นาโนอะลูมิโนซิลิเกตจากแบบพิมพ์นาโนเซลลูโลสชานอ้อย: การสังเคราะห์และการประเมินประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา

Nano-aluminosilicate from a sugarcane bagasse nanocellulose template: synthesis and catalytic performance evaluation

ปาณัสม์ แซ่ลี้[1] และการะเกด เทศศรี[1*]

Panut Saelee[1] and Karaked Tedsree [1*]

Received: 22 April 2025 ; **Revised**: 11 September 2025 ; **Accepted**: 1 October 2025

บทคัดย่อ

นาโนอะลูมิโนซิลิเกตสามารถสังเคราะห์โดยใช้นาโนเซลลูโลสเป็นแบบพิมพ์ ซึ่งนาโนเซลลูโลสสกัดได้จากชานอ้อยผ่านกระบวนการบำบัดทางเคมีและการไฮโดรลิซิสด้วยกรดซัลฟิวริก หลังจากการกำจัดแบบพิมพ์โดยการเผา ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่านแสดงลักษณะโครงสร้างท่อกลวง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 2.25 นาโนเมตร ซึ่งใกล้เคียงกับโครงสร้างของนาโนเซลลูโลสแบบพิมพ์ และมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงเท่ากับ 578 ตารางเมตรต่อกรัม พื้นผิวแสดงสมบัติความเป็นกรดอ่อน โดยอัตราส่วนของตำแหน่งกรดลิวอิสต่อกรดเบรินสเตทเท่ากับ 2:1 การประเมินประสิทธิภาพ การเร่งปฏิกิริยาการแปลงกลูโคสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (5-HMF) โดยใช้ระบบตัวทำละลาย 2 สถานะ ที่อัตราส่วน THF:H_2O เท่ากับ 3:2 ร่วมกับโซเดียมคลอไรด์ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสมของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 45 นาที และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก พบว่า นาโนอะลูมิโนซิลิเกตที่สังเคราะห์ได้สามารถแปลงกลูโคสได้สูงถึงร้อยละ 97 โดยให้ผลผลิต 5-HMF ที่ร้อยละ 52.48 ขณะที่กรดเลวูลินิกซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ตรวจพบในปริมาณต่ำ

คำสำคัญ: นาโนเซลลูโลส, แบบพิมพ์, นาโนอะลูมิโนซิลิเกต, 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล

Abstract

Nano-aluminosilicate was synthesized using nanocellulose as a template. The nanocellulose was extracted from sugarcane bagasse through chemical treatment and sulfuric acid hydrolysis. After template removal by calcination, a TEM image clearly showed a hollow tubular structure with an average diameter of 2.25 nm, closely resembling the structure of the original nanocellulose template. The material possessed a high specific surface area of 578 m^2/g and exhibited weak surface acidity, with a Lewis-to-Brønsted acid site ratio of approximately 2:1. The catalytic performance for glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) was evaluated using a biphasic solvent system with a THF:H_2O ratio of 3:2 in the presence of 15 wt% sodium chloride. Under optimal reaction conditions (190 °C, 45 min, 3 wt% catalyst loading), the synthesized nano-aluminosilicate achieved a glucose conversion of 97% with a 5-HMF yield of 52.48%, while levulinic acid, a by-product, was detected only in low amounts.

Keywords: Nanocellulose, template, nano-aluminosilicate, 5-Hydroxymethylfurfural

[1] ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยบูรพา

[1] Department of Chemistry, Faculty of Science, Burapha University

* Corresponding author: Karaked Tedsree, Email: karaked@go.buu.ac.th

บทนำ

นาโนเซลลูโลส (Nanocellulose) เป็นวัสดุชีวภาพสามารถสกัดได้จากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เช่น ฟางข้าว ชานอ้อย ซังข้าวโพด และใบสับปะรด ซึ่งจัด เป็นชีวมวลลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulosic biomass) ที่มีองค์ประกอบหลัก ได้แก่ เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) เซลลูโลส (Cellulose) และลิกนิน (Lignin) (Khan *et al*., 2024) การสกัดนาโนเซลลูโลสโดยทั่วไปใช้วิธีทางเคมี เพื่อกำจัดเฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เช่น การบำบัดด้วยกรด เบส หรือสารออกซิแดนท์ (Lee *et al*., 2014) เพื่อให้ได้เซลลูโลสที่มีความบริสุทธิ์ และกระบวนการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) เพื่อลดขนาดสู่ระดับนาโน

นาโนเซลลูโลสมีศักยภาพสูงในการนำมาใช้เป็นแบบพิมพ์ (Template) ทางเลือกสำหรับการสังเคราะห์วัสดุเชิงโครงสร้างระดับนาโน (Song, *et al*., 2014) โดยมีคุณลักษณะเฉพาะที่แตกต่างจากแบบพิมพ์ชนิดดั้งเดิม เช่น อัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลาง (Aspect ratio) สูง ความหนาแน่นต่ำ และมีหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวปริมาณสูง (Chu *et al*., 2020) ทำให้นาโนเซลลูโลสมีคุณสมบัติที่ผสมผสานข้อดีของแบบพิมพ์ชนิดแข็ง (Hard template) และชนิดอ่อน (Soft template) ได้อย่างลงตัว

นาโนเซลลูโลสมีบทบาทเป็นแบบพิมพ์สำหรับการสังเคราะห์วัสดุพรุน (Porous materials) ที่สามารถควบคุมโครงสร้างและสัณฐานได้ตามต้องการ (Ferreira *et al*., 2023) เช่น Voronova และคณะ (2017) รายงานการสังเคราะห์ซิลิกามีโซพอร์ (Mesoporous silica) โดยกระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process) ที่มีเซลลูโลส ผลึกนาโน (Nanocrystalline cellulose; NCC) เป็นแบบพิมพ์ และศึกษาผลกระทบมีต่อโครงสร้างรูพรุนจาก การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นนาโนเซลลูโลสพีเอช และสภาวะการสังเคราะห์ต่าง ๆ นอกจากนี้วัสดุมีโซพอร์ที่มีโครงสร้างเปลือกพรุนล้อมรอบโพรงกลวง (Hollow cavity) ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) และปริมาตร รูพรุนสูง (Pore volume) รวมทั้งขนาดโพรงกลวงที่สามารถปรับแต่งได้ จากรายงานของ Fu *et al*. (2012) ได้สังเคราะห์แท่งนาโนซิลิกาโพรงกลวง (Hollow silica nanorods) ด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้เตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate; TEOS) เป็นพรีเคอร์เซอร์ ภายใต้สภาวะที่มีแอมโมเนีย และใช้นาโนเซลลูโลสผลึกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 10 นาโนเมตร และความยาวเฉลี่ย 100 นาโนเมตร เป็นแบบพิมพ์ ผลลัพธ์ที่ได้คือ นาโนซิลิกา รูปแท่งโพรงกลวงที่มีผนังหนา 10-15 นาโนเมตร แสดงให้เห็นว่านาโนเซลลูโลสมีศักยภาพสูงในฐานะแม่แบบสำหรับการผลิตวัสดุพรุนที่มีขนาดและรูปร่างสม่ำเสมอ

5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (5-Hydroxymethyl furfural; 5-HMF) เป็นสารเคมีแพลตฟอร์ม (Platform chemicals) ที่ผลิตได้จากชีวมวล หรือองค์ประกอบย่อยชีวมวล เช่น กลูโคส ซึ่งได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีศักยภาพในการต่อยอดไปสู่การผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่ม (Value added chemicals) หลายชนิด เช่น กรดฟิวแรนไดคาร์บอกซิลิก (Furan dicarboxylic acid; FDCA) ตัวทำละลายชีวภาพ เชื้อเพลิงชีวภาพ และสารตั้งต้นอุตสาหกรรมเคมีอื่น ๆ (Ameen *et al*., 2025)

