajabhat Mahasarakham University, Muang, Maha Sarakham 44000, Thailand.

<sup>2</sup> ศูนย์วิจัยชีวมวล พลังงาน และเทคโนโลยียั่งยืน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110

<sup>2</sup> Biomass Energy and Sustainable Technologies, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90110, Thailand.

<sup>3</sup> สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม อำเภอเมือง จังหวัดมหาสารคาม 44000

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajabhat Mahasarakham University, Muang, Maha Sarakham 44000, Thailand.

\* ผู้รับผิดชอบประสานงาน ไปรษณีย์อิเล็กทรอนิกส์ (Corresponding author, e-mail): jarunee.kh@rmu.ac.th Tel. 08 2135 1536

## ABSTRACT

In this study, the fuel characteristics, thermal decomposition behavior, and kinetics of sugarcane leaves (Khon Kaen 3) were investigated as a solid biofuel. Characterization of the sugarcane leaves was undertaken in terms of chemical composition, proximate and ultimate analyses, heating value, and functional group. Thermal decomposition (25-800 °C) was analyzed in nitrogen atmospheres by non-isothermal thermogravimetry analysis using heating rates of 5, 10, and 20 °C/min. The kinetic analysis was carried out via two model-free methods: the Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) and the Flynn–Wall–Ozawa (FWO). The results showed that sugarcane leaves contained the highest value of cellulose (41.41%), followed by hemicellulose (36.68%), and lignin (6.39%). The fixed carbon, volatile matter, ash, and higher heating value of sugarcane leaves were 14.38%, 69.63%, 9.04%, and 17.76 MJ/kg, respectively. The atomic oxygen-to-carbon (O/C) and hydrogen-to-carbon (H/C) ratios of sugarcane leaves were 0.77 and 1.64, respectively, which are not suitable for use as solid fuels. Additionally, the hydroxyl group oscillations were presented in sugarcane leaves; therefore, the quality of sugarcane leaves should be improved. The kinetics analysis showed that the mean activation energies of the KAS and the FWO models were similar, namely 197.66 kJ/mol and 197.88 kJ/mol, respectively.

**Key words:** sugarcane leave, biofuel, kinetic, thermal decomposition, thermogravimetric analysis

## บทนำ

ข้าว อ้อย ข้าวโพด มันสำปะหลัง ยางพารา และ ปาล์มน้ำมัน เป็นพืชเศรษฐกิจหลักของประเทศ นอกจากผลผลิตหลักที่ได้จากพืชเหล่านี้แล้วยังมีส่วนที่เป็นเศษเหลือทางการเกษตรหรือชีวมวลจำนวนมาก ที่นำมาใช้ประโยชน์ด้านพลังงานซึ่งเกิดจาก กระบวนการเพาะปลูก เก็บเกี่ยวและแปรรูปผลผลิต ได้แก่ ชีวมวลจากข้าวโพด (ลำต้นข้าวโพดและ ชังข้าวโพด) ชีวมวลจากข้าว (ฟางข้าวและแกลบ) ชีวมวลจากอ้อย (ใบอ้อยและชานอ้อย) ชีวมวลจาก มันสำปะหลัง (ลำต้น เปลือกและเหง้ามันสำปะหลัง) ชีวมวลจากปาล์ม (ลำต้น ใบและทางปาล์ม ทะลาย ปาล์มเปล่า เส้นใยและกะลาปาล์ม) ชีวมวลจาก ไม้ยางพารา (กิ่งก้าน ปลายไม้ ปีกไม้ และจี้เลื่อย) และ ชีวมวลจากมะพร้าว (เปลือก กาบ และกะลามะพร้าว) ดังนั้น ชีวมวลเหล่านี้จึงมีศักยภาพด้านปริมาณอีกทั้ง

ยังสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในโรงไฟฟ้าชีวมวล ซึ่ง ณ ปี 2565 ประเทศไทยมีจำนวนโรงไฟฟ้าชีวมวล ทั้งสิ้น 79 แห่ง (Rattanapreechachai, 2023) โดยใช้ เชื้อเพลิงจากชีวมวลที่หลากหลาย ได้แก่ ข้าว อ้อย ข้าวโพด มันสำปะหลัง มะพร้าว และปาล์ม ไม้ยางพารา ไม้ยูคาลิปตัส ไม้เบญจพรรณ ไม้ไผ่ ใบไผ่ หญ้าเนเปียร์ รากไม้ และน้ำกากส่า จากที่กล่าวมา ข้างต้น เมื่อพิจารณาชีวมวลจากอ้อย พบว่าชานอ้อย ได้นำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับโรงไฟฟ้าแต่ยังมี ชีวมวลบางส่วนที่มีศักยภาพในการใช้เป็นเชื้อเพลิง และมีปริมาณมากแต่ยังมิได้มีการรวบรวม เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงอย่างเป็นรูปธรรมนั่นคือ ใบอ้อย จากข้อมูลสถิติการส่งออกพบว่าประเทศไทยส่งออก น้ำตาลที่ได้จากการแปรรูปอ้อยเป็นอันดับสองของ โลกรองจากบราซิล ในปี พ.ศ. 2563-2564 มีปริมาณ ผลผลิตอ้อยสูงถึง 135.9 ล้านตัน และเมื่อพิจารณา

ปริมาณผลผลิตประกอบกับค่าสัดส่วนการเกิด วัสดุเหลือใช้จากปริมาณผลผลิต (Residue to Product Ratio, RPR) พบว่า ชานอ้อย และใบอ้อย (รวมยอด อ้อย) มีปริมาณเศษเหลือประมาณร้อยละ 20 และ 30 ตามลำดับ ปัจจุบันโรงงานน้ำตาลใช้ชานอ้อยเป็น เชื้อเพลิงหลักเพื่อผลิตไฟฟ้าใช้ในโรงงาน ดังนั้น จึงนับได้ว่าชานอ้อยมีศักยภาพเป็นศูนย์ในการ นำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงชีวมวลเมื่อเทียบกับใบอ้อย ขณะที่ใบและยอดอ้อยเป็นเศษเหลือที่เกิดใน กระบวนการเก็บเกี่ยวและเหลือทิ้งไว้ในพื้นที่ปลูก ปัจจุบันใบอ้อยบางส่วนเริ่มนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงใน โรงงานน้ำตาลซึ่งเป็นผลจากมาตรการส่งเสริมของ ภาครัฐที่ต้องการลดปัญหามลพิษจากฝุ่น PM 2.5 และ หมอกควันที่มาจากเผาใบอ้อยก่อนการเก็บเกี่ยว โดยพบว่า ในช่วงปี พ.ศ. 2554-2564 โรงงานน้ำตาล มีปริมาณการรับซื้ออ้อยไฟไหม้ลดลงมากกว่าร้อยละ 60 จากปี พ.ศ. 2554 ซึ่งในปี พ.ศ. 2564 นั้นปริมาณ อ้อยทั้งหมดที่โรงงานรับซื้อจำนวน 92 ล้านตัน มีสัดส่วนเป็นปริมาณอ้อยไฟไหม้ร้อยละ 27 เท่านั้น อย่างไรก็ตามการใช้ใบอ้อยเป็นเชื้อเพลิงยังมีปริมาณ ไม่มากเมื่อเทียบกับปริมาณเศษเหลือที่มีอยู่ ทั้งนี้การ นำใบและยอดอ้อยมาเป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้ หรือเผาไหม้ร่วมกับชานอ้อยหรือชีวมวลประเภท อื่น ๆ นั้นจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องพิจารณาสมบัติด้าน การเป็นเชื้อเพลิงด้วยเช่นกัน นอกจากจะนำไปใช้เป็น เชื้อเพลิงสำหรับเผาไหม้โดยตรงแล้ว การปรับสภาพ ทางความร้อนจึงเป็นอีกหนึ่งกระบวนการที่ช่วย ปรับปรุงสมบัติของเชื้อเพลิงให้ดีขึ้นซึ่งเป็น กระบวนการแปรสภาพชีวมวลเป็นผลิตภัณฑ์ด้วย กระบวนการทางเคมีความร้อนส่งผลให้อนุทรีสาร ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของชีวมวลเกิดการสลายตัว และการรวมตัวทางเคมีจากการได้รับความร้อน ภายใต้สภาวะจำกัดออกซิเจน ได้ผลิตภัณฑ์อยู่ในรูป ของทั้งก๊าซ ของเหลว และของแข็ง กระบวนการปรับ

สภาพทางความร้อนจะแตกต่างกันที่ช่วงอุณหภูมิที่ ใช้ในการปรับสภาพและชนิดของผลิตภัณฑ์ที่ได้ เช่น การปรับปรุงสมบัติเชื้อเพลิงแข็งเพื่อให้ใกล้เคียงกับ ถ่านหินด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชัน หรือ กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน หรือ เปลี่ยนรูปไปเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพเหลวด้วย กระบวนการไพโรไลซิส หรือแก๊สชีวภาพด้วย กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันจำเป็นต้องทราบสมบัติ ของชีวมวลนั้น ๆ เพื่อประกอบการพิจารณาเลือก กระบวนการเปลี่ยนรูปที่เหมาะสมต่อไป องค์ประกอบหลักทางเคมีที่สำคัญสำหรับชีวมวล ประกอบด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน โดยทั่วไปชีวมวลประเภทไม้ เช่น ไม้เนื้อแข็ง จะมี องค์ประกอบของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ประมาณร้อยละ 35-50 20-30 และ 25-30 ตามลำดับ (Jahirul *et al.*, 2012) ส่วนชีวมวลประเภทที่ไม่ใช่ไม้ เช่น ชานอ้อย จะมีองค์ประกอบดังกล่าวประมาณ ร้อยละ 44.43 22.90 และ 17.52 ตามลำดับ (Maryana *et al.*, 2014) กระบวนการไพโรไลซิส หรือ กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันมีประสิทธิภาพในการ เปลี่ยนรูปชีวมวลที่มีปริมาณองค์ประกอบส่วนมาก เป็นเซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลส ขณะที่กระบวนการ ทอรรีแฟกชันหรือกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล คาร์บอนไนเซชันมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนรูป ชีวมวลที่มีลิกนินเป็นองค์ประกอบหลัก สมบัติอื่น ๆ ที่ใช้พิจารณาเลือกกระบวนการเปลี่ยนรูปทางความ ร้อนที่เหมาะสมกับชีวมวลนั้น ๆ ได้แก่ องค์ประกอบ แบบประมาณ องค์ประกอบแบบละเอียด ค่าความ ร้อน หมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ รวมถึงพฤติกรรม การสลายตัวทางความร้อน

