



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการเตรียม 5-Hydroxymethylfurfural และกรด Levulinic
จากน้ำตาลกลูโคสและฟรุคโตส

โดย ผศ.ดร.อิสราวุธ ประเสริฐสังข์

เดือน พฤษภาคม ปี 2563

สัญญาเลขที่ MRG6180066

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการเตรียม 5-Hydroxymethylfurfural และกรด Levulinic
จากน้ำตาลกลูโคสและฟรุคโตส

ผู้วิจัย ผศ.ดร.อิศราวุธ ประเสริฐสังข์ สังกัด มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงาน
กองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่
จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG6180066

ชื่อโครงการ : การเตรียม 5-Hydroxymethylfurfural และกรด Levulinic จากน้ำตาลกลูโคสและฟรุคโตส

ชื่อนักวิจัย : ผศ.ดร.อิสราวุธ ประเสริฐสังข์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

อีเมลล์ : isarawut_nui@hotmail.com

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี (วันที่ 1 พฤษภาคม 2561 ถึงวันที่ 30 เมษายน 2563)

ปัจจุบันพลังงานจากชีวมวลเป็นพลังงานทางเลือกที่มีบทบาทสำคัญในการทดแทนพลังงานจากปิโตรเลียมที่เริ่มลดลง น้ำตาลกลูโคสที่ได้จากการย่อยสลายแป้งเป็นหนึ่งในวัตถุดิบหลักในการผลิตเอทานอลและ 5-HMF เพื่อเป็นพลังงานทางเลือก ทำให้กระบวนการย่อยสลายแป้งให้เป็นน้ำตาลโมเลกุลเล็กได้รับความสนใจมากขึ้น งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมน้ำตาลรีดิคซ์และ 5-HMF จากของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลังด้วยกระบวนการพลาสมาพลาสมาของเหลว โดยใช้ กรดไนตริก กรดไฮโดรคลอริก และกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้นของตัวทำละลาย 0.02–0.08 โมลาร์ ความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมา 15-30 กิโลเฮิร์ตซ์ และความเข้มข้นของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลัง 0.5-2 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร และเวลาในการบำบัดด้วยพลาสมา 0-300 นาที ทำการวิเคราะห์ร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิคซ์ด้วยเทคนิค Dinitrosalicylic acid (DNS) ตรวจวัดน้ำตาลกลูโคสและ 5-HMF ด้วยเทคนิค High performance liquid chromatography (HPLC) ตรวจสอบสัญญาณวิทยาของเม็ดแป้งด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) และวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงความเป็นผลึกของเม็ดแป้งด้วย X-ray diffractometer (XRD) จากผลการศึกษาพบว่า ผลการศึกษาพบว่าร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิคซ์เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนหลังจากการทรีตด้วย SPP เมื่อเปรียบเทียบกับกรดย่อยด้วยกรด ผงของเม็ดแป้งแตกออกเป็นชิ้น ๆ อย่างสมบูรณ์หลังจากทำการทรีตด้วย SPP บริเวณออสซิลและผลึกของเม็ดแป้งถูกทำลายระหว่างการทรีต SPP การทรีตเม็ดแป้งด้วย SPP ที่ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 0.08 M ความถี่ 30 kHz และความเข้มข้นเม็ดแป้ง 0.5% w / v ให้ น้ำตาลรีดิคซ์ร้อยละ 100 กลูโคสร้อยละ 48 และ 5-HMF ร้อยละ 9

คำหลัก : กระบวนการพลาสมาพลาสมาของเหลว; แป้ง; น้ำตาลกลูโคส; น้ำตาลรีดิคซ์

Abstract

Project Code : MRG6180066

Project Title : Liquid phase conversion of glucose and fructose into 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) and levulinic acid by solution plasma process (SPP)

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

E-mail Address : isarawut_nui@hotmail.com

Project Period : 2 Years (May 1, 2018 - April 30, 2020)

Energy from biomass, plays an important role as renewable energy to replace petroleum energy. Starch can be degraded into reducing sugar, predominantly glucose. Reducing sugar can be further fermented into ethanol and 5-HMF. Therefore, the degradation of cellulose to reducing sugar and 5-HMF has received a lot of research interest. This research was studied the degradation of cassava starch process waste (CSW) using solution plasma to prepare reducing sugar and 5-HMF. Various type of acids including Nitric acid (HNO_3) Hydrochloric acid (HCl) and sulfuric acid (H_2SO_4) with concentration in the range of 0.02-0.08 molar were used. The applied pulse frequency of bipolar power supply and the CSW were varied at 15-30 kHz and 0.5-2 % w/v, respectively. Plasma treatment time was varied at 0-300 minutes. Percent yield of reducing sugars was analyzed using Dinitrosalicylic acid (DNS). The glucose and 5-HMF content were determined by High performance liquid chromatography (HPLC). The morphology of CSW powder was characterized by Scanning electron microscopy (SEM). The change of crystal and amorphous structure of CSW was investigated by X-ray diffractometer (XRD). The results showed that the %yield of TRS was greatly enhanced by SPP treatment compared to that of acid hydrolysis. The CSW powder completely broke down into pieces after SPP treatment was applied. The amorphous and crystalline regions of CSW were destroyed during SPP treatment. SPP treatment of CSW with light sulfuric acid concentration of 0.08 M, applied pulsed frequency of 30 kHz, and CSW concentration of 0.5 %w/v provided 99.0 %TRS, 47.9% glucose and 9% 5-HMF.

Keywords : Solution Plasma Process; Starch; Glucose; Reducing Sugar

Executive summary

ชื่อโครงการวิจัย (ภาษาไทย) การเตรียม 5-Hydroxymethylfurfural และกรด Levulinic จากน้ำตาลกลูโคสและฟรุคโตส
(ภาษาอังกฤษ) Liquid phase conversion of glucose and fructose into 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) and levulinic acid by solution plasma process (SPP)

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ปัจจุบันทั่วโลกมีการขยายตัวของอุตสาหกรรม เกษตรกรรม และการขนส่งเป็นอย่างมาก ทำให้ความต้องการใช้พลังงานโดยเฉพาะพลังงานจากฟอสซิลเพิ่มขึ้นตามด้วย ซึ่งส่งผลให้ต้นทุนของเชื้อเพลิงสูงขึ้นและเกิดวิกฤติภาวะขาดแคลนพลังงานเชื้อเพลิง ดังนั้นในหลายประเทศจึงมีการวิจัยและพัฒนาทางดานพลังงานทดแทน โดยเฉพาะพลังงานจากเอทานอล เนื่องจากเอทานอลเป็นพลังงานสะอาด สามารถนำมาทดแทนพลังงานจากฟอสซิลได้เป็นอย่างดี เอทานอลสามารถเตรียมได้จากวัตถุดิบประเภทน้ำตาล และวัตถุดิบประเภทแป้ง แป้งเป็นคาร์โบไฮเดรตประเภทพอลิแซ็กคาไรด์ที่เป็นองค์ประกอบหลักของชีวมวลชนิดต่างๆ ที่มีน้ำตาล แป้ง ข้าวโพด และข้าว เป็นต้น โดยทั่วไปแล้วโครงสร้างทางเคมีของแป้งจะประกอบด้วยอะไมโลส 20-25 เปอร์เซ็นต์ และอะไมโลเพคติน 75-80 เปอร์เซ็นต์ โดยโครงสร้างของอะไมโลสจะเกิดจากการเชื่อมต่อกันด้วยหน่วยกลูโคสแบบเส้นตรงจึงทำให้อะไมโลสที่สามารถละลายน้ำได้ง่าย ส่วนโครงสร้างของอะไมโลเพคตินจะเกิดจากการเชื่อมต่อกันด้วยหน่วยกลูโคสแบบกิ่งซึ่งส่งผลทำให้ไม่สามารถละลายน้ำได้ การย่อยสลายแป้งซึ่งเป็นวัตถุดิบที่ได้จากธรรมชาติ จะทำให้น้ำตาลรีดิวซ์ที่สามารถนำไปเป็นวัตถุดิบหลักที่ใช้ในกระบวนการผลิตเอทานอลเพื่อเป็นพลังงานทางเลือกทดแทน และโมโนแซ็กคาไรด์ เช่น กลูโคสและฟรุคโตส กลูโคสและฟรุคโตสสามารถเปลี่ยนให้เป็นสารเคมีแพลตฟอร์มที่มีมูลค่าสูง หนึ่งในวิธีการแปลงที่มีแนวโน้มมากที่สุดคือการสังเคราะห์สารเคมี 5-hydroxymethylfurfural (HMF) จากกลูโคสและฟรุคโตสผ่านปฏิกิริยาทางเคมี เนื่องจาก HMF มีศักยภาพในการแปลงเป็นสารเคมี พลาสติก เกล็ดขั้วและคาร์บอนได้ดี ดังนั้นการเปลี่ยนน้ำตาลกลูโคสและฟรุคโตสเป็น 5-hydroxymethylfurfural (HMF) จึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบัน ดังนั้นการย่อยสลายแป้งเพื่อผลิตน้ำตาลรีดิวซ์และ 5-hydroxymethylfurfural (HMF) จึงมีความสำคัญและได้รับความสนใจเป็นอย่างมากจากนักวิจัย

กระบวนการย่อยสลายแป้งเพื่อผลิตน้ำตาลรีดิวซ์และ 5-hydroxymethylfurfural (HMF) ที่นิยมนำมาใช้ในปัจจุบันมี 2 วิธี คือ การย่อยสลายทางเคมีด้วยกรด และการย่อยสลายด้วยเอนไซม์ ในกระบวนการย่อยสลายแป้งด้วยกรด อาทิ กรดไฮโดรคลอริกและกรดอะซิติก นิยมดำเนินการในสภาวะที่รุนแรงและอุณหภูมิสูง ส่งผลให้เกิดการย่อยสลายผลิตภัณฑ์น้ำตาลรีดิวซ์ที่ได้จากการไฮโดรไลซิสโดยเฉพาะน้ำตาลกลูโคส เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงและต้นทุนสูง เนื่องจากวัสดุที่ใช้ต้องทนต่อการกัดกร่อน การกำจัดกรดออกจากผลิตภัณฑ์ทำได้ยากและหลายขั้นตอน สำหรับกระบวนการย่อยสลายแป้งด้วยเอนไซม์ มีความจำเพาะเจาะจงในการเข้าทำปฏิกิริยา จะส่งผลให้ย่อยแป้งได้น้ำตาลรีดิวซ์ที่มีความบริสุทธิ์ ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ในสภาวะที่ไม่รุนแรง อุณหภูมิที่ไม่สูงมาก อย่างไรก็ตามการย่อยสลายแป้งด้วยเอนไซม์จะมีข้อเสียคือ กระบวนการมีความซับซ้อนและต้นทุนของเอนไซม์สูง

กระบวนการพลาสมาวิญญาศของเหลวเป็นกระบวนการใหม่ที่ได้รับการนิยมนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านต่างๆ อาทิ การสังเคราะห์อนุภาคนาโน การปรับปรุงพื้นผิวของวัสดุ การบำบัดน้ำเสียการฆ่าเชื้อ และการย่อยสลายสารอินทรีย์ กระบวนการพลาสมาวิญญาศของเหลวเป็นกระบวนการที่สามารถผลิตหมวองไวที่มีความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาได้ดี อาทิ หมวไฮดรอกซิล (OH^-) หมวไฮโดรเปอร์ออกซิล ($\text{HO}_2^\bullet$) อิเล็กตรอนอิสระ (e^-) และออกซิเจนแอนไอออน (O^-) จากรายงานการวิจัยของ I. Prasertsung และคณะ ซึ่งได้ศึกษาการย่อยสลายพอลิแซ็กคาไรด์ชนิดโคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิญญาศของเหลว พบว

าโคโตซานที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสติกมีความหนืดและน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง เนื่องจากหมู่วงไฮดรอกซิลซึ่งถูกผลิตขึ้นในระหว่างกระบวนการพลาสติกและมีความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยาสามารถเกิดการไฮโดรไลซิสและทำลายความเป็นผลึกของโคโตซานส่งผลให้เกิดการย่อยสลาย จากรายงานวิจัยของ O. Pornsunthorntawe และคณะ ซึ่งได้ศึกษาการย่อยสลายโคโตซานด้วยกระบวนการพลาสติกของเหลวรวมกับการเติมโลหะเชิงซ้อน พบว่าการเติมโลหะเชิงซ้อนชนิดคอปเปอร์ไอออน (Cu^{2+}) และไอออนไอออน (Fe^{3+}) ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลและความหนืดของโคโตซานลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่เติมโลหะเชิงซ้อน ซึ่งชี้ให้เห็นว่าการเติมโลหะเชิงซ้อนทำให้ความสามารถในการย่อยสลายโคโตซานด้วยพลาสติกเพิ่มขึ้น จากรายงานดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่าพลาสติกของเหลวสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการย่อยสลายพอลิแซ็กคาไรด์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเนื่องจากในกระบวนการไม่มีการปนเปื้อนของสารเคมี ไม่ซับซ้อน และวัสดุที่ใช้ในการสร้างเครื่องปฏิกรณ์พลาสติกสามารถหาได้ง่ายและมีราคาถูก

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจเตรียมน้ำตาลรีดิวซ์และ 5-hydroxymethylfurfural (HMF) โดยการประยุกต์ใช้กระบวนการพลาสติกของเหลวในการย่อยสลายแป้งซึ่งเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ที่มีโครงสร้างคล้ายคลึงกับโคโตซานและมีจำนวนมากในธรรมชาติ ในการศึกษาการเตรียมน้ำตาลรีดิวซ์ด้วยพลาสติกของเหลวจะดำเนินการภายใต้สภาวะที่ไม่รุนแรงโดยใช้น้ำ โดยตัวแปรที่สนใจศึกษาคือ เวลาที่ใช้ในการทรีทพลาสติก ชนิดของอิเล็กโทรด และพลังงานพลาสติก สารแขวนลอยแป้งที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสติกจะถูกนำไปวิเคราะห์คุณลักษณะต่างๆ อาทิ การตรวจวัดผลิตภัณฑ์น้ำตาลรีดิวซ์ ผลิตภัณฑ์น้ำตาลกลูโคส ผลิตภัณฑ์ 5-hydroxymethylfurfural (HMF) ลักษณะโครงสร้างความเป็นผลึก และลักษณะสัณฐานพื้นผิวของเม็ดแป้ง ซึ่งผลที่ได้จากการศึกษานี้สามารถนำไปพัฒนากระบวนการการเตรียมน้ำตาลรีดิวซ์และ 5-hydroxymethylfurfural (HMF) จากแป้งแบบใหม่เพื่อทดแทนกระบวนการที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน คือ การใช้กรด และการใช้เอนไซม์ ที่มีความซับซ้อนและต้นทุนสูง

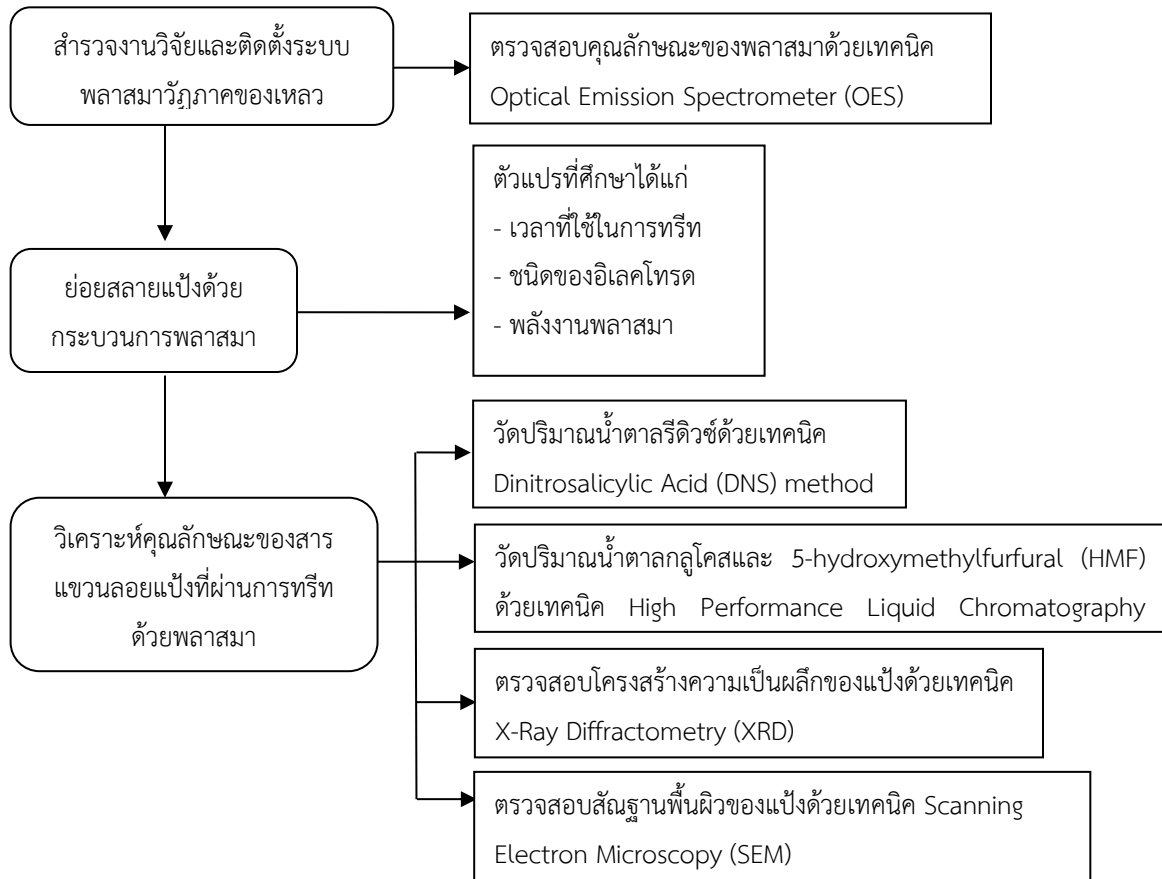
2. วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

เพื่อศึกษาผลของสภาวะของกระบวนการพลาสติกของเหลว อาทิ เวลา ชนิดของอิเล็กโทรด และพลังงานพลาสติกที่มีต่อการย่อยสลายแป้งเพื่อเตรียมน้ำตาลรีดิวซ์ และ 5-hydroxymethylfurfural (HMF)

3. วิธีการดำเนินการวิจัย และสถานที่ทำการทดลอง/เก็บข้อมูล

การวิจัยและทดลองจะดำเนินการที่ภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร โดยขั้นตอนการดำเนินการทดลองจะสรุปไว้ดังแสดงในรูปที่ 1 ซึ่งประกอบด้วย 2 ส่วนดังต่อไปนี้