กระบวนการผลิต 5-HMF โดยส่วนมากเริ่มต้นจากกลูโคส และใช้วิธีการขั้นตอนเดียว ซึ่งจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีทั้งตำแหน่งกรดลิวอิส สำหรับแปลงกลูโคสเป็นฟรุกโตส และตำแหน่งกรดเบรินสเตด สำหรับแปลงฟรุกโตสเป็น 5-HMF จากรายงานตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ เช่น ซีโอไลต์ อะลูมิโนซิลิเกตมีโซพอร์ และโลหะออกไซด์ (Rezayan *et al*., 2023) งานวิจัยโดย Tosuwan และคณะ (2022) รายงานการใช้ซิลิกามีโซพอร์ ชนิด SBA-15 ที่กราฟต์ด้วยอะลูมิเนียม (Aluminum-grafted SBA-15) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการแปลงกลูโคสเป็น 5-HMF ในตัวกลางน้ำ ที่อัตราส่วน Si/Al = 3 อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่ามีค่าการแปลงกลูโคส (Glucose conversion) สูงถึง ร้อยละ 87 โดยได้ร้อยละผลผลิต 5-HMF เท่ากับ 25 ความเลือกจำเพาะ (Selectivity) เท่ากับร้อยละ 33 แม้ว่าการมีรูพรุนขนาดมีโซช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ร้อยละผลผลิต 5-HMF ยังคงต่ำ เนื่องจากการเกิดฮิวมิน (Humin) และข้อจำกัดด้านการแพร่ของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการพัฒนาวัสดุนาโนอะลูมิโนซิลิเกตชนิดโพรงกลวง โดยใช้นาโนเซลลูโลสที่สกัดได้จาก ชานอ้อย เป็นแบบพิมพ์ พร้อมทั้งทำการพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างและประเมินประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสำหรับการเปลี่ยนกลูโคสเป็น 5-HMF

วิธีการทดลอง

1. วัสดุ และสารเคมี

ชานอ้อยได้รับจากร้านขายน้ำอ้อยสด ต.แสนสุข อ.เมือง จ.ชลบุรี สารเคมี: 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (HPLC grade, Sigma-Aldrich, China) กรดเลวูลินิก ($C_5H_8O_3$ HPLC grade., Sigma-Aldrich, China) ฟรุกโตส ($C_6H_{12}O_6$ AR., Kemaus, Australia) เตตระเอทิลออร์โท ซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate; TEOS AR., Sigma-Aldrich, Germany) โซเดียมอะลูมิเนต ($Na_2Al_2O_4$, AR. Sigma-Aldrich, Germany)

ซีติลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB AR., Loba, India) กลูโคส (D-(+)-Glucose, $C_6H_{12}O_6$ AR., Qrec, New Zealand) ไพริดีน (Pyridine 99%, AR., Loba, India) เตตระไฮโดรฟูแรน (THF, AR., Macron Fine Chemicals, Poland) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2, AR., Qrec, New Zealand) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, AR., Loba, India) กรดไนตริก (HNO_3 AR., RCI Labscan, Thailand) และกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4, AR., RCI Labscan, Thailand)

2. การสกัดนาโนเซลลูโลสจากชานอ้อย

ชานอ้อยที่ล้างทำความสะอาดและตากแดดจนแห้ง นำมาหั่นเป็นชิ้นเล็ก ๆ บดให้ละเอียด และร่อนผ่านตะแกรงเบอร์ 50 ชั่งผงชานอ้อยที่เตรียมได้ 30.0 กรัม สารละลายในกรดไนตริกความเข้มข้น 6% w/v ปริมาตร 300.0 มิลลิลิตร กวนให้กระจายตัวและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง กรองสารด้วยชุดกรองแก้วสุญญากาศ และล้างด้วยน้ำกลั่นจนมีค่า pH เป็นกลาง นำตะกอนที่ได้มาเติมสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 1% w/v ปริมาตร 300.0 มิลลิลิตร ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 °C พร้อมกับกวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นกรองและล้างด้วยน้ำกลั่นจนค่า pH เป็นกลาง นำตะกอนที่ได้มาเติมสารละลาย 1% w/v H_2O_2 ปริมาตร 300.0 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นจนค่า pH เป็นกลาง จะได้ผลิตภัณฑ์คล้ายเจลของเส้นใยเซลลูโลส (Cellulose Microfibers, CMFs) ทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสต่อโดยเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 64% w/v ปริมาตร 300.0 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นกรองโดยใช้ชุดกรองสุญญากาศ และล้างด้วยน้ำกลั่นจนค่า pH เป็นกลาง จะได้เจลสีขาวของนาโนเซลลูโลส ทำให้แห้งโดยวิธีการทำแห้งแบบแช่เยือกแข็ง (Freeze-drying) สำหรับการนำไปใช้งานต่อไป

3. การสังเคราะห์นาโนอะลูมิโนซิลิเกต (nano Al/SiO_2) โดยแบบพิมพ์นาโนเซลลูโลส

ชั่ง CTAB 0.25 กรัม คนให้กระจายตัวในน้ำกลั่น 720.0 มิลลิลิตร เติมสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 2.0 โมลาร์ ปริมาตร 5.25 มิลลิลิตร เติมนาโนเซลลูโลสที่ผ่านการทำแห้งแบบแช่เยือกแข็ง น้ำหนัก 2.87 กรัม กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80°C ค่อยๆ หยดสารละลายผสม TEOS ปริมาตร 7.5 มิลลิลิตร และโซเดียมอะลูมิเนต 0.1836 กรัม ในน้ำกลั่น 10.0 มิลลิลิตร (ร้อยละซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 15) ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง กรองและล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งค่า pH เป็นกลาง ทำให้แห้งโดยวิธีการทำแห้งแบบแช่เยือกแข็ง และเผาที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4. การพิสูจน์เอกลักษณ์

วิเคราะห์ขนาด รูปร่าง และสัณฐานของนาโนเซลลูโลสและนาโนอะลูมิโนซิลิเกตที่เตรียมได้ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope; TEM) ยี่ห้อ Philips รุ่น TECNAI 20 นอกจากนี้ วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุบนพื้นผิว โดยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) ซึ่งเชื่อมต่อกับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) เครื่องตรวจวัด EDXจากบริษัท Oxford Instruments รุ่น EDX detector ซึ่งติดตั้งร่วมกับ SEM ยี่ห้อ LEO รุ่น LEO 1450 VP

วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวผงชานอ้อย เส้นใยเซลลูโลส และนาโนเซลลูโลส โดยเทคนิคอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (Attenuated total reflectance; ATR-IR) ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Frontier วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) โดยเทคนิคการดูดซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption) ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน โดยเครื่อง Anton Paar รุ่น Autosorb 6100 คำนวณพื้นที่ผิวโดยใช้วิธี Brunauer-Emmett-Teller Method; BET การกระจายตัวของขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนวิเคราะห์โดยวิธี BJH method วิเคราะห์คุณสมบัติความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายแอมโมเนีย (Temperature-programmed desorption of ammonia; NH_3-TPD) โดยใช้เครื่อง Chemisorption Analyzer บริษัท Anton Paar (Quantachrome) รุ่น Chem BET Pulsar ซึ่งเชื่อมต่อกับตัวตรวจจับชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD) ก่อนเริ่มการวิเคราะห์ กระตุ้นตัวอย่างที่อุณหภูมิ 350 °C จากนั้นปล่อยให้ตัวอย่างเย็นลงจนถึงอุณหภูมิ 50°C แล้วจึงปล่อยแก๊สแอมโมเนีย (NH_3) ที่ความเข้มข้น 10% ในก๊าซฮีเลียม ผ่านตัวอย่างจนอิ่มตัว เพื่อให้ NH_3 ดูดซับบนตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากการดูดซับเสร็จสมบูรณ์ให้ความร้อนโดยเริ่มจากอุณหภูมิห้องถึง 550 °C ที่อัตราการเพิ่ม 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เพื่อกระตุ้นให้เกิดการคายซับของ NH_3 จากตำแหน่งกรดบนพื้นผิว การเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของแอมโมเนียที่คายออกจะถูกตรวจวัดด้วยดีเทคเตอร์ TCD นอกจากนี้ วิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคการดูดซับทางเคมีของไพริดีน (Pyridine chemisorption) โดย