สำหรับการปรับสภาพเชื้อเพลิงด้วย กระบวนการทางเคมีความร้อน เช่น ทอรรีแฟกชัน ไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน กระบวนการเหล่านี้ อาศัยความร้อนเพื่อให้เกิดการสลายตัวของ

องค์ประกอบหลักของชีวมวล (เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน) ไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ด้วยเหตุที่องค์ประกอบดังกล่าวมีโครงสร้างที่แตกต่างกันทำให้เกิดกลไกที่ซับซ้อนในการกระตุ้นให้เปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ การวิเคราะห์จลนศาสตร์จึงมีความสำคัญต่อการศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวของเชื้อเพลิงที่ต้องการปรับปรุง ซึ่งจะช่วยให้เข้าใจกลไกและพลังงานที่ใช้เพื่อการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลได้ นอกจากนี้จะเป็นข้อมูลสำคัญต่อการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ การประเมินความเป็นไปได้ และการกำหนดขนาดในการใช้งานระดับอุตสาหกรรม (Ciuta *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2017; Dhyan and Bhaskar, 2018) อีกด้วย โดยเทคนิคที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนประกอบกับการวิเคราะห์จลนศาสตร์คือการใช้แบบจำลองการสลายตัวที่ไม่มีรูปแบบ (Model-free) เพื่อคำนวณหาพลังงานก่อกัมมันต์ซึ่งเป็นพารามิเตอร์ทางด้านจลนศาสตร์ที่สำคัญ

อย่างไรก็ตาม จากการทบทวนวรรณกรรม พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อน และการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของไบโอดีเซลพบว่ามีการศึกษาเป็นส่วนน้อยเมื่อเทียบกับชานอ้อย ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงสนใจวิเคราะห์สมบัติด้านเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลอันได้แก่ ปริมาณองค์ประกอบทางเคมี องค์ประกอบแบบละเอียดและแบบประมาณ ค่าความร้อน หมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ และศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวตลอดจนวิเคราะห์จลนศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของไบโอดีเซลด้วยการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric Analysis, TGA) แบบนอนไอโซเทอร์มอล (Non-isothermal) ที่อัตราการให้ความร้อน 3 ระดับ คือ 5 10 และ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยใช้แบบจำลองการสลายตัวที่ไม่มีรูปแบบคือ Flynn-Wall-Ozawa method (FWO) และ Kissinger- Akahira-Sunose

(KAS) คำนวณพลังงานกระตุ้นเพื่อเป็นข้อมูลประกอบในการนำชีวมวลจากไบโอดีเซลไปใช้เป็นเชื้อเพลิงร่วมกับชีวมวลชนิดอื่น ๆ หรือใช้เป็นฐานข้อมูลเพื่อใช้ประโยชน์ด้านพลังงานในอนาคต

## วิธีดำเนินการวิจัย

### 1. กระบวนการเตรียมชีวมวลตัวอย่าง

ชีวมวลตัวอย่างที่ใช้ในการวิจัยคือ ไบโอดีเซลแห้งพันธุ์ขอนแก่น 3 ตัวอย่างจะถูกลดขนาดด้วยเครื่องสับหยาบ ก่อนนำไปลดความชื้นด้วยพลังงานแสงอาทิตย์ แล้วบดให้ละเอียดและร่อนแยกด้วยตะแกรงให้ได้ตัวอย่างที่มีขนาดเล็กกว่า 1 มิลลิเมตร (Peng *et al.*, 2012) อบตัวอย่างอีกครั้งด้วยตู้อบลมร้อน รุ่น UF 110 ยี่ห้อ memmert ประเทศเยอรมัน โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง (Toptas *et al.*, 2015) แล้วปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องภายในภาชนะที่ควบคุมความชื้น บรรจุใส่ถุงกันความชื้นเตรียมไว้สำหรับการทดสอบและวิเคราะห์สมบัติต่อไป

### 2. การวิเคราะห์สมบัติของชีวมวลตัวอย่าง

#### 2.1 องค์ประกอบทางเคมีของไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลเป็นวัสดุประเภทลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulose) ซึ่งประกอบด้วยสารอินทรีย์ที่สำคัญ 3 ชนิด คือ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีดังกล่าวทำได้โดยการวิเคราะห์สัดส่วนเชื้อที่ไม่ละลายในสารฟอกที่เป็นกลาง (Neutral detergent fiber, NDF) เชื้อที่ไม่ละลายในสารฟอกที่เป็นกรด (Acid detergent fiber, ADF) และลิกนิน (Acid detergent lignin, ADL) ด้วยวิธีดีเทอร์เจนต์ (Detergent) (Goering and Van Soest, 1970; Van Soest *et al.*, 1991; Latimer, 2016) โดยวิเคราะห์ซ้ำ 2 ครั้ง แล้วนำเสนอผลการทดสอบที่ได้แสดงค่าเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก (wt.%, dry basis)

## 2.2 องค์ประกอบแบบประมาณ

วิเคราะห์องค์ประกอบแบบประมาณ (Proximate analysis) ได้แก่ ปริมาณ ความชื้น (Moisture) สารระเหยได้ (Volatile matter) คาร์บอนคงตัว (Fixed carbon) และ เถ้า (Ash) ด้วยเครื่อง Macro thermogravimetric analyzer รุ่น TGA 701 ยี่ห้อ LECO ประเทศสหรัฐอเมริกา ตามมาตรฐาน ASTM E1756-08 โดยวิเคราะห์ซ้ำ 2 ครั้ง ผลการทดสอบที่ได้แสดงค่าเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก (wt.%, as received basis)

## 2.3 องค์ประกอบแบบละเอียดและค่าความร้อน

วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี ที่มีอยู่ในไบออย ได้แก่ คาร์บอน (Carbon: C) ไฮโดรเจน

(Hydrogen: H) ไนโตรเจน (Nitrogen: N) และ กำมะถัน (Sulphur: S) ด้วยเครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุ CHNS/O รุ่น flash 2000 ประเทศอิตาลี ตามมาตรฐาน ASTM D4239 ผลการทดสอบที่ได้แสดงค่าเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก (wt.%, dry basis) แล้วนำผลการวิเคราะห์แบบละเอียดไปใช้ในการประมาณค่าความร้อนสูง (Higher heating value, HHV) ในหน่วยของเมกะจูลต่อกิโลกรัม งานวิจัยนี้ อ้างอิงสมการเอมพิริคัล (Empirical) ของ Friedl *et al.* (2005) ดังสมการที่ (1) เนื่องจากปริมาณคาร์บอนและไฮโดรเจนของไบออยมีค่าอยู่ในเงื่อนไขที่สมการกำหนด และประมาณค่าความร้อนต่ำ (Lower heating value, LHV) อ้างอิงตามสมการของ Brachi *et al.* (2016) ดังสมการที่ (2)

$$\text{HHV}(\text{MJ/kg}) = 5.22\text{C}^2 - 319\text{C} - 1647\text{H} + 38.6\text{CH} + 133\text{N} + 21028 \quad (1)$$

$$\text{LHV}(\text{MJ/kg}) = \text{HHV} - 2.442 \left( 8.936 \times \frac{\text{H}}{100} \right) \quad (2)$$

เมื่อ HHV คือ ค่าความร้อนสูง (เมกะจูลต่อกิโลกรัม), LHV คือ ค่าความร้อนต่ำ (เมกะจูลต่อกิโลกรัม), C คือ ร้อยละของปริมาณคาร์บอน (%), H คือ ร้อยละของปริมาณไฮโดรเจน (%) และ N คือ ร้อยละของปริมาณไนโตรเจน (%)

## 2.4 หมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์

วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ในไบออยด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FTIR Spectrometer) ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Nicolet 6700 ในช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ 4000 ถึง 400  $\text{cm}^{-1}$  เนื่องจากไบออยเป็นของแข็งจึงเลือกใช้เทคนิคแผ่นโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr-disk) ซึ่ง KBr ไม่ดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในช่วงเลขคลื่นดังกล่าวทำให้สามารถวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ในชีวมวลได้ ผลวิเคราะห์แสดงในรูปของร้อยละการส่งผ่าน (Transmittance, %T)

