วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา ปีที่ 27 (ฉบับที่ 3) กันยายน – ธันวาคม พ.ศ. 2565
BURAPHA SCIENCE JOURNAL Volume 27 (No.3) September – December 2022 บทความวิจัย

การผลิตเซลลูโลสนาโนไฟเบอร์จากเปลือกปอคิวบาด้วยกระบวนการไมโครฟลูอิไดเซชัน

Production of Cellulose Nanofiber from Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) Bark by Microfluidization

กรณัฏฐ์ นาคภิบาล[1*], สมทบ สันติเบ็ญจกุล[2] , กนกพร เกาะมั่น[2] และ รัชดา ไชยเจริญ[2]

Koranat Narkpiban[1*], Somtop Santibenchakul [2], Kanokporn Kohmun[2] and Rachada Chaicharoen[2]

[1] *สาขาวิชานวัตกรรมเพื่อสุขภาพและความงาม คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลตะวันออก*

[2] *สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และคณิตศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลตะวันออก*

[1]*Department of Innovation for Health and Beauty, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Tawan-ok*

[2] *Department of Science and Mathematics, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Tawan-ok*

Received : 19 December 2021

Revised : 28 April 2022

Accepted : 8 May 2022

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตเซลลูโลสนาโนไฟเบอร์จากเปลือกปอคิวบาด้วยกระบวนการไมโครฟลูอิไดเซชัน และศึกษาคุณลักษณะของเส้นใยในแต่ละขั้นตอนของการสกัด รวมถึงเส้นใยเซลลูโลสนาโนไฟเบอร์ที่ผลิตได้ ได้แก่ องค์ประกอบทางเคมี วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของเส้นใยด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) วิเคราะห์ลักษณะเส้นใยด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) รวมถึงวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของเส้นใยด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) วิเคราะห์ความเป็นผลึกของเส้นใยด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) และวิเคราะห์คุณสมบัติทางความร้อนของเส้นใยด้วยเทคนิคเทอร์โมแกรวิเมทริก (TGA) ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่า การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี และ FTIR แสดงให้เห็นถึงการกำจัดเฮมิเซลลูโลสและลิกนินระหว่างกระบวนการสกัดเซลลูโลส และสามารถสกัดเซลลูโลสปริมาณสูงได้จากเปลือกปอคิวบาที่ผ่านการปรับสภาพในแต่ละขั้นตอน และการวิเคราะห์ด้วย SEM ยังแสดงให้เห็นถึงพื้นผิวของเส้นใยที่ถูกทำลายอย่างชัดเจน ส่วนการวิเคราะห์ด้วย TEM และ AFM แสดงการลดขนาดลงของเส้นใยซึ่งอยู่ในระดับนาโนเมตร และขนาดของเส้นใยเซลลูโลสนาโนไฟเบอร์ที่ผลิตได้อยู่ในช่วง 2-6 นาโนเมตร การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าในแต่ละขั้นตอนของการสกัดสามารถเพิ่มความเป็นผลึกของเส้นใย และไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของเซลลูโลส นอกจากนี้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA พบว่าเส้นใยเซลลูโลสนาโนไฟเบอร์มีความเสถียรทางความร้อนสูงกว่าเส้นใยเซลลูโลสเริ่มต้น จากผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่ากระบวนการปรับสภาพและกระบวนการไมโครฟลูอิไดเซชันที่ใช้ สามารถผลิตเซลลูโลสนาโนไฟเบอร์ที่มีคุณลักษณะที่ดีเหมาะแก่การประยุกต์ใช้ต่อไป อีกทั้งกระบวนการที่ใช้ในการผลิตเซลลูโลสนาโนไฟเบอร์นั้น ยังเป็นกระบวนการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย

คำสำคัญ : เซลลูโลสนาโนไฟเบอร์ ; ปอคิวบา ; ไฮโดรเทอร์มอล ; ไมโครฟลูอิไดเซชัน

Abstract

The purposes of this research were to study the production of cellulose nanofiber (CNF) from kenaf bark (KB) by microfluidization and to investigate the properties of kenaf fibers with each treatment stage and the final CNF. The fibers were characterized by chemical analysis, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscope (AFM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that chemical analysis and FTIR revealed the removal of hemicelluloses and lignin during cellulose extraction processing and the high cellulose content was extracted from kenaf bark with each pretreatment stage. The SEM analysis also clearly showed the fibers surface was destroyed. The characterization of fibers investigated by TEM and AFM indicated that the fiber diameters decreased to a nanometer scale and the final CNF size was from 2 to 6 nm. The result analyzed by XRD showed that each treatment stage increased the crystallinity of the fibers and the extraction processing did not affect the crystalline structure of the cellulose. Moreover, TGA analysis indicated that CNF has higher thermal stability than the raw cellulose fibers. These results showed that the pretreatment and the microfluidization methods can produce CNF which is the good properties for further applications and these processes are also the environmental-friendly methods.

Keywords : cellulose nanofiber ; kenaf ; hydrothermal ; microfluidization

***Corresponding author. E-mail** : koranat_na@rmutto.ac.th

บทนำ

ปอคิวบา (kenaf) เป็นหนึ่งในพืชเส้นใยธรรมชาติที่มีความสำคัญต่ออุตสาหกรรมเกษตร เส้นใยจากปอคิวบาได้จากส่วนที่ไม่ใช่เนื้อไม้ (non-wood fiber) ประกอบด้วยเส้นใยที่ได้จากเปลือก (bast fiber) มีลักษณะเหมือนไม้เนื้ออ่อน (softwood) และเส้นใยส่วนแกน (core fiber) มีลักษณะเหมือนไม้เนื้อแข็ง (hardwood) (Nayeri *et al.,* 2013) ปอคิวบาส่วนใหญ่มีการปลูกในประเทศจีน อินเดีย และไทย เนื่องจากมีคุณสมบัติต้านทานต่อศัตรูพืชและสามารถเจริญเติบโตได้ในช่วงกว้างของสภาพภูมิอากาศ (Jan, 2009) แต่จะเจริญเติบโตได้ดีที่สุดในดินร่วนปนทรายที่มีสภาพภูมิอากาศแบบเขตร้อนหรือกึ่งเขตร้อน (Ashori *et al.,* 2006) เส้นใยปอคิวบาถูกนำมาใช้ในงานผ้าที่ผลิตขึ้นโดยผ่านกระบวนการถักทอ (woven) และไม่ได้ผ่านกระบวนการถักทอ (non-woven) ซึ่งถือเป็นผลิตภัณฑ์สิ่งทอที่ดี (Jaouadi *et al.,* 2015) มีการใช้กันอย่างแพร่หลายสำหรับผลิตกระดาษและวัสดุเสริมแรงคอมโพสิตในพอลิเมอร์เป็นวัสดุดูดซับ และฉนวนกันความร้อน (Akil *et al.,* 2011) บางครั้งใช้เส้นใยร่วมกับพอลิเมอร์สังเคราะห์ผลิตเป็นเยื่อบุภายในรถยนต์ ฝาติดผนัง เพดาน และเฟอร์นิเจอร์ต่าง ๆ (Pang *et al.,* 2015) ซึ่งกระบวนการผลิตและการเตรียมวัตถุดิบจะแตกต่างกันออกไปแล้วแต่ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการผลิต

ปัจจุบันมีการนำเส้นใยจากปอคิวบา มาผลิตเป็นเส้นใยเซลลูโลสระดับนาโนเมตร (Narkpiban *et al.*, 2019; Oyekanmi *et al*., 2021) ในรูปแบบของเซลลูโลสนาโนไฟเบอร์ เนื่องจากเส้นใยจากปอคิวบามีปริมาณเซลลูโลสสูงและเมื่อนำมาผ่านการปรับสภาพก่อนการผลิตเส้นใยเซลลูโลสระดับนาโนเมตรด้วยวิธีการต่าง ๆ สามารถเพิ่มปริมาณเซลลูโลสได้สูงถึง 80 - 90 กว่าเปอร์เซ็นต์ (Karimi *et al*., 2014; Narkpiban *et al*., 2019) ทำให้สามารถผลิตเส้นใยเซลลูโลสระดับนาโนเมตรได้ในปริมาณมาก ซึ่งเส้นใยเซลลูโลสระดับนาโนเมตร มีความแข็ง มีคุณสมบัติทางกลที่ดี และมีความเป็นผลึกมาก สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวางในทางการแพทย์ ทางอาหาร และยา อาทิเช่น เยื่อเลือกผ่าน สารนำส่งยา อาหารเสริมและเสริมแรงในพลาสติกชีวภาพ (Alemdar & Sain, 2008; Sharma *et al.,* 2018) แต่การนำเส้นใยเซลลูโลสจากพืชมาใช้ประโยชน์จำเป็นต้องผ่านกระบวนการกำจัดเพคติน ลิกนิน ตลอดจนเฮมิเซลลูโลส หรือเซลลูโลสอสัณฐาน ซึ่งอาจทำได้โดยการปรับสภาพทางกล ทางเคมี ทางกายภาพ และทางชีวภาพ (Janardhnan & Sain, 2006; Pääkkö *et al*., 2007) โดยกระบวนการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมได้รับความนิยมอย่างมากในการปรับสภาพ เช่น การระเบิดด้วยไอน้ำ (steam explosion) (Saelee *et.al*., 2016) กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) (Narkpiban *et al*., 2019; Suhdi & Wang, 2021) เป็นต้น และในกระบวนการฟอกขาวเส้นใย โดยทั่วไปใช้สารเคมีที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ ได้แก่ โซเดียมคลอไรต์ (sodium chlorite) โซเดียมไฮโปคลอไรต์ (sodium hypochlorite) แต่สารเหล่านี้เมื่อมีการสลายตัวจะทำให้เกิดคลอรีนไดออกไซด์ (chlorine dioxide) ซึ่งเป็นพิษ ดังนั้นกระบวนการฟอกขาวจึงนิยมใช้สารที่ปราศจากคลอรีน เช่น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide) ซึ่งเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และมีราคาไม่แพง (Huang *et al.,* 2017; Yang *et al*., 2018; Wang *et al*., 2020; Huang *et al*., 2021) ส่วนการผลิตเส้นใยเซลลูโลสระดับนาโนเมตรนิยมใช้สารเคมีพวกกรดในการย่อย โดยเฉพาะกรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) แต่ข้อเสียของการใช้กรดซัลฟิวริก คือ การเกิดหมู่ซัลเฟต (sulfate group) ในระหว่างการย่อยเส้นใยเซลลูโลส ซึ่งจะเหนี่ยวนำให้เส้นใยเซลลูโลสระดับนาโนเมตรที่ได้มีความเสถียรทางความร้อนต่ำ (Roman & Winter, 2004) และการย่อยด้วยกรดต้องใช้ปริมาณน้ำที่มากในขั้นตอนการล้างตัวอย่างเพื่อให้ค่าพีเอชเป็นกลางอีกด้วย (Mateo *et al.,* 2021)

ดังนั้นงานวิจัยในปัจจุบันจึงมุ่งเน้นการผลิตเส้นใยเซลลูโลสระดับนาโนเมตรด้วยกระบวนการและเทคโนโลยีที่ใส่ใจกับผลกระทบที่จะเกิดขึ้นกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งการผลิตเส้นใยเซลลูโลสระดับนาโนเมตรด้วยกระบวนการไมโครฟลูอิไดเซชัน (microfluidization) โดยใช้เครื่องไมโครฟลูอิไดเซอร์ (microfluidizer) ถือเป็นวิธีทางกลที่ได้รับความสนใจมาก เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย ไม่ต้องใช้สารเคมี และเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพสูงในการผลิตเซลลูโลสให้มีขนาดระดับนาโนเมตร และทำให้ได้เส้นใยเซลลูโลสระดับนาโนเมตรที่มีคุณภาพดี (Liu *et al.*, 2017; Narkpiban *et al*., 2019; Zeng *et al.*, 2021*)*

งานวิจัยนี้ศึกษาการสกัดเส้นใยเซลลูโลสจากเปลือกปอคิวบาด้วยวิธีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมโดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล กระบวนการฟอกขาวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และการผลิตเซลลูโลสนาโนไฟเบอร์โดยกระบวนการไมโครฟลูอิไดเซชัน จากนั้นทำการศึกษาคุณลักษณะของเส้นใยเซลลูโลสในแต่ละขั้นตอนการสกัด รวมถึงเซลลูโลสนาโนไฟเบอร์ที่ผลิตได้ เพื่อนำเซลลูโลสนาไฟเบอร์ที่ผลิตได้ไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่าง ๆ ต่อไป ซึ่งจะเป็นการสร้างมูลค่าเพิ่มให้กับปอคิวบาและสามารถต่อยอดการผลิตในระดับอุตสาหกรรมได้ในอนาคต

วิธีดำเนินการวิจัย

1. <u>การสกัดเซลลูโลส</u> นำเปลือกปอคิวบามาตัดเป็นชิ้นเล็ก ๆ หลังจากนั้นนำไปบด จนได้ตัวอย่างที่ละเอียด และคัดเลือกขนาดตัวอย่างด้วยเครื่องคัดเลือกขนาด ให้ได้ตัวอย่างขนาด 75-125 ไมครอน และนำมาการสกัดเซลลูโลสโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal reactor) โดยใช้อัตราส่วนของเส้นใยต่อน้ำเท่ากับ 1:10 (กรัมต่อมิลลิลิตร) อุณหภูมิที่ใช้ในการสกัดคือ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 40 นาที โดยนับเวลาหลังจากอุณหภูมิภายในเครื่องเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิที่กำหนด จากนั้นกรองและล้างตัวอย่างเส้นใยด้วยน้ำ แล้วนำตัวอย่างเส้นใยที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลาข้ามคืนหรือจนกว่าตัวอย่างแห้ง จากนั้นนำเส้นใยปอคิวบาที่ผ่านการสกัดเส้นใยด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล มาแช่ในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ความเข้มข้น 6% wt ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้อัตราส่วนระหว่างเส้นใยต่อสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 1:10 (กรัมต่อมิลลิลิตร) และปรับพีเอชให้คงที่ที่พีเอช 1-2 ด้วยกรดอะซิติก ตามวิธีของ Yang *et al*. (2018) เมื่อครบกำหนดเวลา กรองและล้างตัวอย่างให้สะอาดด้วยน้ำกลั่นจนเป็นกลาง จากนั้นนำเส้นใยที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส เป็นเวลาข้ามคืนหรือจนกว่าตัวอย่างแห้ง