การให้ความร้อน เพื่อกำจัดความชื้นที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง การดูดซับไพริดีนเริ่มจากการทำให้ไพริดีนระเหยเป็นไอที่อุณหภูมิ 60 °C จากนั้นใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัวพาไอไพริดีนไปสัมผัสกับพื้นผิวของนาโนอะลูมิโนซิลิเกตที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 20 นาที เพื่อให้ไพริดีนดูดซับบนตำแหน่งกรดบนพื้นผิว ไพริดีนที่เกิดการดูดซับทางกายภาพจะถูกกำจัดโดยให้ความร้อนที่ 150°C เป็นเวลา 20 นาที ตัวอย่างที่เตรียมได้วิเคราะห์โดยเทคนิค ATR-IR

5. การทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา

ทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการแปลงกลูโคสเป็น 5-HMF โดยละลายกลูโคส 0.5400 กรัม และ NaCl 3.00 กรัม ในน้ำกลั่นปริมาตร 20.0 มิลลิลิตร เติมตัวเร่งปฏิกิริยา nanoAl/SiO_2 ที่สังเคราะห์ได้ กวนเป็นเวลา 2 นาที จากนั้นถ่ายใส่เครื่องปฏิกรณ์เหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel autoclave) และเติม THF ปริมาตร 30.0 มิลลิลิตร ให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ที่ศึกษา (170-200 °C) ที่ระยะเวลาแตกต่างกัน (15-120 นาที) เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา วิเคราะห์ปริมาณสารต่างๆ โดยใช้เครื่อง HPLC รุ่น Agilent 1260 คอลัมน์ Aminex HPX-87H โดยตั้งอุณหภูมิของคอลัมน์ที่ 60 °C และใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ เป็นเฟสเคลื่อนที่ ที่อัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที โดยใช้ยูวีดีเทคเตอร์ ในการตรวจวัด 5-HMF ที่ความยาวคลื่น 210 นาโนเมตร และใช้ดีเทคเตอร์ Refractive index (RI detector) ใน การตรวจวัดปริมาณกลูโคส ฟรุกโตส และกรดเลวูลินิก วิเคราะห์ปริมาณสารต่าง ๆ โดยการสร้างกราฟมาตรฐาน และคำนวณร้อยละผลผลิต 5-HMF ร้อยละการแปลงกลูโคส และร้อยละความเลือกจำเพาะตามสมการที่ 1-3 ตามลำดับ

$$\text{ร้อยละผลผลิต 5-HMF} = \left(\frac{\text{โมลของผลผลิต 5-HMF}}{\text{โมลของกลูโคสเริ่มต้น}}\right) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{ร้อยละการแปลงกลูโคส} = \left(1 - \left(\frac{\text{โมลของกลูโคสที่ไม่เกิดปฏิกิริยา}}{\text{โมลของกลูโคสเริ่มต้น}}\right)\right) \times 100 \quad (2)$$

$$\text{ร้อยละความเลือกจำเพาะ} = \left(\frac{\text{ร้อยละผลผลิต 5-HMF}}{\text{ร้อยละการแปลงกลูโคส}}\right) \times 100 \quad (3)$$

ผลการทดลองและอภิปรายผล

1. การสกัดนาโนเซลลูโลสจากชานอ้อย

ผงชานอ้อยที่ได้จากการตัดเป็นชิ้นเล็ก ๆ บดด้วยเครื่องบด และร่อนผ่านตะแกรง มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีน้ำตาลอ่อน ดัง Figure 1a) ชานอ้อยจัดเป็น ชีวมวลลิกโนเซลลูโลสที่มีปริมาณมากในธรรมชาติ ประกอบด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน โดยมีเซลลูโลสสูงถึงร้อยละ 43 (Anggorowati *et al*., 2018) การแยกองค์ประกอบต่าง ๆ ออกจากเซลลูโลสเพื่อสกัดเป็นนาโนเซลลูโลส ใช้กระบวนการทางเคมี ซึ่งประกอบด้วยขั้นตอนการบำบัดด้วยสารเคมีต่าง ๆ และการไฮโดรลิซิสด้วยกรด ภาพถ่ายผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก การบำบัดขั้นตอนต่าง ๆ แสดงดัง Figure 1 (b-e)



Figure 1 a) Photograph of sugarcane bagasse powder; photographs of the materials obtained after treatment with b) HNO_3 c) NaOH d) H_2O_2 and e) nanocellulose obtained from sulfuric acid hydrolysis.

การบำบัดด้วย HNO_3 เป็นการกำจัดเฮมิเซลลูโลสผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (Ascencio *et al*., 2020) ทำให้ได้โมโนแซ็กคาไรด์และโอลิโกแซ็กคาไรด์ที่ละลายน้ำ ซึ่งสามารถแยกออกจากเซลลูโลสและลิกนินได้ เนื่องจาก เฮมิเซลลูโลสมีโครงสร้างเป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน จึงย่อยสลายได้ง่ายกว่าเซลลูโลส หลังการกำจัดเฮมิเซลลูโลส เส้นใยที่ได้มีลักษณะบวมน้ำและมีสีเหลืองส้ม (Figure 1b) การบำบัดด้วย NaOH ทำให้พันธะเอสเทอร์และอีเทอร์ในลิกนินแตกตัว (Jin *et al*., 2020) ส่งผลให้ลิกนินละลายออกมาและเจลมีสีน้ำตาล (Figure 1c) การฟอกด้วย H_2O_2 ในขั้นต่อมาทำให้เซลลูโลสมีสีขาวขึ้น (Figure 1d) และเมื่อ ไฮโดรลิซิสด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นที่อุณหภูมิห้อง จะได้เจลนาโนเซลลูโลสสีขาวเนื้อละเอียด (Figure 1e)

จากการวิเคราะห์ลักษณะของนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้โดยใช้เทคนิค TEM ภาพถ่ายดัง Figure 2 แสดงให้เห็นว่านาโนเซลลูโลสมีลักษณะเป็นเส้นใยสั้น ๆ คล้ายรูปแท่ง (Rod-like shape) รวมตัวกันเป็นกลุ่ม ๆ โดยมีความยาวในช่วงประมาณ 100–500 นาโนเมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 2.19 นาโนเมตร ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มผลึกนาโนเซลลูโลส (Cellulosenanocrystals; CNCs) ที่มีลักษณะผลึกสูงและมีโครงสร้างเป็นเส้นใยขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ลักษณะทางกายภาพของนาโนเซลลูโลสที่สังเกตได้จากการทดลองนี้ สอดคล้องกับรายงานของ Kumar และคณะ (2014)

ซึ่งไฮโดรไลซิสเซลลูโลสจากชานอ้อยด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 64 wt% ที่อุณหภูมิ 45°C เวลา 60 นาที นาโนเซลลูโลสที่ได้มีรูปร่างคล้ายแท่งเช่นเดียวกัน และความยาวใกล้เคียงกันในช่วง 250-480 นาโนเมตร แต่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่ใหญ่กว่า (20-60 นาโนเมตร)

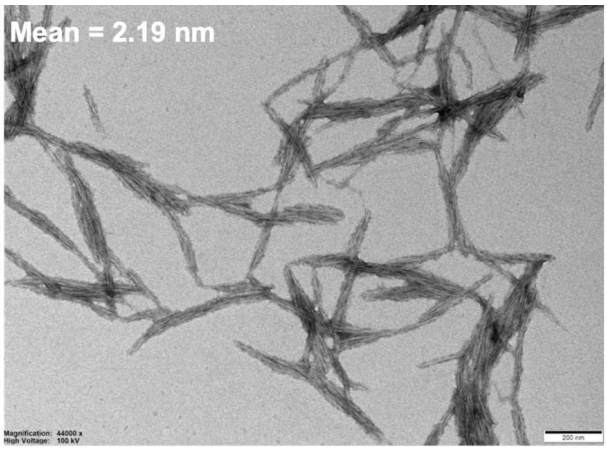


Figure 2 TEM image of cellulose nanocrystals extracted from sugarcane bagasse.