## 2.5 การสลายตัวทางความร้อน

ศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของไบออยโดยวิธีวิเคราะห์พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนแบบนอนไอโซเทอร์มอล ด้วยเครื่องวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก รุ่น TGA 701 ยี่ห้อ LECO ประเทศสหรัฐอเมริกา ภายใต้สภาวะบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน ในช่วงอุณหภูมิ 25-800 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน ( $\beta$ ) คงที่ 3 ระดับ คือ 5 10 และ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที แล้วสร้างกราฟการเปลี่ยนแปลงมวลเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ (TGA) และกราฟอัตราการเปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ (Derivative thermogravimetry, DTG)

### 3. จลนศาสตร์การสลายตัวทางความร้อน

Kinetics Committee of the International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC Kinetics Committee) (Vyazovkin *et al.*, 2011) แนะนำการวิเคราะห์จลนศาสตร์โดยใช้แบบจำลองการสลายตัวที่ไม่มีรูปแบบ ซึ่งเป็นวิธีที่ไม่พิจารณาแบบปฏิกิริยา สามารถวิเคราะห์ได้ง่ายและช่วยลดค่าความคลาดเคลื่อน ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) คำนวณได้จากกราฟอัตราการให้ความร้อน ( $\beta$ ) ค่าต่าง ๆ ที่สัดส่วนการสลายตัว ( $\alpha$ ) ค่าเดียวกัน โดยใช้รูปแบบปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (First-order reaction) (Zhang *et al.*, 2022) แบบจำลองที่ได้รับความนิยมในการใช้เพื่อคำนวณพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวล เช่น วิธี Flynn-Wall-Ozawa method (FWO) และ วิธี Kissinger- Akahira-Sunose (KAS)

#### 3.1 วิธี Flynn-Wall-Ozawa method (FWO)

เป็นวิธีที่ใช้การประมาณค่าแบบเชิงเส้นแทนการอินทิเกรตพจน์ของอุณหภูมิ ซึ่งมีรูปแบบดังสมการที่ (3) (He *et al.*, 2019) สามารถคำนวณ

ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ได้จากความชันของกราฟเส้นตรงซึ่งเป็นการสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln \beta$  กับ  $1/T$  ซึ่งความชันจากกราฟมีค่าเท่ากับ  $-1.052(E_a/R)$  (Sharara and Sadaka, 2014; Kaur *et al.*, 2018) จึงสามารถนำไปใช้ในการหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลได้

#### 3.2 วิธี Kissinger-Akahira-Sunose method (KAS)

เป็นวิธีที่นิยมนำไปใช้กันอย่างแพร่หลายเพื่อหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลซึ่งมีสถานะเป็นของแข็ง โดยใช้การประมาณของ Doyle's approximation (Doyle, 1962) ดังสมการที่ (4) คำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ได้จากความชันของกราฟเส้นตรงซึ่งเป็นการสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(\beta/T_p^2)$  กับ  $1/T_p$  ซึ่งความชันจากกราฟมีค่าเท่ากับ  $E_a/R$  สามารถนำไปใช้ในการคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลได้ (Yuan *et al.*, 2017) ข้อดีของวิธีนี้คือไม่จำเป็นต้องทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนที่เกิดขึ้น

$$\ln \beta = \ln \left[ \frac{A E_a}{R g(\alpha)} \right] - 5.331 - 1.052 \left( \frac{E_a}{RT} \right) \quad (3)$$

$$\ln \left( \frac{\beta}{T_p^2} \right) = \ln \left[ \frac{A R}{E_a g(\alpha)} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

เมื่อ  $g(\alpha)$  คือ อนุพันธ์ของจลนศาสตร์,  $\alpha$  คือ สัดส่วนการสลายตัว,  $\beta$  คือ อัตราการให้ความร้อน (องศาเซลเซียสต่อวินาที),  $E_a$  คือ พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาการสลายตัว (กิโลจูลต่อโมล),  $A$  คือ แฟกเตอร์ความถี่ (Frequency factor) (นาที่<sup>-1</sup>),  $R$  คือ ค่าคงที่ของแก๊ส มีค่าเป็น 8.314 จูลต่อโมล-เคลวิน,  $k(T)$  คือ ค่าคงที่ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างพอสมควรสำหรับแต่ละปฏิกิริยา,  $T$  คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน) และ  $T_p$  คือ อุณหภูมิ ณ ตำแหน่งที่มวลเกิดการสลายตัวสูงที่สุด (เคลวิน)

## ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

### 1. องค์ประกอบทางเคมีของใบอ้อย

ใบอ้อยเป็นวัสดุประเภทลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulose) ที่ประกอบด้วยองค์ประกอบหลัก 3 ชนิดคือ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน จากตารางที่ 1 พบว่า ใบอ้อยมีส่วนประกอบของปริมาณเซลลูโลสมากที่สุด รองลงมาคือเฮมิเซลลูโลส โดยมีค่าเป็นร้อยละ 41.41 และ 36.68 ตามลำดับ โครงสร้างของเซลลูโลสประกอบด้วยโมเลกุลของกลูโคส (Glucose) ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) เป็นหมู่หลัก เรียงต่อกันด้วยพันธะไกลโคไซด์ (Glycosidic bond) ได้เป็นสายยาวที่มีการจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบทำให้เซลลูโลสมีความแข็งแรง มีอุณหภูมิของการหลอมเหลว (Melting range) สูง ดังนั้นใบอ้อยซึ่งมีเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบมากถึงร้อยละ 41 โดยประมาณ เมื่อเกิดการสลายในช่วงอุณหภูมิ 300-400 องศาเซลเซียส (Waters *et al.*, 2017) จึงส่งผลต่อค่าความร้อนของเชื้อเพลิงแข็งเนื่องจากเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสมีค่าความร้อนสูง 18.6 เมกะจูลต่อกิโลกรัม (Dietenberger and Hasburgh, 2016) และเป็นที่ทราบกันดีว่าชีวมวลที่มีปริมาณลิกนินสูงสามารถใช้ในการเปลี่ยนรูปเป็นเชื้อเพลิงที่ให้พลังงานสูงได้ เนื่องจากลิกนินมีค่า

ความร้อนสูง 23.2 – 25.6 เมกะจูลต่อกิโลกรัม กิโลกรัม (Dietenberger and Hasburgh, 2016) อย่างไรก็ดี สัดส่วนของปริมาณลิกนินในใบอ้อยที่พบในการศึกษานี้มีค่าร้อยละ 6.52 ซึ่งต่ำกว่าวัสดุประเภทไม้ซึ่งมีลิกนินเป็นองค์ประกอบร้อยละ 25 (Novaes *et al.*, 2010) แต่เมื่อพิจารณาวัสดุชีวมวลอื่น ๆ ที่มีใช้ประเภทไม้ (Non-wood materials) ล้วนมีปริมาณลิกนินต่ำเช่นกัน เช่น เส้นใยกล้วย เปลือกถั่วเหลือง ใบสับปะรด มีค่าอยู่ระหว่างร้อยละ 4.9 – 7.77 (Owonubi *et al.*, 2021) ใบอ้อยมีเพียงเส้นใบ (Vein) แดกแขนงออกมาจากเส้นกลางใบ (Midrib) เพื่อลำเลียงสารต่าง ๆ จากท่อน้ำเลี้ยงไปสู่ทุก ๆ เซลล์ของใบได้ทั่วถึง ดังนั้นจึงเป็นส่วนของพืชที่มีได้มีความแข็งแรงพบปริมาณลิกนินในสัดส่วนที่ไม่มากนัก และพบว่ามีค่าน้อยกว่าผลการศึกษาของ Pereira *et al.* (2015) ที่พบว่าใบอ้อยมีปริมาณลิกนินร้อยละ 11.13 แม้จะมีปริมาณเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสที่ใกล้เคียงกันทั้งนี้อาจเนื่องด้วยความแตกต่างกันไปตามจีโนไทป์ (Genotype) ของอ้อย และสภาพแวดล้อมการเจริญเติบโต (Mason *et al.*, 2020) ซึ่งปริมาณลิกนินที่แตกต่างกันส่งผลต่อค่าความร้อน (Demirbas, 2001) ของชีวมวลด้วยเช่นกัน

**Table 1** Chemical components of sugarcane leaf

| Biomass           | Chemical component (wt.%, dry basis) |               |            |            | References                     |
|-------------------|--------------------------------------|---------------|------------|------------|--------------------------------|
|                   | Cellulose                            | Hemicellulose | Lignin     | Other*     |                                |
| Sugarcane leaf    | 41.41±0.18                           | 36.68±0.38    | 6.39±0.19  | 15.53±0.01 | Present work                   |
|                   | 41.09                                | 35.07         | 11.13      | -          | (Pereira <i>et al.</i> , 2015) |
|                   | 40.8                                 | 28.7          | 22.7       | 13.7       | (Franco <i>et al.</i> , 2013)  |
| Sugarcane bagasse | 44.43±0.86                           | 22.9±0.67     | 17.52±0.65 | 14.18±0.24 | (Maryana <i>et al.</i> , 2014) |

\*Calculated by difference (Cellulose + Hemicellulose + Lignin + Other = 100%).