- ศึกษาสภาวะของพลาสติกในการย่อยสลายแป้งซึ่งประกอบด้วย เวลาที่ใช้ในการทรีทพลาสติก ชนิดของอิเล็กโทรด และพลังงานพลาสติก เพื่อใช้ในการเตรียมน้ำตาลรีดิวซ์
- ตรวจสอบคุณลักษณะของสารแขวนลอยแป้งที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสติกซึ่งประกอบด้วย การตรวจวัดผลิตภัณฑ์น้ำตาลรีดิวซ์ ผลิตภัณฑ์น้ำตาลกลูโคส ผลิตภัณฑ์ 5-hydroxymethylfurfural (HMF) ลักษณะโครงสร้างความเป็นผลึก และลักษณะสัณฐานพื้นผิวของเม็ดแป้ง



รูปที่ 1. ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง

4. ระยะเวลาทำการวิจัย และแผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัย

แผนการดำเนินงาน	ผลที่คาดหวัง
ปีที่ 1/(เดือน 1-6) - สํารวจงานวิจัยและติดตั้งกระบวนการพลาสมา	
ปีที่ 1/(เดือน 7-12) - ศึกษาการย่อยสลายของเสียจากกระบวนการผลิตแป้งมันเพื่อเตรียมน้ำตาลกลูโคสและ 5-HMF	
ปีที่ 2/(เดือน 13-18) - ตรวจสอบคุณลักษณะน้ำตาลกลูโคสและ 5-HMF ที่เตรียมได้จากกระบวนการพลาสมา	-1 International publication
ปีที่ 2/(เดือน 19-24) - เติร์ยมรูปแบบโครงการวิจัยฉบับสมบูรณ์	

เนื้อหางานวิจัย

บทนำ

ปัจจุบันทั่วโลกมีการขยายตัวของอุตสาหกรรม เกษตรกรรม และการขนส่งเป็นอย่างมาก ทำให้ความต้องการใช้พลังงานโดยเฉพาะพลังงานจากฟอสซิลเพิ่มขึ้นตามด้วย ซึ่งส่งผลให้ต้นทุนของเชื้อเพลิงสูงขึ้นและเกิดวิกฤติภาวะขาดแคลนพลังงานเชื้อเพลิง ดังนั้นในหลายประเทศจึงมีการวิจัยและพัฒนาทางด้านพลังงานทดแทน โดยเฉพาะพลังงานจากเอทานอล เนื่องจากเอทานอลเป็นพลังงานสะอาด สามารถนำมาทดแทนพลังงานจากฟอสซิลได้เป็นอย่างดี เอทานอลสามารถเตรียมได้จากวัตถุดิบประเภทน้ำตาล และวัตถุดิบประเภทแป้ง แป้งเป็นคราโบไฮเดรตประเภทพอลิแซ็กคาไรด์ที่เป็นองค์ประกอบหลักของชีวมวลชนิดต่างๆ อาทิ มันสำปะหลัง มันฝรั่ง ข้าวโพด และข้าว เป็นต้น โดยทั่วไปแล้วโครงสร้างทางเคมีของแป้งจะประกอบด้วยอะไมโลส 20-25 เปอร์เซ็นต์ และอะไมโลเพคติน 75-80 เปอร์เซ็นต์ โดยโครงสร้างของอะไมโลสจะเกิดจากการเชื่อมต่อกันด้วยหน่วยกลูโคซิลแบบเส้นตรงจึงทำให้อะไมโลสที่สามารถละลายน้ำได้ง่าย ส่วนโครงสร้างของอะไมโลเพคตินจะเกิดจากการเชื่อมต่อกันด้วยหน่วยกลูโคซิลแบบกิ่งซึ่งส่งผลทำให้ไม่สามารถละลายน้ำได้ การย่อยสลายแป้งซึ่งเป็วัตถุบิที่ไดจากธรรมชาติ จะทำให้ได้น้ำตาลรีดิวิซ์ที่สามารถนำไปเป็นวัตถุดิบหลักที่ใช้ในกระบวนการผลิตเอทานอลเพื่อเป็นพลังงานทางเลือกทดแทน และโมโนแซคคาไรด์ เช่น กลูโคสและฟรุคโตส กลูโคสและฟรุคโตสสามารถเปลี่ยนให้เป็นสารเคมีแพลตฟอร์มที่มีมูลค่าสูง หนึ่งในวิธีการแปลงที่มีแนวโน้มมากที่สุดคือการสังเคราะห์สารเคมี 5-hydroxymethylfurfural (HMF) จากกลูโคสและฟรุคโตสผ่านปฏิกิริยาทางเคมี เนื่องจาก HMF มีศักยภาพในการแปลงเป็นสารเคมี พลาสติก เมสซ์ภัณฑ์และการถ่ายโอนได้ดี ดังนั้นการเปลี่ยนน้ำตาลกลูโคสและฟรุคโตสเป็น 5-hydroxymethylfurfural (HMF) จึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบัน ดังนั้นการย่อยสลายแป้งเพื่อผลิตน้ำตาลรีดิวิซ์และ 5-hydroxymethylfurfural (HMF) จึงมีความสำคัญและได้รับความสนใจเป็นอย่างมากจากนักวิจัย [1-2]

กระบวนการย่อยสลายแป้งเพื่อผลิตน้ำตาลรีดิวิซ์และ 5-hydroxymethylfurfural (HMF) ที่นิยมนำมาใช้ในปัจจุบันมี 2 วิธี คือ การย่อยสลายทางเคมีด้วยกรด และการย่อยสลายด้วยเอนไซม์ [2-3] ในกระบวนการย่อยสลายแป้งด้วยกรด อาทิ กรดไฮโดรคลอริกและกรดอะซิติก นิยมดำเนินการในสภาวะที่รุนแรงและอุณหภูมิสูง ส่งผลให้เกิดการย่อยสลายผลิตภัณฑ์น้ำตาลรีดิวิซ์ที่ไดจากการไฮโดรไลซิสโดยเฉพาะน้ำตาลกลูโคส เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงและต้นทุนสูง เนื่องจากวัสดุที่ใช้ต้องทนต่อการกัดกร่อน การกำจัดกรดออกจากผลิตภัณฑ์ทำได้ยากและหลายขั้นตอน สำหรับกระบวนการย่อยสลายแป้งด้วยเอนไซม์ มีความจำเพาะเจาะจงในการเขาทำปฏิกิริยา จะส่งผลให้อยแป้งได้น้ำตาลรีดิวิซ์ที่มีความบริสุทธิ์ ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ในสภาวะที่ไม่รุนแรง อุณหภูมิที่ใช้ไม่สูงมาก อย่างไรก็ตามการย่อยสลายแป้งด้วยเอนไซม์จะมีข้อเสียคือ กระบวนการมีความซับซ้อนและต้นทุนของเอนไซม์สูง

กระบวนการพลาสมาวิญญาศของเหลวเป็นกระบวนการใหม่ที่ได้รับการนิยมนำไปประยุกต์ใช้งานทางดานต่างๆ อาทิ การสังเคราะห์อนุภาคนาโน การปรับปรุงพื้นผิวของวัสดุ การบำบัดน้ำเสียการฆ่าเชื้อ และการย่อย

สลายสารออกแกนิค [4-5] กระบวนการพลาสมาวิวัฒนาการของเหลวเป็นกระบวนการที่สามารถผลิตอนุมูลอิสระที่มีความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาได้อาติ หมูไฮดรอกซิล (OH^-) หมูไฮโดรเปอร์ออกซิล ($\text{HO}_2^\bullet$) อิเล็กตรอนอิสระ (e^-) และออกซิเจนแอนไอออน (O^-) จากรายงานการวิจัยของ I. Prasertsung และคณะ ซึ่งได้ศึกษาการย่อยสลายพอลิแซ็กการไรตชนิดไคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิวัฒนาการของเหลว พบว่าไคโตซานที่ผ่านการทรีตด้วยพลาสมามีความหนืดและน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง เนื่องจากอนุมูลอิสระซึ่งถูกผลิตขึ้นในระหว่างกระบวนการพลาสมาและความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยาสามารถเกิดการไฮโดรไลซิสและทำลายความเปราะบางของไคโตซานส่งผลให้เกิดการย่อยสลาย [6-7] จากรายงานวิจัยของ O. Pornsunthorntawe และคณะ [8] ซึ่งได้ศึกษาการย่อยสลายไคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิวัฒนาการของเหลวรวมกับการเติมโลหะเชิงซ้อน พบว่าการเติมโลหะเชิงซ้อนชนิดคอปเปอร์ไอออน (Cu^{2+}) และไอออนไอออน (Fe^{3+}) ส่งผลทำให้น้ำหนักโมเลกุลและความหนืดของไคโตซานลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ได้เติมโลหะเชิงซ้อน ซึ่งชี้ให้เห็นว่าการเติมโลหะเชิงซ้อนทำให้ความสามารถในการย่อยสลายไคโตซานด้วยพลาสมาเพิ่มขึ้น จากรายงานดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่าพลาสมาวิวัฒนาการของเหลวสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการย่อยสลายพอลิแซ็กการไรตได้อย่างมีประสิทธิภาพ เป้นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเนื่องจากในกระบวนการไม่มีการปนเปื้อนของสารเคมี ไม่ซับซ้อน และวัสดุที่ใช้ในการสร้างเครื่องปฏิกรณ์พลาสมาสามารถหาได้ง่ายและมีราคาถูก

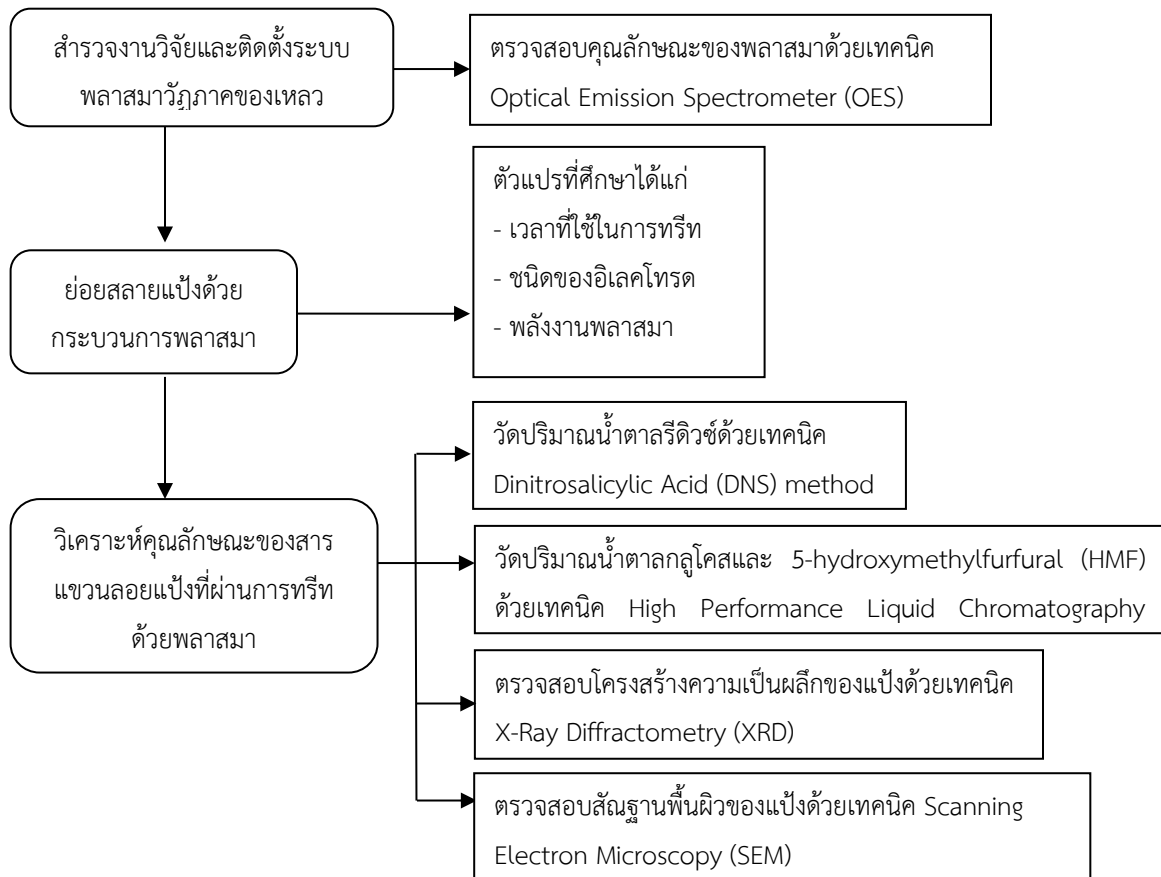
ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจเตรียมน้ำตาลรีดิคัลและ 5-hydroxymethylfurfural (HMF) โดยการใช้กระบวนการพลาสมาวิวัฒนาการของเหลวในการย่อยสลายแป้งซึ่งเป็นพอลิแซ็กการไรตที่มีโครงสร้างคล้ายคลึงกับไคโตซานและมีจำนวนมากในธรรมชาติ ในการศึกษาการเตรียมน้ำตาลรีดิคัลด้วยพลาสมาวิวัฒนาการของเหลว จะดำเนินการภายใต้สภาวะที่ไม่รุนแรงโดยใช้ไฟฟ้า โดยตัวแปรที่สนใจศึกษาคือ เวลาที่ใช้ในการทรีตพลาสมา ชนิดของอิเล็กโทรด และพลังงานพลาสมา สารแขวนลอยแป้งที่ผ่านการทรีตด้วยพลาสมาจะถูกนำไปวิเคราะห์คุณลักษณะต่างๆ อาทิ การตรวจวัดผลิตภัณฑ์ น้ำตาลรีดิคัล ผลิตภัณฑ์น้ำตาลกลูโคส ผลิตภัณฑ์ 5-hydroxymethylfurfural (HMF) ลักษณะโครงสร้างความเป็นผลึก และลักษณะสัณฐานพื้นผิวของเม็ดแป้ง ซึ่งผลที่ได้จากการศึกษานี้สามารถนำไปพัฒนากระบวนการการเตรียมน้ำตาลรีดิคัลและ 5-hydroxymethylfurfural (HMF) จากแป้งแบบใหม่เพื่อทดแทนกระบวนการที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน คือ การใช้กรด และการใช้เอนไซม์ ที่มีความซับซ้อนและต้นทุนสูง โดย

วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาผลของสภาวะของกระบวนการพลาสมาวิวัฒนาการของเหลว อาทิ เวลา ชนิดของอิเล็กโทรด และพลังงานพลาสมาที่มีต่อการย่อยสลายแป้งเพื่อเตรียมน้ำตาลรีดิคัล และ 5-hydroxymethylfurfural (HMF)

วิธีการทดลอง

ในการศึกษาการย่อยสลายเซลล์ูโลสโดยการทรีทด้วยพลาสมาวัฏภาคของเหลวสามารถสรุปขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยดังแสดงในรูปที่ 1



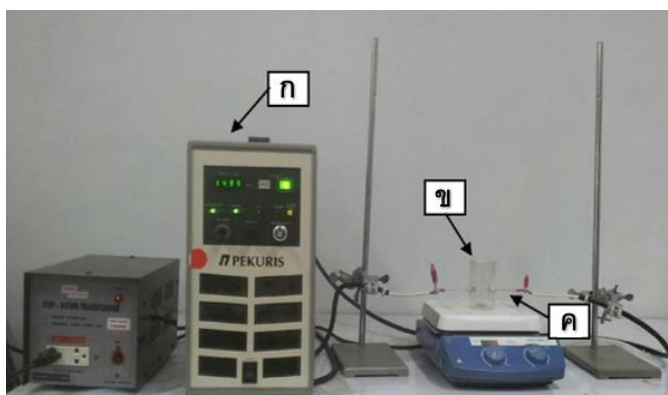
รูปที่ 1 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

ขั้นตอนการดำเนินงาน

ในการศึกษาการย่อยสลายของเสียจากการผลิตแอมโมเนียด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว สามารถสรุปขั้นตอนการดำเนินงานได้ดังรูปที่ 1 โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

การติดตั้งระบบพลาสมาวิทยุภาคของเหลว

กระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลวเกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แก้วที่มีขั้วอิเล็กโทรดติดตั้งอยู่สองข้างของเครื่องปฏิกรณ์ [4] มีระยะห่างระหว่างขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองขั้ว 0.2 มิลลิเมตร เชื่อมต่ออิเล็กโทรดทั้งสองกับเครื่องพาวเวอร์ซัพพลายระบบไฟฟ้ากระแสตรงแบบพัลส์ โดยที่เครื่องปฏิกรณ์แก้วตั้งอยู่บนเครื่องปั่นกวาดรูปที่ 2 และทำการปิดฟอยล์บนเครื่องปฏิกรณ์แก้ว เพื่อป้องกันการระเหยของสารละลายในระหว่างการบำบัดด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว ทั้งนี้ ในการตรวจสอบคุณสมบัติของพลาสมาที่เกิดขึ้นอาศัย OES โดยนำหัววัดจุ่มลงในสารละลายของเสียจากการผลิตแอมโมเนียสำหรับแอมโมเนีย ขณะทำการทดลองด้วยระดับการเปล่งแสง ผลที่ได้จากการวัดแสดงในรูปของกราฟพิคความยาวคลื่นในช่วงต่างๆ ซึ่งสามารถนำไปเปรียบเทียบข้อมูลอ้างอิง เพื่อระบุชนิดของหมู่ไอออนที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว



รูปที่ 2 อุปกรณ์กำเนิดพลาสมาวิทยุภาคของเหลว ก.เพาเวอร์ซัพพลาย ข.ถังปฏิกรณ์พลาสมา ค.ขั้วอิเล็กโทรด

การย่อยของเสียจากการผลิตแอมโมเนียด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว

การเตรียมของเสียจากการผลิตแอมโมเนียสำหรับใช้ในการทดลอง นำของเสียจากการผลิตแอมโมเนียสำหรับแอมโมเนียมาชั่งให้ได้น้ำหนัก 1 กรัม ละลายในสารละลายกรดซัลฟิวริก 0.02 โมลาร์ 100 มิลลิลิตร และทำการย่อยสลายของเสียจากการผลิตแอมโมเนียด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลวที่ความถี่ 15 กิโลเฮิร์ตซ์ โดยตัวแปรที่ทำการศึกษาคือ ชนิดกรด ได้แก่กรดไนตริก กรดซัลฟิวริก และกรดไฮโดรคลอริก เวลาที่ใช้ในการทดลอง 0-300 นาที ความเข้มข้นของกรดต่างๆ ได้แก่ 0.02 0.04 และ 0.08 โมลาร์ ความถี่ของเครื่อง

