



Srinakharinwirot University Journal of Sciences and Technology



Volume 17, Issue 1, January - June 2025, Pages 1 – 18 ISSN 2985-2641 (Online)

Research Article

การผลิตไฮโดรชาร์จากเปลือกสับปะรดสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงแข็งด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไเซนชัน

Hydrochar production from pineapple peels for use as solid fuel using hydrothermal carbonization process

จารุณี เข้มพิลลา^{1*}, ภูมินทร์ คงโต²Jarunee Khempila^{1*}, Pumin Kongto²¹สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม¹Physics Program, Faculty of Science and Technology, Rajabhat Maha Sarakham University.²ศูนย์วิจัยชีวมวล พลังงาน และเทคโนโลยียั่งยืน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์²Biomass Energy and Sustainable Technologies, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University.

*Corresponding author, e-mail: jarunee.kh@rmu.ac.th

Received: 29 May 2024; Revised: 1 October 2024; Accepted: 7 October 2024

บทคัดย่อ

เนื่องจากอุตสาหกรรมผลไม้บรรจุกระป๋องมีวัสดุเหลือทิ้งจากการแปรรูปจำนวนมาก การนำวัสดุเหลือทิ้งดังกล่าวมาทำให้เกิดประโยชน์หรือเพิ่มมูลค่าเป็นแนวทางที่น่าสนใจโดยเฉพาะการนำมาเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ ทดแทนการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลช่วยลดผลกระทบด้านสิ่งแวดล้อมได้อีกทางหนึ่ง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาการผลิตไฮโดรชาร์จากเปลือกสับปะรดสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงแข็งด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไเซนชันที่อุณหภูมิ 150 175 และ 200 องศาเซลเซียส และวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมี ประกอบด้วย ผลได้เชิงมวล ผลได้พลังงาน องค์ประกอบแบบละเอียด ค่าความร้อน ความหนาแน่นพลังงาน หมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ ลักษณะการสลายตัวด้วยความร้อน และเปรียบเทียบอัตราส่วนอะตอมของไฮโดรชาร์กับถ่านหินด้วยแผนภาพ Van Krevelen ผลการศึกษาพบว่า เปลือกสับปะรดมีคาร์บอนและออกซิเจนเป็นองค์ประกอบหลัก ร้อยละ 43.8 และ 48.8 ตามลำดับ การสลายตัวของมวลเปลือกสับปะรดส่วนใหญ่เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 133.75–390 องศาเซลเซียส โดยอัตราการสลายตัวสูงสุดเกิดขึ้น 3 พิก คือที่อุณหภูมิ 198 258 และ 326 องศาเซลเซียส ในช่วงนี้น้ำหนักของชีวมวลตัวอย่างสูญเสียไปร้อยละ 55.07 นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิปรับสภาพมีค่าสูงขึ้นส่งผลต่อการลดลงของความเข้มข้นของคาร์บอนที่เลขคลื่น 1237 cm^{-1} แสดงให้เห็นว่าเทคนิคไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไเซนชันทำให้เซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเกิดการสลายตัวอย่างรุนแรงที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ส่งผลต่อร้อยละผลได้เชิงมวล

มีค่าลดลงเหลือ 38.75 การปรับสภาพทางความร้อนที่อุณหภูมิ 175 และ 200 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ไฮโดรชาร์จากเปลือกสับประสมมีสมบัติด้านเชื้อเพลิงอยู่ในกลุ่มของถ่านหินพีต (Peat)

คำสำคัญ: เปลือกผลไม้; ขยะชุมชน; ไฮโดรชาร์; ไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน

Abstract

Since the canning industry produces a large amount of fruit waste annually, it is important to investigate the potential of converting fruit waste into value-added products and reduce its harmful impact on the environment. This research studies the production of hydrochar from pineapple peels for use as a solid fuel through hydrothermal carbonization (HTC). The study also analyzes the physical and chemical properties of the hydrochar, including its mass yield, energy yield, ultimate analysis, calorific value, energy densification, functional groups, and thermal decomposition characteristic. The atomic ratio of hydrochar were compared with coals using the van Krevelen diagram. The results of the study found that pineapple peel contains 43.8% and 48.8% of carbon and oxygen, respectively. The decomposition of pineapple peel mass mainly occurs in the temperature range of 133.75–390 °C, with the highest rate of decomposition occurring at 3 peaks at temperatures were 198, 258, and 326 °C. During this time, the biomass samples lost 55.07% of their weight. In addition, a clear decrease in the peak intensity was observed at wave number 1237 cm^{-1} following the increase in reaction temperature. Pretreatment with hydrothermal carbonization caused severe decomposition of cellulose and hemicellulose, reducing the mass yield to 38.75%. Hydrochar derived from pineapple peel was thermally treated at 175 and 200 °C, resulting in properties that were comparable to peat.

Keywords: Fruit Peel; Municipal Waste; Hydrochar; Hydrothermal Carbonization

บทนำ

ปัจจุบันขยะมูลฝอยกลายเป็นปัญหาสำคัญในทุกพื้นที่ตั้งแต่ชุมชนไปจนถึงระดับประเทศและทวีความรุนแรงมากยิ่งขึ้น เนื่องจากการเติบโตทางด้านเศรษฐกิจ การเพิ่มจำนวนประชากร ตลอดจนพฤติกรรมในการอุปโภคและบริโภคที่เปลี่ยนไปของประชาชน ทำให้ปริมาณขยะมีจำนวนมากขึ้นโดยเฉพาะขยะอินทรีย์ซึ่งมีสัดส่วนมากที่สุดจากปริมาณขยะทั้งหมด ส่งผลกระทบต่อประชาชน สังคม และสิ่งแวดล้อม เช่น กลิ่นเหม็นเน่า เป็นที่อยู่ของพาหะนำโรค ทำให้เกิดปัญหาสุขภาพแก่ผู้พักอาศัยในบริเวณใกล้เคียง หากมีการจัดการคัดแยกขยะโดยเฉพาะขยะอินทรีย์ เช่น เปลือกผลไม้ เศษพืชผัก เศษอาหาร จะช่วยให้สามารถนำเปลือกผลไม้มาสร้างมูลค่าและใช้ประโยชน์ได้ เนื่องจากผลไม้บางชนิดจะมีเปลือกที่ประกอบด้วยเซลลูโลสในปริมาณสูง สามารถนำมาทำเป็นกระดาษ หรือพลาสติกชีวภาพ (bioplastic) หรือพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable plastic) รวมทั้งนำมาแปรรูปใช้ใหม่ ใช้ซ้ำ ใช้เป็นเชื้อเพลิงให้ความร้อน และปุ๋ยหมัก แต่เนื่องจากขยะจำพวกสารอินทรีย์ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยตรง ดังนั้นหากทิ้งไว้จะเกิดการเน่าเสียและก่อผลกระทบต่อเนื้อต่อไปได้จึงควรถูกแยกไปบำบัดก่อน เช่น ขยะจากอุตสาหกรรมผลิตสับประสมที่ประกอบด้วยเศษวัสดุเหลือทิ้งได้แก่ เปลือก แกน เศษเนื้อสับประสมที่ด้อยคุณภาพ ในการกำจัดขยะอินทรีย์จากอุตสาหกรรมผลิตสับประสมที่ด้อยคุณภาพ

กองทิ้งไว้ในโรงงาน นำไปเป็นอาหารสัตว์ นำไปทั้งรวมกับขยะชุมชน ซึ่งจะถูกนำไปฝังกลบต่อไป ในการกำจัดขยะอินทรีย์ โดยวิธีฝังกลบได้ก่อให้เกิดผลกระทบต่อเนื่องจากการย่อยสลายขยะอินทรีย์หลายประการ ได้แก่ การปนเปื้อนของแหล่งน้ำจากน้ำชะขยะ ปัญหากลิ่นรบกวน การแพร่กระจายของโรค ตลอดจนปัญหาการต่อต้านจากชุมชนในพื้นที่ที่มีการนำขยะไปกำจัดได้เพิ่มมากขึ้นเรื่อย ๆ ผู้วิจัยจึงมีแนวคิดในการลดปริมาณขยะอินทรีย์โดยเฉพาะเปลือกสับปรดซึ่งเป็นเศษเหลือที่มีปริมาณมากที่สุดจากกระบวนการผลิตสับปรดกระป๋องมาใช้เป็นเชื้อเพลิง ช่วยลดปริมาณขยะและมลพิษ อีกทั้งช่วยลดการใช้ทรัพยากรธรรมชาติมาเป็นวัตถุดิบใหม่ได้