## 2. องค์ประกอบแบบประมาณของใบอ้อย

ตารางที่ 2 แสดงองค์ประกอบแบบประมาณของใบอ้อย พบว่าใบอ้อยแห้งมีปริมาณคาร์บอนคงตัว สารระเหย ความชื้น และเถ้า ร้อยละ 14.38 69.63 6.96 และ 9.04 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาปริมาณคาร์บอนคงตัวพบว่า มีค่าใกล้เคียงกับขานอ้อยที่เป็นเศษเหลือจากพืชชนิดเดียวกันและใช้เป็นเชื้อเพลิงแข็งเผาไหม้ร่วมกับไม้สับให้ความร้อนในโรงงานผลิตน้ำตาล ปริมาณสารระเหยของใบอ้อยมีค่าสูงเช่นเดียวกับชีวมวลประเภทอื่น เช่น แกลบ และไม้ ซึ่งมีปริมาณสารระเหยร้อยละ 70.64 และ 85.4 ตามลำดับ (Yadav *et al.*, 2019) เนื่องจากสารระเหยเป็นองค์ประกอบในชีวมวลที่เผาไหม้ได้ ดังนั้นจึงช่วยให้ถูกคิดไฟได้ง่ายเมื่อใช้เป็นเชื้อเพลิง (Wu *et al.*, 2012) เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณสารระเหยของขานอ้อยพบว่า ใบอ้อยมีปริมาณสารระเหยต่ำกว่าขานอ้อย ดังนั้นใบอ้อยจึงมีข้อได้เปรียบด้านปริมาณผลได้เชิงมวลในการผลิตเป็นเชื้อเพลิงแข็ง เนื่องจากชีวมวลที่มีปริมาณสารระเหยในสัดส่วนที่สูงเมื่อนำไปผ่านการปรับสภาพทางความร้อน เช่น ด้วยกระบวนการไพโรไลซิส จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวและแก๊สมากกว่าของแข็ง เมื่อพิจารณาปริมาณเถ้าของใบอ้อยพบว่ามีค่าร้อยละ 9.04 ซึ่งสูงกว่าขานอ้อยที่มีเถ้าร้อยละ 6.72 เนื่องจากขานอ้อยเป็นส่วนประกอบของลำต้นอ้อยที่มีลักษณะเป็นเส้นใย (Fiber) จึงมีลักษณะเป็นองค์ประกอบมากกว่า ดังนั้นภายหลังการเผาไหม้ที่สมบูรณ์จึงเหลือเถ้าในปริมาณที่น้อยกว่าใบอ้อย หากเถ้ามีปริมาณมากจะส่งผลต่อประสิทธิภาพการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงไปเป็นพลังงานความร้อนเนื่องจากเถ้าเป็นส่วนที่เผาไหม้ไม่ได้ ซึ่งใบอ้อยเป็นชีวมวลที่ไม่มีไม้ (Non-woody biomass) ดังนั้นจึงมีปริมาณเถ้าสูงกว่าชีวมวลประเภทไม้ อย่างไรก็ตามเมื่อเทียบกับชีวมวลอื่นที่มีไม้และได้นำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงแล้วนั้นพบว่า

ชีวมวลเหล่านั้น บางชนิดมีปริมาณเถ้าที่สูงกว่าใบอ้อย เช่น แกลบ ลำต้นข้าวโพด มีปริมาณเถ้าร้อยละ 17.06 (Alias *et al.*, 2014) และ 10.5 (Reza *et al.*, 2014) ตามลำดับ

## 3. องค์ประกอบแบบละเอียดของใบอ้อย

ใบอ้อยมีองค์ประกอบเป็นคาร์บอนร้อยละ 41.41 ซึ่งน้อยกว่าขานอ้อยดังแสดงในตารางที่ 2 อย่างไรก็ตาม ปริมาณคาร์บอนของใบอ้อยยังคงมีค่าอยู่ในช่วงของชีวมวลประเภทไม้เขตร้อนคือร้อยละ 41.9 – 51.6 (Thomas and Martin, 2012) ซึ่งปริมาณคาร์บอนในชีวมวลส่งผลโดยตรงต่อค่าความร้อนของเชื้อเพลิงแข็งเนื่องจากคาร์บอนเป็นองค์ประกอบที่สามารถเผาไหม้และปลดปล่อยพลังงานในรูปความร้อน ปริมาณออกซิเจนของใบอ้อยมีค่าร้อยละ 42.41 ซึ่งพบในรูปของ น้ำ ซิลิเกต คาร์บอนเตตระไฮไดรด์ และกลุ่มของสารคาร์บอนิล (Carbonyl) ปริมาณออกซิเจนสอดคล้องกับค่าความร้อนของชีวมวลเนื่องจากการสลายพันธะออกซิเจนในเชื้อเพลิงแข็งเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน (Endothermic reaction) จึงส่งผลให้ค่าความร้อนที่ได้จากเชื้อเพลิงมีค่าลดลงเนื่องจากสูญเสียความร้อนบางส่วนไปกับการใช้เพื่อสลายตัวของออกซิเจน (Reza *et al.*, 2014) ในขณะที่ใบอ้อยมีองค์ประกอบเป็นไฮโดรเจน กัมมะถัน และไนโตรเจน ร้อยละ 5.72 0.15 และ 0.60 ตามลำดับ ซึ่งมีสัดส่วนน้อยมากเมื่อเทียบกับสัดส่วนของคาร์บอนและออกซิเจน ไฮโดรเจนในชีวมวลเป็นส่วนหนึ่งของความชื้นเมื่อนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงเผาไหม้ พันธะในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะแตกออก ไฮโดรเจนจะรวมกับออกซิเจนก่อตัวเป็นไอน้ำ จากนั้นคาร์บอนจะรวมตัวกับออกซิเจนที่เหลือ ซึ่งจะก่อตัวเป็นคาร์บอนแข็งหรือกลายเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) แม้ว่าสัดส่วนของกัมมะถันและไนโตรเจนมีค่าน้อยแต่สามารถก่อให้เกิดแก๊สพิษขณะเผาไหม้ได้ เช่น

คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และกำมะถันที่เผาไหม้ในออกซิเจนจะได้แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $\text{SO}_2$ ) เป็นผลิตภัณฑ์หลักซึ่งเป็นสาเหตุของฝนกรด อีกทั้งการเผาไหม้ในโตรเจนก่อให้เกิดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ ( $\text{NO}_x$ ) อย่างไรก็ตามพบว่าไบออยมีปริมาณไนโตรเจนน้อยกว่าเมื่อเทียบกับชีวมวลที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงแข็งอื่น ๆ เช่น เหว้ามันสำปะหลังร้อยละ 0.85 (Kamonwat *et al.*, 2021) ช้างข้าวโพดร้อยละ 2.1 (Okot *et al.*, 2023) และฟางข้าวร้อยละ 4.43 (Ahmad *et al.*, 2013) เป็นต้น ขณะที่อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอน (O/C) และไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C) ของไบออยมีค่าเป็น 0.77 และ 1.64 ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่ยังไม่เหมาะสมสำหรับการใช้

เป็นเชื้อเพลิงแข็งเนื่องจากอัตราส่วนอะตอมที่เหมาะสมควรมีค่าต่ำกว่า 1.0 (Tumuluru, 2015) อีกทั้งมีค่าสูงกว่าช่วงอัตราส่วนอะตอมของถ่านหินลิกไนต์ ซึ่งมีค่า O/C และ H/C ในช่วง 0.2 – 0.38 และ 0.8 – 1.3 ตามลำดับ (Reza *et al.*, 2014) ซึ่งเชื้อเพลิงชีวมวลทุกชนิดมีปริมาณออกซิเจนและไฮโดรเจนสูงกว่าถ่านหินขณะที่มีคาร์บอนน้อยกว่า สอดคล้องกับปริมาณสารระเหยและความชื้นในชีวมวลซึ่งสูงกว่ามากเมื่อเทียบกับถ่านหิน (Osvalda Senneca, 2007) ดังนั้นในการนำชีวมวลมาใช้เป็นเชื้อเพลิงจึงจำเป็นต้องปรับปรุงสภาพเพื่อปรับปรุงสมบัติให้ใกล้เคียงถ่านหินจึงจะสามารถเผาไหม้ร่วมกับถ่านหินได้

**Table 2** Ultimate, proximate and heating values of sugarcane leaf

| Analysis                                            | Sugarcane leaf<br>[Present work] | Sugarcane leaf and top<br>(Chatrattanawet <i>et al.</i> , 2018) | Sugarcane bagasse<br>(Castellanos <i>et al.</i> , 2012) |
|-----------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| <b>Proximate analysis (wt.%, as received basis)</b> |                                  |                                                                 |                                                         |
| Moisture                                            | 6.96±0.03                        | 9.20                                                            | 4.26                                                    |
| Fixed Carbon                                        | 14.38±0.47                       | 16.90                                                           | 11.03                                                   |
| Volatiles                                           | 69.63±0.55                       | 67.80                                                           | 77.99                                                   |
| Ash                                                 | 9.04±0.05                        | 6.10                                                            | 6.72                                                    |
| <b>Ultimate analysis (wt.%, dry basis)</b>          |                                  |                                                                 |                                                         |
| C                                                   | 41.41±0.12                       | 46.152                                                          | 47.63                                                   |
| H                                                   | 5.72±0.01                        | 5.632                                                           | 6.16                                                    |
| N                                                   | 0.60±0.08                        | 0.443                                                           | 0.42                                                    |
| O*                                                  | 42.41±0.08                       | 41.485                                                          | 38.46                                                   |
| S                                                   | 0.15±0.02                        | 0.188                                                           | 0.31                                                    |
| O/C molar ratio                                     | 0.77                             | 0.67                                                            | 0.61                                                    |
| H/C molar ratio                                     | 1.64                             | 1.45                                                            | 1.54                                                    |
| Molecular formula                                   | $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ |                                                                 |                                                         |
| <b>Heating value (MJ/kg, dry basis)</b>             |                                  |                                                                 |                                                         |
| LHV                                                 | 16.39±0.04                       |                                                                 |                                                         |
| HHV                                                 | 17.76±0.05                       |                                                                 | 16.73                                                   |

\*Calculated by difference ( $\text{C}+\text{H}+\text{N}+\text{O}+\text{S}+\text{Ash} = 100\%$ ).