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวโดยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัด เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน โดยเปรียบเทียบสเปกตรัมผงชานอ้อย เส้นใยเซลลูโลส (ผ่านการบำบัดด้วย HNO_3, NaOH และ H_2O_2) และนาโนเซลลูโลสที่ได้จากกระบวนการไฮโดรลิซิสด้วย H_2SO_4 สเปกตรัมอินฟราเรดแสดงดัง Figure 3

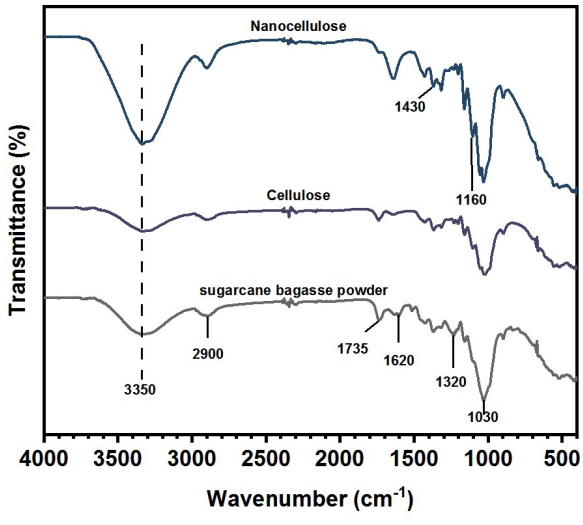


Figure 3 ATR-FTIR of sugarcane bagasse powder, cellulose nanofibrils after treatment with HNO_3, NaOH, and H_2O_2 and nanocellulose obtained from H_2SO_4 hydrolysis.

การวิเคราะห์ผงชานอ้อยด้วยเทคนิค FTIR พบแถบการดูดกลืนแสงในช่วงเลขคลื่น 3350 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับการสั่นแบบยืดหดของหมู่ไฮดรอกซิล (–OH stretching) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของหมู่ฟังก์ชันในเซลลูโลส สัญญาณที่เพิ่มขึ้นหลังผ่านกระบวนบำบัดทางเคมีต่าง ๆ แสดงถึงการเพิ่มขึ้นของหมู่ไฮดรอกซิลในตัวอย่าง นอกจากนี้ พบแถบการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 1030 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะ –C–O (C–O stretching) ของเซลลูโลส สำหรับตัวอย่างชานอ้อยที่ไม่ผ่านการบำบัด พบแถบที่เกี่ยวข้องกับโครงสร้างลิกนินที่เลขคลื่น 1320 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการสั่นของพันธะ C–O–C ในวงแหวนอะโรเมติกและที่เลขคลื่น 1620 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นของพันธะ C=C ของวงแหวนอะโรเมติก (Thipchai, *et al*., 2024) อย่างไรก็ตาม หลังจากผ่านกระบวนการเคมีบำบัด พบว่าแถบสเปกตรัมเหล่านี้หายไป แสดงว่าลิกนินถูกกำจัดออกจากโครงสร้าง นอกจากนี้ พบสัญญาณต่ำของแถบการสั่นที่เลขคลื่น 1735 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับพันธะเอสเทอร์ในโครงสร้างของเฮมิเซลลูโลสและลิกนินที่พบในผงชานอ้อย (Enriquez *et al*., 2016) เมื่อผ่านการไฮโดรไลซิสด้วยกรดซัลฟิวริก พบแถบการสั่นที่เป็นลักษณะเฉพาะของเซลลูโลสที่เลขคลื่น 1430 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ C–H ของหมู่ CH_2 (CH_2 bending) และที่เลขคลื่น 1160 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการสั่นแบบไม่สมมาตรของพันธะ C–O–C (C–O–C asymmetric stretching) นอกจากนี้ยัง คงปรากฏแถบการสั่นที่เลขคลื่น 1030 cm^{-1} ยืนยันได้ว่าโครงสร้างหลักของเซลลูโลสยังคงอยู่

2. การสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์นาโนอะลูมิโนซิลิเกต

การสังเคราะห์วัสดุรูพรุนซิลิกา โดยวิธีโซล-เจล ส่วนมากใช้สารลดแรงตึงผิว CTAB ในการสร้างไมเซลล์เพื่อใช้เป็นแบบพิมพ์ การทดลองนี้นำนาโนเซลลูโลสมาใช้เป็นแบบพิมพ์ร่วมกับ CTAB ซึ่งสามารถลดปริมาณการใช้ CTAB ถึง 4 เท่าเมื่อเปรียบเทียบกับรายงาน การเตรียมซิลิการูพรุนชนิด MCM-41 (Shi, *et al*., 2010) ในขั้นตอนสุดท้าย CTAB และนาโนเซลลูโลส ถูกกำจัดออกโดยการเผาที่อุณหภูมิ 550°C ภาพถ่าย TEM นาโนอะลูมิโนซิลิเกตที่เตรียมได้จากแบบพิมพ์นาโนเซลลูโลส แสดงดัง Figure 4

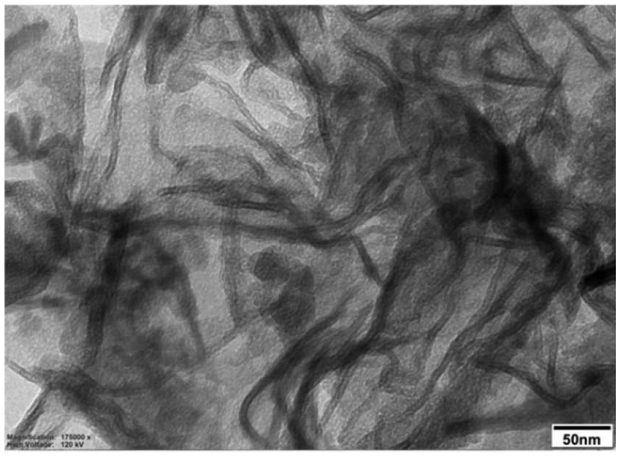


Figure 4 TEM image of nano-aluminosilicate synthesized using a nanocellulose template.

ภาพถ่าย TEM แสดงโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นท่อกลวง ซึ่งเกิดจากแบบพิมพ์ผลึกนาโนเซลลูโลส โดยขนาดของรูกลวงเท่ากับ 2.25 นาโนเมตร ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับขนาดนาโนเซลลูโลสที่ใช้เป็นแบบพิมพ์ ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบที่พื้นผิว โดยเทคนิค SEM-EDX พบว่า ประกอบด้วยธาตุหลัก ได้แก่ ซิลิกอน (Si) อะลูมิเนียม (Al) และออกซิเจน (O) ที่มีอัตราส่วนสอดคล้องกับการสังเคราะห์ตามทฤษฎี โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX ได้ค่า Si/Al เท่ากับ 17 ทางทฤษฎีเท่ากับ 15 ซึ่งบ่งชี้ว่าการเติมอะลูมิเนียมเข้าสู่โครงข่ายของซิลิกาเกิดขึ้นอย่างมีประสิทธิภาพในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์

การเกิดโครงสร้างโพรงกลวงรูปท่อ อาจเกิดจากแรงยึดเหนี่ยวทางไฟฟ้าสถิตระหว่างนาโนเซลลูโลส สารลดแรงตึงผิว ได้แก่ CTAB และสารตั้งต้น ได้แก่ TEOS และ $Na_2Al_2O_4$ โดยที่ภายใต้สภาวะการสังเคราะห์ นาโนเซลลูโลสมีประจุลบเนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลบนผิว และเมื่อความเข้มข้นของ CTAB สูงถึงค่าความเข้มข้น วิกฤตการเกิดไมเซลล์ (Critical Micelle Concentration; CMC) ไมเซลล์ที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นทรงกลม ที่มีประจุพื้นผิวภายนอกเป็นบวก แรงดึงดูดระหว่างประจุบวกของ CTA+ และประจุลบของนาโนเซลลูโลส ส่งผลให้ไมเซลล์จับตัวบนพื้นผิวของนาโนเซลลูโลส เกิดเป็นโครงสร้างเชิงประกอบ โดยไมเซลล์มีแนวโน้มปกคลุมอยู่บนโครงสร้างของนาโนเซลลูโลส เมื่อเติมสารตั้งต้น TEOS และ $Na_2Al_2O_4$ จะเกิดโครงสร้างอะลูมิโนซิลิเกตที่มีประจุลบจึงมีแนวโน้มที่จะเกิดแรงกระทำรอบ ๆ ไมเซลล์ของ CTA+ มากกว่าที่จะเกิดบนพื้นผิวของนาโนเซลลูโลสโดยตรง (Gong, *et al*., 2024) เนื่องจากแรงผลักระหว่างประจุที่เหมือนกัน ส่งผลให้เกิดโครงสร้างที่มีแกนกลางเป็นนาโนเซลลูโลส ชั้นถัดมาเป็นชั้นไมเซลล์ CTA+ และชั้นนอกสุดเกิดจากอะลูมิโนซิลิเกต เมื่อกำจัดนาโนเซลลูโลสออกจึงได้โครงสร้างโพรงกลวงรูปท่อ แผนภาพกลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดัง Figure 5