2. <u>การสกัดเซลลูโลสนาโนไฟเบอร์</u> นำเส้นใยเซลลูโลสที่สกัดได้จากขั้นตอนที่ 1 แช่น้ำเป็นเวลา 24 ชั่วโมงก่อนการผลิตเซลลูโลสนาโนไฟเบอร์โดยใช้เครื่องไมโครฟลูอิไดเซชัน (M-110P Microfluidizer® Microfluidics, USA.) ที่ความดัน 20,000 psi จำนวน 40 รอบ โดยตัวย่อของเส้นใยที่ผ่านขั้นตอนการสกัดในแต่ละขั้นตอน แสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ตัวย่อของเส้นใยที่ผ่านขั้นตอนการสกัดในแต่ละขั้นตอน

ตัวอย่าง	ขั้นตอนการสกัด
KB	เปลือกปอคิวบา
HT-KF	เส้นใยปอคิวบาที่ผ่านการสกัดด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล
HT-KF-B	เส้นใยปอคิวบาที่ผ่านการสกัดด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและผ่านกระบวนการฟอกขาว
CNF	เซลลูโลสนาโนไฟเบอร์

3. <u>การวิเคราะห์เส้นใย</u> นำตัวอย่างเส้นใยที่ผ่านขั้นตอนการสกัดในแต่ละขั้นตอนไปทำการวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมี ได้แก่ ปริมาณเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และเถ้า ตามวิธีการของ Van Soest (1963) ด้วยเครื่องวิเคราะห์เส้นใย (ANKOM Analyzer) วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของเส้นใยด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Spectroscopy; SEM) วิเคราะห์รูปร่างของเส้นใยเซลลูโลสนาโนไฟเบอร์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Spectroscopy; TEM) และกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscopy; AFM) วิเคราะห์ขนาดเส้นใยเซลลูโลสนาโนไฟเบอร์จากภาพถ่าย TEM ที่ได้ด้วยโปรแกรม Image J-win 64 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลเคมีของเส้นใยด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy ; FTIR) ในช่วงความยาวคลื่นระหว่าง 4000-500 cm^{-1} วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเส้นใยด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction; XRD) ที่มุม 2θ ที่มุมระหว่าง 5-60 องศา อัตราการเพิ่ม 0.02 องศาต่อ 0.5 วินาที คำนวณหา %CrI (Crystallinity index) โดย Segal's method (Segal *et al*., 1959) จากสมการ $\left[(I_{002}-I_{am})/I_{002}\right]$ x 100 เมื่อ I_{002} แสดงถึงบริเวณที่เป็นระเบียบรวมกับบริเวณที่ไม่เป็นระเบียบ และ I_{am} แสดงถึงส่วนที่ไม่เป็นระเบียบ และวิเคราะห์คุณสมบัติทางความร้อนของเส้นใยด้วยเทคนิคเทอร์โมแกรวิเมทริก (Thermogravimetric analysis; TGA) ที่อุณหภูมิ 50-600 องศาเซลเซียสด้วยอัตราการเพิ่มความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจน ตามลำดับ

ผลการวิจัย

1. <u>ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเส้นใย</u> จากผลองค์ประกอบทางเคมีของเส้นใยที่ได้ในแต่ละขั้นตอนของการสกัดเซลลูโลสจากเปลือกปอคิวบา ในตารางที่ 2 พบว่าตัวอย่าง KB มีค่าปริมาณเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และเถ้า ร้อยละ 47.48 14.46 5.45 และ 4.23 ตามลำดับ ซึ่งถือว่ามีปริมาณเซลลูโลสสูงเหมาะแก่การนำมาใช้เป็นวัตถุดิบเริ่มต้น และเมื่อผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล พบว่าเส้นใย HT-KF มีค่าปริมาณเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และเถ้า ร้อยละ 64.12 0.69 10.25 และ 1.27 ตามลำดับ เห็นได้ชัดเจนว่าค่าปริมาณเฮมิเซลลูโลสลดลงอย่างมาก จากนั้นเมื่อนำเส้นใยปอคิวบาที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลแล้ว มาผ่านกระบวนการฟอกขาวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ พบว่าเส้นใย HT-KF-B มีค่าปริมาณเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และเถ้า ร้อยละ 67.33 2.56 2.7 และ 1.45 ตามลำดับ

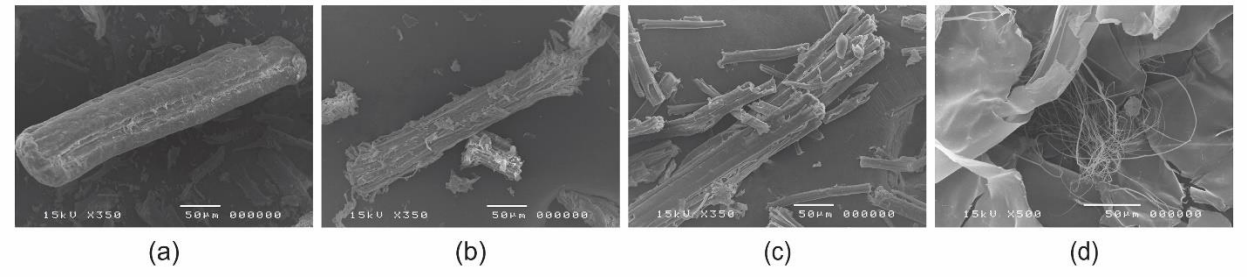
ตารางที่ 2 ปริมาณเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และเถ้าของเปลือกและเส้นใยปอคิวบาในแต่ละขั้นตอน

ตัวอย่าง	ร้อยละองค์ประกอบเคมี			
	เซลลูโลส	เฮมิเซลลูโลส	ลิกนิน	เถ้า
KB	47.48±1.56	14.46±0.76	5.45±0.81	4.23±0.00
HT-KF	64.12±0.56	0.69±0.12	10.25±0.34	1.27±0.04
HT-KF-B	67.33±1.53	2.56±1.49	2.70±0.04	1.45±0.07

2. *ลักษณะภายนอกของเส้นใย* เมื่อนำตัวอย่าง KB (ภาพที่ 1a) ซึ่งมีสีน้ำตาลอ่อน ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 40 นาที พบว่าลักษณะภายนอกของเส้นใย HT-KF (ภาพที่ 1b) มีสีน้ำตาลเข้มขึ้นและมีขนาดเล็กลง หลังนำเส้นใยที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ไปผ่านกระบวนการฟอกขาวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นกระบวนการที่สำคัญในการกำจัดลิกนิน และยังช่วยให้เส้นใยเซลลูโลสที่สกัดได้มีสีขาว พบว่า เส้นใย HT-KF-B ที่ได้มีสีขาวขึ้น ขนาดเล็กลง และมีความละเอียดเพิ่มมากขึ้น (ภาพที่ 1c)