#### 4. หมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ในใบอ้อย

ชีวมวลเป็นสารประกอบอินทรีย์ดังนั้นจึงมีพันธะเป็นองค์ประกอบมากกว่า 1 พันธะ และแต่ละพันธะนั้นจะมีรูปแบบการสั่นได้หลายรูปแบบที่มีความถี่ต่าง ๆ ดังเช่น การปรากฏลักษณะแถบสเปกตรัมความถี่สูงที่เลขคลื่น  $3336\text{ cm}^{-1}$  สอดคล้องกับการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล ( $\text{-OH}$ ) การสั่นที่เลขคลื่นประมาณ  $2917\text{--}2849\text{ cm}^{-1}$  สอดคล้องกับการสั่นของสารประกอบอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน ( $\text{-CH}$ ) ในแอลกอฮอล์และฟีนอล (Reza *et al.*, 2014) ซึ่งเป็นส่วนประกอบของโครงสร้างเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส การสั่นที่เลขคลื่นประมาณ  $1729\text{ cm}^{-1}$  สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ  $\text{C=O}$  ในโครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส (Zheng *et al.*, 2015) เนื่องจากลิกนินเป็นองค์ประกอบที่มีสารประกอบประเภทอะโรมาติก (Aromatic) อยู่มาก ดังนั้นจึงสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงแถบการสั่นของหมู่ฟังก์ชันที่เกี่ยวข้องกับลิกนินได้ที่เลขคลื่น  $1604\text{ cm}^{-1}$  และ  $1513\text{ cm}^{-1}$  (Tu *et al.*, 2018) เนื่องจากเป็นแถบการสั่นที่เกี่ยวข้องกับหมู่  $\text{C=O}$  และ  $\text{C=C}$  ที่ยึดกันเป็นสารประกอบอะโรมาติก การปรากฏพิกที่  $1219\text{ cm}^{-1}$  สอดคล้องกับลักษณะการสั่นของพันธะ  $\text{C-O-C}$  ในเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส (Wang *et al.*, 2019) ส่วนพิกที่เลขคลื่น  $1157\text{ cm}^{-1}$  สัมพันธ์กับพันธะอีเทอร์ ( $\text{C-O-C}$ ) ในโครงสร้างเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส การปรากฏพิกที่  $1033\text{ cm}^{-1}$  สอดคล้อง

การสั่นของพันธะ  $\text{C-O}$  ในเมทอกซี (Methoxy) ในโครงสร้างเซลลูโลส และพิกที่เลขคลื่น  $897\text{ cm}^{-1}$  สอดคล้องกับพันธะ  $\text{C-H}$  ในเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส จากผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ในใบอ้อยพบว่า ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันจำนวนมากที่บ่งชี้ถึงโครงสร้างของใบอ้อย โดยองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นพอลิเมอร์สายยาวจำพวกเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน โดยพิกที่เลขคลื่น  $1033\text{ cm}^{-1}$  มีความเข้มมากที่สุด สอดคล้องกับองค์ประกอบทางเคมีของใบอ้อยที่มีสัดส่วนของเซลลูโลสมากที่สุด เช่นเดียวกันกับพิกความถี่สูงที่เลขคลื่น  $3336\text{ cm}^{-1}$  บ่งบอกถึงการมีอยู่ของหมู่ไฮดรอกซิลในใบอ้อย ทำให้ใบอ้อยมีคุณสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilic) ดังนั้นจึงมีปฏิสัมพันธ์กับน้ำได้ง่าย ส่งผลให้การเก็บกักชีวมวลเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงต้องประสบกับปัญหาการย่อยสลายทางชีวภาพเนื่องจากความชื้นในอากาศ ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลสามารถพบได้ในชีวมวลทุกชนิดเนื่องจากองค์ประกอบหลักของชีวมวลเป็นสารอินทรีย์ ซึ่งได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ล้วนมีหมู่ไฮดรอกซิลและพันธะ  $\text{C-H}$  ในโครงสร้างทั้งสิ้น (Zhuang *et al.*, 2020) ดังนั้นในการนำชีวมวลหรือใบอ้อยไปใช้เป็นเชื้อเพลิงจึงจำเป็นที่จะต้องปรับสภาพเช่นเดียวกันเพื่อลดปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลให้ผลิตภัณฑ์ของแข็งภายหลังการปรับสภาพมีสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic)

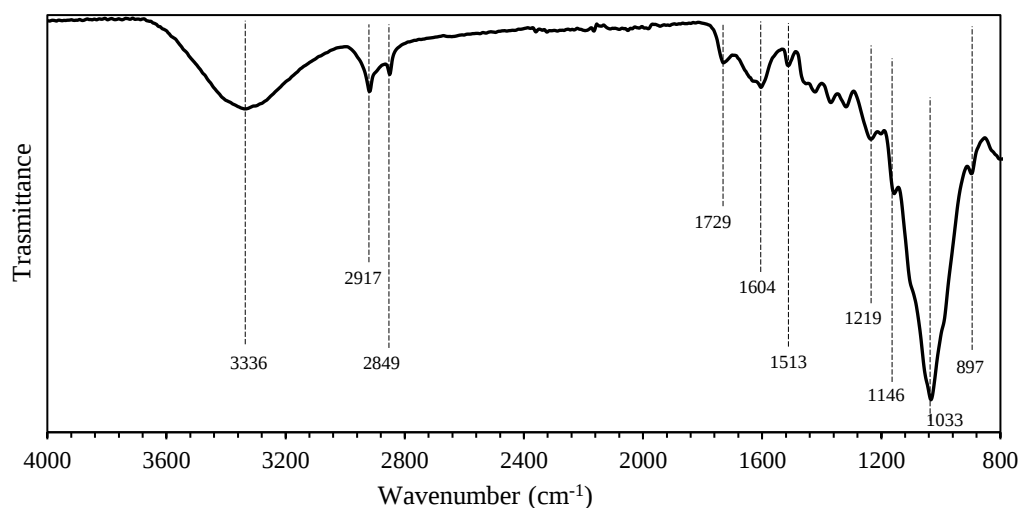


Figure 1 FTIR spectra of sugarcane leaf

### 5. การสลายตัวทางความร้อนของใบอ้อย

ความสัมพันธ์ระหว่างมวลที่เหลือของใบอ้อยที่อุณหภูมิต่าง ๆ ที่อัตราการให้ความร้อน 3 ระดับ (5 10 และ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที) แสดงได้ดังภาพที่ 2 พบว่าการสลายตัวทางความร้อนของใบอ้อยแบ่งเป็น 3 ขั้นตอนคือ ดีไฮเดรชัน (Dehydration) ดีโวลาทิลไลเซชัน (Devolatilization) และการเกิดถ่าน (Char formation) ขั้นที่ 1 เกิดการสลายตัวด้วยกลไกการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ในช่วงอุณหภูมิ 30-125 องศาเซลเซียส เป็นปฏิกิริยาระเหยน้ำออกจากชีวมวลทำให้สูญเสียมวลไปร้อยละ 3.88 โดยพื้นที่ใต้กราฟของช่วงนี้มีค่ากว้างขึ้นตามอัตราการให้ความร้อนที่สูงขึ้น ขั้นที่ 2 เกิดกลไกปฏิกิริยาดีโวลาทิลไลเซชันซึ่งจะปลดปล่อยสารระเหยออกจากชีวมวลเนื่องจากการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 175-375 องศาเซลเซียส ทำให้สูญเสียมวลไปร้อยละ 59.3 ช่วงที่สองคือการสลายตัวของ

เฮมิเซลลูโลสที่เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 171-312 องศาเซลเซียส ซึ่งอยู่ในช่วงที่เฮมิเซลลูโลสสลายตัวได้มากที่สุด (200-300 องศาเซลเซียส) (Cai *et al.*, 2013) ช่วงที่สามสอดคล้องกับการสลายตัวของเซลลูโลสในช่วงอุณหภูมิ 320-408 องศาเซลเซียส และซ้อนทับกับการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ทำให้เกิดการสูญเสียมวลมากที่สุดซึ่งตำแหน่งของอุณหภูมิ ณ จุดนี้แสดงถึงความไวของปฏิกิริยา ถ้าอุณหภูมินี้ต่ำหมายถึงสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดี เมื่อสังเกตพิกที่มีอัตราการสูญเสียมวลมากที่สุดพบว่าตรงกับค่าอุณหภูมิที่ขยับสูงขึ้นตามอัตราการให้ความร้อน เนื่องจากที่อัตราการให้ความร้อนสูงจะส่งผลทำให้ชีวมวลได้รับความร้อนในปริมาณที่เพียงพอหรือมากกว่าผลต่างของอุณหภูมิ (Temperature gradient) ระหว่างภายนอกและภายในของอนุภาคชีวมวล ดังนั้นจึงเกิดการสลายตัวได้มาก