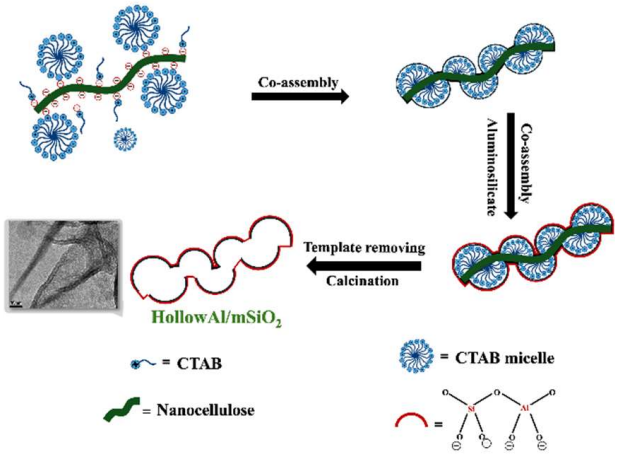


Figure 5 Proposed mechanism of hollow structure formation using nanocellulose and CTAB as co-templates.

3. การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมี

พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเป็นปัจจัยสำคัญในการประเมินประสิทธิภาพของนาโนอะลูมิโนซิลิเกตชนิดโพรงกลวงที่สังเคราะห์ขึ้นสำหรับการประยุกต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากข้อมูลไอโซเทอมการดูดซับ–คายไนโตรเจนและการกระจายขนาดรูพรุน ดัง Figure 6

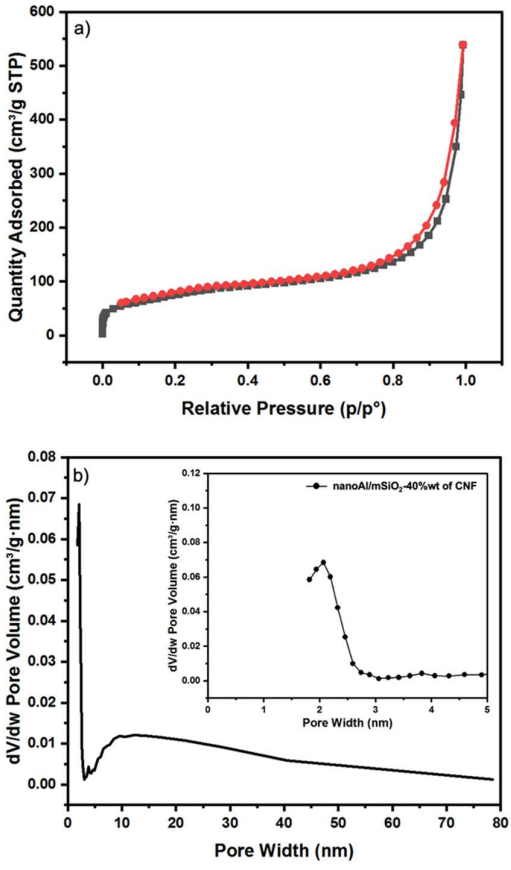


Figure 6 (a) N_2 adsorption-desorption isotherm and (b) BJH pore size distribution curve of nano-aluminosilicate synthesized using a nanocellulose template.

จากแผนภาพไอโซเทอมใน Figure 5a แสดงลักษณะไอโซเทอมประเภท IV พร้อมกับฮิสเทรีซิสลูป (Hysteresis loop) แบบ H_3 (Oliveira & Andrada, 2019) ซึ่งยืนยันการเกิดโครงสร้างมีโซพอร์ที่ไม่เป็นระเบียบ คล้ายช่องว่างแคบ ๆ (Slit-like) ระหว่างอนุภาคที่เรียงตัวอย่างหลวม ๆ แทนที่จะเป็นรูพรุนทรงกระบอกที่เรียงตัวอย่างมีระเบียบเช่นเดียวกับ MCM-41 แสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของแม่แบบนาโนเซลลูโลสต่อการควบคุมรูปทรงรูพรุนและการเชื่อมต่อของรูพรุนภายในวัสดุ ผลการวิเคราะห์โดยวิธี BET แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 578 m^2/g ปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 1.19 cm^3/g กราฟการกระจายตัวของขนาดรูพรุน BJH (Figure 5b) แสดงการกระจายตัวขนาดรูพรุนที่แคบและความเข้มสูงที่ 2.28 นาโนเมตร และ การกระจายตัวกว้างในช่วง 5–50 นาโนเมตร ตามลำดับ โดยรูพรุนขนาดเล็ก เกิดจากแบบพิมพ์นาโนเซลลูโลส ในขณะที่ช่วงรูพรุนขนาดใหญ่อาจเกิดจากช่องว่างระหว่างอนุภาค (Interparticle voids)

ชนิดและปริมาณของตำแหน่งกรด (Acid sites) ส่งผลกระทบโดยตรงต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปนิยมใช้โมเลกุล เช่น แอมโมเนีย และไพริดีน เพื่อวิเคราะห์ปริมาณและชนิดของตำแหน่งกรดในของแข็ง เทคนิค NH_3-TPD ให้ข้อมูลเกี่ยวกับความแรงและการกระจายตัวของตำแหน่งกรดโดยแบ่งออกเป็น 3 ช่วงอุณหภูมิ ได้แก่ ตำแหน่งกรดอ่อน (100-200 °C) บ่งชี้การดูดซับทางกายภาพและตำแหน่งกรดเบรินสเตท ชนิดอ่อน ตำแหน่งกรดปานกลาง (200-400 °C) บ่งชี้ตำแหน่งกรดเบรินสเตทและกรดลิวอิส ที่มีความแรง ปานกลาง และตำแหน่งกรดแรง (400-600 °C หรือสูงกว่า) บ่งชี้ว่าแอมโมเนียที่เกิดแรงกระทำกับตำแหน่งกรด เบรินสเตทและกรดลิวอิสที่แรง (Fernández-Ropero *et al*., 2021) ผลการวิเคราะห์นาโนอะลูมิโนซิลิเกตที่เตรียมได้ ดัง Figure 7

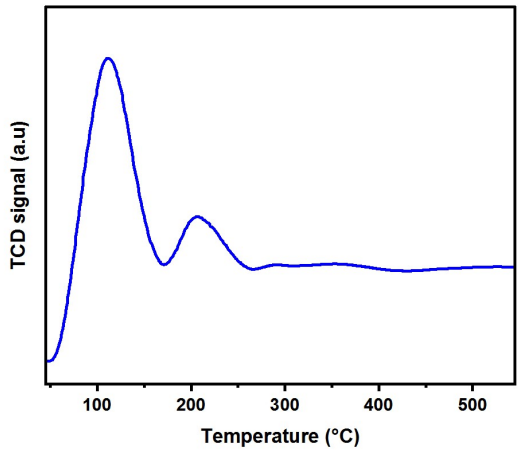


Figure 7 NH_3-TPD profile of nano-aluminosilicate synthesized using a nanocellulose template.