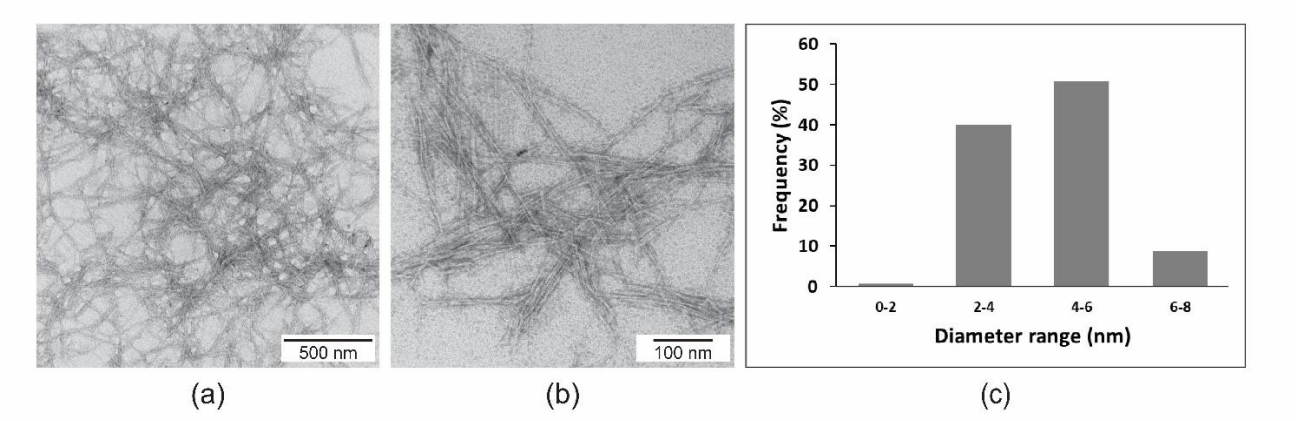
ภาพที่ 1 ภาพถ่ายแสดงลักษณะภายนอกของปอคิวบาหลังผ่านการบดละเอียดของ (a) KB, (b) HT-KF และ (c) HT-KF-B

3. วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของเส้นใยด้วย SEM โครงสร้างลักษณะสัณฐานวิทยา (morphology) ของเส้นใย สามารถตรวจสอบได้ด้วย SEM ดังแสดงในภาพที่ 2 ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่าง KB (ภาพที่ 2a) พื้นผิวของเส้นใยมีลักษณะเรียบ เนื่องจากการมีชั้นของขี้ผึ้ง และไขมัน (Sharma *et al.*, 2018) และเส้นใยมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 75 ไมโครเมตร ส่วนเส้นใย HT-KF (ภาพที่ 2b) พบว่า กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิสูงทำให้เฮมิเซลลูโลสถูกทำลาย สามารถยืนยันได้จากปริมาณเฮมิเซลลูโลสในเส้นใย HT-KF ที่ลดลงเหลือเพียงร้อยละ 0.69 เมื่อเปรียบเทียบจากปริมาณเฮมิเซลลูโลสในตัวอย่าง KB (ตารางที่ 2) ส่วนเส้นใย HT-KF-B (ภาพที่ 2c) มัดของเส้นใยเซลลูโลสแตกออกเป็นเส้นใยเดี่ยว ๆ มากขึ้น มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 20 ไมโครเมตร นอกจากนี้ CNF ที่ผลิตได้หลังผ่านกระบวนไมโครฟลูอิไดเซชันและนำไปผ่านกระบวนการ freeze dry จะแสดงให้เห็นถึงการเกาะกลุ่มกันจนเป็นแผ่นคล้ายฟิล์มบาง ดังภาพที่ 2d

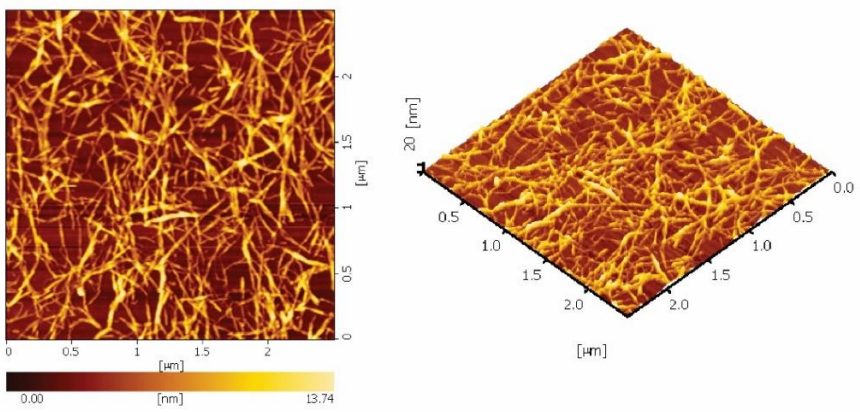


ภาพที่ 2 ภาพถ่าย SEM ของ (a) KB, (b) HT-KF (c) HT-KF-B และ (d) CNF หลังผ่านกระบวนการ freeze dry

4. <u>วิเคราะห์ลักษณะเส้นใยด้วย TEM และ AFM</u> จากการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและวิเคราะห์ขนาดของ CNF จากภาพถ่ายที่ได้ด้วยโปรแกรม ImageJ-win 64 โดยภาพที่ 3 (a และ b) แสดงภาพถ่ายจาก TEM ของ CNF ที่กำลังขยายต่างกัน พบว่า CNF ที่ผลิตได้มีลักษณะเป็นร่างแห บางบริเวณมีการรวมกลุ่มกัน และเมื่อวิเคราะห์ขนาดของ CNF พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของ CNF ที่ผลิตได้ประมาณร้อยละ 90 มีค่าเฉลี่ยอยู่ในช่วง 2-6 นาโนเมตร (ภาพที่ 3c) สอดคล้องกับภาพถ่ายจาก AFM (ภาพที่ 4) ซึ่งยืนยันว่า CNF ที่ผลิตได้อยู่ในระดับนาโนเมตร



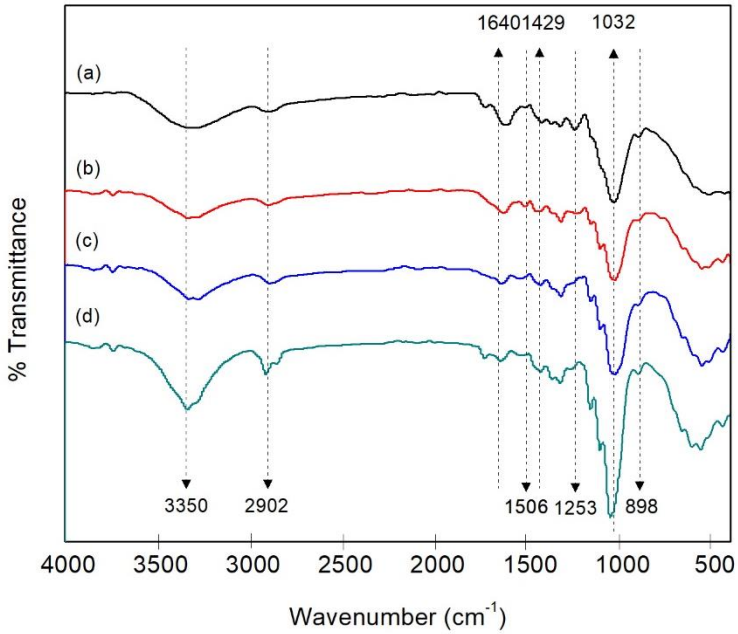
ภาพที่ 3 ภาพถ่าย TEM ของ (a และ b) CNF ที่กำลังขยายต่างกัน และ (c) ค่าเฉลี่ยของ CNF