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมและอุตสาหกรรม มีพืชไร่ที่เป็นพืชเศรษฐกิจ จำนวน 6 ประเภท ได้แก่ ข้าวโพดเลี้ยงสัตว์ ข้าวนาปรัง ข้าวนาปี สับปรดโรงงาน มันสำปะหลังโรงงาน และถั่วเหลืองรวมรุ่น [1] เศษเหลือจากกระบวนการเพาะปลูกและเก็บเกี่ยว ข้าว มันสำปะหลัง และข้าวโพด มีศักยภาพทั้งด้านปริมาณและสมบัติด้านเชื้อเพลิงจึงได้นำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงแข็งในการเผาไหม้อย่างเป็นรูปธรรม เช่น โรงไฟฟ้าเชื้อเพลิงจากซังข้าวโพด/แกลบ ของบริษัท มุ่งเจริญกรีนเพาเวอร์ จำกัด บริษัท เอ.ที.ไบโอพาวเวอร์ จำกัด โรงไฟฟ้าร้อยเอ็ดกรีน หรือการทำถ่านอัดแท่งจากเห้งมันสำปะหลัง ส่วนสับปรดนั้นเป็นพืชไร่ที่ปลูกได้ตลอดปีและมีการปลูกแพร่หลายทั่วทุกภูมิภาคของประเทศไทย ในปีเพาะปลูก 2563 ปริมาณผลผลิตสับปรดรวมทั้งประเทศ 1,590,884 ตัน แบ่งเป็นสัดส่วนผลผลิตจากภาคกลางมากที่สุด คือ 1,178,476 ตัน รองลงมาคือ ภาคเหนือ 236,218 ตัน เนื่องจากสับปรดสามารถปลูกและให้ผลผลิตได้ทุกฤดูกาล เดือนพฤษภาคม – มิถุนายน เป็นช่วงที่ผลผลิตออกสู่ตลาดปริมาณมาก สินค้าเกษตรชนิดเดียวกัน ออกผลผลิตพร้อมกันทำให้ประสบปัญหาผลผลิตล้นตลาด ส่งผลต่อการจัดจำหน่ายทำให้ราคาตกต่ำ ดังนั้นการแปรรูปสับปรดในรูปแบบผลไม้มักระป๋องจึงช่วยเพิ่มช่องทางการตลาด สร้างโอกาสสร้างรายได้และยกระดับคุณภาพชีวิตเกษตรกร การแปรรูปสับปรดในระดับอุตสาหกรรมเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ เช่น แยมสับปรด สับปรดกระป๋อง สับปรดอบแห้ง น้ำสับปรดกระป๋อง ทำให้ผลิตภัณฑ์จากสับปรดมีมูลค่ามากยิ่งขึ้น และเกิดเศษเหลือทิ้งจากการแปรรูปสับปรดโดยแยกเป็น 2 ส่วนคือ ส่วนของเปลือกร้อยละ 44.36 และส่วนของแกนร้อยละ 15 [2] จะเห็นว่าปริมาณเปลือกที่เหลือทิ้งมีสัดส่วนถึงประมาณครึ่งหนึ่งของน้ำหนักสับปรดทั้งลูก ในประเทศไทยมีโรงงานอุตสาหกรรมผลไม้มักระป๋อง 30 แห่งกระจายอยู่ทั่วประเทศ ส่งผลให้เกิดเศษเหลือจำพวกเปลือกสับปรดในโรงงานอุตสาหกรรมเป็นจำนวนมาก