กำหนดพลาสมา 15 22.5 และ 30 กิโลเฮิร์ตซ์ และความเข้มข้นของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลัง 0.5-2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

การวิเคราะห์ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์จากของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลังที่ได้หลังจากการย่อยสลายด้วยกระบวนการพลาสมาวัฏภาคของเหลวด้วยเทคนิค DNS Reagent

การวิเคราะห์ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์จะเริ่มจากการเตรียมสาร DNS Reagent โดยมีการเตรียมดังนี้ ทำการต้มน้ำ 60 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และเติม Potassium Sodium Tartrate ลงไป 30 กรัม รอจนสารละลายหมดจากนั้นจึงเติม Sodium Hydroxide และ Sodium Sulfite ลงไป 1 และ 0.05 กรัม ตามลำดับ และรอจนสารละลายหมดแล้วจึงเติม Dinitrosalicylic Acid ลงไป 1 กรัม แล้วรอจนสารละลายหมดจึงเติม Phenol ลงไป 0.2 กรัม รอจนสารละลายกลายเป็นของเหลวสีเหลือง จากนั้นเทสารละลายสีเหลืองลงในขวดปรับปริมาตร ขนาด 100 มิลลิลิตร จากนั้นทำการปรับปริมาตรให้ได้ 100 มิลลิลิตร เขย่าสารละลายให้เข้ากัน และสุดท้ายเทสารละลายลงในขวดเก็บสาร และทำการห่อขวดด้วยฟอยล์เพื่อป้องกันไม่ให้สารโดนแสง และทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DNS Reagent ดังนี้ เมื่อเก็บตัวอย่างของสารแขวนลอยของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลังเรียบร้อยแล้ว ให้นำไปใส่ในเครื่อง Centrifuge เพื่อปั่นเวียงให้สารแขวนลอยได้แยกชั้นกัน จากนั้นจะนำส่วนที่เป็นของเหลวมาวิเคราะห์ โดยจะปิเปตมา 0.3 ถึง 0.5 มิลลิลิตร แล้วนำมาเจือจางเป็นจำนวนเท่าของของเหลวที่ปิเปตมาข้างต้น และเมื่อเจือจางและผสมกันได้ดีแล้ว ให้ปิเปตของเหลวจากการเจือจางมา 0.5 มิลลิลิตร ผสมกับสาร DNS Reagent อีก 0.5 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปต้มที่ Hot Plate โดยตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 320 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที และเมื่อต้มเสร็จให้นำมาทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องจนกว่าสารจะเย็น จากนั้นให้เติมน้ำกลั่นเพิ่มไป 5 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากันและใส่ในคิวเวทท์ 3 มิลลิลิตร เพื่อนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงในเครื่อง UV-vis Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร เมื่อได้ค่ามาแล้วให้นำไปเทียบกับ Standard Curve ให้เปลี่ยนเป็นความเข้มข้นแล้วคูณกลับด้วยค่าจำนวนเท่าที่ได้เจือจางในข้างต้น [12-15]

การวิเคราะห์ปริมาณน้ำตาลกลูโคสและ 5-Hydroxymethylfurfural จากของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลังที่ได้หลังจากการย่อยสลายด้วยกระบวนการพลาสมาวัฏภาคของเหลวด้วยเทคนิค โครมาโตกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (HPLC)

ในการหาปริมาณกลูโคสและ 5-Hydroxymethylfurfural ที่เกิดขึ้นในระหว่างการรักษาด้วยพลาสมาของตัวอย่างแป้งมันสำปะหลัง ไฮโดรไลสจะถูกรองด้วยฟیلเตอร์ขนาด 0.45 ไมครอนก่อนที่จะวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโตกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (HPLC) (Alltech ELSD 2000, USA) การแยกสารด้วยวิธีโครมาโตกราฟีดำเนินการโดยใช้คอลัมน์ Rezex RPM-Monosaccharide Pb²⁺ และตัวตรวจจับ RI เฟสเคลื่อนที่เป็นน้ำ

ปราศจากไอออนด้วยอัตราการไหล 0.6 มิลลิลิตร/นาที่และฉีดตัวอย่าง 20 μL (F. Li et al., 2016) ในการคำนวณเชิงปริมาณของกลูโคสและ 5-Hydroxymethylfurfural จะใช้สารมาตรฐาน กลูโคสและ 5-Hydroxymethylfurfural ในการสร้างกราฟมาตรฐาน [16-20]

การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของแป้งมันสำปะหลังโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

สัณฐานวิทยาของเม็ดแป้งที่ไม่ผ่านการบำบัดกรดไฮโดรไลซ์และพลาสมาได้รับการตรวจสอบโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) [13] ตัวอย่างถูกติดตั้งบนต้นขั้วทองแดงและเคลือบด้วยทองคำเป็นเวลา 10 นาที่ ตัวอย่างที่เคลือบแล้ววิเคราะห์และถ่ายภาพโดยใช้ JEOL JSM-6400 SEM (JEOL, ญี่ปุ่น) ที่แรงดันไฟฟ้า 10 kV

การวิเคราะห์ความเป็นผลึกของแป้งมันสำปะหลังด้วยเทคนิค X-ray diffractometer (XRD)

การวิเคราะห์ XRD ของเม็ด CSW ที่ไม่ผ่านการบำบัดกรดไฮโดรไลซ์และพลาสมาได้รับการศึกษาโดยใช้ X-ray diffractometer (Shimadzu Lab XRD-6000, ญี่ปุ่น) ที่มีช่วงการเลี้ยวเบนเชิงมุม 2° ระหว่าง 10° และ 40° รูปแบบการเลี้ยวเบนเอ็กซ์เรย์ของตัวอย่างถูกวัดด้วยเป้าหมาย $\text{CuK}\alpha$ ที่ 40 kV และ 50 mA [13]

ผลการวิจัย

องค์ประกอบของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลัง

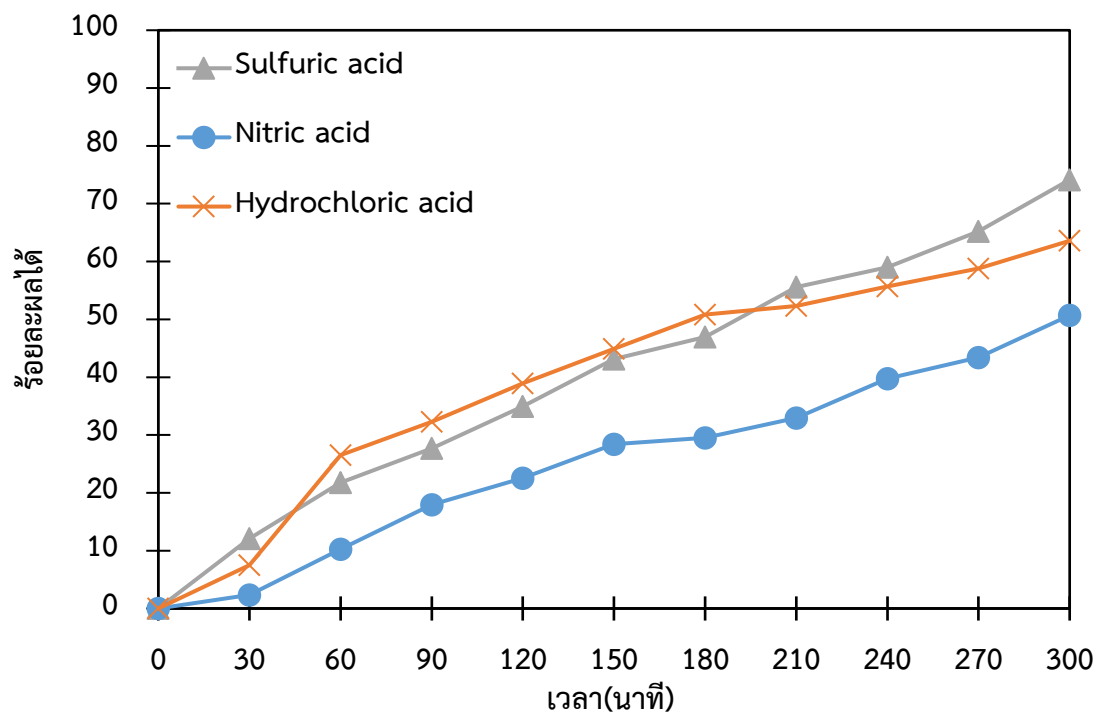
การวิเคราะห์องค์ประกอบหลักของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลังส่วนมากประกอบด้วยเนื้อแป้ง ซึ่งวิเคราะห์ด้วยวิธี Polarimetric Method ความชื้นจะวิเคราะห์ด้วยวิธี Drying Method (A.O.A.C.1980) และเส้นใยที่ประกอบด้วย ลิกนิน เซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลส จะวิเคราะห์ด้วยวิธี Van Soest, P.J. et al. 1991 ซึ่งค่าต่างๆ จากการวิเคราะห์จะแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ตารางแสดงองค์ประกอบของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลัง

องค์ประกอบ	ปริมาณ(ต่อ100กรัมน้ำหนักของเสีย)
เนื้อแป้ง	71.79
ความชื้น	12.48
ลิกนิน	0.03
เซลลูโลส	0.45
เฮมิเซลลูโลส	0.19

ผลการทดลองการย่อยสลายของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลังด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว การศึกษาผลของชนิดของตัวทำละลายที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์

การศึกษาชนิดของตัวทำละลาย ซึ่งในขั้นตอนการทดลองนี้ใช้ตัวทำละลายกรด 3 ชนิด ได้แก่ กรดไนตริก กรดซัลฟิวริก และกรดไฮโดรคลอริก โดยจะควบคุมสภาวะไว้ที่ความเข้มข้นของกรดแต่ละชนิด 0.08 โมลาร์ ความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมา 15 กิโลเฮิร์ตซ์ และความเข้มข้นของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลัง 2 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร



รูปที่ 3 กราฟแสดงร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์จากการย่อยสลายด้วยกรดแต่ละชนิดร่วมกับกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว โดยควบคุมสภาวะที่ความเข้มข้นของกรดแต่ละชนิด 0.08 โมลาร์ ความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมา 15 กิโลเฮิร์ตซ์ และความเข้มข้นของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลัง 2 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร

จากรูปที่ 3 แสดงร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์จากการย่อยสลายของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลังด้วยกรดร่วมกับกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว โดยมีข้อจำกัดของการบำบัดด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว คือ จะสามารถดำเนินการได้เพียง 300 นาที เนื่องจากเมื่อเวลาเกิน 300 นาทีจะทำให้สารแขวนลอยในถังปฏิกรณ์เหลือน้อยและต่ำกว่าแกนของขั้วอิเล็กโทรดจึงทำให้ไม่สามารถดำเนินการต่อได้ และผลการทดลองจะพบว่าการบำบัดด้วยพลาสมาโดยใช้กรดไนตริก มีแนวโน้มของร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์ที่เพิ่มมากขึ้น เมื่อเวลาในการบำบัดด้วยพลาสมาสูงขึ้น ที่เวลา 300 นาทีจะได้ร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์สูงสุดเท่ากับ 50.69

เมื่อเปลี่ยนมาใช้กรดไฮโดรคลอริก จะพบว่าแนวโน้มของร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่เวลา 30-60 นาที จากนั้นจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งเวลา 300 นาที ซึ่งได้ร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์สูงสุดที่ 63.59 สำหรับการใช้กรดซัลฟิวริก จะพบว่าแนวโน้มของร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์จะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อบำบัดด้วยพลาสมา 0-180 นาที และเมื่อเวลา 180-210 นาทีปริมาณของน้ำตาลรีดิวซ์จะมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น จนกระทั่งที่เวลา 300 นาที จะได้ร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์สูงสุดที่ 74.14 จากการทดลองจะพบว่ากรดซัลฟิวริกให้ร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์สูงสุด ทั้งนี้เนื่องจากกรดทั้ง 3 ชนิดเป็นกรดแก่ที่มีความสามารถในการแตกตัวได้ 100 เปอร์เซ็นต์ โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย และความสามารถในการแตกตัวในตัวทำละลายจะแสดงในรูปที่ 4

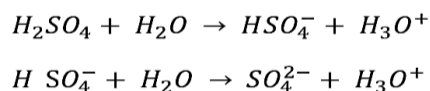
Strongest Acid	Acid	pKa	Conjugate Base	Weakest Base
	HI	-10	I ⁻	
	H ₂ SO ₄	-9	HSO ₄ ⁻	
	HCl	-7	Cl ⁻	
	C ₆ H ₅ SO ₃ H	-6.5	C ₆ H ₅ SO ₃ ⁻	
	H ₃ O ⁺	-1.7	H ₂ O	
	HNO ₃	-1.4	NO ₃ ⁻	
	CF ₃ CO ₂ H	0.2	CF ₃ CO ₂ ⁻	
	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺	4.6	C ₆ H ₅ NH ₂	
	CH ₃ CO ₂ H	4.8	CH ₃ CO ₂ ⁻	
	NH ₄ ⁺	9.2	NH ₃	
	C ₆ H ₅ OH	9.9	C ₆ H ₅ O ⁻	
	CH ₃ NH ₃ ⁺	10.6	CH ₃ NH ₂	
	H ₂ O	15.7	OH ⁻	
	CH ₃ CH ₂ OH	16	CH ₃ CH ₂ O ⁻	
	CH ≡ CH	25	CH ≡ C ⁻	
	NH ₃	38	NH ₂ ⁻	
	CH ₂ = CH ₂	44	CH ₂ = CH ⁻	
	CH ₃ CH ₃	50	CH ₃ CH ₂ ⁻	
Weakest Acid				Strongest Base

รูปที่ 4 ช่วงของค่า pKa หรือค่าการแตกตัวของกรดในน้ำ [27]

ซึ่งจากรูปที่ 4 จะเป็นการประมาณค่า pKa หรือค่าการแตกตัวของกรดในน้ำ และจากค่า pKa จะถูกนำไปแทนในสมการที่ 1 เพื่อเปลี่ยนเป็นค่า Ka หรือค่าคงที่จากการแตกตัวในตัวทำละลายเพื่อบ่งบอกได้ถึงความสามารถในการแตกตัวของกรดในสารละลาย

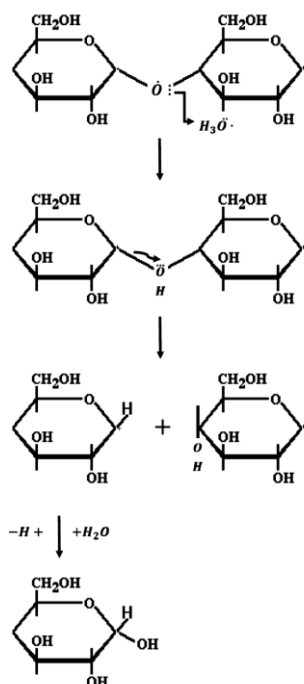
$$pK_a = -\log K_a \quad (1)$$

จากรูปที่ 4 และสมการที่ 1 ชี้ให้เห็นว่ากรดทั้ง 3 ชนิดเป็นกรดแก่ที่มีการแตกตัว 100 เปอร์เซ็นต์ โดยจะมีค่ามากกว่า 10^{-14} ถึง 10^0 ซึ่งเป็นช่วงของการแตกตัวของกรดอ่อน จากการคำนวณของกรดไนตริก กรดไฮโดรคลอริก และกรดซัลฟิวริก จะมีค่าคงที่ของการแตกตัวประมาณ 10^{-1} 10^{-5} และ 10^{-8} ตามลำดับ โดยกรดไนตริกจะมีค่าคงที่ของการแตกตัวน้อยกว่ากรดไฮโดรคลอริก และกรดซัลฟิวริกตามลำดับ และเมื่อเปรียบเทียบกรดซัลฟิวริกกับกรดไฮโดรคลอริก พบว่ากรดไฮโดรคลอริกมีความสามารถในการแตกตัวได้น้อยกว่ากรดซัลฟิวริก เนื่องจากกรดซัลฟิวริกมีค่าคงที่ของการแตกตัวในตัวทำละลายที่มากกว่า จึงทำให้กรดซัลฟิวริกสามารถแตกตัวในน้ำแล้วได้ไฮโดรเนียมไอออนที่มากกว่าตามไปด้วย ซึ่งปฏิกิริยาในการแตกตัวของกรดซัลฟิวริกในน้ำจะแสดงในรูปที่ 5



รูปที่ 5 ปฏิกิริยาในการแตกตัวของกรดซัลฟิวริกในน้ำ [27]

จากรูปที่ 5 จะพบว่ากรดซัลฟิวริก 1 โมเลกุล มีจำนวนอะตอมไฮโดรเจน 2 อะตอม เมื่อแตกตัวในน้ำจะทำให้เกิดไฮโดรเนียมไอออนถึง 2 โมเลกุล โดยไฮโดรเนียมไอออนจะสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในการสลายพันธะไกลโคไซด์ของแป้ง ทำให้เกิดน้ำตาลรีดิวซ์ขึ้น ซึ่งกลไกของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยไฮโดรเนียมไอออนจะแสดงในรูปที่ 6

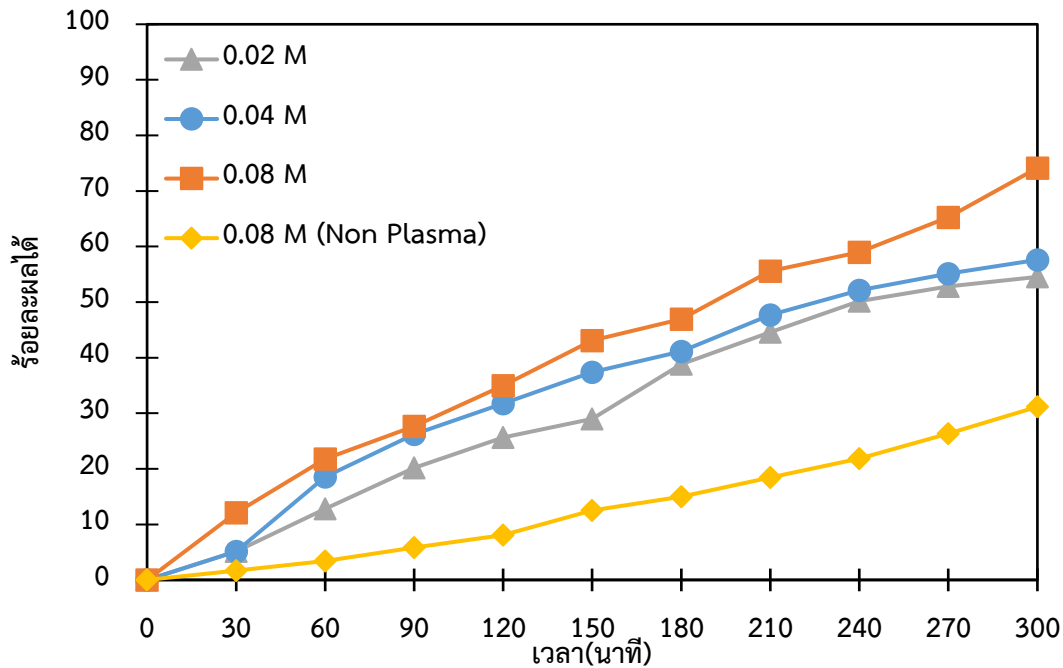


รูปที่ 6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสแบ่งด้วยกรด [28]