ภาพที่ 4 ภาพถ่าย AFM ของ CNF

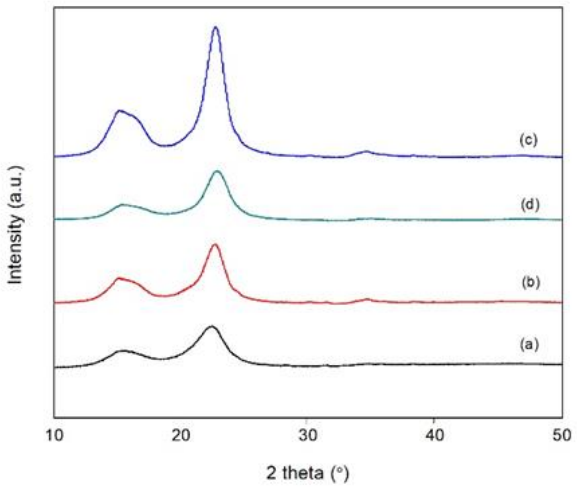
5. <u>วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลเคมีของเส้นใยด้วยเทคนิค FTIR</u> สเปกตรัม FTIR ของตัวอย่าง KB เส้นใย HT-KF เส้นใย HT-KF-B และ CNF แสดงดังภาพที่ 5 พบว่า สเปกตรัม FTIR ของเส้นใยทั้งหมดแสดงช่วงการดูดกลืนที่เลขคลื่น 3600-3200 cm^{-1} ซึ่งเกิดจาก O-H stretching vibration ของหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) ในโมเลกุลของเซลลูโลส และแสดงถึงการดูดซับน้ำของเส้นใยเนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลของโมเลกุลน้ำ (Chirayil *et al.,* 2014) และปรากฏพีคที่เลขคลื่น 2902 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึง C-H stretching vibration ของหมู่แอลคิล (alkyl groups) ของพันธะอะลิฟาติก (aliphatic bonds) ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน (Karimi *et al.,* 2014; Saelee *et al*., 2016) แสดงให้เห็นว่า ขั้นตอนการสกัดในแต่ละขั้นตอนไม่ส่งผลต่อการสลายของเซลลูโลส นอกจากนี้ยังในภาพที่ 5 ยังปรากฏพีคที่เลขคลื่น 1640 cm^{-1} ในเส้นใยทั้งหมด ซึ่งแสดงถึง O-H bending ของโมเลกุลน้ำที่โครงสร้างเซลลูโลสดูดซับไว้ภายในเส้นใย (Radakisnin *et al.,* 2020) มีค่าลดลงเมื่อผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เนื่องจากพันธะไฮโดรเจนในโมกุลของน้ำจะถูกสลายไปจากเส้นใยได้เมื่อใช้อุณหภูมิที่สูงในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Xiao *et al*., 2011) สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี (ตารางที่ 2) ตัวอย่าง KB และเส้นใย HT-KF ปรากฏพีคที่เลขคลื่น 1506 cm^{-1} ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจาก C=C aromatic skeletal vibration ของโครงสร้างลิกนินที่ประกอบด้วยโมเลกุลที่เป็นวงแหวน (Adaganti *et al*., 2014; Narkpiban *et al*., 2019) ซึ่งพีคดังกล่าวเพิ่มขึ้นในเส้นใย HT-KF สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี ที่มีสัดส่วนของปริมาณลิกนินเพิ่มขึ้น (ตารางที่ 2) และพีคดังกล่าวไม่ปรากฏในเส้นใย HT-KF-B และ CNF (ภาพที่ 5c และ 5d) ซึ่งแสดงว่าลิกนินถูกกำจัดหลังผ่านกระบวนการฟอกขาว ดังนั้นเฮมิเซลลูโลสและลิกนินซึ่งเป็นองค์ประกอบที่ไม่ต้องการ ถูกกำจัดออกในระหว่างกระบวนการสกัดเส้นใยเซลลูโลสจากเปลือกปอคิวบาโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล และกระบวนการฟอกขาว ตามลำดับ นอกจากนี้ยังปรากฏพีคที่เลขคลื่น 1429 cm^{-1} ซึ่งแสดง CH_2 symmetric bending ของโครงสร้างเซลลูโลส และพีคที่เลขคลื่น 1253 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึง C-O stretching ของเฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ซึ่งพีคดังกล่าวลดลงในเส้นใย HT-KF สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี ที่มีปริมาณเฮมิเซลลูโลสลดลง (ตารางที่ 1) และพีคดังกล่าวไม่ปรากฏในเส้นใย HT-KF-B และ CNF (ภาพที่ 5c และ 5d) นอกจากนี้ยังปรากฏพีคที่เลขคลื่น 1032 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึง C-O, C-C stretching หรือ C-O bending ของโครงสร้างเซลลูโลส

และพีคที่เลขคลื่น 898 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึง C-O stretching และ C-O-C stretching ของพันธะ β-glycosidic ในโครงสร้างเซลลูโลส (Xiao *et al*., 2011; Zhang *et al*., 2016) ส่งผลให้สัดส่วนของปริมาณเซลลูโลสเพิ่มขึ้นในเส้นที่ผ่านการปรับสภาพสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีในตารางที่ 2



ภาพที่ 5 ลักษณะของหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลเคมีที่ตรวจด้วยเทคนิค FTIR ของ (a) KB, (b) HT-KF, (c) HT-KF-B และ (d) CNF

6. <u>วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD</u> รูปแบบดิฟแฟรกชันของเส้นใยที่ผ่านขั้นตอนการสกัดในแต่ละขั้นตอนแสดงดังภาพที่ 6 พบว่าพีคที่ค่า 2θ เท่ากับ 16 และ 22 องศา เป็นรูปแบบดิฟแฟรกชันของเซลลูโลส I (Cellulose I) (Wang *et al.*, 2020) และเมื่อเปรียบเทียบพีคที่ค่า 2θ เท่ากับ 22 องศา พบว่า พีคของเส้นใย HT-KF (ภาพที่ 6b) เส้นใย HT-KF-B (ภาพที่ 6c) และ CNF (ภาพที่ 6d) มีลักษณะแหลมสูงเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ และแคบกว่าตัวอย่าง KB (ภาพที่ 6a) และเมื่อพิจารณาค่าความเป็นผลึก ดังตารางที่ 3 พบว่า ค่า CrI ของตัวอย่าง KB เท่ากับร้อยละ 87.93 ส่วนเส้นใย HT-KF และ เส้นใย HT-KF-B มีค่า CrI เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 95.11 และ 97.12 ตามลำดับ แต่ CNF ที่ผลิตได้ มีค่า CrI ลดลงเล็กน้อย เท่ากับร้อยละ 95.83