เมื่อพิจารณาค่าความร้อนของเปลือกสับปรดพบว่ามีค่า 19.09 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม [3] ซึ่งอยู่ในช่วงค่าความร้อนของขานอ้อยคือ 15.98–19.17 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม [4] ซึ่งขานออยนั้นได้ใช้เป็นเชื้อเพลิงแข็งที่ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมน้ำตาล ดังนั้นจึงมีโอกาสนำเศษเหลือเปลือกสับปรดจากโรงงานอุตสาหกรรมผลไม้มักระป๋องมาเป็นเชื้อเพลิงแข็งเพื่อใช้เผาไหม้เช่นเดียวกัน แต่การใช้ชีวมวลเผาไหม้โดยตรงนั้นส่งผลให้เกิดพลังงานความร้อนที่มี ประสิทธิภาพต่ำลง เนื่องจากความชื้นในชีวมวล ปริมาณเถ้า ความหนาแน่นพลังงานต่ำ และเกิดสลายตัวทางชีวภาพในขณะจัดเก็บ อีกทั้งไม่สามารถนำไปเผาพร้อมกับเชื้อเพลิงฟอสซิลได้ ดังนั้นเพื่อเพิ่มศักยภาพการนำชีวมวลมาใช้เป็นเชื้อเพลิงจึงต้องผ่านการปรับสภาพเพื่อให้มีสมบัติด้านเชื้อเพลิงที่สูงขึ้น กระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis) มักดำเนินการในช่วงอุณหภูมิ 400–800 องศาเซลเซียส ขณะที่เทคนิคทอร์รีแฟกชัน (torrefaction) ดำเนินการที่อุณหภูมิต่ำกว่าคือในช่วงอุณหภูมิ 200–300 องศาเซลเซียส ในสภาวะจำกัดก๊าซออกซิเจน [5] ซึ่งวัสดุที่จะเข้าสู่กระบวนการปรับสภาพดังกล่าวข้างต้นมักจะลดความชื้นให้มีค่าต่ำกว่าร้อยละ 10 [6] แต่เนื่องด้วยเปลือกสับปรดเป็นเศษเหลือจากการแปรรูปที่มีความชื้นสูง ดังนั้นกระบวนการปรับสภาพทางความร้อนที่เหมาะสมกับชีวมวลประเภทนี้คือ กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน (hydrothermal carbonization) ซึ่งเป็นกระบวนการไพโรไลซิสในน้ำที่มีสถานะเป็นน้ำกึ่งวิกฤตซึ่งมีความดันสูงประมาณ 1–5 เมกะปาสคาล และอุณหภูมิดำเนินการอยู่ในช่วง 180–250 องศาเซลเซียส [7] น้ำในสภาวะนี้มีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนสูงกว่าน้ำในสภาวะปกติ ซึ่งช่วยให้เป็นตัวกลางที่ดีในปฏิกิริยาตัวเร่งชนิดกรดของสารประกอบอินทรีย์ (organic compounds)

โดยปราศจากการเติมกรด กระบวนการนี้สามารถใช้ปรับสภาพชีวมวลที่มีความชื้นสูงได้โดยไม่ต้องสิ้นเปลืองพลังงานในการทำแห้ง เนื่องจากกระบวนการนี้ดำเนินการภายใต้สารตัวกลางที่เป็นของเหลว ดังนั้นจึงเหมาะสำหรับชีวมวลที่มีความชื้นสูง เช่น พืชน้ำ กากอินทรีย์ ขยะเปียก ขยะอินทรีย์จากชุมชน ผลผลิตจากเกษตรกรรมที่มีความชื้นหลงเหลืออยู่ ตะกอนน้ำเสีย เป็นต้น การศึกษาการปรับสภาพด้วยกระบวนการนี้ในชีวมวลประเภทเปลือกผลไม้ได้แก่ การศึกษาของ Hamid and Zulkifli [8] ที่เตรียมไฮโดรซาร์จากเปลือกมะละกอบที่อุณหภูมิในช่วง 150–200 องศาเซลเซียส พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 150–160 องศาเซลเซียส ผลได้เชิงมวลมีค่าเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยในช่วงร้อยละ 63–64 แต่มีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส โดยลดลงเหลือร้อยละ 54 และผลได้เชิงมวลลดลงอย่างมากเหลือประมาณร้อยละ 50 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส Lei et al. [9] ศึกษาการเตรียมไฮโดรซาร์จากเปลือกส้มที่อุณหภูมิในช่วง 150–200 องศาเซลเซียส โดยให้ความร้อนเป็นเวลา 60–120 นาที นอกจากนี้ Picone et al. [10] ได้เตรียมไฮโดรซาร์จากเปลือกมะนาวในช่วงอุณหภูมิ 180–250 องศาเซลเซียส พบว่า ที่อุณหภูมิในปฏิกิริยาสูงกว่า 180 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ผลได้เชิงมวลมีค่าน้อยกว่าร้อยละ 50 อีกทั้งที่อุณหภูมิ 220 และ 250 องศาเซลเซียส ส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของผลได้ที่เป็นผลิตภัณฑ์แก๊สอย่างมีนัยสำคัญถึงร้อยละ 10.1–14.7 ซึ่งจากงานวิจัยข้างต้นจะเห็นได้ว่าอุณหภูมิที่สูงกว่า 180 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ผลได้เชิงมวลมีค่าน้อยกว่าร้อยละ 50 ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกปรับสภาพชีวมวลในช่วงอุณหภูมิ 150–200 องศาเซลเซียส