สัญญาณการคายแก๊ส NH_3 ดังรูปที่ 7 ในช่วงอุณหภูมิ 100-200 °C แสดงการดูดซับแอมโมเนีย บนตำแหน่งกรดอ่อน ซึ่งให้สัญญาณที่เข้มกว่าในช่วง 200-400 °C บ่งชี้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีตำแหน่งกรดอ่อนเป็นองค์ประกอบหลัก มีตำแหน่งกรดปานกลางเพียงเล็กน้อย และไม่มีกรดแรงสูง ซึ่งระดับความแรงของกรดส่งผลต่อการเลือกเกิดปฏิกิริยา โดยกรดความแรงสูงอาจกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงและผลิตภัณฑ์ไม่ พึงประสงค์

การดูดซับไพริดีนและการวิเคราะห์ร่วมกับเทคนิค FTIR (Pyridine FTIR) เป็นวิธีมาตรฐานในการจำแนกประเภทกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา โดยสามารถแยกแยะระหว่างกรดเบรินสเตทและกรดลิวอิสจากสัญญาณการสั่นในช่วงเลขคลื่น 1400–1600 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากแรงกระทำระหว่างอะตอมไนโตรเจนของไพริดีนกับตำแหน่งกรดบนพื้นผิว โดยแถบการสั่นที่เลขคลื่น ~1540 cm^{-1} บ่งชี้ตำแหน่งกรดเบรินสเตท (BA) ในขณะที่แถบการสั่นที่เลขคลื่น ~1450 cm^{-1} แสดงตำแหน่งกรดลิวอิส (LA) และแถบการสั่นที่เลขคลื่น ~1490 cm^{-1} ซึ่งบ่งชี้

การดูดซับของไพริดีนทั้งตำแหน่ง BA และ LA (Gajardo, *et al*., 2023) ผลการวิเคราะห์ชนิดของกรดบนพื้นผิวนาโนอะลูมิโนซิลิเกต ดัง Figure 8 อัตราส่วนกรดลิวอิสต่อกรดเบรินสเตทมีค่าประมาณ 2

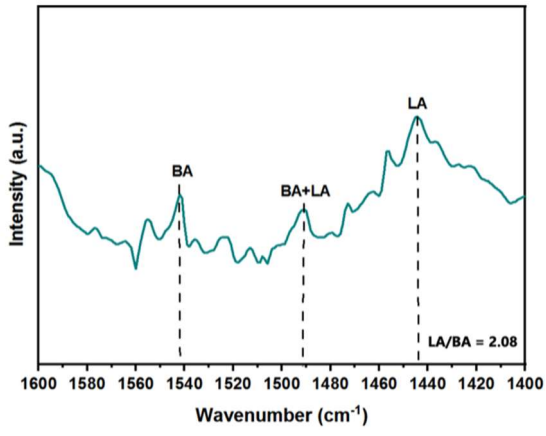


Figure 8 Pyridine-adsorption FTIR spectrum of nano -aluminosilicate synthesized using a nanocellulose template.

4. ประสิทธิภาพการแปลงกลูโคสเป็น 5-HMF

การแปลงกลูโคสเป็น 5-HMF เกิดผ่าน 2 ปฏิกิริยาหลัก ได้แก่ ไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization) และ ดีไฮเดรชัน (Dehydration) (Saenluang, *et al*., 2020) ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของกลูโคสเป็นฟรุกโตสเกิดที่ตำแหน่งกรดลิวอิส และปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของฟรุกโตสเป็น 5-HMF เกิดที่ตำแหน่งกรดเบรินสเตท นอกจากนี้ 5-HMF สามารถเกิดปฏิกิริยารีไฮเดรชัน (Rehydration) ที่ตำแหน่งกรดเบรินสเตท ได้กรดเลวูลินิกและฟอร์มิกเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้หรือเกิดฮิวมินจากการรวมตัวระหว่างกลูโคสและ 5-HMF หรือระหว่าง 5-HMF กลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดง Figure 9

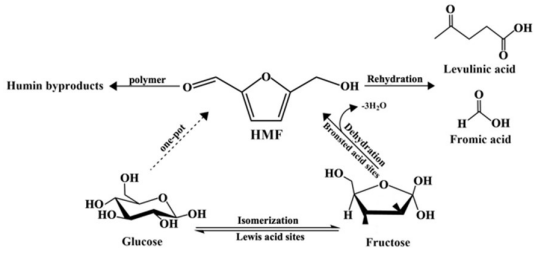


Figure 9 The possible reaction pathway for glucose conversion to 5-HMF.

การทดสอบประสิทธิภาพการแปลงกลูโคสเป็น 5-HMF ดำเนินการภายใต้ระบบ 2 วัฏภาค (Biphasic system) โดยใช้ THF และ H_2O เป็นสารตัวกลาง โดยปริมาตรน้ำคงที่ เท่ากับ 20.0 มิลลิลิตร และปรับเปลี่ยนปริมาตร THF ที่อัตราส่วน THF:H_2O ต่างๆ และเติม NaCl เพื่อให้เกิดการแยกเฟสระหว่าง THF และ H_2O โดยผลกระทบของเกลือ (Salting out effect) (Rihko-Struckmann, *et al*., 2020) ผลการทดสอบดัง Figure 10

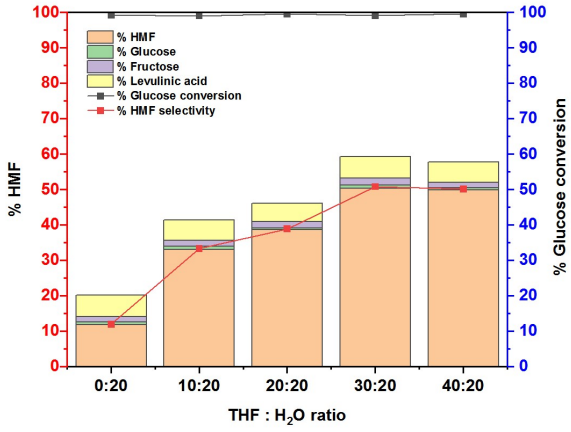


Figure 10 Evolution of glucose conversion and 5-HMF yield as function of THF:H_2O ratio in biphasic system. **Reaction conditions**: glucose-0.54 g; temperature-190 °C; time-1 h; catalyst-5 wt% of nanoAl/SiO_2.

ผลการทดลองดัง Figure 10 แสดงให้เห็นว่า ร้อยละผลผลิต 5-HMF เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน เมื่อเพิ่มปริมาตร THF ในระบบ โดยมีค่าสูงสุดที่ร้อยละ 52.48 ที่อัตราส่วน THF ต่อ H_2O เท่ากับ 30:20 เมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่ใช้น้ำเพียงอย่างเดียวซึ่งให้ผลผลิต 5-HMF เพียงร้อยละ 11.85 ทั้งนี้ อาจเป็นผลจากการลดโอกาสที่ 5-HMF ซึ่งว่องไวในน้ำจะทำปฏิกิริยากับกลูโคสหรือฟรุกโตสที่เหลือในระบบเกิดเป็นฮิวมิน เนื่องจาก 5-HMF ถูกดึงออกจากวัฏภาคน้ำเข้าสู่วัฏภาคอินทรีย์อย่างรวดเร็ว ส่งผลให้ปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดน้อยลง (Kalidindi, 2017) นอกจากนี้ ยังพบว่า การแปลงกลูโคสเกิดขึ้นเกือบสมบูรณ์ โดยตรวจพบฟรุกโตสซึ่งเป็นสารตัวกลางเพียงเล็กน้อย (ร้อยละ 2) และการเกิดของผลิตภัณฑ์ร่วม ได้แก่ กรดเลวูลินิกในช่วงร้อยละ 4–9 ซึ่งหากพิจารณาสมดุลมวล (Mass balance) บ่งชี้ว่ายังผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ที่ไม่ได้ตรวจวัด เช่น กรดฟอร์มิก ซึ่งได้จากการสลายตัวของ 5-HMF ตลอดจนฮิวมินและพอลิเมอร์ที่ละลายได้ (Soluble polymer) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง 5-HMF ในตัวกลาง THF

อุณหภูมิ เวลา และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา

การเพิ่มอุณหภูมิช่วยเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยา ทำให้การแปลงกลูโคสเกิดได้มากขึ้น เช่นเดียวกัน เวลา ที่เหมาะสมช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์ อย่างไรก็ตาม การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงหรือเวลานานเกิน อาจทำให้เกิดการสลายตัวของ 5-HMF และการเกิดฮิวมิน (Tosuwan, *et al*., 2022) แม้ว่าการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยเพิ่มจำนวนตำแหน่งกรดซึ่งส่งผลดีต่อ การเร่งปฏิกิริยา แต่การเติมมากเกินอาจส่งผลกระทบต่อการกระจายตัวในระบบ

การทดลองนี้ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการแปลงกลูโคสเป็นผลิตภัณฑ์ 5-HMF โดยแปรเปลี่ยนปัจจัยต่าง ๆ ได้แก่ อุณหภูมิในช่วง 170-200°C เวลาในช่วง 45-120 นาที และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ ร้อยละ 1-5 ผลการทดลองแสดงดัง Table 1

Table 1. Effect of reaction parameters on the conversion of glucose to 5-HMF using a nano Al/SiO_2 catalyst.