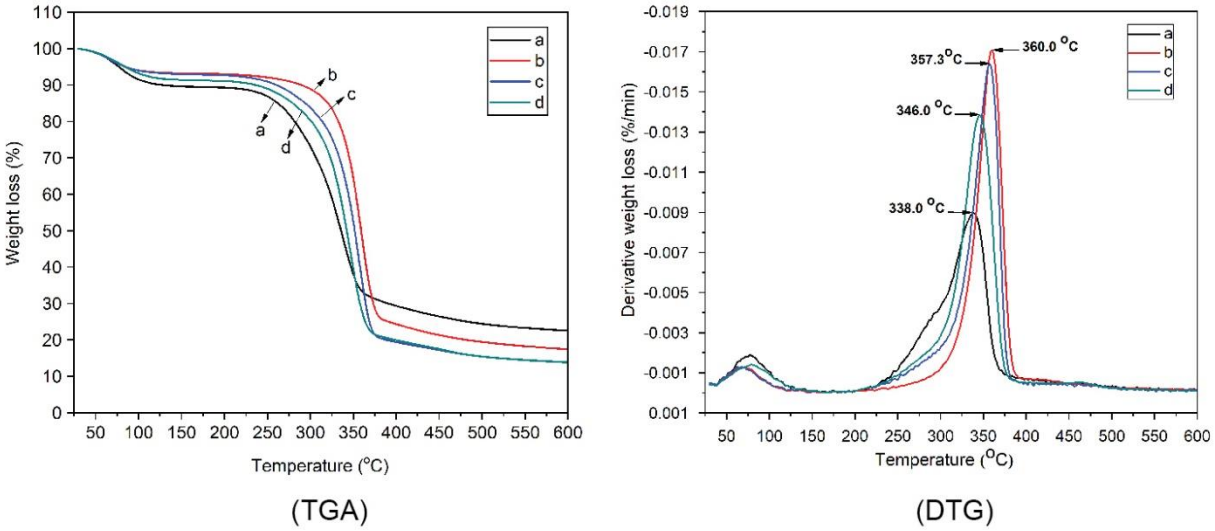


ภาพที่ 6 รูปแบบดิฟแฟรกชันของ (a) KB, (b) HT-KF, (c) HT-KF-B และ (d) CNF

ตารางที่ 3 ค่าความเป็นผลึก (Crystallinity index; CrI) ของเปลือกปอคิวบาและเยื่อปอคิวบาในแต่ละขั้นตอนการสกัดเซลลูโลส

ตัวอย่าง	**ค่าความเป็นผลึก** (%CrI)
KB	87.93
HT-KF	95.11
HT-KF-B	97.12
CNF	95.83

7. วิเคราะห์คุณสมบัติทางความร้อนของเส้นใยด้วยเทคนิค TGA ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA แสดงดังภาพที่ 7 เมื่อพิจารณาจากกราฟ TGA และ Derivative thermogravimetric (DTG) พบว่า เส้นใย HT-KF เส้นใย HT-KF-B และ CNF เริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่าตัวอย่าง KB รวมถึงมีอุณหภูมิสูงสุดที่เกิดในช่วงของการสลายตัวสูงกว่าตัวอย่าง KB อย่างเห็นได้ชัด โดยตัวอย่าง KB มีอุณหภูมิสูงสุดที่เกิดในช่วงของการสลายตัวเท่ากับ 338.0 องศาเซลเซียส ส่วน เส้นใย HT-KF เส้นใย HT-KF-B และ CNF มีอุณหภูมิสูงสุดที่เกิดในช่วงของการสลายตัวเท่ากับ 360.0 องศาเซลเซียส 357.3 องศาเซลเซียส และ 346.0 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า เส้นใย HT-KF เส้นใย HT-KF-B และ CNF ที่ผลิตได้ มีค่าความเสถียรทางความร้อนสูงกว่าตัวอย่าง KB แต่ใน CNF ที่ผลิตได้ มีค่าความเสถียรทางความร้อนต่ำกว่าเส้นใย HT-KF และเส้นใย HT-KF-B



(TGA) (DTG)

ภาพที่ 7 กราฟ TGA และ DTG ของ (a) KB, (b) HT-KF, (c) HT-KF-B และ (d) CNF

วิจารณ์ผลการวิจัย

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเปลือกปอคิวบา และเส้นใยปอคิวบาในแต่ละขั้นตอนการสกัด พบว่าเปลือกปอคิวบาที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลก่อนกระบวนการฟอกขาว ได้ปริมาณเซลลูโลสสูง รวมทั้งมีปริมาณเฮมิเซลลูโลสและลิกนินที่คงเหลือน้อยลง เนื่องจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล มีผลทำให้เฮมิเซลลูโลสแตกตัวพันธะไกลโคซิดิก (glycosidic) ในโครงสร้างของเฮมิเซลลูโลสถูกย่อยสลาย และยังเกิดการแตกตัวของสายโซ่ในโครงสร้างของลิกนินอีกด้วย (Agbor *et al.,* 2011, Abdul Khalil *et al.,* 2012) ส่วนเส้นใยที่ได้จากการปรับสภาพมีสีเข้มขึ้นเนื่องจากไอน้ำที่อุณหภูมิสูงไปทำปฏิกิริยากับหมู่อะซิติล (acetyl) ในโมเลกุลของไซแลน (xylan) ที่เป็นองค์ประกอบของเฮมิเซลลูโลสให้กลายเป็นกรดแอซิติก (acetic acid) ซึ่งลิกนินในเส้นใยเมื่อละลายในกรดแอซิติก จะมีการสลาย หรือเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ทำให้สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของลิกนินที่เหลือหลังจากการปรับสภาพเปลี่ยนแปลงไป (Kumar *et al*., 2013) เส้นใยที่ได้จึงมีสีเข้มขึ้น สอดคล้องกับผลการทดลองอื่น ๆ ที่ใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในการปรับสภาพเส้นใย (Adaganti *et al*., 2014; Narkpiban *et al.,* 2019) และเมื่อเฮมิเซลลูโลสซึ่งเป็นตัวประสานระหว่างเซลลูโลสและลิกนินถูกย่อยสลาย ส่งผลให้พื้นผิวของเส้นใยมีลักษณะหยาบและขรุขระ ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างเส้นใย ส่งเสริมให้สารฟอกขาวเข้าทำปฏิกิริยากับลิกนินได้ง่ายขึ้น และลิกนินที่ก่อให้เกิดสีถูกกำจัด (Saelee *et al.,* 2016) ทำให้เหลือปริมาณลิกนินน้อยลง เส้นใยที่ได้จึงมีความขาวเพิ่มขึ้นเหมาะแก่การนำไปประยุกต์ใช้ต่อไป เมื่อนำเส้นใยที่ผ่านกระบวนการฟอกขาว ไปผ่านกระบวนการไมโครฟลูอิไดเซชัน CNF ที่ผลิตได้มีค่าเฉลี่ยเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 2-6 นาโนเมตร และ CNF ที่ผลิตได้มีการเกาะกลุ่มกัน อาจเนื่องมาจากพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นของ CNF และหมู่ไฮดรอกซิลใน CNF ที่มีความหนาแน่นเพิ่มมากขึ้น ทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่าง CNF (Chirayil *et al*., 2014; Wang *et al*., 2020)