ดังนั้นการพิจารณากลไกการแตกตัวของกรด แสดงให้เห็นว่า การแตกตัวของกรดซัลฟิวริกสามารถให้ไฮโดรเนียมไอออนได้มากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับกรดไนตริก และกรดไฮโดรคลอริก จึงส่งผลให้การใช้กรดซัลฟิวริกในการไฮโดรไลซิสของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลัง สามารถให้น้ำตาลรีดิวซ์สูงที่สุด

การศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดที่มีผลต่อร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์

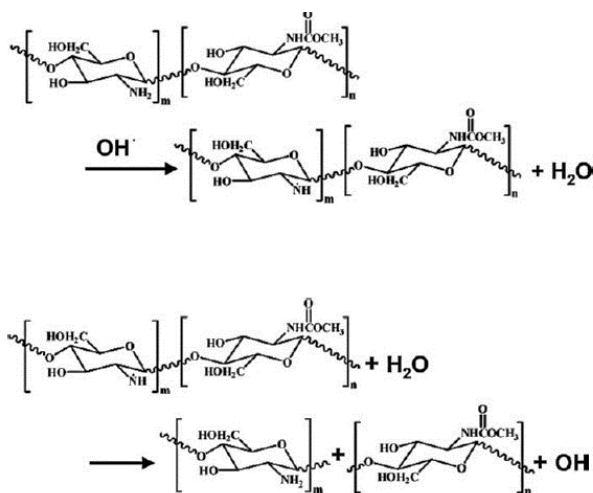
จากการศึกษาชนิดของกรดข้างต้นพบว่า การใช้กรดซัลฟิวริกจะให้ร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์มากที่สุดในขั้นตอนต่อไปจะนำกรดซัลฟิวริกมาศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสร่วมกับกระบวนการพลาสมาวิวัฒนาการของเหลว โดยความเข้มข้นของกรดที่ศึกษาคือ 0.02 0.04 และ 0.08 โมลาร์ ซึ่งจะควบคุมความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมา 15 กิโลเฮิร์ตซ์ และความเข้มข้นของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลัง 2 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร



รูปที่ 7 กราฟแสดงร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์จากการย่อยสลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่แต่ละความเข้มข้นร่วมกับกระบวนการพลาสมาวัฏภาคของเหลว โดยควบคุมสภาวะที่ความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมา 15 กิโลเฮิร์ตซ์ และความเข้มข้นของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลัง 2 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร

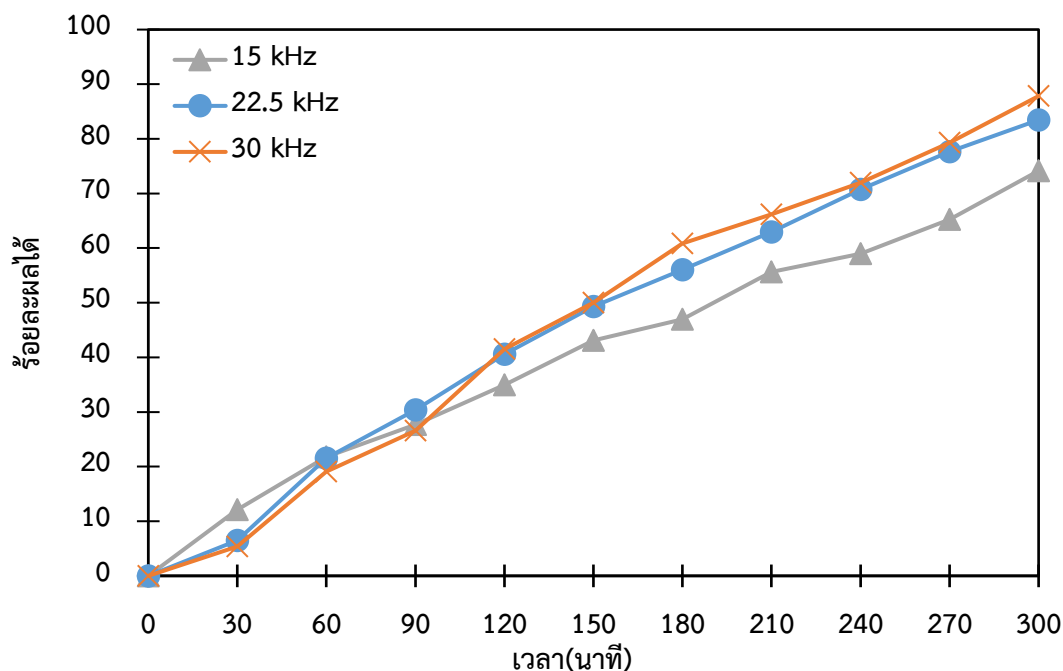
จากรูปที่ 7 แสดงความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์ โดยมีข้อจำกัดของการบำบัดด้วยกระบวนการพลาสมาวัฏภาคของเหลว คือ จะสามารถดำเนินการได้เพียง 300 นาที เนื่องจากเมื่อเวลาเกิน 300 นาทีจะทำให้สารแขวนลอยในถังปฏิกรณ์เหลือน้อยและต่ำกว่าแกนของขั้วอิเล็กโทรดจึงทำให้ไม่สามารถดำเนินการต่อได้ จากผลการทดลองพบว่าความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 0.02 โมลาร์ มีแนวโน้มของร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์เพิ่มมากขึ้นตามเวลาที่ใช้ในการบำบัดด้วยกระบวนการพลาสมาวัฏภาคของเหลว ซึ่งที่ 300 นาที จะให้ร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์สูงสุดร้อยละ 54.54 และเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกเป็น 0.04 และ 0.08 โมลาร์ ความเข้มข้นทั้ง 2 จะให้แนวโน้มการเกิดน้ำตาลรีดิวซ์เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาที่ใช้ในการบำบัดด้วยพลาสมาเพิ่มขึ้น และมีแนวโน้มคล้ายคลึงกับการย่อยสลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.02 โมลาร์ อย่างไรก็ตามการบำบัดด้วยพลาสมาโดยใช้ความเข้มข้น 0.04 และ 0.08 โมลาร์ จะให้ร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์สูงสุดเท่ากับ 57.60 และ 74.14 ตามลำดับ เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นของกรดจะเกิดการแตกตัวของกรดเป็นไฮโดรเนียมไอออนที่มากขึ้นตามปริมาณกรดที่มากขึ้น จึงส่งผลต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ที่ทำลายพันธะไกลโคไซด์ระหว่างโมเลกุลของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลังให้กลายเป็นน้ำตาลรีดิวซ์ได้มากขึ้นเช่นกัน ซึ่งกลไกการย่อยสลายสามารถดูได้จากรูปที่ 6 นอกจากนั้นการศึกษาการย่อยสลายของเสียจากการผลิตแป้งมัน

สำปะหลังด้วยการไฮโดรไลซิสของกรดซัลฟิวริกเพียงอย่างเดียว พบว่าของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลังที่ย่อยสลายด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.08 โมลาร์เพียงอย่างเดียว จะมีแนวโน้มของร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์เพิ่มมากขึ้นอย่างช้าๆ ตามเวลาที่ใช้ในย่อยสลาย ซึ่งที่เวลา 300 นาที จะให้ร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์สูงสุดเพียง 31.15 และเมื่อเปรียบเทียบกับกรดย่อยสลายของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลังด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.08 โมลาร์ ร่วมกับกระบวนการพลาสมาวิวัฒนาการของเหลว จะพบว่าการประยุกต์ใช้กระบวนการพลาสมาวิวัฒนาการของเหลว สามารถให้ร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ที่สูงกว่า เนื่องจากกระบวนการพลาสมาวิวัฒนาการของเหลว มีกลไกที่ช่วยส่งเสริมการย่อยสลายของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลัง โดยในระหว่างการทำบำบัดด้วยกระบวนการพลาสมาวิวัฒนาการของเหลวจะสามารถผลิตอนุมูลอิสระต่างๆ ซึ่งหนึ่งในอนุมูลอิสระที่ผลิตคือ อนุมูลไฮดรอกซิล (Hydroxyl Radical, $\text{OH}^\bullet$) ซึ่งอนุมูลไฮดรอกซิลจะเข้าไปสลายพันธะไกลโคไซด์ของโมเลกุลแป้ง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Prasertsung I. และคณะ [7] ที่ได้รายงานถึงกลไกของอนุมูลไฮดรอกซิลที่ไปทำลายพันธะไกลโคไซด์ของโคโตซาน ซึ่งมีโครงสร้างคล้ายกับแป้ง โดยกลไกการย่อยสลายจะแสดงในรูปที่ 8



รูปที่ 8 กลไกการย่อยสลายจากอนุมูลไฮดรอกซิลของกระบวนการพลาสมาวิวัฒนาการของเหลว [7]

การศึกษาผลของความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมาที่มีผลต่อร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์



รูปที่ 9 กราฟแสดงร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์จากการย่อยสลายด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุ

ภาคของเหลว จากการใช้ความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมาที่ต่างกัน โดยควบคุมสภาวะที่กรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.08 โมลาร์ และความเข้มข้นของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลังที่ 2 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร

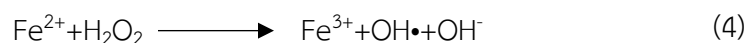
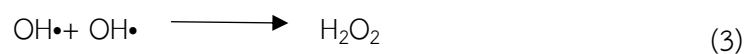
จากการศึกษาชนิดของกรด และความเข้มข้นทำให้ทราบสภาวะที่เหมาะสมของกรด คือกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.08 โมลาร์ ต่อมาได้มีการศึกษาถึงผลของความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมา โดยจะทำการศึกษาที่ 15 22.5 และ 30 กิโลเฮิร์ตซ์ โดยควบคุมสภาวะการใช้กรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.08 โมลาร์ และใช้ความเข้มข้นของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลังที่ 2 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร

จากรูปที่ 9 แสดงผลของความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมาที่มีผลต่อร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ โดยมีข้อจำกัดของการบำบัดด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว คือ จะสามารถดำเนินการได้เพียง 300 นาที เนื่องจากเมื่อเวลาเกิน 300 นาทีจะทำให้สารแขวนลอยในถังปฏิกรณ์เหลือน้อย และต่ำกว่าแกนของหัวอิเล็กโทรด จึงทำให้ไม่สามารถดำเนินการต่อได้ จากผลการทดลองพบว่าความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมา 15 กิโลเฮิร์ตซ์ มีแนวโน้มของร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์เพิ่มมากขึ้นตามเวลาที่ใช้ในการบำบัดด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว ซึ่งจะมีร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์สูงสุดที่เวลา 300 นาทีเท่ากับร้อยละ 74.14 เมื่อเพิ่มความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมาเป็น 22.5 และ 30 กิโลเฮิร์ตซ์ จะมีแนวโน้มการเกิดน้ำตาลรีดิวซ์เพิ่มสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ความถี่ 15 กิโลเฮิร์ตซ์ และมีร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์เท่ากับร้อยละ 83.46 และ 87.83 ตามลำดับ

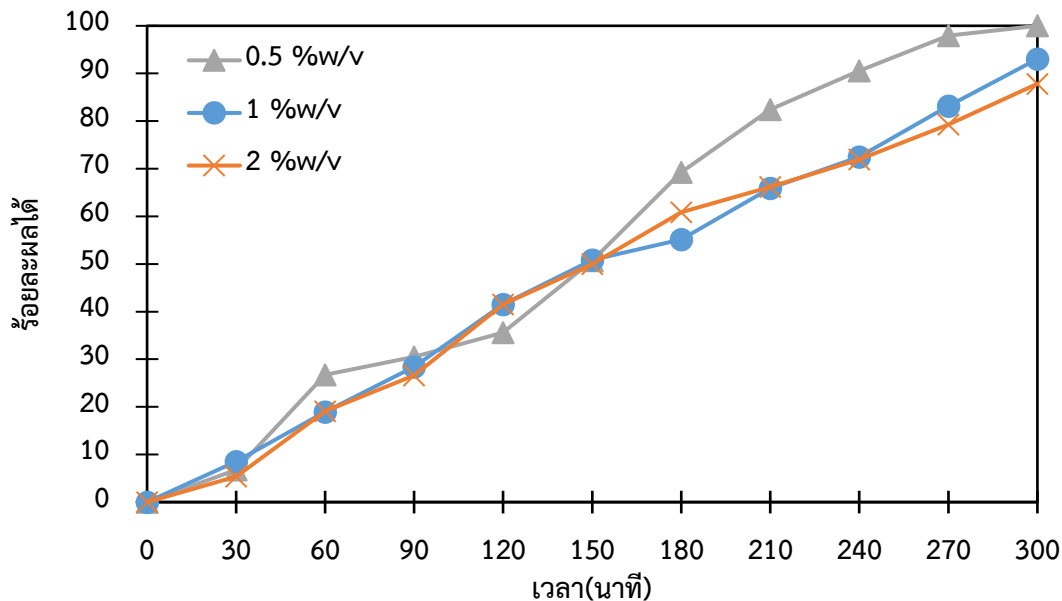
จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมา จะส่งผลให้มีร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ที่สูงขึ้น ซึ่งผลของความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมา เมื่อพิจารณาอ้างอิงจากรายงานการศึกษาของ Kung J. และคณะ [29] พบว่า การศึกษาการเพิ่มความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมา ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของแรงดันไฟฟ้า และกระแสไฟฟ้า เมื่อคำนวณหาพลังงานต่อพัลส์ จากสูตร $E = \int_0^t V I dt$ จะพบว่าการเพิ่มความถี่จะส่งผลทำให้พลังงานต่อพัลส์ของพลาสมาที่ได้มีค่าสูงขึ้น ดังนั้นพลังงานที่เพิ่มขึ้น จะไปกระตุ้นการสร้างหมู่ว่องไวไฮดรอกซิลในปริมาณที่สูงขึ้น และสามารถเข้าไปสลายพันธะไกลโคไซด์ระหว่างโมเลกุลของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลังได้มากขึ้น จึงเป็นผลทำให้เกิดร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ที่มากขึ้นตามไปด้วย นอกจากนี้พลังงานต่อพัลส์ที่สูงขึ้น ยังส่งผลต่อการกระตุ้นการทำลายซัลโฟเล็กโทรดหลักด้วยกระบวนการอิเล็กโทรลิซิสระหว่างการบำบัดด้วยพลาสมา เป็นผลทำให้เกิดเฟอร์รัสไอออนได้มากขึ้น จากการออกซิเดชันที่ซัลโฟเล็กโทรดในระหว่างการบำบัดด้วยกระบวนการพลาสมา ดังแสดงในสมการ (2) [30]



ซึ่งในระบบของกระบวนการเกิดพลาสมาวัฏภาคของเหลวจะมีโอกาสเกิดการรวมตัวของหมู่ว่องไวไฮดรอกซิล ทำให้เกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ขึ้น ซึ่งเป็นผลเสียทำให้มีปริมาณหมู่ว่องไวไฮดรอกซิลในระบบน้อยลง และเนื่องจากหมู่ว่องไวไฮดรอกซิล เป็นกลไกที่ทำให้เกิดการสลายพันธะของโมเลกุลแป้ง เมื่อปริมาณหมู่ว่องไวไฮดรอกซิลน้อยลง จะส่งผลทำให้เกิดการสลายพันธะของโมเลกุลแป้งน้อยลงตาม ดังนั้นการมีเฟอร์รัสไอออนที่มาก จะช่วยเข้าไปทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เรียกว่าปฏิกิริยาเฟนตอน ซึ่งส่งผลให้เกิดการแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และเกิดหมู่ว่องไวไฮดรอกซิลอีกครั้ง ตามรายงานการวิจัยของ Chang K.L.B. และคณะ [31] ดังแสดงในสมการ (3)



การศึกษาผลของความเข้มข้นของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลังที่มีผลต่อร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์



รูปที่ 10 กราฟแสดงร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์จากการย่อยสลายด้วยกระบวนการพลาสมาวัฏภาคของเหลวจากการใช้ความเข้มข้นของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลัง โดยควบคุมสภาวะที่กรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.08 โมลาร์ และความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมา 30 กิโลเฮิร์ตซ์