ผู้วิจัยเห็นปัญหาการกำจัดวัสดุเหลือทิ้งจากโรงงานแปรรูปผลไม้จำพวกสับปะรดและโอกาสในการเปลี่ยนเป็นเชื้อเพลิงแข็งเพื่อใช้เผาไหม้ร่วมหรือทดแทนการเผาไหม้เชื้อเพลิงจากฟอสซิล ซึ่งช่วยลดปัญหาขยะ มลภาวะและลดการปล่อยมลพิษจากการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล ดังนั้นจึงมีแนวคิดในการปรับปรุงสมบัติของเปลือกสับปะรดโดยการปรับสภาพทางความร้อนด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน ภายใต้สภาวะอับอากาศที่อุณหภูมิ 150 175 และ 200 องศาเซลเซียส และศึกษาสมบัติของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแข็งที่ได้ ได้แก่ ผลได้เชิงมวล ผลได้พลังงาน ค่าความร้อน ความหนาแน่นพลังงาน องค์ประกอบแบบละเอียด อัตราส่วนอะตอม การสลายตัวด้วยความร้อน และหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ เพื่อเป็นองค์ความรู้ด้านการพัฒนาศักยภาพเชื้อเพลิงชีวมวลและสนับสนุนการใช้เชื้อเพลิงชีวมวลของประเทศ

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพแข็งจากขยะอินทรีย์ประเภทเปลือกผลไม้ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน และศึกษาสมบัติด้านเชื้อเพลิงของไฮโดรซาร์ที่ผลิตจากขยะอินทรีย์ประเภทเปลือกผลไม้

วิธีดำเนินการวิจัย

การเตรียมวัสดุ

ขยะอินทรีย์ที่ใช้ในการวิจัยคือ เปลือกสับปะรดสด ไม่จำกัดสายพันธุ์ การเตรียมตัวอย่างทำได้โดยนำเปลือกสับปะรดมาลดขนาดด้วยเครื่องสับหยาบและสับละเอียด แล้วนำไปลดความชื้น (เพื่อต้องการให้สมบัติเริ่มต้นของเปลือกสับปะรดเหมือนกันในทุกรอบการทดลอง) ด้วยตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ดังภาพที่ 1 จากนั้นลดขนาดด้วยเครื่องบดไฟฟ้าให้ละเอียดและร่อนแยกด้วยตะแกรงสแตนเลสมาตรฐานขนาด 18 เมช (mesh) เพื่อให้ได้ผงตัวอย่างที่มีขนาดไม่เกิน 1 มิลลิเมตร แล้วบรรจุใส่ถุงกันความชื้นสำหรับการทดลองและวิเคราะห์ต่อไป



ภาพที่ 1 เปลือกสับประรดสดและเปลือกสับประรดที่ผ่านการอบแห้งด้วยตู้อบลมร้อน

การปรับปรุงสภาพเปลือกสับประรดด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน

ซึ่งผงเปลือกสับประรดแห้งที่ผ่านการบดละเอียดให้ได้มวลในปริมาณ 40 กรัม ด้วยเครื่องชั่งดิจิทัลที่มีความละเอียด 0.01 กรัม และบันทึกเป็นค่ามวลเริ่มต้น ตวงน้ำปราศจากไอออน (deionized water) หรือน้ำดีไอซึ่งใช้เป็นสารตัวกลาง ให้ได้ปริมาตร 350 มิลลิลิตร เทส่วนผสมผงเปลือกสับประรดและน้ำดีไอลงในปฏิกรณ์ (reactor) ขนาด 0.5 ลิตร กวนเพื่อให้ผงเปลือกสับประรดดูดซับตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยา 15 นาที นำปฏิกรณ์ที่มีส่วนผสมติดตั้งเข้ากับชุดให้ความร้อนไฟฟ้า ปรับตั้งอุณหภูมิที่ใช้ในการปรับปรุงสภาพทางความร้อน คือ 150 องศาเซลเซียส และปรับตั้งเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อน อุณหภูมิดังกล่าวนาน 30 นาที หลังสิ้นสุดกระบวนการให้ความร้อน ทำการลดความดันภายในชุดปฏิกรณ์ให้เป็นศูนย์โดยการแช่ในน้ำเย็นที่อุณหภูมิประมาณ 10 องศาเซลเซียส และสังเกตค่าจากเกจความดัน จากนั้นแยกส่วนระหว่างของแข็งและของเหลวที่ได้ด้วยตะแกรงกรองขนาด 420 ไมครอน และกรองของเหลวที่ผ่านตะแกรงอีกครั้งด้วยกระดาษกรองยี่ห้อ Whatman เบอร์ 4 เส้นผ่านศูนย์กลาง 110 มิลลิเมตร ขนาดรูพรุน 20–25 ไมครอน นำของแข็ง (ซึ่งเรียกว่า ไฮโดรชาร์) ที่ได้จากการกรองทั้ง 2 ส่วนไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง หรือจนกระทั่งมวลมีค่าคงตัว แล้วนำไฮโดรชาร์ที่ได้มาชั่งน้ำหนัก ทำการทดลองซ้ำ 2 ครั้ง แล้วจึงทำการเปลี่ยนอุณหภูมิที่ใช้ในการให้ความร้อนเป็น 175 และ 200 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งค่าความดันในปฏิกรณ์มีค่าแปรเปลี่ยนตามอุณหภูมิที่ใช้ในการให้ความร้อน โดยในช่วงอุณหภูมิ 150–200 องศาเซลเซียส สอดคล้องกับค่าความดันในช่วง 1.2–4.8 MPa

การวิเคราะห์สมบัติด้านเชื้อเพลิงของเชื้อเพลิงชีวภาพจากเปลือกสับประรด

เพื่อศึกษาสมบัติด้านเชื้อเพลิงของไฮโดรชาร์จากเปลือกสับประรดที่ผ่านการปรับปรุงสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน จึงได้พิจารณาทดสอบและวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่เกี่ยวข้อง ดังนี้

1. วิเคราะห์ผลได้เชิงมวลซึ่งเป็นผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็งภายหลังกระบวนการปรับปรุงสภาพ คำนวณได้จากสมการที่ (1) [11]

$$\text{Mass Yield (\%)} = \frac{\text{mass of hydrochar (g)}}{\text{mass of raw material (g)}} \times 100 \quad (1)$$

2. วิเคราะห์ผลได้พลังงาน โดยใช้ข้อมูลปริมาณผลได้เชิงมวลและค่าความร้อนสูง คำนวณได้จากสมการที่ (2) [11]

$$\text{Energy Yield (\%)} = \text{Mass Yield (\%)} \times \frac{\text{HHV of hydrochar (MJ / kg)}}{\text{HHV of raw material (MJ / kg)}} \quad (2)$$

3. วิเคราะห์ความหนาแน่นพลังงาน บ่งชี้ถึงความหนาแน่นพลังงานต่อมวลที่สูงกว่าวัตถุดิบเริ่มต้น คำนวณได้จากสมการที่ (3) [11]

$$\text{Energy Densification} = \frac{\text{HHV of hydrochar (MJ / kg)}}{\text{HHV of raw material (MJ / kg)}} \quad (3)$$

เมื่อ HHV คือ ค่าความร้อนสูง (เมกกะจูลต่อกิโลกรัม)

4. วิเคราะห์องค์ประกอบแบบละเอียด ได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ด้วยเครื่อง CHNS/O Analyzer ตามมาตรฐาน ASTM D5373-16 [12]