เฮมิเซลลูโลสและลิกนินมีโครงสร้างอสัณฐาน ทำให้ความเป็นผลึกของเซลลูโลสถูกบดบัง ดังนั้นเมื่อเฮมิเซลลูโลสและลิกนินถูกกำจัดออกด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล และกระบวนฟอกขาวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ตามลำดับ ยืนยันได้จากผล FTIR ในภาพที่ 5 ทำให้โครงสร้างความเป็นผลึกระหว่างสายโซ่ของเซลลูโลส ที่เกิดจากการจัดเรียงตัวของโมเลกุลกลูโคสด้วยพันธะไฮโดรเจนและแรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals) ชัดเจนขึ้น นอกจากนี้เมื่อพิจารณารูปแบบดิฟแฟรกชันพบว่า ทุกกระบวนการในการผลิต CNF ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของเซลลูโลส และยังคงแสดงรูปแบบดิฟแฟรกชันของเซลลูโลส I (Cellulose I) โดยค่า CrI ของเส้นใยเซลลูโลส และ CNF ที่ผลิตได้มีค่าเพิ่มขึ้นจากเปลือกปอคิวบาเริ่มต้น อาจเนื่องมาจากเฮมิเซลลูโลสถูกกำจัดทำให้สัดส่วนของเซลลูโลสเพิ่มขึ้น ค่า CrI จึงสูงขึ้น เมื่อ CNF มีค่าความเป็นผลึกสูงขึ้นจะส่งผลให้ CNF ที่ผลิตได้มีความแข็งแรงมากขึ้น (Jiang *et al.*, 2019) แต่เนื่องจากแรงเฉือนที่เกิดจากกระบวนการไมโครฟลูอิไดเซชัน ส่งผลทำลายโครงสร้างผลึกของ CNF ทำให้ค่า CrI ของ CNF ลดลงเล็กน้อย สอดคล้องกับงานวิจัยของ Narkpiban *et al. (*2019*)* และ Zeng *et al. (*2021*)* ที่รายงานถึงผลการทำลายโครงสร้างความเป็นผลึกเมื่อใช้กระบวนการไมโครฟลูอิไดเซชัน นอกจากนี้ค่าความเป็นผลึกและพันธะไฮโดรเจนภายในโครงสร้างของเซลลูโลส รวมถึงขนาดของอนุภาคยังส่งผลต่อคุณสมบัติความเสถียรทางความร้อนของเส้นใย ซึ่งเส้นใยเซลลูโลสที่สกัดได้มีค่าความเป็นผลึกสูง ทำให้ค่าความเสถียรทางความร้อนสูง ส่วน CNF ที่ผลิตได้มีค่าความเสถียรทางความร้อนต่ำกว่าเส้นใยเซลลูโลสที่สกัดได้ นั้นอาจเนื่องมาจากขนาดอนุภาคที่เล็กทำให้มีจุดสัมผัส (contact point) ระหว่างเส้นใยมากกว่า ทำให้มีความสามารถในการถ่ายเทความร้อนได้ดีกว่า ซึ่งเมื่อเส้นใยหนึ่งเริ่มสลายตัว จะเกิดการเหนี่ยวนำให้เส้นใยอื่น ๆ เกิดการสลายตัวด้วย (Huang *et al.*, 2021) แต่เมื่อเฮมิเซลลูโลสและลิกนิน รวมถึงเพคตินถูกกำจัด ส่งผลให้ความเสถียรทางความร้อนเพิ่มขึ้น ทำให้ CNF ที่ผลิตได้มีค่าความเสถียรทางความร้อนสูงกว่าเส้นใยเซลลูโลสเริ่มต้น (Sharma *et al.*, 2018) ซึ่งการสลายตัวและความเสถียรทางความร้อนถือเป็นปัจจัยสำคัญที่ต้องพิจารณาเมื่อจะนำ CNF ที่ผลิตได้ไปใช้เป็นสารเสริมแรงในวัสดุคอมโพสิตชนิดต่าง ๆ (Radakisnin *et al.*, 2020)

สรุปผลการวิจัย

จากผลการทดลองดังกล่าวชี้ให้เห็นว่าการใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล และกระบวนการฟอกขาวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ สามารถกำจัดเฮมิเซลลูโลสและลิกนินออกจากเส้นใยปอคิวบาได้ ทำให้ได้เส้นใยเซลลูโลสที่มีความบริสุทธิ์สูง ส่วนกระบวนการไมโครฟลูอิไดเซชันที่ใช้ในการทดลองสามารถลดขนาดเส้นใยเซลลูโลสให้อยู่ในระดับนาโนเมตรได้ โดยเซลลูโลสนาโนไฟเบอร์ที่ผลิตได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยอยู่ในช่วง 2-6 นาโนเมตร มีความเป็นผลึกสูง และมีความเสถียรทางความร้อนสูงกว่าเส้นใยเซลลูโลสเริ่มต้น ดังนั้นการใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล กระบวนการฟอกขาวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และกระบวนการไมโครฟลูอิไดเซชัน สามารถผลิตเซลลูโลสนาโนไฟเบอร์จากเปลือกปอคิวบาได้อย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้การฟอกขาวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งไม่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบถือเป็นการลดการปนเปื้อนของสารเคมีสู่สิ่งแวดล้อม อีกทั้งเซลลูโลสนาโนไฟเบอร์ที่ผลิตได้นั้นมีความเหมาะสมนำไปประยุกต์ใช้ทางด้านอาหาร ยา และการแพทย์ต่อไปได้

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลตะวันออกที่ให้ทุนอุดหนุนการวิจัย งบประมาณผลประโยชน์ประจำปี 2564

เอกสารอ้างอิง

Abdul Khalil, H. P. S., Bhat, A. H., & Ireana Yusra, A. F. (2012). Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydrate Polymers*, *87*(2), 963-979.

Adaganti, A. Y., Basavaraj, M. K., Desai, G. P., & Shivappa, S. (2014). Effect of hydrothermal explosion pretreatment on the composition and structure of *Calliandra calothyrsus* shrub - a lignocellulosic biomass. International *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, *3*(1), 1-5.

Agbor, V. B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., & Levin, D. B. (2011). Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. *Biotechnology Advances*, *29*(6), 675-685.

Akil, H.M., Omar, M.F., Mazuki, A. A. M., Safiee, S. M., Ishak, Z. A. M., & Abu Bakar, A. (2011). Kenaf fiber reinforced composites: A review. *Material & Design*, *32*, 4107-4121.

Alemdar, A., & Sain, M. (2008). Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. *Composites Science and Technology*, *68*(2), 557-565.

Ashori, A., Harun, J., Zin, W. M., & Nor, M. (2006). Enhancing dry-strength properties of kenaf (*Hibiscus cannabinus*) paper through chitosan. *Polymer-Plastic Technology and Engineering*, *45*, 125-129.