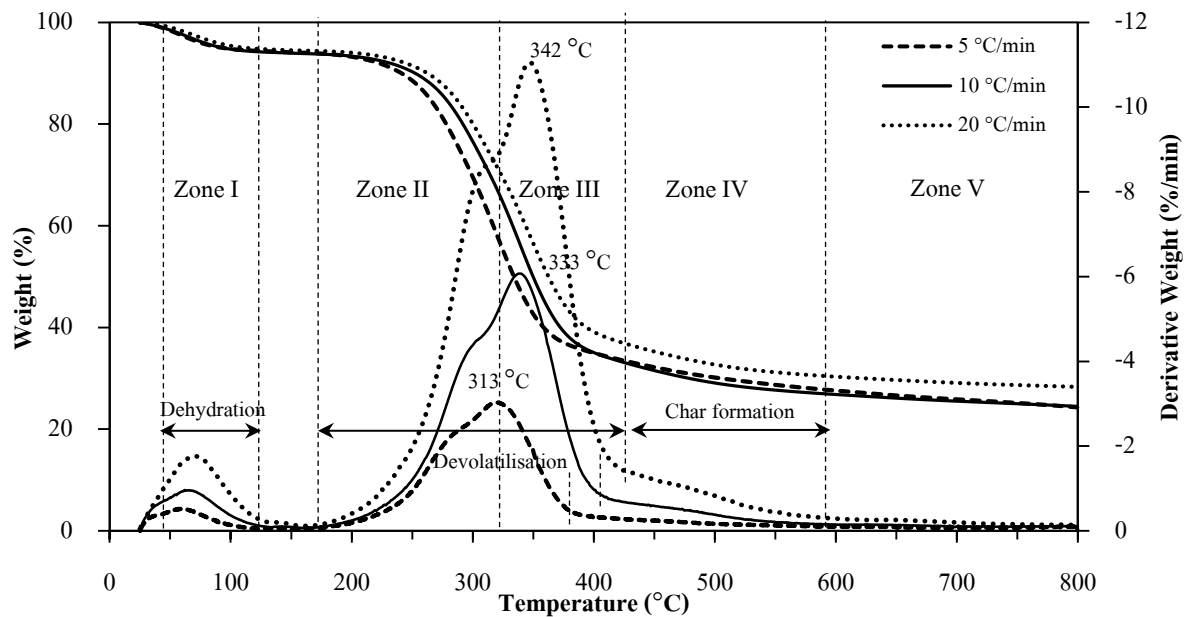


Figure 2 TGA and DTG of sugarcane leaf

ขั้นที่ 3 เกิดกลไกการฟอร์มตัวเป็นถ่าน ซึ่งช่วงนี้เกิดการสลายตัวของลิกนิน อัตราของการสูญเสียมวลเกิดขึ้นได้ช้ากว่าเมื่อเทียบกับเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส การสูญเสียมวลเกิดขึ้นได้มากตามอัตราการให้ความร้อนที่สูงขึ้น โดยเริ่มต้นที่อุณหภูมิในช่วง 300-400 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส สังเกตได้ว่าที่อัตราการให้ความร้อนเป็น 5 10 และ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ส่งผลให้อุณหภูมิเริ่มต้นของไบออยที่ใช้เพื่อการฟอร์มตัวเป็นถ่านมีค่าเป็น 380 410 และ 430 องศาเซลเซียส ตามลำดับ สรุปได้ว่าอุณหภูมิเริ่มต้นของชีวมวลที่ใช้เพื่อการฟอร์มตัวเป็นถ่านมีค่าสูงขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอัตราการให้ความร้อน ซึ่งแสดงพฤติกรรมฮิสเทอรีซิสของอุณหภูมิเนื่องจากอัตราการให้ความร้อน (Nhuchhen *et al.*, 2014) ดังนั้นจึงปรากฏที่ DTG ขยับจากตำแหน่ง 313 องศาเซลเซียส ไปที่ตำแหน่ง 333 และ 342 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบว่ามวลคงเหลือ (Residual mass) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ของอัตราการให้ความร้อนเป็น 5 10 และ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที มีค่าเป็นร้อยละ 24.3

24.5 และ 28.40 ตามลำดับ นั่นคือมวลคงเหลือซึ่งส่วนใหญ่กลายเป็นถ่านชาร์แล้วนั้นมีความสูงขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอัตราการให้ความร้อน เนื่องจากที่อัตราการให้ความร้อนสูง จะส่งผลต่อการถ่ายโอนความร้อนเข้าสู่อนุภาคชีวมวลในระยะเวลาที่สั้นลงกว่าอัตราการให้ความร้อนต่ำ ดังนั้นอินทรียสาร (เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน) จึงเกิดการสลายตัวทางความร้อนได้ลดลง ส่งผลให้เกิดการสูญเสียมวลน้อยกว่า (Mass loss) ดังนั้นมวลคงเหลือจึงมีค่าสูงขึ้นเมื่ออัตราการให้ความร้อนมีค่าสูงขึ้น

## 6. จลนศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของไบออย

การวิจัยนี้ใช้แบบจำลอง Kissinger – Akahira – Sunose (KAS) และแบบจำลอง Flynn–Wall– Ozawa (FWO) เพื่อคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการสลายตัวทางความร้อนของไบออย โดยใช้ข้อมูลการสลายตัวทางความร้อนที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกในการสร้างกราฟเส้นถดถอย (Linear regression) ของค่าสัดส่วนการสลายตัว  $\alpha$  ซึ่งมีค่าระหว่าง 0.1-1.0 ดังแสดงในภาพที่ 3 พบว่าการใช้สมการ First-order chemical reaction

model ในการคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ มีค่า  $R^2$  ก่อนข้างต่ำที่  $\alpha$  เท่ากับ 0.1 เนื่องจากเป็นช่วงการระเหยของน้ำซึ่งมิใช่การสลายตัวทางความร้อนของสารอินทรีย์ในชีวมวล (Okot *et al.*, 2023) และ  $\alpha$  เท่ากับ 1.0 มีค่า  $R^2$  ก่อนข้างต่ำเช่นเดียวกัน  $R^2$  มีค่า

ค่อนข้างสูง (0.9978-0.9989) ในช่วงสัดส่วนการสลายตัว  $\alpha$  เท่ากับ 0.2-0.9 ซึ่งค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่คำนวณด้วยวิธี FWO และ KAS มีค่าในช่วง 186.6-210.0 และ 185.6-211.4 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ

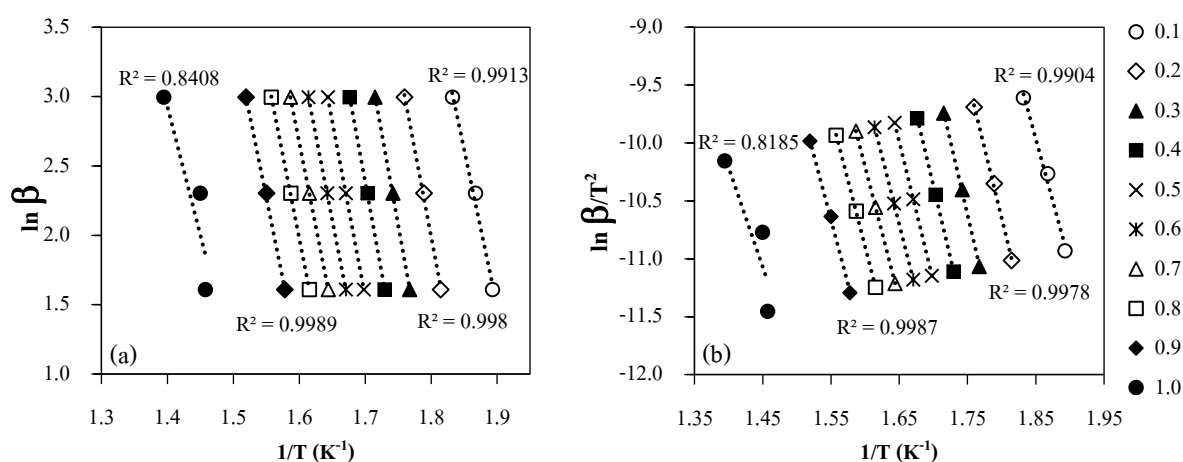


Figure 3 Integral model for activation energy calculation of sugarcane leaf (a) FWO (b) KAS

การเปลี่ยนแปลงค่าพลังงานก่อกัมมันต์ขณะเกิดการสลายตัวทางความร้อนของใบอ้อยแบ่งเป็น 3 ช่วงดังภาพที่ 4 โดยช่วงที่ 1 ครอบคลุมค่าสัดส่วนการสลายตัว  $\alpha$  เท่ากับ 0.1 มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์เป็น 180.1 กิโลจูลต่อโมล จากผลการศึกษาของ Ikegwu *et al.* (2021) พบว่า พลังงาน ก่อ กัม มั น์ ค์ ของ เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน มีค่าในช่วง 169.7-186.8 204.2-212.5 และ 237.1-266.6 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าพลังงานก่อกัมมันต์ในช่วงนี้ใช้เพื่อการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส เนื่องจากเฮมิเซลลูโลสมีโครงสร้างผลึกโพลีเมอร์แบบไม่เป็นระเบียบ (Amorphous) (Mamleev *et al.*, 2006) ดังนั้นจึงสลายตัวได้ง่าย ใช้พลังงานก่อกัมมันต์ต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับ เซลลูโลส และลิกนิน นอกจากนี้พลังงานก่อกัมมันต์ในช่วงนี้ยังใช้เพื่อการระเหยน้ำ และทำให้สารประกอบเบาเกิดการสลายตัว (Abu Ghalia and Dahman, 2017) ส่วน

ช่วงที่ 2 ครอบคลุมค่าสัดส่วนการสลายตัว  $\alpha$  เท่ากับ 0.2-0.6 มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์สูงขึ้นอยู่ในช่วง 194.3-210.0 กิโลจูลต่อโมล โดยมีค่าเฉลี่ยเป็น 202.4 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งใกล้เคียงกับช่วงที่ใช้เพื่อการสลายตัวของเซลลูโลส เนื่องจากเซลลูโลสเป็นโพลีเมอร์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบผสมระหว่างโครงสร้างที่เป็นระเบียบ (Crystalline) และโครงสร้างแบบไม่เป็นระเบียบ ซึ่งโครงสร้างที่เป็นระเบียบจะมีความแข็งแรงดังนั้นจึงใช้พลังงานก่อกัมมันต์สูงขึ้นกว่าช่วงที่ 1