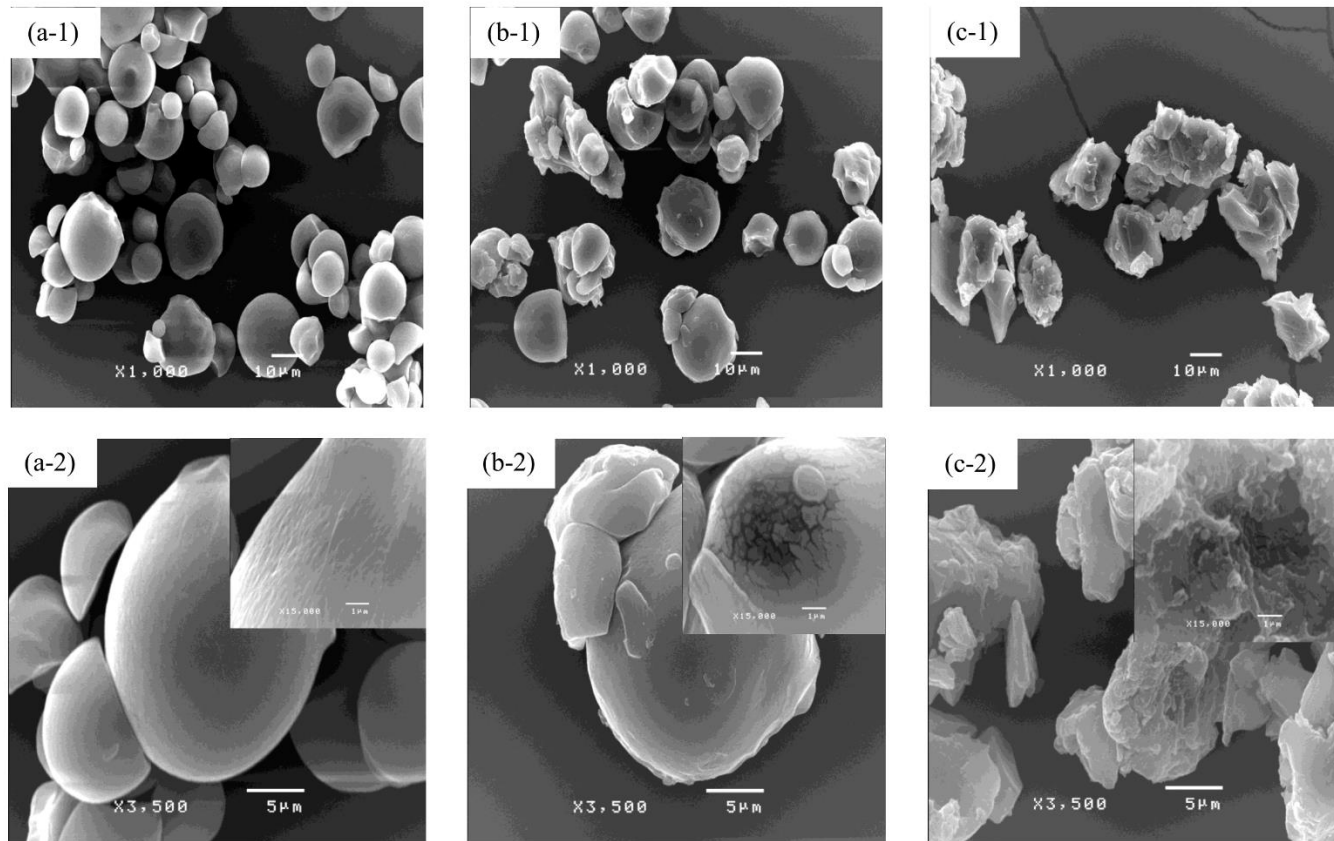
จากการศึกษาผลของชนิดของตัวทำละลายกรด ความเข้มข้นของกรดและความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมา จะพบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่ให้ร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์มากที่สุด คือกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.08 โมลาร์ และความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมา 30 กิโลเฮิร์ตซ์ โดยการศึกษาทั้งหมดที่ผ่านมาได้ใช้ความเข้มข้นของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลัง 2 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ในการศึกษาลำดับต่อไปจะศึกษาผลของความเข้มข้นของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลังที่ 0.5 ถึง 2 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร

จากรูปที่ 10 แสดงความเข้มข้นของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลังที่มีผลต่อร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ โดยมีข้อจำกัดของการบำบัดด้วยกระบวนการพลาสมาวัฏภาคของเหลว คือ จะสามารถดำเนินการได้เพียง 300 นาที เนื่องจากเมื่อเวลาเกิน 300 นาทีจะทำให้สารแขวนลอยในถังปฏิกรณ์เหลือน้อยและต่ำกว่าแกนของหัวอิเล็กโทรดจึงทำให้ไม่สามารถดำเนินการต่อได้ จากผลการทดลองพบว่าความเข้มข้นของของเสียจากการผลิตแป้งมัน 2 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร มีแนวโน้มของร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์เพิ่มมากขึ้นตามเวลาที่ใช้ในการบำบัดด้วยกระบวนการพลาสมาวัฏภาคของเหลว ซึ่งมีร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์สูงสุดที่เวลา 300 นาที เท่ากับร้อยละ 87.83 และเมื่อลดความเข้มข้นของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลังเป็น 1 และ 0.5

เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ตามลำดับ ซึ่งพบว่าทำให้แนวโน้มการเกิดน้ำตาลรีดิวซ์เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับความเข้มข้นของของเสียจากการผลิตแป้งมันเป็น 2 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร โดยที่ความเข้มข้นของของเสียจากการผลิตแป้งมันเป็น 1 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร จะให้ร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์เท่าร้อยละ 93.03 และ 100.00 ตามลำดับ เนื่องจากความเข้มข้นของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำหรับ 2 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร จะมีปริมาณของเสียจากการผลิตแป้งมันสำหรับจำนวนมากละลายอยู่ในตัวทำละลาย ซึ่งจะทำให้บ่งบอกถึงการมีพันธะไกลโคไซด์ที่มาก เมื่อเปรียบเทียบกับความเข้มข้นของของเสียจากการผลิตแป้งมัน 1 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ซึ่งส่งผลต่อความต้องการในการเกิดกลไกการย่อยสลายที่มากขึ้นในการทำลายพันธะไกลโคไซด์ระหว่างโมเลกุลของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำหรับให้กลายเป็นน้ำตาลรีดิวซ์ ตามลำดับ ซึ่งกลไกการย่อยสลายจาก 2 กระบวนการสามารถดูได้จากรูปที่ 6 และ 8 แต่เมื่อลดความเข้มข้นของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำหรับเป็น 1 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ตามลำดับ จะพบว่าจะเกิดการย่อยสลายหรือทำลายพันธะไกลโคไซด์ระหว่างโมเลกุลของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำหรับให้กลายเป็นน้ำตาลรีดิวซ์ได้มากขึ้นตามลำดับ

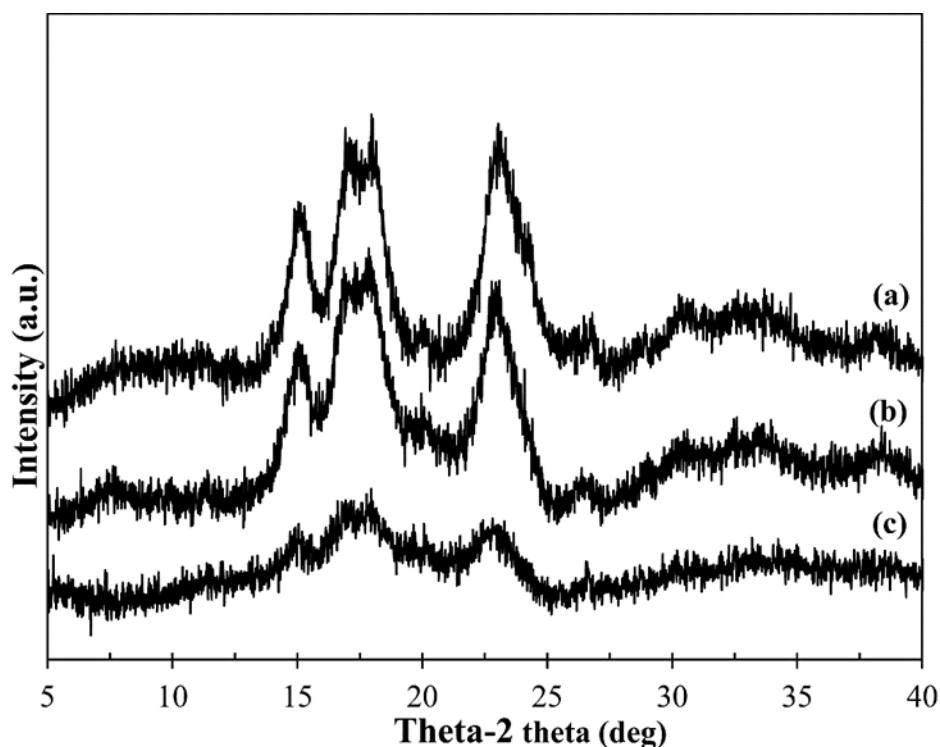
ผลของกระบวนการพลาสมาที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาของเม็ดแป้ง

เพื่อวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของเม็ดแป้งที่ไม่ผ่านการทรีท ผ่านการทรีทกรด และผ่านการทรีทด้วยพลาสมา จะวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) ดังแสดงในรูปที่ 11 พบว่ารูปร่างของผงแป้งที่ไม่ผ่านการทรีทมีลักษณะเป็นทรงกลมหรือเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่มีขนาดต่างๆในช่วง 10-20 ไมครอน พื้นผิวของแป้งที่ไม่ได้ผ่านการทรีทนั้นมีลักษณะเรียบ ผงเม็ดแป้งที่ไฮโดรไลซ์ด้วยกรดส่วนใหญ่มีรูปร่างและขนาดเท่ากับตัวอย่างเม็ดแป้งที่ไม่ผ่านการบำบัด อย่างไรก็ตามพื้นผิวด้านนอกมีลักษณะหยาบ อาจเกิดจากการกัดกร่อนของกรดซัลฟิวริกระหว่างการไฮโดรไลซิส [23] หลังจากทรีทด้วยพลาสมาขนาดของผงแป้งจะไม่เปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด อย่างไรก็ตามมีการเปลี่ยนแปลงของรูปร่างผงเม็ดแป้งที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาคือผงเม็ดแป้งจะแตกและแยกออกเป็นชิ้น ๆ นอกจากนี้ยังตรวจพบความหยาบของผงเม็ดแป้งที่แตกร้าซึ่งบ่งชี้ว่าบริเวณภายในของผงเม็ดแป้งนั้นถูกทำลาย [23] ผลที่ได้ชี้ให้เห็นว่าการทรีทด้วยพลาสมาในสารละลายสามารถทำลายโครงสร้างภายในของผงเม็ดแป้ง ซึ่งสามารถเพิ่มความสามารถในการเข้าถึงของสารที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเช่น อนุมูลไฮดรอกซิลที่เกิดขึ้นในระหว่างการทรีทพลาสมาส่งผลให้ผงเม็ดแป้งเกิดย่อยสลายได้สูงและให้ผลิตภัณฑ์น้ำตาลรีดิวซ์สูงขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 11 สัณฐานวิทยาของผนังเซลล์ของเนื้อเยื่อ (a1-a2) เนื้อเยื่อที่ไม่ผ่านการตรึง (b1-b2) เนื้อเยื่อที่ไฮโดรไลซ์ด้วยกรด 10 นาที และ (c1-c2) เนื้อเยื่อที่ผ่านการตรึงด้วยพลาสมา 10 นาที

ผลของกระบวนการพลาสมาที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงความเป็นผลึกของเม็ดแป้ง

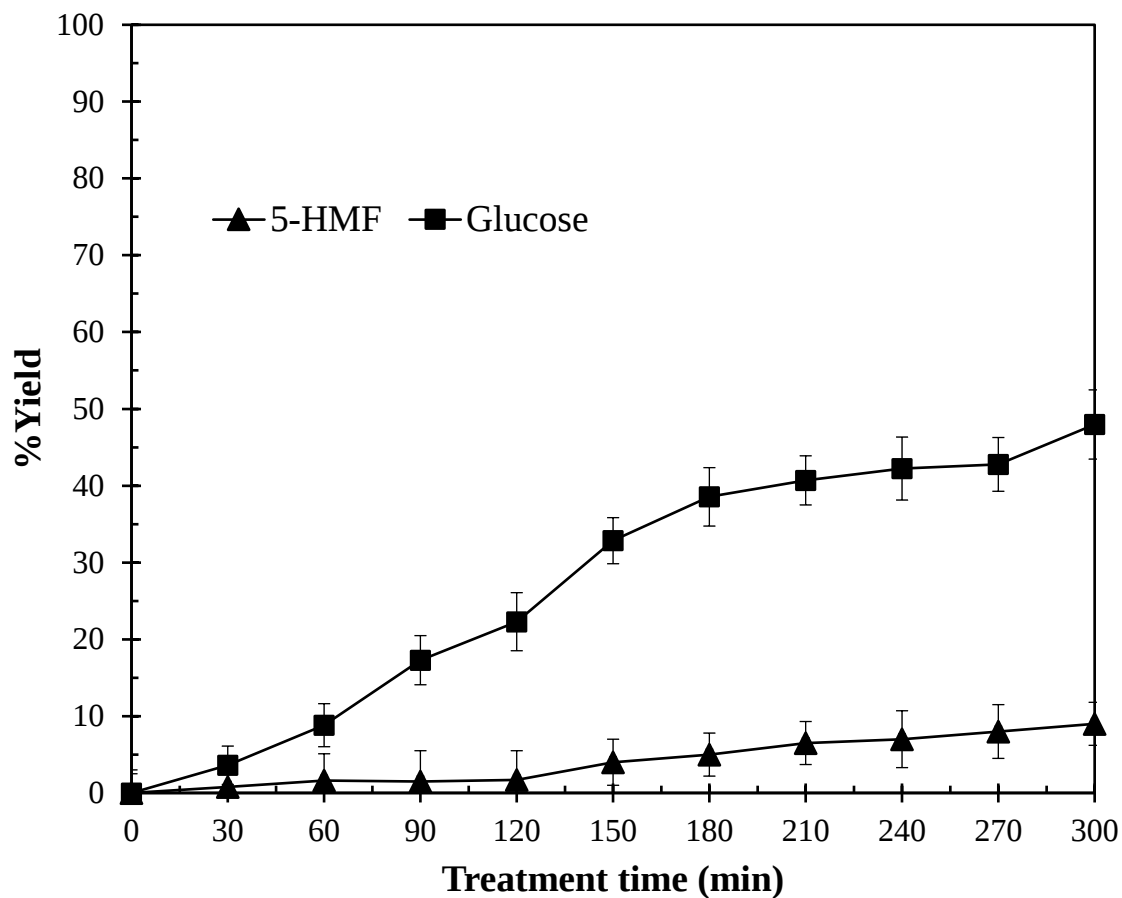


รูปที่ 12 XRD ของ (a) เม็ดแป้งที่ไม่ผ่านการทรีท (b) เม็ดแป้งที่ไฮโดรไลซ์ด้วยกรด 10 นาที และ (c) เม็ดแป้งที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมา 10 นาที

รูปแบบการเลี้ยวเบนเอ็กซ์เรย์ของผงเม็ดแป้งที่ไม่ผ่านการทรีท และที่ผ่านการทรีทด้วยด้วยกรดและพลาสมาแสดงในรูปที่ 12 จากผลการทดลองพบว่าผงเม็ดแป้งที่ไม่ผ่านการทรีทแสดงให้เห็นถึงรูปแบบการเลี้ยวเบนที่แสดงถึงโครงสร้างผลึกและอสัณฐาน พิกของการเลี้ยวเบนของ XRD ของผงเม็ดแป้งที่ไม่ผ่านการทรีทนั้นมีค่าเท่ากับ 15° 17° 18° และ 23.5° ซึ่งบ่งชี้ว่าเป็นโครงสร้างผลึกแบบ A [24] หลังจากนำเม็ดแป้งไปไฮโดรไลซ์ด้วยกรดกรดพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบน XRD ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับผงเมแป้งที่ไม่ผ่านการทรีท ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างผลึกของผงเม็ดแป้งไม่ได้รับผลกระทบจากการไฮโดรไลซ์กรด เป็นที่ทราบกันดีว่าโครงสร้างผลึกเป็นหนึ่งในปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพของแป้ง ดังนั้นร้อยละได้น้ำตาลรีดิวซ์ที่ต่ำซึ่งได้จากการย่อยด้วยกรดของของเม็ดแป้ง อาจเป็นผลมาจากโครงสร้างผลึกของเม็ดแป้ง อย่างไรก็ตามเมื่อนำเม็ดแป้งไปทรีทด้วยพลาสมา พบว่าตำแหน่งพิกของการเลี้ยวเบน XRD ที่ 15° 17° 18° และ 23.5° ซึ่งแสดงถึงการโครงสร้างผลึกและบริเวณที่เป็นอสัณฐานมีการเปลี่ยนแปลงความสูงของพิก โดยพิกตำแหน่งดังกล่าวมีค่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับผงเม็ดแป้งที่ไม่ผ่านการทรีทและไฮโดรไลซ์ด้วยกรด โดยทั่วไปแล้วโครงสร้างผลึกของโพลีแซคคาไรด์ของแป้งจะ

มาจากส่วนที่เป็นอะไมโลเพคตินในโครงสร้างแป้ง [25] ผลการ XRD ของผงเม็ดแป้งที่ผ่านทรีทด้วยพลาสมาแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างอะไมโลเพคติน ถูกทำลายอย่างรุนแรงโดยพลาสมา ซึ่งอาจเป็นผลมาจากผลรวมของกรดซัลฟิวริกและอนุมูลไฮดรอกซิลในระบบ ผลลัพธ์นี้สอดคล้องกับการศึกษาก่อนหน้านี้ของเราซึ่งพบว่าการใช้กรดซัลฟิวริกเจือจางและพลาสมาช่วยส่งเสริมการทำลายส่วนที่เป็นผลึกของพอลิเมอร์ผลึก นอกจากนี้โครงสร้างผลึกและคุณสมบัติของพอลิเมอร์ที่ทำจากแป้งสามารถถูกทำลายด้วยไฮดรอกซิลผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันดังที่รายงานก่อนหน้านี้โดย [33] ผลลัพธ์นี้สอดคล้องกับผลร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ การลดลงของโครงสร้างผลึกของเม็ดแป้งสามารถเพิ่มความสามารถในการเข้าถึงอนุมูลไฮดรอกซิลส่งผลให้ร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์สูงขึ้น

ผลของพลาสมาที่มีต่อการสร้างผลิตภัณฑ์กลูโคสและ 5-HMF



รูปที่ 13 ร้อยละผลได้น้ำตาลกลูโคสและ 5-HMF

ผลของกระบวนการพลาสมาที่มีต่อร้อยละผลได้น้ำตาลกลูโคสและ 5-HMF แสดงในรูปที่ 13 จากผลการทดลองพบว่าในช่วงเวลาการทรีทด้วยพลาสมา 0 ถึง 180 นาทีแรก ร้อยละผลได้น้ำตาลกลูโคสเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยมีค่าร้อยละผลได้น้ำตาลกลูโคสเท่ากับ 38 อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มเวลาในการทรีทพลาสมาจาก 180 ถึง

300 นาที พบว่าร้อยละผลได้น้ำตาลกลูโคสเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อใช้เวลาในการทรีทพลาสมานานขึ้นผลิตภัณฑ์น้ำตาลกลูโคสสามารถถูกเปลี่ยนให้เป็นผลิตภัณฑ์ชนิดอื่นคือ 5-HMF ดังจะเห็นได้จากร้อยละการเกิดขึ้นของ 5-HMF ในช่วงเวลาการทรีทพลาสมา 0-120 นาทีแรก ตรวจพบผลิตภัณฑ์ 5-HMF เพียงเล็กน้อย จากนั้นเมื่อเพิ่มเวลาในการทรีทพลาสมาจาก 120 นาที ถึง 300 นาที ร้อยละผลได้ 5-HMF มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลจากการเปลี่ยนน้ำตาลกลูโคสให้เป็น 5-HMF นั้นเอง อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่าจะตรวจพบการเกิดขึ้นของ 5-HMF ในกระบวนการพลาสมา แต่ค่าร้อยละผลได้ 5-HMF ยังมีค่าต่ำ โดยค่าร้อยละผลได้ 5-HMF สูงสุดที่เวลาการทรีทพลาสมา 300 นาที มีค่าเท่ากับ 9