5. วิเคราะห์อัตราส่วนอะตอม (atomic ratio) โดยนำร้อยละโดยน้ำหนักขององค์ประกอบธาตุที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุแบบละเอียดมาทำการคำนวณสัดส่วนแล้วนำผลการคำนวณไปสร้างกราฟ Van Krevelen เปรียบเทียบสมบัติด้านเชื้อเพลิงกับถ่านหินชนิดต่าง ๆ

6. วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ของสารประกอบอินทรีย์ในเปลือกสับปะรดทั้งก่อนและหลังปรับสภาพด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Spectrum One ที่ช่วงเลขคลื่น 4000-400 ต่อเซนติเมตร เตรียมตัวอย่างด้วยวิธีจานโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr disc) ผลวิเคราะห์แสดงในภาพของร้อยละการส่งผ่าน (Transmittance, %T)

7. วิเคราะห์คุณสมบัติการสลายตัวด้วยความร้อนของเปลือกสับปะรด ลำต้นข้าวโพด เปลือกถั่วลิสง และไม้สน โดยวิธีวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนแบบนอนไอโซเทอร์มอล ด้วยเครื่องวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิกความร้อน รุ่น TGA 701 ยี่ห้อ LECO ประเทศสหรัฐอเมริกา ในช่วงอุณหภูมิ 50–800 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ที่อัตราการให้ความร้อนคงที่ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที แล้วสร้างกราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ (TGA) และกราฟอัตราการเปลี่ยนแปลงมวลเทียบกับอุณหภูมิ (DTG)

การวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ

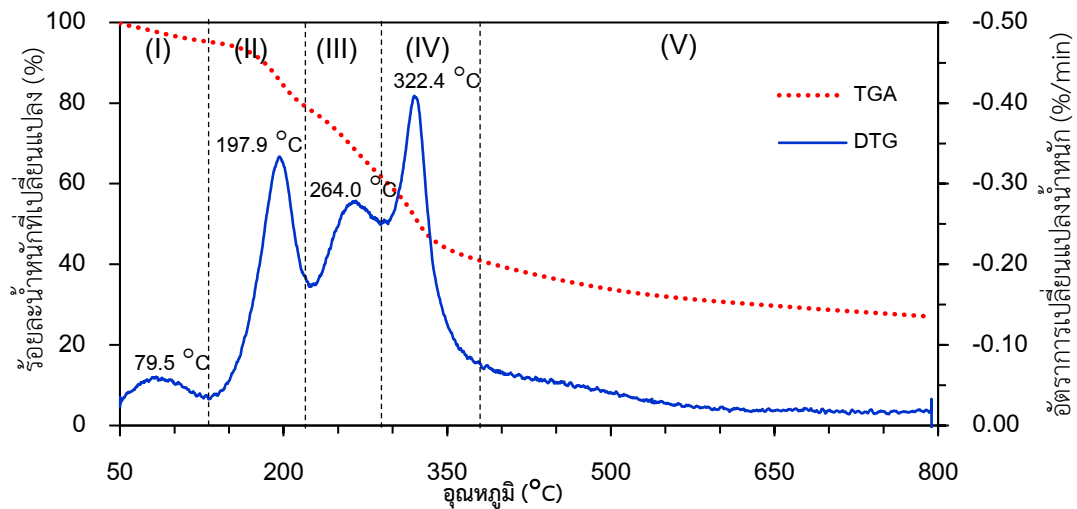
วิเคราะห์ความแปรปรวนแบบ ANOVA โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป SPSS และเปรียบเทียบความแตกต่างของค่าเฉลี่ยร้อยละขององค์ประกอบธาตุ C O H และ N ของเปลือกสับปะรดแห้งและไฮโดรชาร์จากเปลือกสับปะรดที่อุณหภูมิ 150 175 และ 200 องศาเซลเซียส ด้วยวิธี Tukey HSD ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