ช่วงที่ 3 ครอบคลุมค่าสัดส่วนการสลายตัว  $\alpha$  เท่ากับ 0.7-0.9 มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์เฉลี่ยเป็น 189.8 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับช่วงที่ 2 สอดคล้องกับผลการศึกษาของ Barzegar *et al.* (2020) พบว่าพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าสูงขึ้นจนกระทั่งถึง  $\alpha$  เท่ากับ 0.6 พลังงานก่อกัมมันต์จึงมีแนวโน้มลดลง โดยมีค่าเฉลี่ยเป็น 188-189 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งเป็น

ช่วงเริ่มการสลายตัวของลิกนิน การสลายตัวของลิกนินนั้นสามารถเกิดขึ้นได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง ซึ่งควรใช้พลังงานก่อกัมมันต์สูงในการใช้เพื่อการสลายตัวทางความร้อน ดังเช่นแนวโน้มของพลังงานก่อกัมมันต์ดังการศึกษาของ Phuakpunk *et al.* (2020) แต่เนื่องด้วยไบออยมีปริมาณลิกนินเพียงร้อยละ 6.52 จึงใช้พลังงานก่อกัมมันต์ต่ำส่งผลให้มีแนวโน้มลดต่ำลงในช่วงนี้

ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของไบออยที่คำนวณด้วยวิธี FWO และ KAS มีค่าเฉลี่ยใกล้เคียงกันคือ 197.66 และ 197.88 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ สอดคล้องกับผลการศึกษาของ Kumar *et al.* (2019) ที่พบว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการสลายตัวทางความร้อนของไบออยที่คำนวณด้วยวิธี FWO และ

KAS มีค่าเป็น 204.78 และ 205.63 กิโลจูลต่อโมล ความแตกต่างของพลังงานก่อกัมมันต์ในพีชชนิดเดียวกันเกิดขึ้นได้จาก สายพันธุ์ พื้นที่เพาะปลูก ซึ่งส่งผลต่อองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล นอกจากนี้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของไบออยยังมีค่าใกล้เคียงกับฟางข้าว (192.66 กิโลจูลต่อโมล) (Kongkaew *et al.*, 2015) และแกลบ (205.64-206.61 กิโลจูลต่อโมล) (Arranz *et al.*, 2021) เนื่องจากเป็นพืชใบประเภทที่มีไขมันและลิกนินมีปริมาณลิกนินต่ำ เช่นเดียวกัน จึงสามารถกล่าวได้ว่า สามารถปรับสภาพทางความร้อนชีวมวล ไบออย แกลบ และฟางข้าวร่วมกันได้เพื่อลดต้นทุนในกระบวนการแยกส่วนวัตถุดิบ

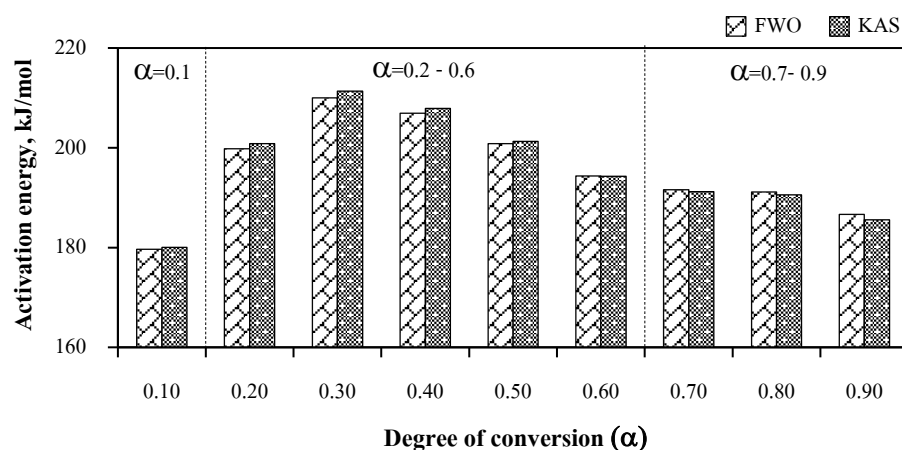


Figure 4 Activation energies extracted from FWO and KAS models

## สรุป

ไบออยเป็นเศษเหลือภายหลังการเก็บเกี่ยวที่ถูกทิ้งไว้ในพื้นที่เพาะปลูกและกำจัดโดยการเผา ก่อให้เกิดมลพิษในอากาศอย่างต่อเนื่อง จากการศึกษาพบว่าไบออยมีสมบัติด้านเชื้อเพลิงที่สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงแข็งเพื่อการเผาไหม้เป็นพลังงานความร้อนได้โดยมีค่าความร้อนสูงเป็น 17.76 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ซึ่งใกล้เคียงกับขานอ้อยที่ถูกใช้

เป็นเชื้อเพลิงชีวมวลในโรงงานน้ำตาล อีกทั้งสามารถใช้เป็นวัตถุดิบเพื่อผลิตน้ำมันชีวภาพหรือแก๊สชีวภาพได้เนื่องจากมีสารระเหยได้ในปริมาณสูง อัตราส่วนอะตอม O/C และ H/C ของไบออยมีค่าสูงกว่าถ่านหินลิกไนต์ซึ่งควรต้องผ่านการปรับสภาพทางความร้อนก่อนนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงแข็งในการเผาไหม้ร่วมกับถ่านหิน พลังงานก่อกัมมันต์ของไบออยมีค่าใกล้เคียงกับฟางข้าวและแกลบ ดังนั้นจึงสามารถใช้เป็น

เชื้อเพลิงเผาไหม้ร่วมกับฟางข้าวและแกลบได้ ถึงแม้จะพบการสันแบบยึดติดของหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งส่งผลให้เกิดการย่อยสลายทางชีวภาพขณะจัดเก็บแต่สามารถลดผลกระทบนี้ได้ด้วยการปรับสภาพทางความร้อนซึ่งควรศึกษาวิจัยต่อไปเพื่อนำไปสู่การใช้ไบออยเป็นเชื้อเพลิงแข็งอย่างเป็นรูปธรรม

### กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณ สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี และศูนย์วิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม ที่สนับสนุนห้องปฏิบัติการในการดำเนินงานวิจัยในครั้งนี้

### เอกสารอ้างอิง

Abu Ghalia, M. and Dahman, Y. 2017. 15-Synthesis and utilization of natural fiber-reinforced poly (lactic acid) bionanocomposites, pp. 313-345. In Jawaaid, M., Md Tahir, P. and Saba, N., eds. **Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering**. Woodhead Publishing, Sawston, UK.

Ahmad, R., Hamidin, N. and Md Ali, U.F. 2013. Effect of dolomite on pyrolysis of rice straw. **Advanced Materials Research** 795: 170-173.

Alias, N., Ibrahim, N., Hamid, M.K., Hasbullah, H., Ali, R.R., Sadikin, A.N. and Asli, U.A. 2014. Thermogravimetric analysis of rice husk and coconut pulp for potential biofuel production by flash pyrolysis. **The Malaysian Journal of Analytical Sciences** 18(3): 705-710.

Arranz, J.I., Miranda, M.T., Montero, I. and Sepulveda, F.J. 2021. Thermal Study and Emission Characteristics of Rice Husk Using TG-MS. **Materials** 14(20): 6203.

Barzegar, R., Yozgatligil, A., Olgun, H. and Atimtay, A.T. 2020. TGA and kinetic study of different torrefaction conditions of wood biomass under air and oxy-fuel combustion atmospheres. **Journal of the Energy Institute** 93(3): 889-898.

Brachi, P., Miccio, F., Miccio, M. and Ruoppolo, G. 2016. Torrefaction of tomato peel residues in a fluidized bed of inert particles and a fixed-bed reactor. **Energy Fuels** 30: 4858-4868.

Cai, J., Wu, W., Liu, R. and Huber, G.W. 2013. A distributed activation energy model for the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Green Chemistry** 15(5): 1331-1340.

Castellanos, A., Monteiro de Pinho, J., Leiroz, A. and Cruz, M. 2012. Detailed one-dimensional model for biomass gasification in a bubbling fluidized bed, pp. 1-8. In **14<sup>th</sup> Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering**, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, Brazil.

Chatrattanawet, N., Kanjanasorn, W., Authayanun, S., Saebea, D. and Patcharavorachot, Y. 2018. Biomass Steam Gasification of Sugarcane Leftover for Green Diesel Production. **Chemical Engineering Transactions** 70: 1693-1698.