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

สรุปผลการทดลอง

ในการศึกษานี้ได้ประยุกต์ใช้พลาสมาวิทยุภาคของเหลว เพื่อใช้ในการย่อยสลายของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลังเพื่อเตรียมเป็นน้ำตาลรีดิวซ์ จากการศึกษาพบว่าพลาสมาวิทยุภาคของเหลวสามารถส่งเสริมการเพิ่มขึ้นของร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการย่อยสลายด้วยกรดเพียงอย่างเดียว โดยในการศึกษานี้ได้กำหนดตัวแปรที่ใช้ในการศึกษา คือ ชนิดของตัวทำละลาย เวลาที่ใช้ในการย่อยสลาย ความเข้มข้นของกรด ความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมา และความเข้มข้นของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลัง พบว่าชนิดของตัวทำละลายได้ส่งผลต่อร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ ซึ่งการใช้กรดซัลฟิวริกสามารถให้ร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ที่สูงที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้กรดไนตริก และกรดไฮโดรคลอริก นอกจากนี้ยังพบว่า การใช้ความเข้มข้นของกรดและความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมาที่สูง จะสามารถช่วยส่งเสริมการเพิ่มขึ้นของร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ แต่ในส่วนของศึกษาความเข้มข้นของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลังกลับพบว่า ปริมาณความเข้มข้นของของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลังที่ต่ำจะสามารถให้ร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ที่มากขึ้น ซึ่งจากผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่า สภาวะที่เหมาะสมที่สามารถเตรียมน้ำตาลรีดิวซ์ได้ 100 เปอร์เซ็นต์ น้ำตาลกลูโคส 48 เปอร์เซ็นต์ และ 5-HMF 9 เปอร์เซ็นต์ คือ การใช้กระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลวในการย่อยสลายของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลังที่ความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์ โดยมวลต่อปริมาตร ด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.08 โมลาร์ และใช้ความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมาที่ 30 กิโลเฮิร์ตซ์

ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

การศึกษากการเตรียมน้ำตาลรีดิวซ์โดยการย่อยสลายของเสียจากการผลิตแป้งมันสำปะหลังด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลวนี้ ถึงแม้ผลการศึกษาจะทำให้ได้น้ำตาลรีดิวซ์ 100 เปอร์เซ็นต์ น้ำตาลกลูโคส 48 เปอร์เซ็นต์ และ 5-HMF 9 เปอร์เซ็นต์ แต่ควรมีการศึกษาเพิ่มถึงการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่เข้า

มาช่วยเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาในการย่อยสลายด้วยกระบวนการพลาสมาอุณหภูมิของเหลว เพื่อลดระยะเวลาในการย่อยสลายให้สั้นลง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สนใจคือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) เนื่องจากสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับเพอร์ร็อกไซด์ไอออน ทำให้ภายในระบบมีหมู่ไฮดรอกซิลเพิ่มมากขึ้น ทำให้การย่อยสลายเกิดเร็วขึ้น ควรวิเคราะห์หาชนิดของน้ำตาลที่ได้อย่างชัดเจน และควรศึกษาถึงความเหมาะสมของต้นทุนด้วย

เอกสารอ้างอิง

- [1] Hermiati E., Mangunwidjaja D., Sunartib T.C., Suparno O., Prasety B. (2012). Microwave-assisted acid hydrolysis of starch polymer in cassava pulp in the Presence of activated carbon. *Procedia Chemistry*, 4, 238–244.
- [2] Ahmed S.Y., Ghildyal N.P., Kunhi A.A.M., Lonsane B.K. (1982). Confectioner's syrup from tapioca processing waste. *Starch/Stärke*, (35), 430-432.
- [3] Woiciechowski A.L., Nitsche S., Pandey A., Soccol C.R. (2002). Acid and enzymatic hydrolysis to recover reducing sugars from cassava bagasse: an economic study. *Brazilian Arch. Biol. Technol*, 45, 393-400.
- [4] Takai O. (2008). Solution plasma processing (SPP). *Pure and Applied Chemistry*, 80, 2003-2011.
- [5] Potocký Š., Saito N., Takai O. (2009). Needle electrode erosion in water plasma discharge. *Thin Solid Films*, 518, 918–923.
- [6] Prasertsung I., Damrongsakkul S., Terashima C., Saito N., and Takai O. (2013). Preparation of low molecular weight chitosan using solution plasma system. *Carbohydrate Polymers*, 87, 2745-2749.
- [7] Prasertsung I., Damrongsakkul S., Saito N. (2013). Degradation of β -chitosan by solution plasma process. *Polymer Degradation and Stability*, 98, 2089-2093.
- [8] Pornsunthorntawe O., Katepetch C., Vanichvattanadecha C., Saito N. and Rujiravanit R. (2014). Depolymerization of chitosan–metal complexes via a solution plasmatechnique. *Carbohydrate Polymers*, 102, 504 –512.
- [9] รศ.ดร.วิศิษฐ์พร สุขสมบัติ, ผศ.ดร.พิพัฒน์ เหลืองลาวัญญ์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี, รายงานวิจัย การเพิ่มโปรตีนในกากมันสำปะหลังและเปลือกมันสำปะหลังโดยใช้จุลินทรีย์, รหัสโครงการ SUT3-303-53-24-07.

- [10] ณัฐพงษ์ ดิษฐกุลชัยมงคล, ผศ.เศรษฐวัชร ฉ่ำศาสตร์ ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา, การศึกษาประสิทธิภาพและต้นทุนในการย่อยกากมันสำปะหลังด้วยกรดและเอนไซม์,วารสารบทความกลุ่มวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี.
- [11] สุชาติ ไชยสวัสดิ์, จิระพันธุ์ เนื่องจากนิล, ชัย สิริวัฒนชัยกุล, ประยุทธ์ อัครมงคลพร, เอกรินทร์ ทองดา. (2542). งานวิจัยการสกัดแป้งจากหัวมันสำปะหลัง, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- [12] นันทิกา คล้ายชม, เพ็ญจิตร ศรีนพคุณ, อนุสิทธิ์ ธนะพิมพ์เมธา. (2554). การผลิตน้ำตาลรีดิวซ์จากข้าวฟ่างหวานโดยกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน.
- [13] Miller G. (1959). Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. Analytical Chemistry.
- [14] Settle F. (1997). Handbook of Instrumental techniques for analytical chemistry: Prentice-Hall International, USA.
- [15] Goering H. K. Van Soest P. J. (1970). Forage Fiber analyses. Agriculture Handbook 379, U.S. Department of Agriculture, (12).
- [16] Saito N., Takai O. (2009). Needle electrode erosion in water plasma discharge. Thin Solid Films, (60), 292-298.
- [17] Kung J., Li O., Saito N. (2013). Synthesis of structure-controlled carbon nano sphere by solution plasma process. Carbon, (52), 2103-2113.
- [18] Shahidi F., Arachchi J.K.V., Jeon Y.J. (1990). Food application of chitin and chitosans. Trends. Food. Sci. Technol, 10(2), 37-51.
- [19] Kumar M.N.V.R. (2000). A review of chitin and chitosan application. React. Funct. Polym, 46(1), 1-27.
- [20] Hermiati E., Azuma J., Tsubaki S., Mangunwidjaja D., Sunarti T., Suparnob O. and Prasetya B. (2012). Improvement of microwave-assisted hydrolysis of cassava pulp and tapioca flour by addition of activated carbon. Carbohydrate Polymers, (87), 939-942.
- [21] Wang Y., Yuan B., Ji Y., Li H. (2013). Hydrolysis of hemicellulose to produce fermentable monosaccharides by plasma acid. Carbohydrate Polymers, (97), 518-522.
- [22] Chaikaew S., Maeno Y., Visessanguan W., Ogura K., Sugino G., Lee S. and Ishikawa K. (2012). Application of thermophilic enzymes and water jet system to cassava pulp. Bioresource Technology, (126), 87-91.

- [23] Ajibola F.O., Edema M.O., Oyewole, O.B. (2012). Enzymatic Production of Ethanol from Cassava Starch Using Two Strains of *Saccharomyces cerevisiae*. *Nigerian Food Journal*, (30), 114-121.
- [24] Kosugi A., Kondo A., Ueda M., Murata Y., Vaithanomsat P., Thanapase W., Arai T. and Mori Y. (2009). Production of ethanol from cassava pulp via fermentation with a surface-engineered yeast strain displaying glucoamylase. *Renewable Energy*, (34), 1354-1358.
- [25] Johnson R., Padmaja G., Moorth S.N. (2009). Comparative production of glucose and high fructose syrup from cassava and sweet potato roots by direct conversion techniques. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, (10), 616–620.
- [26] Rattanachomsri U., Tanapongpipat S., Eurwilaichitr L., Champreda V. (2009). Simultaneous non-thermal saccharification of cassava pulp by multi-enzyme activity and ethanol fermentation by *Candida tropicalis*. (5), 488–493.
- [27] เสาวนาภรณ์ โชคสกุลพร สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครพนม. (2557). การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตน้ำตาลรีดิวซ์จากอ้อยเลาโดยกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด.
- [28] ปิยะนุช เปี้ยคง สาขาวิศวกรรมเคมี วิศวกรรมศาสตร์บัณฑิต มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. (2557). การศึกษาการผลิตไซโลสจากทะลายปาล์มเปล่า.
- [29] Kung J., Li O.L., Saito N. (2013). Synthesis of structure-controlled carbon Nano spheres by solution plasma process. *Carbon*, (60), 292-298.
- [30] Sarahney H., Mao X., Alshawabkeha A.N. (2012). Role of iron anode oxidation on transformation of chromium by Electrolysis. *Electrochim Acta*, (86), 96-101.
- [31] Chang K.L.B., Tai M.C., Cheng F.H. (2001). Kinetics and products of the degradation of chitosan by hydrogen peroxide. *J.Agric. Food Chem*, (49), 4845-4851.

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

ผลการวิจัยที่ได้สามารถตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ 1 เรื่องคือ

Isarawut Prasertsung, Korkiet Aroonraj, Khanita Kamwilaisak, Nagahiro Saito, Siriporn Damrongsakkul, Production of Reducing Sugar from Cassava Starch Waste (CSW) Using Solution Plasma Process (SPP), *Carbohydrate Polymers* (2019) 205: 472-479 (Impact Factor 2018 = 6.044, Tier1 and Q1)

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- เชิงพาณิชย์ (มีการนำไปผลิต/ขาย/ก่อให้เกิดรายได้ หรือมีการนำไปประยุกต์ใช้โดยภาคธุรกิจ/บุคคลทั่วไป)
ไม่มี
 - เชิงนโยบาย (มีการกำหนดนโยบายอิงงานวิจัย/เกิดมาตรการใหม่/เปลี่ยนแปลงระเบียบข้อบังคับหรือวิธีทำงาน)
ไม่มี
 - เชิงสาธารณะ (มีเครือข่ายความร่วมมือ/สร้างกระแสความสนใจในวงกว้าง)
เกิดความร่วมมือกับนักวิจัยจากสถาบันการศึกษาอื่น ในการต่อยอดองค์ความรู้ที่ได้จากงานวิจัย เพื่อพัฒนากระบวนการพลาสติกชีวภาพของเหลวให้สามารถใช้งานได้ในระดับอุตสาหกรรมต่อไป
 - เชิงวิชาการ (มีการพัฒนาการเรียนการสอน/สร้างนักวิจัยใหม่)
สามารถสร้างนักวิจัยในระดับมหาบัณฑิตทางวิศวกรรมเคมี 1 คน
- ### 3. อื่นๆ (เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ หนังสือการจดสิทธิบัตร)
- ไม่มี

ภาคผนวก

Manuscript ที่ได้รับการตอบรับตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ



Contents lists available at ScienceDirect

Carbohydrate Polymers

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbpol

Production of reducing sugar from cassava starch waste (CSW) using solution plasma process (SPP)

Isarawut Prasertsung^{a,b,c,*}, Korkiet Aroonraj^a, Khanita Kamwilaisak^d, Nagahiro Saito^e, Siriporn Damrongsakul^{c,f}

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

^b Research Center for Academic Excellence in Applied Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

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

^d Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Khonkaen University, Khonkaen 40002, Thailand

^e Department of Molecular Design and Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

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

ARTICLE INFO

Keywords:

Solution plasma process
Cassava starch waste
Reducing sugar
Hydrolysis

ABSTRACT

The cassava starch processing plays an important role in food industries. During starch processing stage, a large amount of cassava starch waste (CSW) which mainly contains lost starch product and solid residue such as cassava bagasse are produced. Starch and cassava bagasse can be hydrolyzed into fermentable sugar such as glucose. In the present study, the solution plasma process (SPP) is used to treat CSW to prepare reducing sugar. The investigated parameters are treatment time, solvent concentration, applied pulsed frequency, and CSW concentration. The %yield of total reducing sugar (TRS) and glucose were calculated by DNS method and glucose assay kit, respectively. The chemical structure, morphology, and crystal structure of plasma-treated CSW were investigated. The results showed that the %yield of TRS was greatly enhanced by SPP treatment compared to that of acid hydrolysis. The CSW powder completely broke down into pieces after SPP treatment was applied. The amorphous and crystalline regions of CSW were destroyed during SPP treatment. SPP treatment of CSW with light sulfuric acid concentration of 0.08 M, applied pulsed frequency of 30 kHz, and CSW concentration of 0.5% w/v provided 99.0% TRS and 47.9% glucose.

1. Introduction

Nowadays, energy from fossil fuels such as natural gas, oil and coal are intensively consumed. Almost 80% of the fossil fuels are employed for industry, agricultural, and transport sector. This caused the high price of petrochemicals as well as global problems such as greenhouse effect (Hernoux-Villière et al., 2013). In order to reduce the fossil fuel consumption, biofuel such as bioethanol, which was produced from biomass, was considered as one of alternative resource of energy (Hernoux, Lévêque, Lassi, Molina-Boisseau, & Marais, 2013). In general, bioethanol can be produced from the fermentation of reducing sugar such as glucose. These sugars can be obtained from hydrolysis of sugar-based and starch-based material such as sugar cane, sugar beet, corn starch, potato starch, and cassava starch. However, the main drawback of the use of sugar-based and starch-based as starting materials for energy and bio-based products is the competition of the human food chain (Hernoux et al., 2013).

In Thailand, cassava starch processing plays an important role in food industries. There are over 92 cassava processing plants with a total capacity production of starch at about 16,910 ton/day (Chavalparit & Ongwandee, 2009). During starch processing stage, a large amount of wastewater which mainly contains lost starch product and solid residue such as cassava bagasse are produced. Cassava starch waste (CSW) is mainly produced from washing and extraction processes. The CSW is carbohydrate-rich waste which contains the high amount of starch and fiber. Edema et al. reported that one kg of cassava fresh root provides 0.2 kg of starch, 0.4–0.9 kg cassava bagasse and 5–7 L of wastewater (Edama, Sulaiman, & Rahim, 2014). As known that starch and cassava bagasse can be hydrolyzed into the fermentable sugar such as glucose, therefore, the CSW has a potential for a substrate in biofuel production.

Generally, the conversion of CSW into biofuel can be separated into two steps (Hernoux et al., 2013). Firstly, the CSW was hydrolyzed or degraded to produce reducing sugar. Later, the reducing sugar was further fermented into biofuel such as ethanol, butanol, as well as

* Corresponding author at: Chemical Engineering Program, Faculty of Engineering, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand.
E-mail address: isarawutp@nu.ac.th (I. Prasertsung).

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.090>

Received 2 July 2018; Received in revised form 24 October 2018; Accepted 27 October 2018

Available online 29 October 2018

0144-8617/ © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

pentanol. The presented work emphasized on the conversion of CSW into reducing sugar. Recently, several methods have intensively reported to convert starch-based waste into reducing sugar. These included acidic and enzymatic treatments (Li et al., 2016). However, acidic treatment requires multi-steps especially product purification after the reaction, while enzymatic treatment is limited by the cost of enzyme (Ma, Cai, Wang, & Sun, 2006; Shariffa, Karim, Fazilah, & Zaidul, 2009). Solution plasma process (SPP), one of non-thermal plasma, is electrical discharge in liquid phase. The plasma is generated between two needle electrodes by applying high voltage and frequency power supply. SPP can produce highly active species such as hydroxyl radical ($\text{OH}^\cdot$), hydroperoxyl radical ($\text{HO}_2^\cdot$), free electron (e^-), superoxide anion (O_2^-), and atomic oxygen anion (O^-) (Takai, 2008). SPP can be operated at low temperature and atmospheric pressure without the use of strong chemical reagent. This technique is applicable to industrial processing i.e. degradation of biopolymer. In previous studies, we have introduced SPP to treat polysaccharide polymer such as cellulose and found that SPP treatment using iron electrodes could strongly promote the degradation of polysaccharide polymers (Prasertsung, Chutinate, Watthanaphanit, Saito, & Damrongsakkul, 2017; Tantiplapol et al., 2015). The degraded product such as reducing sugar was successfully prepared. However, SPP treatment of cellulose provided low %yield of sugar products. This could be resulted from the strong crystal structure of cellulose. So, it is very difficult to operate in a large-scale production. Therefore, the work presented here focuses on the conversion of starch-based material which derived from cassava starch waste water (CSW). It is well known that the crystal structure portion of starch is lower than that of cellulose. Therefore it is attractive to explore the possibility of using SPP to treat CSW. In addition, to the best of our knowledge, the use of SPP for the conversion of CSW and starch-based materials to reducing sugar has not been reported yet. The effects of SPP conditions on the production of total reducing sugar (TRS) were investigated. The CSW colloid was treated with SPP using iron electrodes. The investigated parameters are plasma treatment time, solvent concentration, applied pulsed frequency and CSW concentration. The plasma-treated hydrolysate was characterized including TRS by dinitrosalicylic acid (DNS) method and glucose content by High performance liquid chromatography (HPLC). In addition, the plasma-treated CSW powder were also analyzed including chemical structure by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), surface morphology by Scanning electron microscopy (SEM), and the crystal structure by X-ray diffraction (XRD).

2. Materials and methods

2.1. Materials

Cassava starch wastewater (CSW) was purchased from National Starch & Chemical (Thailand) Ltd. The CSW was dried to achieve the sample powder. The obtained powder was then characterized. The compositions of CSW powder are shown in Table 1. All of the chemicals, reagents, and solvents used were of analytical grades.