No.	Temp (°C)	Time (min)	Cat. loading	% glucose Conversion	5-HMF Yield	Glucose Yield	Fructose Yield	Levulinic acid yield	% Selectivity
1	170	45	3%	65.58	16.95	34.42	10.37	5.96	25.85
2	180	45	3%	79.75	32.38	20.25	3.72	5.95	40.60
3	190	15	3%	86.59	42.76	13.41	1.84	5.94	49.38
4	190	45	0.25%	92.21	48.91	7.79	1.75	4.70	53.04
5	190	45	1%	94.04	51.09	5.96	1.81	5.09	54.33
6	190	45	3%	96.76	52.48	4.24	2.04	5.44	54.81
7	190	60	3%	96.65	51.19	3.35	1.94	5.28	52.96
8	190	45	5%	95.10	51.62	4.90	2.07	5.95	54.28
9	190	120	3%	99.04	45.88	0.96	1.64	5.19	46.32
10	200	45	3%	99.65	40.04	0.35	1.54	5.05	40.18

Reaction conditions: Glucose-0.54 g; THF:H_2O-30:20 mL, % NaCl-15

จากข้อมูลใน Table 1 เมื่อเปรียบเทียบผลของอุณหภูมิต่อประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยา โดยพิจารณาร้อยละตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 3 และเวลา 45 นาที (ปฏิกิริยาที่ 1, 2, 6 และ10) พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 170°C เป็น 200°C ร้อยละการเปลี่ยนกลูโคสมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ โดยที่อุณหภูมิ 200°C ได้ค่าการแปลงกลูโคสสูงถึงร้อยละ 99 ผลผลิต 5-HMF สูงสุดร้อยละ 52.48 ที่อุณหภูมิ 190°C (ปฏิกิริยาที่ 6) และความจำเพาะในการเกิด 5-HMF สูงสุดเช่นกัน ในขณะที่ อุณหภูมิ 200°C (ปฏิกิริยาที่ 10) กลับพบว่าผลผลิต 5-HMF ลดลงเหลือร้อยละ 40.04 ซึ่งอาจเนื่องมาจากอุณหภูมิที่สูงเกินไปเร่งให้เกิดพอลิเมอร์ระหว่าง 5-HMFและกลูโคส หรือระหว่าง 5-HMF ทำให้เกิดฮิวมิน ส่งผลให้ผลผลิต HMF ลดลง นอกจากนี้ อุณหภูมิที่สูงยังสามารถเร่งให้เกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ 5-HMF ไปเป็นกรดฟอร์มิกและกรดเลวูลินิก (Nguyen, *et al*., 2024) อย่างไรก็ตาม ด้วยปริมาณของกรดเลวูลินิกที่ตรวจวัดได้ภายใต้สภาวะต่าง ๆ ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ (อยู่ในช่วงร้อยละ 4.7–6.0) ซึ่งบ่งชี้ว่าการลดลงของ 5-HMF ที่อุณหภูมิสูงอาจเกิดจากผลิตภัณฑ์ข้างเคียง เช่น ฮิวมินและพอลิเมอร์มากกว่าการสลายตัวของ 5-HMF เป็นกรดเลวูลินิก

การศึกษาผลของเวลา โดยควบคุมอุณหภูมิที่ 190°C (ปฏิกิริยาที่ 3, 6, 7 และ 9) พบว่า การเพิ่มเวลาทำปฏิกิริยาจาก 15 นาทีเป็น 45 นาที ผลผลิต 5-HMF มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยให้ค่าผลผลิตสูงที่สุดที่เวลา 45 นาที และลดลงเล็กน้อยเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นถึง 2 ชั่วโมง

การศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา โดยควบคุมอุณหภูมิที่ 190°C และเวลาที่ 45 นาที (ปฏิกิริยาที่ 4, 5, 6 และ 8) พบว่า การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละ 0.25–3) ช่วยเพิ่มผลผลิตของ 5-HMF ได้อย่างมีนัยสำคัญ อย่างไรก็ตาม การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ร้อยละ 5 กลับพบว่าผลผลิตของ 5-HMF เริ่มลดลง ซึ่งอาจเป็นผลมาจากความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงเกินพอดี ส่งผลให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาข้างเคียง (Gupta, *et al*., 2017) การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่เหมาะสมจึงเป็นปัจจัยสำคัญในการควบคุมทิศทางของปฏิกิริยาให้ได้ผลผลิต 5-HMF สูงสุด

สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการแปลงกลูโคส เป็น 5-HMF โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยายา nanoAl/SiO_2 รูปท่อโพรงกลวงที่สังเคราะห์ได้จากแบบพิมพ์นาโนเซลลูโลส ได้แก่ การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 190°C เป็นเวลา 45 นาที และใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ภายใต้เงื่อนไขดังกล่าวให้ค่าร้อยละการแปลงกลูโคสเท่ากับ 96.76 ผลผลิต 5-HMF เท่ากับ 52.48 และความจำเพาะต่อ 5-HMF เท่ากับ 54.81 ตามลำดับ ผลลัพธ์นี้แสดงศักยภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนอะลูมิโนซิลิเกตที่พัฒนาขึ้นในการเร่งปฏิกิริยาการแปลงกลูโคสเป็น 5-HMF เปรียบเทียบกับรายงานวิจัยของ Jiménez-Morales และคณะ (2015) ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีโซพอร์ซิลิกาเจืออะลูมิเนียม (Mesoporous aluminium-doped MCM-41 ที่อัตราส่วน Si:Al เท่ากับ 10 และมีพื้นที่ผิวจำเพาะ 587 m^2/g โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณร้อยละ 30 wt.% ภายใต้สภาวะที่ใกล้เคียงกัน (NaCl 20 wt.% ใน MIBK ที่อุณหภูมิ 195°C เป็นเวลา 30 นาที) ค่าการแปลงกลูโคสเท่ากับร้อยละ 98 และร้อยละผลผลิต 5-HMF สูงเท่ากับ 63 โดยตรวจพบผลผลิตข้างเคียง ได้แก่ กรดเลวูลินิกและเฟอร์ฟูรัลในปริมาณต่ำมาก

แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่พัฒนาขึ้นในงานวิจัยนี้สามารถให้ผลผลิต 5-HMF ได้ในระดับที่ต่ำกว่า แต่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่ต่ำกว่า และร้อยละ 5-HMF อยู่ในระดับที่น่าพึงพอใจ อีกทั้งยังแสดงศักยภาพใน การพัฒนาเพิ่มเติมทั้งในด้านโครงสร้างรูพรุน อัตราส่วน Si/Al และเงื่อนไขปฏิกิริยาต่างๆ เพื่อเพิ่มผลผลิตและความจำเพาะต่อ 5-HMF ให้สูงขึ้นในอนาคต

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

นาโนอะลูมิโนซิลิเกตโครงสร้างท่อโพรงกลวง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 2.25 นาโนเมตร และความยาว 100-500 นาโนเมตร สังเคราะห์ได้โดยใช้นาโน เซลลูโลสจากชานอ้อยร่วมกับ CTAB เป็นแม่แบบ วัสดุที่ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและรูพรุนอยู่ในช่วงเมโซพอร์ แสดงสมบัติกรด Lewis และ Brønsted ที่มีความแรงระดับต่ำถึงปานกลาง โดยมีปริมาณตำแหน่งกรดลิวอิส มากกว่ากรดเบรินเสตทประมาณสองเท่าภายใต้สภาวะที่เหมาะสม อุณหภูมิ 190 °C เวลา 45 นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนักสามารถเปลี่ยนกลูโคสเป็น 5-HMF ที่ร้อยละผลผลิต 52.48 การแปลงกลูโคสที่ร้อยละ 97 และความเลือกจำเพาะร้อยละ 54.81

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยบูรพา “งบประมาณกองทุนส่งเสริมวิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม ประเภท Fundamental Fund ปีงบประมาณ พ.ศ. 2566” เลขที่สัญญา ววน. 43.1/2566.