Ciuta, S., Patuzzi, F., Baratieri, M. and Castaldi, M.J. 2014. Biomass energy behavior study during pyrolysis process by intraparticle gas

- sampling. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 108: 316-322.
- Demirbas, A. 2001. Relationships between lignin contents and heating values of biomass. **Energy Conversion and Management** 42(2): 183-188.
- Dhyani, V. and Bhaskar, T. 2018. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy** 129: 695-716.
- Dietenberger, M.A. and Hasburgh, L.E. 2016. Wood Products: Thermal Degradation and Fire, pp. 9712-9716. In White, R.H. and Dietenberger, M.A., eds. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. USDA Forest Products Laboratory, Madison, WI, USA.
- Doyle, C.D. 1962. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science** 6(24): 639-642.
- Franco, H.C.J., Pimenta, M.T.B., Carvalho, J.L.N., Graziano Magalhaes, P.S., Rossell, C.E.V. and Braunbeck, O.A. 2013. Assessment of sugarcane trash for agronomic and energy purposes in Brazil. **Scientia Agricola** 70(5): 305-312.
- Friedl, A., Padouvas, E., Rotter, H. and Varmuza, K. 2005. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. **Analytica Chimica Acta** 544: 191-198.
- Goering, H.K. and Van Soest, P.J. 1970. **Agricultural Handbook No. 379**. Agricultural Research Service, Washington, D.C., USA.
- He, Q., Ding, L., Gong, Y., Li, W., Wei, J. and Yu, G. 2019. Effect of torrefaction on pinewood pyrolysis kinetics and thermal behavior using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology** 280: 104-111.
- Ikegwu, U.M., Ozonoh, M. and Daramola, M.O. 2021. Kinetic Study of the Isothermal Degradation of Pine Sawdust during Torrefaction Process. **ACS Omega** 6(16): 10759-10769.
- Jahirul, M.I., Rasul, M.G., Chowdhury, A.A. and Ashwath, N. 2012. Biofuels Production through Biomass Pyrolysis-A Technological Review. **Energies** 5(12): 4952-5001.
- Kamonwat, N., Pongtanawat, K., Wasawat, K., Parinvadee, C., Bunyarit, P., Duangta, K. and Prasert, P. 2021. Upgrading properties of biochar fuel derived from cassava rhizome via torrefaction: Effect of sweeping gas atmospheres and its economic feasibility. **Case Studies in Thermal Engineering** 23: 100823.
- Kaur, R., Gera, P., Jha, M.K. and Bhaskar, T. 2018. Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (*Ricinus communis*) residue using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology** 250: 422-428.
- Kongkaew, N., Pruksakit, W. and Patumsawad, S. 2015. Thermogravimetric Kinetic Analysis of the Pyrolysis of Rice Straw. **Energy Procedia** 79: 663-670.
- Kumar, M., Sabbarwal, S., Mishra, P.K. and Upadhyay, S.N. 2019. Thermal degradation kinetics of sugarcane leaves (*Saccharum officinarum* L) using thermo-gravimetric and differential scanning calorimetric studies. **Bioresource Technology** 279: 262-270.

- Latimer, G.W. 2016. **Official methods of analysis of AOAC INTERNATIONAL**. 20<sup>th</sup> ed. Rockville, Maryland, USA.
- Mamleev, V., Bourbigot, S., Le Bras, M., Yvon, J. and Lefebvre, J. 2006. Model-free method for evaluation of activation energies in modulated thermogravimetry and analysis of cellulose decomposition. **Chemical Engineering Science** 61(4): 1276-1292.
- Maryana, R., Ma'rifatun, D., Wheni, A.I., Satriyo, K.W. and Angga Rizal, W. 2014. Alkaline Pretreatment on Sugarcane Bagasse for Bioethanol Production. **Energy Procedia** 47: 250-254.
- Mason, P.J., Furtado, A., Marquardt, A., Hodgson-Kratky, K., Hoang, N.V., Botha, F.C., Papa, G., Mortimer, J.C., Simmons, B. and Henry, R.J. 2020. Variation in sugarcane biomass composition and enzymatic saccharification of leaves, internodes and roots. **Biotechnol Biofuels** 13: 201.
- Nhuchhen, D., Basu, P. and Acharya, B. 2014. A Comprehensive Review on Biomass Torrefaction. **International Journal of Renewable Energy & Biofuels** 2014: 506376.
- Novaes, E., Kirst, M., Chiang, V., Winter-Sederoff, H. and Sederoff, R. 2010. Lignin and biomass: A negative correlation for wood formation and lignin content in trees. **Plant Physiology** 154(2): 555-561.
- Okot, D.K., Bilsborrow, P.E., Phan, A.N. and Manning, D.A.C. 2023. Kinetics of maize cob and bean strawpyrolysis and combustion. **Heliyon** 9(6): e17236.
- Osvalda Senneca. 2007. Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels. **Fuel Processing Technology** 88(1): 87-97.
- Owonubi, S.J., Agwuncha, S.C., Malima, N.M., Shombe, G.B., Makhatha, E.M. and Neerish, R. 2021. Non-woody Biomass as Sources of Nanocellulose Particles: A Review of Extraction Procedures. **Frontiers in Energy Research** 9: 608825.
- Peng, J.H., Bi, H.T., Sokhansanj, S. and Lim, J.C. 2012. A Study of Particle Size Effect on Biomass Torrefaction and Densification. **Energy & Fuels** 26(6): 3826-3839.
- Pereira, S.C., Maehara, L., Machado, C.M.M. and Farinas, C.S. 2015. 2G ethanol from the whole sugarcane lignocellulosic biomass. **Biotechnology for Biofuels** 8(44):1-16.
- Phuakpunk, K., Chalermisinsuwan, B. and Assabumrungrat, S. 2020. Comparison of chemical reaction kinetic models for corn cob pyrolysis. **Energy Reports** 6: 168-178.
- Rattanapreechachai, S. 2023. Information on biomass fuel purchases for various types of Thailand biomass power stations in 2022. **Department of Alternative Energy Development and Efficiency**. Available Source: <https://webkc.dede.go.th/testmax/node/6248>, August 15, 2023. (in Thai)
- Reza, M.T., Emerson, R., Uddin, M.H., Gresham, G. and Coronella, C. 2014. Ash reduction of corn stover by mild hydrothermal preprocessing. **Biomass Conversion and Biorefinery** 5: 21-31.

- Reza, M.T., Uddin, M.H., Lynam, J.G. and Coronella, C.J. 2014. Engineered pellets from dry torrefied and HTC biochar blends. **Biomass and Bioenergy** 63: 229-238.
- Sharara, M. and Sadaka, S. 2014. Thermogravimetric Analysis of Swine Manure Solids Obtained from Farrowing, and Growing-Finishing Farms. **Journal of Sustainable Bioenergy Systems** 4(1): 75-86.
- Thomas, S.C. and Martin, A.R. 2012. Carbon content of tree tissues: a synthesis. **Forests** 3(2): 332-352.
- Toptas, A., Yildirim, Y., Duman, G. and Yanik, J. 2015. Combustion behavior of different kinds of torrefied biomass and their blends with lignite. **Bioresource Technology** 177: 328-336.
- Tu, R., Jiang, E., Yan, S., Xu, X. and Rao, S. 2018. The pelletization and combustion properties of torrefied Camellia shell via dry and hydrothermal torrefaction: A comparative evaluation. **Bioresource Technology** 264: 78-89.
- Tumuluru, J.S. 2015. Comparison of Chemical Composition and Energy Property of Torrefied Switchgrass and Corn Stover. **Frontiers in Energy Research** 3: 1-11.
- Van Soest, P.J., Robertson, J.B. and Lewis, B.A. 1991. Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber and non-starch polysaccharides in relation to animal nutrition. **Journal of Dairy Science** 74: 3583-3597.
- Vyazovkin, S., Burnham, A.K., Criado, J.M., Pérez-Maqueda, L.A., Popescu, C. and Sbirrazzuoli, N. 2011. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta** 520(1): 1-19.
- Wang, Y., Qiu, L., Zhu, M., Sun, G., Zhang, T. and Kang, K. 2019. Comparative Evaluation of Hydrothermal Carbonization and Low Temperature Pyrolysis of *Eucommia ulmoides* Oliver for the Production of Solid Biofuel. **Scientific Reports** 9(1): 5535.
- Wang, Y., Tan, H., Wang, X., Du, W., Mikulcic, H. and Duic, N. 2017. Study on extracting available salt from straw/woody biomass ashes and predicting its slagging/fouling tendency. **Journal of Cleaner Production** 155: 164-171.
- Waters, C.L., Janupala, R.R., Mallinson, R.G. and Lobban, L.L. 2017. Staged thermal fractionation for segregation of lignin and cellulose pyrolysis products: An experimental study of residence time and temperature effects. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 126: 380-389.
- Wu, K.T., Tsai, C.J., Chen, C.S. and Chen, H.W. 2012. The characteristics of torrefied microalgae. **Applied Energy** 100: 52-57.
- Yadav, K., Tyagi, M., Kumari, S. and Jagadevan, S. 2019. Influence of Process Parameters on Optimization of Biochar Fuel Characteristics Derived from Rice Husk: A Promising Alternative Solid Fuel. **BioEnergy Research** 12(4): 1052-1065.
- Yuan, X., He, T., Cao, H. and Yuan, Q. 2017. Cattle manure pyrolysis process: Kinetic and

- thermodynamic analysis with isoconversional methods. **Renewable Energy** 107: 489-496.
- Zhang, J., Sekyere, D.T., Niwamanya, N., Huang, Y., Barigye, A. and Tian, Y. 2022. Study on the Staged and Direct Fast Pyrolysis Behavior of Waste Pine Sawdust Using High Heating Rate TG-FTIR and Py-GC/MS. **ACS Omega** 7(5): 4245-4256.
- Zheng, A., Zhao, Z., Chang, S., Huang, Z., Zhao, K., Wei, G., He, F. and Li, H. 2015. Comparison of the effect of wet and dry torrefaction on chemical structure and pyrolysis behavior of corncobs. **Bioresource Technology** 176: 15-22.
- Zhuang, J., Li, M., Pu, Y., Ragauskas, A.J. and Yoo, C.G. 2020. Observation of Potential Contaminants in Processed Biomass Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Applied Sciences** 10(12): 4345.