2.2. Solution plasma experiment

Fig. 1 showed the schematic of experimental setup of solution plasma process (SPP) (Prasertsung et al., 2017). CSW colloid was prepared by suspend the CSW powder in 100 mL of sulfuric acid solution. Then the CSW colloid was placed into the 100 mL SPP glass reactor where the two iron needle electrodes with 1mm-diameter (purity 99.99%, Nilaco Corp., Japan) are set. The distance of electrodes was adjusted to be 0.5 mm and connected to a high frequency bipolar pulsed direct current (DC) power supply. When the power was applied, the pulsed electric discharge was generated between the tips of iron electrodes. The voltage and pulse width of 0.4 kV and 3 μs were fixed. The treatment time of solution plasma was varied in the range of

Table 1

The compositions of cassava starch waste (CSW) powder.

Compositions	%wt
Starch	73.79 ^a
Moisture	20.48 ^b
Lignin	1.03 ^c
Cellulose	1.45 ^c
Hemicellulose	1.19 ^c

^a Determination of starch content ISO 10520: Polarimetric method.

^b Gravimetric determination A.O.A.C 1980: Sample dried overnight at 105 °C.

^c Determination of specific types of fiber: Van Soest Method.

0–300 minutes. The concentration of sulfuric acid, applied pulsed frequency, and CSW concentration were varied to be 0.02–0.08 M, 15–30 kHz, and 0.5–4%w/v respectively. During SPP treatment, the temperature of the CSW colloid is controlled at 50 °C to avoid gelatinization of CSW. A magnetic stirrer was used in order to enhance the uniformity of solution in the reactor. The hydrolysis of CSW using sulfuric acid at 50 °C under continuous stir was conducted as a control.

2.3. Characterization of plasma-treated CSW

After plasma treatment, the CSW colloid was separated from liquid fraction (hydrolysate) by centrifuging at 5000 rpm for 30 min. The remained CSW solid was washed with water and dried for further analysis. The characterization of plasma-treated CSW was divided into two parts including CSW powder and hydrolysate.

2.3.1. Characterization of plasma-treated CSW powder

In order to explore the effects of plasma treatment on the properties of CSW powder, the CSW sample was collected after 10 min of plasma treatment. In addition, acid hydrolysis of CSW for 10 min was conducted as a control. The morphology of untreated, acid hydrolyzed, and plasma-treated CSW were examined by Scanning electron microscopy (SEM) (Chen, Huang, Tang, Chen, & Zhang, 2011). The samples were mounted on copper stubs and coated with gold for 10 min. The coated samples were then analyzed and photographed using a JEOL JSM-6400 SEM (JEOL, Japan) at the operating voltage of 10 kV.

The XRD analysis of untreated, acid hydrolyzed and plasma-treated CSW powder was studied using X-ray diffractometer (Shimadzu Lab XRD-6000, Japan) with an angular 2 θ -diffraction range between 10° and 40°. X-ray diffraction patterns of the samples were measured with a CuK α target at 40 kV and 50 mA (Chen et al., 2011).

FT-IR (Digilab, FTS 7000 Series, USA) was used to analyze the chemical composition of untreated and plasma-treated CSW samples (Zuo et al., 2017). FT-IR spectra of samples prepared with KBr were collected in the range of 4000–400 cm^{-1} at a resolution of 4 cm^{-1} .

2.3.2. Characterization of plasma-treated CSW hydrolysate

In order to determine the total reducing sugar, the plasma-treated CSW solution was analyzed using DNS method as described elsewhere (Zhang, Liu, & Zhao, 2012). The DNS reagent was prepared by dissolving 6.3 g 3, 5-dinitrosalicylic acid, 182 g of potassium sodium tartrate, and 262 mL of 2 M NaOH in 500 mL of deionized water at 50 °C. Then 5 g of phenol and 5 g of sodium sulfite were added in the solution, and cooled to room temperature to give the DNS reagent. 0.5 mL of DNS reagent was mixed with 0.5 mL of hydrolysate sample and heated for 5 min and cooled to room temperature. 1 mL of solution was diluted with 4 mL of deionized water to obtain 5 mL solution thereafter. The absorbance of the final solution was measured using a Shimadzu UV-9100 spectrophotometer at 540 nm with a slit width of 0.06 mm. The

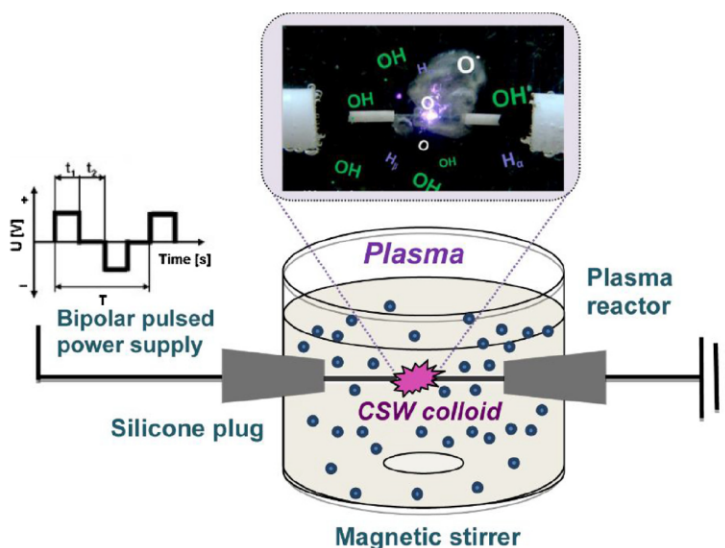


Fig. 1. Schematic diagram of solution plasma treatment of CSW colloid.

calibration curve was performed using glucose as standard reagent. The percentage of total reducing sugar (%TRS) was calculated as follows (Prasertsung et al., 2017):

$$\% \text{Total reducing sugar (TRS)} = \frac{\text{amount of reducing sugar}}{\text{amount of CSW}} \times 0.9 \times 100 \quad (1)$$

To quantify the glucose produced during plasma treatment of CSW, the hydrolysate was filtered with a 0.45 μm syringe filter prior to analyze by High-performance liquid chromatography (HPLC) (Alltech ELSD 2000, USA). The chromatographic separations were carried out using a Rezex RPM-Monosaccharide Pb^{2+} column and RI detector. The mobile phase was deionized water with the flow rate of 0.6 ml/min and 20 μL of samples were injected (Li et al., 2016). The production of glucose was calculated as follows:

$$\% \text{Glucose} = \frac{\text{amount of glucose}}{\text{amount of CSW}} \times 100 \quad (2)$$

2.3.3. Characterization of plasma-treated CSW powder

In order to explore the effects of plasma treatment on the properties of CSW powder, the CSW sample was collected after 10 min of plasma treatment. The CSW colloid was filtered, washed, dried and kept for further analysis. In addition, acid hydrolysis of CSW for 10 min was conducted as a control. The morphology of untreated, acid hydrolyzed, and plasma-treated CSW were examined by Scanning electron microscopy (SEM) (Chen et al., 2011). The samples were mounted on copper stubs and coated with gold for 10 min. The coated samples were then analyzed and photographed using a JEOL JSM-6400 SEM (JEOL, Japan) at the operating voltage of 10 kV.

The XRD analysis of untreated, acid hydrolyzed and plasma-treated CSW powder was studied using X-ray diffractometer (Shimadzu Lab XRD-6000, Japan) with an angular 2θ -diffraction range between 10° and 40° . X-ray diffraction patterns of the samples were measured with a $\text{CuK}\alpha$ target at 40 kV and 50 mA (Chen et al., 2011).

FT-IR (Digilab, FTS 7000 Series, USA) was used to analyze the chemical composition of untreated and plasma-treated CSW samples (Zuo et al., 2017). FT-IR spectra of samples prepared with KBr were collected in the range of $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ at a resolution of 4 cm^{-1} .

2.3.4. Statistical analysis

Significant levels were determined by the paired *t*-test. All statistical

calculations were performed on SPSS system for Windows (version 13.0 Statistical Package for Social Sciences (SPSS), USA). P-value of < 0.05 was significantly considered.

3. Results and discussion

3.1. Effects of plasma treatment on %TRS and chemical structure of CSW

Fig. 2 shows the % total reducing sugar (%TRS) of acid hydrolysis and plasma treatment of CSW. It was noticed that the %TRS of acid hydrolysis of CSW (without plasma treatment) was slightly increased. The maximum %TRS of acid hydrolyzed CSW at the treatment time of 300 min was approximately 11%. When solution plasma treatment using Fe electrode was applied, the %TRS was significantly enhanced compared to that of acid hydrolysis ($p < 0.05$). The %TRS of plasma-treated CSW was continuously increased until the treatment time reached 300 min. The maximum %TRS of plasma-treated CSW at the treatment time of 300 min was measured to be 55%. This result implied that the plasma treatment strongly promoted the production of reducing sugar. This corresponded to our previous study and suggested that

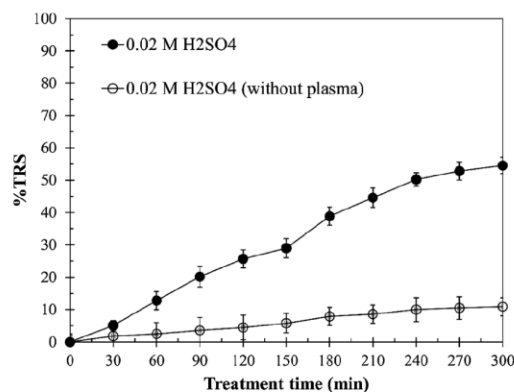


Fig. 2. Effects of plasma treatment time on %TRS of plasma-treated CSW. Plasma treatment conditions: applied pulsed frequency of 15 kHz and CSW concentration of 2%w/v.

Generation of hydroxyl radicals by solution plasma



Degradation of starch by hydroxyl radicals

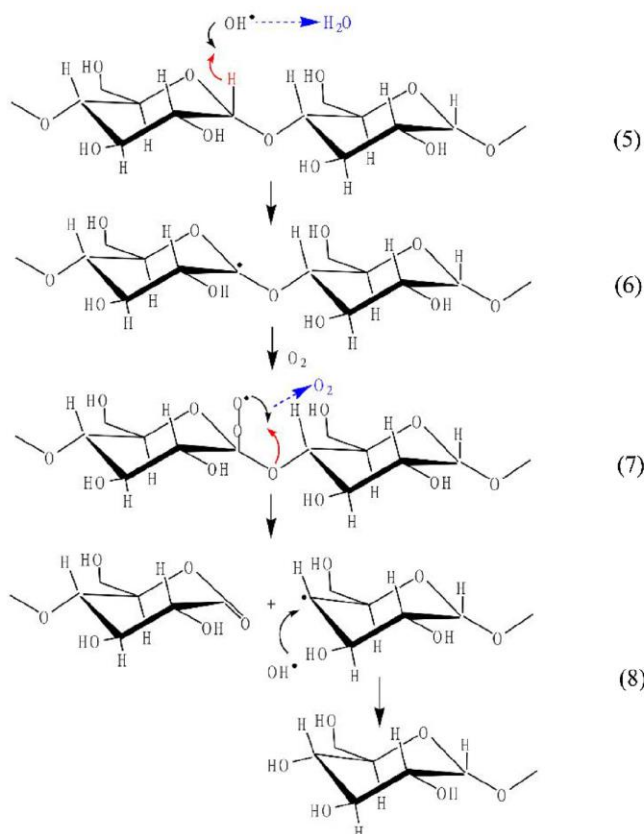


Fig. 3. Suggested mechanism of CSW degradation by solution plasma treatment.

degradation of CSW occurred during plasma treatment (Prasertsung et al., 2017; Tantiplapol et al., 2015). The enhancement of %TRS caused by plasma treatment could be attributed to the hydroxyl radical produced during plasma treatment. As shown in Table 1, the composition of CSW mainly composed of starch, therefore the degradation mechanism of CSW can be explained by the degradation of starch by hydroxyl radical, as shown in Fig. 3.

When the plasma was discharged in the solution, free electrons in the discharge gap were generated by high electric field between needle Fe electrodes (Muhammad Arif, Abdul, & Salman Akbar, 2001). The free electrons can collide with water molecules, major component in the system. More hydroxyl radicals were generated via ionization and dissociation of water molecules (Fig. 3, (1–4)). The hydroxyl radicals produced can further degrade the starch (Henriksson, Johansson, & Pettersson, 2000). The hydroxyl radicals can abstract the hydrogen

atom at C-1 carbon, which form glycosidic bond, to form water molecule (Fig. 3, (5)). After that, the carbon radical was created and react with oxygen via oxidation reaction in the system to form superoxide anion (Fig. 3, (6)) (Henriksson et al., 2000). This led to the scission of α -1,4 glycosidic linkage of starch molecule (Fig. 3, (7)). Thereafter, the carbonyl group could be formed (Chokradjaroen et al., 2017) and the C-4 carbon radical was subsequently reacted with a hydroxyl radical to produce glucose unit (Fig. 3, (8)) (Wang, Li, Yang, Chen, & Gao, 2011).

To confirm the mechanism described above, FT-IR was employed to explore the chemical structure change of plasma-treated CSW. The FT-IR spectra of untreated and plasma-treated CSW powder were shown in Fig. 4. The untreated CSW displayed the characteristic peaks at 3310 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} , and 1150 cm^{-1} , which corresponded to O–H stretching and vibration of the hydrogen bond association, C–H asymmetrical stretching, and C–O stretching vibration, respectively

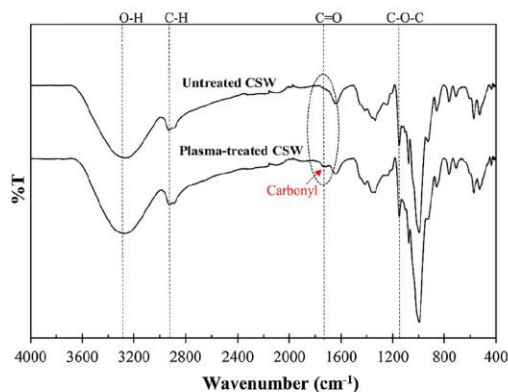


Fig. 4. FT-IR spectra of untreated and plasma-treated CSW powder.

(Zuo et al., 2017). After CSW was treated with plasma for 10 min, a new peak at 1720 cm^{-1} which corresponded to $\text{C}=\text{O}$ stretching vibration was observed in addition to the above characteristic peaks. This implied that the carbonyl group was formed during solution plasma treatment of CSW (Zuo et al., 2017). This corresponded to the suggested degradation mechanism of starch. This confirmed that the starch could be degraded via hydroxyl radical produced during solution plasma treatment.

3.2. Effects of plasma treatment on morphology of CSW powder

In order to explore the change of surface morphology, the untreated, acid hydrolyzed, and plasma-treated CSW powder were characterized by SEM. The SEM micrographs of samples were shown in Fig. 5. The shape of untreated CSW powder was appeared to be either round or oblong with various sizes in range of $10\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$. The surface of untreated CSW was appeared to be relatively smooth. The acid hydrolyzed CSW powder mostly exhibited the same in shape and size as the

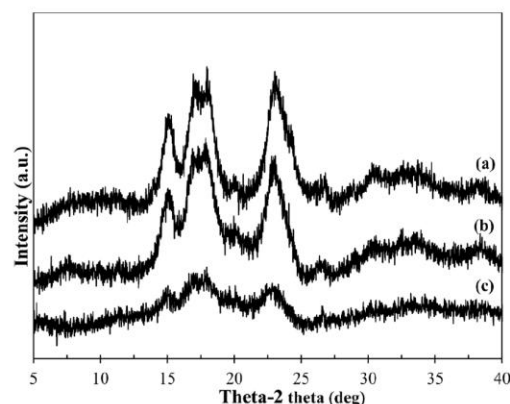


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of (a) untreated CSW, (b) acid hydrolysis of CSW for 10 min, and (c) plasma treatment of CSW for 10 min.

untreated CSW sample. However, the outer surface of acid hydrolyzed CSW became rough. This is possibly due to the corrosion effect of sulfuric acid during hydrolysis (Li et al., 2017). After plasma treatment was applied, the size of CSW powder were not changed apparently. However, the change of CSW powder shape was obviously noticed. The plasma-treated CSW powder were completely broken and separated into pieces. Moreover, the roughness of the cracked CSW powder was also detected, indicating that the internal region of CSW powder were disrupted (Li et al., 2017). The observation implied that solution plasma treatment could destroy the inner structure of CSW powder. This could enhance the accessibility of the reactant such as hydroxyl radicals produced during plasma treatment, resulting in high degradation of CSW powder.

3.3. Effects of plasma treatment on crystal structure of CSW

The X-ray diffraction patterns of untreated, acid hydrolyzed, and

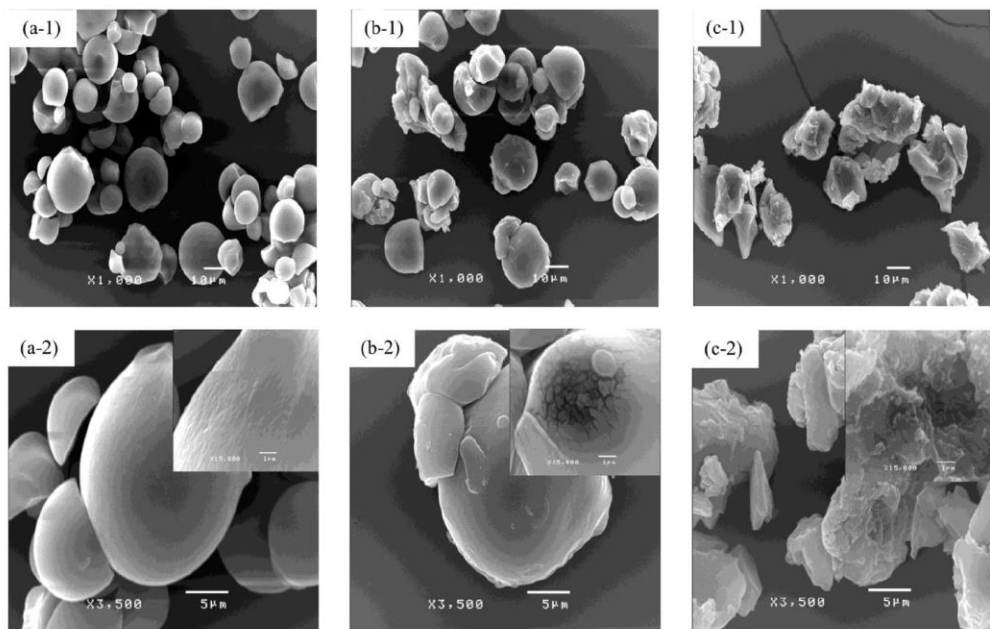


Fig. 5. Morphology of (a1-a2) untreated CSW, (b1-b2) acid hydrolysis of CSW for 10 min, and (c1-c2) plasma treatment of CSW for 10 min.

plasma-treated CSW powder were shown in Fig. 6. It was evident that the untreated CSW powder exhibited the diffraction pattern that represented both crystallization and amorphous region. The XRD diffraction peak of untreated CSW powder were appeared to be 15.°, 17.°, 18.°, and 23.5° of 2 θ , indicating A-type crystallization (Chen et al., 2011). After acid hydrolysis, the XRD diffraction patterns remained unchanged compared to that of untreated CSW powder.