เอกสารอ้างอิง

Ameen, M., Abdul Manaf, A. S., Mostapha, M., Mohamed, M., Lee, S. P., Tang, S. H., Rashidi, N. A., Aslam, N., Chiang, K., Daeneke, T., & Yusup, S. (2025). An outlook and prospective on emergent technologies for 5-hydroxymethylfurfural synthesis—A renewable fuel additive. *Energy Conversion and Management: X*, 27, Article 101097. https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2025.101097

Anggorowati, H., Jamilatun, S., Cahyono, R. B., & Budiman, A. (2018). Effect of hydrochloric acid concentration on the conversion of sugarcane bagasse to levulinic acid. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 299*(1), Article 012092. https://doi.org/10.1088/1757-899X/299/1/012092

Ascencio, J. J., Chandel, A. K., Philippini, R. R., & da Silva, S. S. (2020). Comparative study of cellulosic sugars production from sugarcane bagasse after dilute nitric acid, dilute sodium hydroxide and sequential nitric acid-sodium hydroxide pretreatment. *Biomass Conversion and Biorefinery, 10*(3), 813–822. https://doi.org/10.1007/s13399-019-00547-6

Chu, Y., Sun, Y., Wu, W., & Xiao, H. (2020). Dispersion properties of nanocellulose: A review. *Carbohydrate Polymers,* 250, Article 116892. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116892

Enriquez, E., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2016). Alkali and peroxide bleach treatments on spring harvested switchgrass for potential composite application. *BioResources*, 11(4), 9922–9939. https://doi.org/10.15376/biores.11.4.9922-9939

Fernández-Ropero, A. J., Zawadzki, B., Kowalewski, E., Pieta, I. S., Krawczyk, M., Matus, K., & Śrębowata, A. (2021). Continuous 2-methyl-3-butyn-2-ol selective hydrogenation on Pd/γ-Al_2O_3 as a green pathway of vitamin A precursor synthesis. *Catalysts, 11*(4), 501. https://doi.org/10.3390/catal11040501

Ferreira, F. V., Souza, A. G., Ajdary, R., de Souza, L. P., Lopes, J. H., Correa, D. S., & Rojas, O. J. (2023). Nanocellulose-based porous materials: Regulation and pathway to commercialization in regenerative medicine. *Bioactive Materials, 29*, 151–176. https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2023.06.020

Fu, G., He, A., Jin, Y., Cheng, Q., & Song, J. (2012). Fabrication of hollow silica nanorods using nanocrystalline cellulose as templates. *BioResources, 7*(2), 2319–2329.

Gajardo, J., Colmenares-Zerpa, J., Peixoto, A. F., Silva, D. S. A., Silva, J. A., Gispert-Guirado, F., & Chimentão, R. J. (2023). Revealing the effects of high Al loading incorporation in the SBA-15 silica mesoporous material. *Journal of Porous Materials, 30*(5), 1687–1707. https://hdl.handle.net/2117/389928

Gong, X., Ismail, M. F., & Boluk, Y. (2024). Interactions between cetyltrimethylammonium bromide modified cellulose nanocrystals and surfaces: An ellipsometric study. *Surfaces, 7*(2), 428–441. https://doi.org/10.3390/surfaces7020027

Gupta, D., Ahmad, E., Pant, K. K., & Saha, B. (2017). Efficient utilization of potash alum as a green catalyst for production of furfural, 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from mono-sugars. *RSC Advances, 7*(67), 41973–41979. https://doi.org/10.1039/C7RA07147G

Jiménez-Morales, I., Moreno-Recio, M., Santamaría-González, J., Maireles-Torres, P., & Jiménez-López, A. (2015). Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using aluminium doped MCM-41 silica as acid catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental, 164*, 70–76. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.002

Jin, Y., Shi, Z., Xu, G., Yang, H., & Yang, J. (2020). A stepwise pretreatment of sugarcane bagasse by alkaline and hydroxymethyl reagent for bioethanol production. *Industrial Crops and Products, 145*, Article 112136. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112136

Kalidindi, S. (2017). *Multifunctional soluble polymer catalysts for the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from fructose and glucose* [Master's thesis, The University of Toledo]. The University of Toledo Digital Repository.

Khan, M. N., Ditta, A., Sharif, A., Farooqi, Z. H., Rehman, N., Ahmed, E., & Sultan, B. (2024). Production of nanocellulose from lignocellulosic biomass and its potential applications: A review. *Global Nest Journal, 26*(4), 05604.

Kumar, A., Negi, Y. S., Choudhary, V., & Bhardwaj, N. K. (2014). Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste. *Journal of Materials Physics and Chemistry, 2*(1), 1–8.

Lee, H. V., Hamid, S. B. A., & Zain, S. K. (2014). Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: Structure and chemical process. *The Scientific World Journal*, 2014, Article 631013. https://doi.org/10.1155/2014/631013

Nguyen, T. H., Nguyen, N. M., Nguyen, T. P., Le Nguyen, D. A., Phan, H. B., Le, M. N. T., & Tran, P. H. (2024). An efficient approach for the conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural under continuous-flow condition. *Journal of Ionic Liquids, 4*(2), Article 100101. https://doi.org/10.1016/j.jil.2024.100101

Oliveira, D. M., & Andrada, A. S. (2019). Synthesis of ordered mesoporous silica MCM-41 with controlled morphology for potential application in controlled drug delivery systems. *Cerâmica, 65*, 170–179. https://doi.org/10.1590/0366-69132019653742509

Rezayan, A., Zhang, Y., Li, B., & Xu, C. C. (2023). Catalytic conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural: Advancements in heterogeneous catalysts and cutting-edge hydrolysis strategies. *ChemCatChem*, *15*(2), Article e202300973. https://doi.org/10.1002/cctc.202300973

Rihko-Struckmann, L. K., Oluyinka, O., Sahni, A., McBride, K., Fachet, M., Ludwig, K., & Sundmacher, K. (2020). Transformation of remnant algal biomass to 5-HMF and levulinic acid: Influence of a biphasic solvent system. *RSC Advances*, 10(42), 24753–24763. https://doi.org/10.1039/D0RA02784G

Saenluang, K., Thivasasith, A., Dugkhuntod, P., Pornsetmetakul, P., Salakhum, S., Namuangruk, S., & Wattanakit, C. (2020). In situ synthesis of Sn-beta zeolite nanocrystals for glucose to hydroxymethylfurfural (HMF). *Catalysts, 10*(11), 1249. https://doi.org/10.3390/catal10111249

Shi, Y. T., Cheng, H. Y., Geng, Y., Nan, H. M., Chen, W., Cai, Q., & Li, H. D. (2010). The size-controllable synthesis of nanometer-sized mesoporous silica in extremely dilute surfactant solution. *Materials Chemistry and Physics, 120*(1), 193–198. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.10.045

Song, J., Fu, G., Cheng, Q., & Jin, Y. (2014). Bimodal mesoporous silica nanotubes fabricated by dual templates of CTAB and bare nanocrystalline cellulose. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 53*(2), 708–714.

Thipchai, P., Sringarm, K., Punyodom, W., Jantanasakulwong, K., Thanakkasaranee, S., Panyathip, R., & Rachtanapun, P. (2024). Production of nanocellulose from sugarcane bagasse and development of nanocellulose conjugated with polylysine for fumonisin B1 toxicity absorption. *Polymers, 16*(13), 1881. https://doi.org/10.3390/polym16131881

Tosuwan, P., Chen, S. Y., Tateno, H., Mochizuki, T., & Luengnaruemitchai, A. (2022). An aluminum-grafted SBA-15-catalyzed conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural. *Catalysis Communications, 170,* Article 106488. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106488

Voronova, M. I., Surov, O. V., Kraev, A. S., Isaeva, D. A., Mityukhina, I. S., & Zakharov, A. G. (2017). Template synthesis of mesoporous silicas with the use of nanocrystalline cellulose. *Colloid Journal, 79*, 18–25.