Chirayil, C. J., Joy, J., Mathew, L., Mozetic, M., & Thomas, S. (2014). Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from *Helicteres isora* Plant. *Industrial Crops and Products*, *59*, 27-34.

Huang, X., Cornelis, F., De, H., Feng, L., Jiulong, X., Chung-Yun, H., Jinqiu, Q., Yongze, J., & Yuzhu, C. (2017). Dilute Alkali and Hydrogen Peroxide Treatment of Microwave Liquefied Rape Straw Residue for the Extraction of Cellulose Nanocrystals. *Journal of Nanomaterials*, *2017*, 1-9.

Huang, D., Haoqun, H., Weilong, H., Haiyan, Z., & Xiaobin, H. (2021). Scalable Preparation of Cellulose Nanofibers from Office Waste Paper by an Environment-Friendly Method. *Polymers*, *13*, 3119-3135.

Jan, E.G. (2009). Environmental benefits of natural fibre production and use. *Proceedings of the Symposium on Natural Fibres*. *56*, 3-17.

Janardhnan, S., & Sain, M. (2006). Isolation of cellulose microfibrils – an enzymatic approach. *BioResources*. *1*, 176 -188.

Jaouadi, M., Msahli, S., & Sakli, F. (2015). Physical and mechanical properties of nonwoven based on kenaf fibers. In *5th International Istanbul Textile Congress 2015: Innovative Technologies "Inspire to Innovate"*. (pp 1-4). Turkey: Istanbul.

Jiang, Y., Xiuyu, L., Qiang, Y., Xueping, S., Chengrong, Q., Shuangfei, W., & Kecheng, L. (2019). Effects of residual lignin on composition, structure and properties of mechanically defibrillated cellulose fibrils and films. *Cellulose*, *26*, 1577-1593.

Karimi, S., Tahir, P. M., Dufresne, A., Karimiand, A., & Abdulkhani, A. (2014). Kenaf bast cellulosic fibers hierarchy: A comprehensive approach from micro to nano. *Carbohydrate Polymers*, *101*, 878-885.

Kumar, R., Hu, F., Hubbell, C. A., Ragauskas, A. J. & Wyman, C. E. (2013). Comparison of laboratory delignification methods, their selectivity, and impacts on physiochemical characteristics of cellulosic biomass. *Bioresource Technology*, *130*, 372-381.

Liu, Q., Lu, Y., Aguedo, M., Jacquet, N., Ouyang, C., He, W., Yan, C., Bai, W., Guo, R., Goffin, D., Song, J., & Richel, A. (2017). Isolation of high- purity cellulose nanofibers from wheat straw through the combined environmentally friendly methods of steam explosion, microwave- assisted hydrolysis, and microfluidization. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *5*(7), 6183-6191.

Mateo, S., Silvia, P., Francisca, M.-G., M, D. L. R., & Alberto, J. M. (2021). Nanocellulose from agricultural wastes: products and applications - A Review. *Processes*, *9,* 1594-1616.

Nayeri, M. D., Paridah, M. T., Jalaluddin, H., Luqman, C. A., Edi, S.B., & Mohammad, J. (2013). Effects of temperature and time on the morphology, pH, and buffering capacity of bast and core kenaf fibres. *Bioresources*, *8*(2), 1801-1812.

Narkpiban, K., Sakdraronnarong, C., Nimchua, T., Pinmaree, P., Thongkred, P., & Poonsawat, T. (2019). The effect of mechano- enzymatic treatment on the characteristics of cellulose nanofiber obtained from kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) bark. *Bioresources*, *14*(1), 99-119.

Oyekanmi, A. A., Saharudin, N. I., Che Mohamad, H., Abdul Khalil, H. P. S., Olaiya, N. G., Abdullah, C. K., Alfatah, T., Gopakumar, D. A., & Pasquini, D. (2021). Improved Hydrophobicity of Macroalgae Biopolymer Film Incorporated with Kenaf Derived CNF Using Silane Coupling Agent. *Molecules*. *26*(8), 2254-2269.

Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Ruokolainen, J., Laine, L., Larsson, P. T., Illala, O., & Linsström, T. (2007). Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogemization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*. *8*, 1934-1941.

Pang, C., Shanks, R. A., & Daver, F. (2015). Characterization of kenaf fibre composites prepared with tributyl citrate plasticized cellulose acetate. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 70*, 52-58.

Radakisnin, R., Mohd, S. A. M., Mohd, R. M. J., Mohammad, J., Mohamed, T. H. S., & Mohd, F. M. T. (2020). Structural, morphological and thermal properties of cellulose nanofibers from napier fiber (*Pennisetum purpureum*). *Materials, 13,* 4125-4142.

Roman, M., & Winter, W.T. (2004). Effect of sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose. *Biomacromolecules*, *5*(5), 1671-1677.

Saelee, K., Yingkamhaeng, N., Nimchua, T., & Sukyai, P. (2016). An environmentally friendly xylanase-assisted pretreatment for cellulose nanofibrils isolation from sugarcane bagasse by high-pressure homogenization. *Industrial Crops and Products*, *82*, 149 - 160.

Segal, L., Creely, J. J., Martin, A.E., & Conrad, C. M. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, *29*(10), 786-794.

Sharma, A., Mandal, T., & Goswami, S. (2018). Cellulose nanofibers from rice straw: Process development for improved delignification and better crystallinity index. *Trends In Carbohydrate Research*, *9*(4),1-12.

Suhdi, S., & Wang, S.-C. (2021). The Production of Carbon Nanofiber on Rubber Fruit Shell-Derived Activated Carbon by Chemical Activation and Hydrothermal Process with Low Temperature. Nanomaterials, *11*(8), 2038-2051.

Van Soest, P. J. (1963). Use detergents in the analysis of fibrous feeds II. A rapid method for the determination of fiber and lignin. *Journal of the Association of Official Analytical Chemistry*, *46*(5), 829-835.

Wang, J., Xusheng, L., Jianxiao, S., Kunze, W., Yichun, X., Yiting, W., & Shuangfei, W. (2020). Direct Preparation of Cellulose Nanofibers from Bamboo by Nitric Acid and Hydrogen Peroxide Enables Fibrillation via a Cooperative Mechanism. *Nanomaterials*, *10*(5), 943-955.

Xiao, L. P., Sun, Z. J., Shi, Z. J., Xu, F., & Sun, R.C. (2011). Impact of hot compressed water pretreatment on the structural changes of woody biomass for bioethanol production. *Bioresources*, *6*(2),1576-1598.

Yang, W., Feng, Y., He, H., & Yang, Z. (2018). Environmentally-Friendly Extraction of Cellulose Nanofibers from Steam-Explosion Pretreated Sugar Beet Pulp. *Materials. 11*(7), 1160-1171.

Zeng, J., Zhanting, Z., Zheng, C., Yu, W., Xiaojun, W., Bin, W., & Wenhua, G. (2021). Cellulose nanofbrils manufactured by various methods with application as paper strength additives. *Scientific Reports*, *11*, 11918-11934.

Zhang, X., Han, G., Jiang, W., Zhang, Y., Li, X., & Li, M. (2016). Effect of steam pressure on chemical and structural properties of kenaf fibers during steam explosion process. *BioResources, 11*(3), 6590-6599.