This revealed that the crystal structure of CSW powder was not affected by acid hydrolysis. As known that the crystal structure is one of important factors that affects the degradation of starch-base material, therefore, low %TRS obtained from acid hydrolysis of CSW (Fig. 2) could be resulted from the crystal structure of CSW. When the CSW powder were treated with plasma, the XRD diffraction peaks at 15.°, 17.°, 18.°, and 23.5° of 2 θ which represented both crystallization and amorphous region became broader compared to those of untreated and acid hydrolyzed CSW powder. In general, the crystal structure of starch-base polysaccharide was presented by amylopectin portion while amorphous was exhibited by amylose portion (Li et al., 2017). XRD result of plasma-treated CSW powder suggested that amylopectin and amylose structure of CSW were strongly disrupted by solution plasma. This could be attributed to the combination effects of sulfuric acid and hydroxyl radicals in the system. This result is consistent with our previous study which found that the combination of diluted sulfuric acid and plasma treatment strongly promoted the destruction of crystalline portion of saccharides polymer. In addition, the crystal and amorphous structure of starch-based polymer could be disrupted by hydroxyl radical via oxidation reaction, as previously reported by Zuo et al. (2017). This result was in good agreement with %TRS results, shown in Fig. 2. The reduction of crystal structure of CSW could enhance an accessibility of the hydroxyl radicals, resulting in high the %TRS.

3.4. Effects of solvent concentration on %TRS

The relationship between sulfuric acid concentration and %TRS was shown in Fig. 7. It was noticed that the increased concentration of sulfuric acid from 0.02 M to 0.04 M did not clearly affect the %TRS. The %TRS at the treatment time of 300 min were calculated to be 54.5 and 57.6, respectively. However, when the sulfuric acid concentration increased up to 0.08 M, %TRS strongly improved to 74.1 ($p < 0.05$). This could be explained by the enhancement of conductivity in plasma system. The higher sulfuric acid concentration could increase the conductivity of medium. The conductivity of CSW colloid at various sulfuric acid concentrations of 0.02 M, 0.04 M, and 0.08 M were measured to be 85.6 μ S/cm, 200.5 μ S/cm, and 487.6 μ S/cm, respectively (Data not shown here). As previous reported by Potocký et al., an increase of

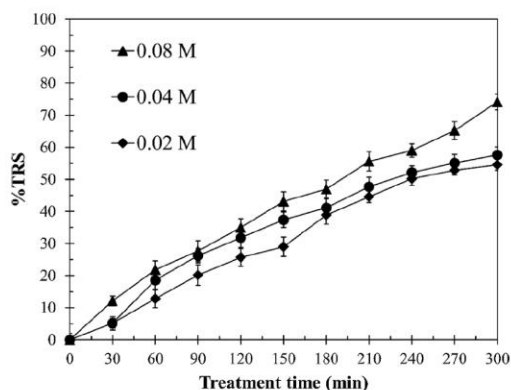


Fig. 7. Effects of sulfuric acid concentrations on %TRS of plasma-treated CSW. Plasma treatment conditions: applied pulsed frequency of 15 kHz and CSW concentration of 2%w/v.

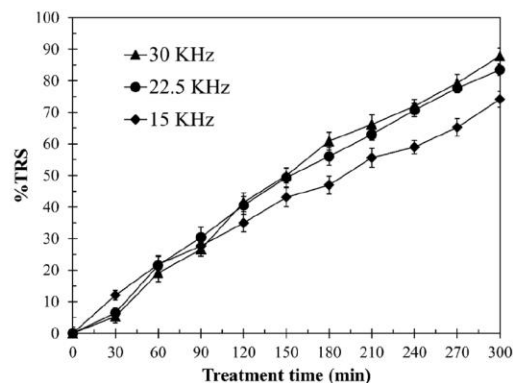


Fig. 8. Effects of applied pulsed frequency on %TRS of plasma-treated CSW. Plasma treatment conditions: sulfuric acid concentration of 0.08 M and CSW concentration of 2%w/v.

solution conductivity in solution plasma could induce the erosion of electrode material by sputtering process (Potocký, Saito, & Takai, 2009). According to our previous study, we have found that the sputtered iron electrodes yield the iron nanoparticles. These nanoparticles could prevent the recombination reaction of hydroxyl radicals produced during plasma treatment, resulting in the high amount of hydroxyl radicals in the system (Prasertsung et al., 2017). As described earlier, the hydroxyl radical is important for the degradation of CSW, therefore, the increase of solution conductivity, which increase the hydroxyl radicals could also be responsible for the enhancement of CSW degradation, resulting in high %TRS.

3.5. Effects of applied pulsed frequency on %TRS

To explore the effect of applied pulsed frequency of plasma treatment on %TRS, the CSW powder were treated with plasma using 0.08 M sulfuric acid as solvent. The correlation between applied pulsed frequency and %TRS of plasma-treated CSW was shown in Fig. 8. It was noticed that the %TRS was gradually increased with increasing applied pulsed frequency from 15 to 30 kHz. The maximum %TRS of plasma-treated CSW when the plasma treatment was applied at various applied pulsed frequencies of 15 kHz, 22.5 kHz, and 30 kHz were calculated to be 74.1, 83.4, and 87.8, respectively. This result was in good agreement with our previous study (Prasertsung et al., 2017).

The voltage and current waveforms of the formation discharge at frequency of 30 kHz were shown in Fig. 9a and b. The average energy per second corresponded to the applied pulsed frequencies were calculated according to previous reported by Kang, Li, and Saito (2013) and shown in Fig. 9c. It was evident that the average energy input in the system for applied pulsed frequency of 15, 22.5 and 30 kHz were calculated to be 35.0, 47.1 and 61.1 J/s, respectively. An increase of energy may accelerate inelastic collisions of high-energy electrons and surrounding molecules resulting in high either dissociation or ionization of the target molecules (Muhammad Arif et al., 2001). This could improve the amount of hydroxyl radicals in the system. In addition, increasing the energy input of power supply in the plasma system could enhance the production of iron nanoparticle via sputtering of iron electrodes (Potocký et al., 2009). This provided high degradation rate of CSW, resulting in the increased %TRS.

3.6. Effect of CSW concentration on %TRS

Fig. 10 shows the effects of CSW concentration on %TRS of plasma-treated CSW. It was found that the %TRS of plasma-treated CSW at the CSW concentration of 4%w/v was slightly increased when the plasma

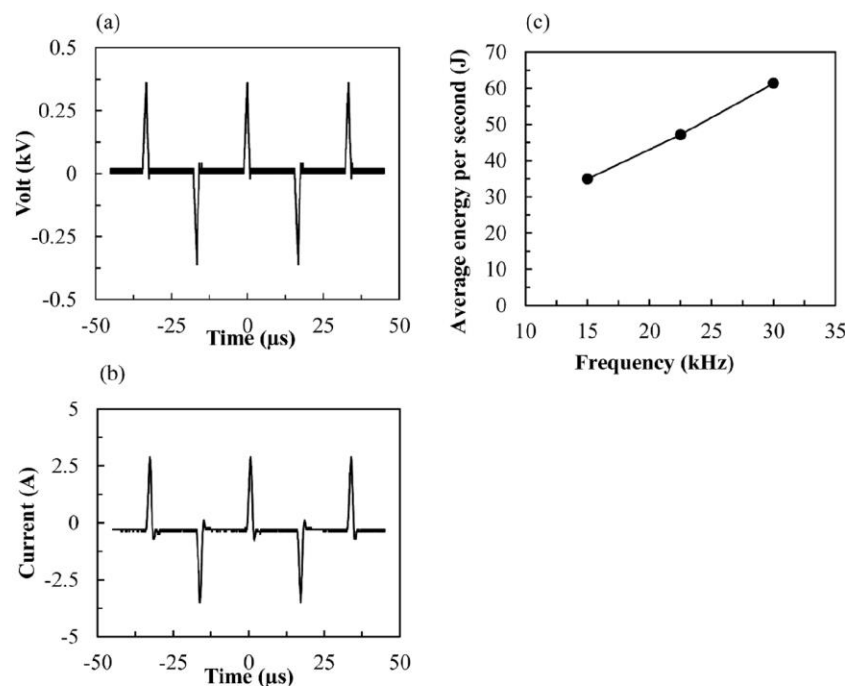


Fig. 9. (a and b) Voltage and current waveforms of the formation discharge at frequency of 30 kHz. (c) The calculated average energy per second corresponding to the applied pulsed frequencies of bipolar power supply.

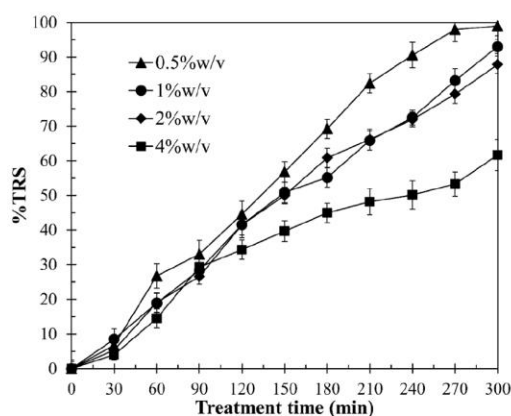


Fig. 10. Effects of CSW concentration on %TRS yield of plasma-treated CSW. Plasma treatment conditions: sulfuric acid concentration of 0.08 M and applied pulsed frequency of 30 kHz.

treatment was applied for 300 min. However, when CSW concentrations were reduced, the %TRS of plasma-treated CSW significantly increased ($p < 0.05$). The maximum %TRS of plasma-treated CSW for 300 min at various CSW concentrations of 0.5%w/v, 1%w/v, 2%w/v, and 4%w/v were 99.0, 93.0, 87.7 and 61.6, respectively. This could be described by the restriction of polymer chain mobility of CSW. At low concentration of CSW, the freely movement of polymer chain was achieved (Chokradjaroen et al., 2017). This led to easily interact with the free radical such as hydroxyl radicals, resulting in the increase of degradation reaction. In case of high CSW concentration, the movement of polymer chain was prevented by a progressive entanglement between the polymer chains (Chokradjaroen et al., 2017). The interaction between polymer chain and hydroxyl radical might be limited, resulting

in the reduction of degradation of the polymer chains. In addition, the degradation of starch could be limited by the certain number of moles of starch that can be degraded per unit of time. Also increased amount of starch in this study (from increasing CSW concentration) might also obstruct the hydrolysis reaction, resulting in the lower %TRS. Our results are in good agreement with previous reported by Chokradjaroen et al., who found that the initial concentration of polysaccharides polymer such as chitosan strongly influenced the degradation reaction of polymer chain.

3.7. The %yield of glucose production

Fig. 11 shows the %yield of total reducing sugar and glucose

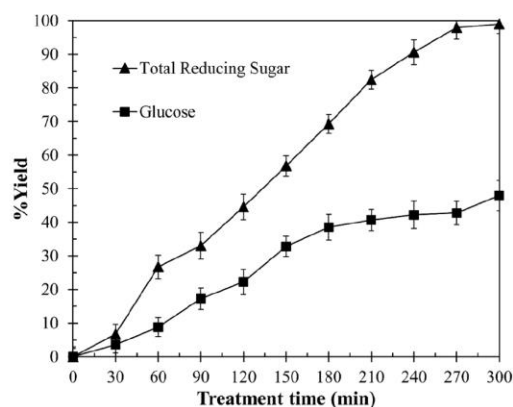


Fig. 11. %TRS and glucose yield of plasma-treated CSW. Plasma treatment conditions: sulfuric acid concentration of 0.08 M, applied pulsed frequency of 30 kHz and CSW concentration of 0.5%w/v.

production of plasma-treated CSW. The plasma treatment conditions were adjusted to be 0.08 M sulfuric acid, applied pulsed frequency of 30 kHz, and CSW concentration of 0.5%w/v, respectively. The results showed that the %TRS of plasma-treated CSW was continuously increased with increasing treatment time. In case of % yield of glucose production, the %yield of glucose was increased when the plasma treatment was applied for 180 min. Then it seems to be constant until the treatment time reached 300 min. The maximum %yield of total reducing sugar and glucose were measured to be 99.0 and 60.4, respectively. It was clearly seen that the glucose yield of plasma-treated CSW was lower than that of total reducing sugar. This could be explained by the degradation reaction of CSW by plasma treatment. Firstly, the CSW powder were degraded into disaccharides such as maltose. The maltose product could be further degraded to monosaccharide such as glucose. However, with longer treatment time under oxidative Fenton, the glucose can be transferred to 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) as previously reported by Wang et al. (2011). Thus the %yield of glucose in the system was lower. Nevertheless, in order to understand the degradation reaction steps, identification of degraded sugar products of plasma-treated CSW should be further characterized.

4. Conclusions

Solution plasma system was introduced to treat CSW colloid to prepare reducing sugar and glucose. CSW colloid was degraded during plasma treatment and reducing sugar product was generated. The carbonyl group was formed during plasma treatment, indicating the degradation of CSW granule. The amorphous and crystallization parts of CSW powder were destroyed during solution plasma treatment. These results suggested that the maximum 99.0% of TRS and 47.9% of glucose were achieved when the solution plasma treatment were operated for 300 min, with the sulfuric acid concentration of 0.08 M, applied pulse frequency of 30 kHz, and CSW concentration of 0.5%w/v.

Acknowledgements

The solution plasma apparatus support from EcoTopia Science Institute and the Technology and Department of Materials Engineering, Nagoya University, the financial support from Naresuan University (Grant number R2559C129) and Thailand Research Fund (Contract No. MRG6180066) are gratefully acknowledged.

References

- Chavalparit, O., & Ongwandee, M. (2009). Clean technology for the tapioca starch industry in Thailand. *Journal of Cleaner Production*, 17(2), 105–110.
- Chen, Y., Huang, S., Tang, Z., Chen, X., & Zhang, Z. (2011). Structural changes of cassava starch powder hydrolyzed by a mixture of α -amylase and glucoamylase. *Carbohydrate Polymers*, 85(1), 272–275.
- Chokradjaroen, C., Rujiravanit, R., Watthanaphanit, A., Theeramunkong, S., Saito, N., Yamashita, K., & Arakawa, R. (2017). Enhanced degradation of chitosan by applying plasma treatment in combination with oxidizing agents for potential use as an anticancer agent. *Carbohydrate Polymers*, 167, 1–11.
- Edama, N. A., Sulaiman, A., & Rahim, S. N. A. (2014). Enzymatic saccharification of Tapioca processing wastes into biosugars through immobilization technology (mini review). *Biofuel Research Journal*, 1(1), 2–6.
- Henriksson, G., Johansson, G., & Pettersson, G. (2000). A critical review of cellobiose dehydrogenases. *Journal of Biotechnology*, 78(2), 93–113.
- Hernoux-Villière, A., Lassi, U., Hu, T., Paquet, A., Rinaldi, L., Cravotto, G., & Lévêque, J.-M. (2013). Simultaneous microwave/ultrasound-assisted hydrolysis of starch-based industrial waste into reducing sugars. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(8), 995–1002.
- Hernoux, A., Lévêque, J.-M., Lassi, U., Molina-Boisseau, S., & Marais, M.-F. (2013). Conversion of a non-water soluble potato starch waste into reducing sugars under non-conventional technologies. *Carbohydrate Polymers*, 92(2), 2065–2074.
- Kang, J., Li, O. L., & Saito, N. (2013). Synthesis of structure-controlled carbon nano spheres by solution plasma process. *Carbon*, 60, 293–298.
- Li, D., Yang, N., Jin, Y., Guo, L., Zhou, Y., Xie, Z., ... Xu, X. (2017). Continuous-flow electro-assisted acid hydrolysis of granular potato starch via inductive methodology. *Food Chemistry*, 229, 57–65.
- Li, F., Liu, L., An, Y., He, W., Themelis, N. J., & Li, G. (2016). Hydrothermal liquefaction of three kinds of starches into reducing sugars. *Journal of Cleaner Production*, 112, 1049–1054.
- Ma, Y., Cai, C., Wang, J., & Sun, D.-W. (2006). Enzymatic hydrolysis of corn starch for producing fat mimetics. *Journal of Food Engineering*, 73(3), 297–303.
- Muhammad Arif, M., Abdul, G., & Salman Akbar, M. (2001). Water purification by electrical discharges. *Plasma Sources Science & Technology*, 10(1), 82.
- Potocký, Š., Saito, N., & Takai, O. (2009). Needle electrode erosion in water plasma discharge. *Thin Solid Films*, 518(3), 918–923.
- Prasertsung, I., Chutinate, P., Watthanaphanit, A., Saito, N., & Damrongsakkul, S. (2017). Conversion of cellulose into reducing sugar by solution plasma process (SPP). *Carbohydrate Polymers*, 172, 230–236.
- Shariffa, Y. N., Karim, A. A., Fazilah, A., & Zaidul, I. S. M. (2009). Enzymatic hydrolysis of granular native and mildly heat-treated tapioca and sweet potato starches at sub-gelatinization temperature. *Food Hydrocolloids*, 23(2), 434–440.
- Takai, O. (2008). Solution plasma processing (SPP). *Pure and Applied Chemistry*, 80, 2003–2011.
- Tantiapap, T., Singsawat, Y., Narongsil, N., Damrongsakkul, S., Saito, N., & Prasertsung, I. (2015). Influences of solution plasma conditions on degradation rate and properties of chitosan. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 32, 116–120.
- Wang, Z., Li, G., Yang, F., Chen, Y., & Gao, P. (2011). Electro-Fenton degradation of cellulose using graphite/PTFE electrodes modified by 2-ethylanthraquinone. *Carbohydrate Polymers*, 86, 1807–1813.
- Zhang, Z., Liu, B., & Zhao, Z. (2012). Efficient acid-catalyzed hydrolysis of cellulose in organic electrolyte solutions. *Polymer Degradation and Stability*, 97(4), 573–577.
- Zuo, Y., Liu, W., Xiao, J., Zhao, X., Zhu, Y., & Wu, Y. (2017). Preparation and characterization of dialdehyde starch by one-step acid hydrolysis and oxidation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 103, 1257–1264.