ผลการวิจัย

ผลการวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนของเปลือกสับปะรด

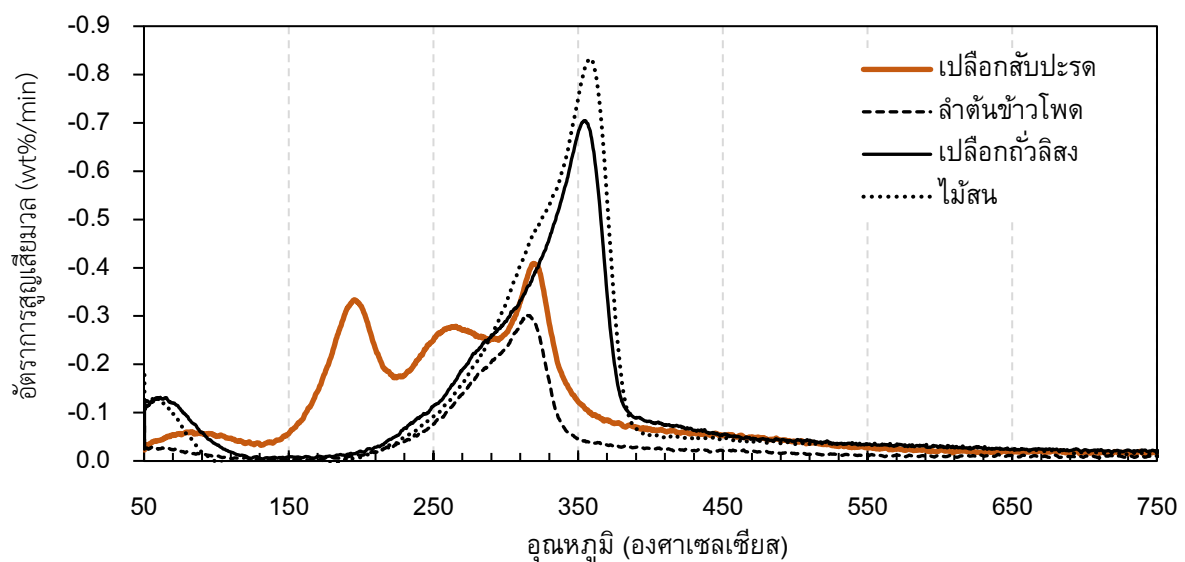
ผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่เหลือจากการสลายตัวทางความร้อน (thermogravimetric analysis: TGA) และผลอนุพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (derivative thermogravimetric: DTG) ของเปลือกสับปะรดแสดงดังภาพที่ 2 พบว่า การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักแบ่งเป็น 5 ช่วงที่แตกต่างกันชัดเจน ได้แก่ ช่วงที่หนึ่งเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 50–133.75 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับพีคแรกในกราฟ DTG ที่อุณหภูมิ 79.5 องศาเซลเซียส ช่วงที่สองเกิดขึ้นระหว่างอุณหภูมิ 133.75–230.86 องศาเซลเซียส โดยอัตราการสลายตัวเกิดขึ้นสูงสุดที่พีคอุณหภูมิ 197.9 องศาเซลเซียส ในช่วงนี้ น้ำหนักของชีวมวลสูญเสียไปร้อยละ 16.10 ช่วงที่สามเกิดขึ้นระหว่างอุณหภูมิ 230.86–287.59 องศาเซลเซียส โดยอัตราการสลายตัวเกิดขึ้นสูงสุดที่พีคอุณหภูมิ 264.0 องศาเซลเซียส ช่วงที่สี่เกิดขึ้นระหว่างอุณหภูมิ 287.59–390 องศาเซลเซียส โดยอัตราการสลายตัวเกิดขึ้นสูงสุดที่พีคอุณหภูมิ 322.4 องศาเซลเซียส ช่วงที่ห้าเกิดขึ้นที่อุณหภูมิตั้งแต่ 390 องศาเซลเซียส

และต่อเนื่องไปจนถึงอุณหภูมิสุดท้าย น้ำหนักของชีวมวลตัวอย่างสูญเสียไปร้อยละ 13.47 ปริมาณผลิตภัณฑ์ของแข็งสุดท้าย (ผลได้ผลิตภัณฑ์) ของเปลือกสับปะรดที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละ 27.12 โดยน้ำหนัก



ภาพที่ 2 คุณลักษณะการสลายตัวทางความร้อนของเปลือกสับปะรดแห้ง

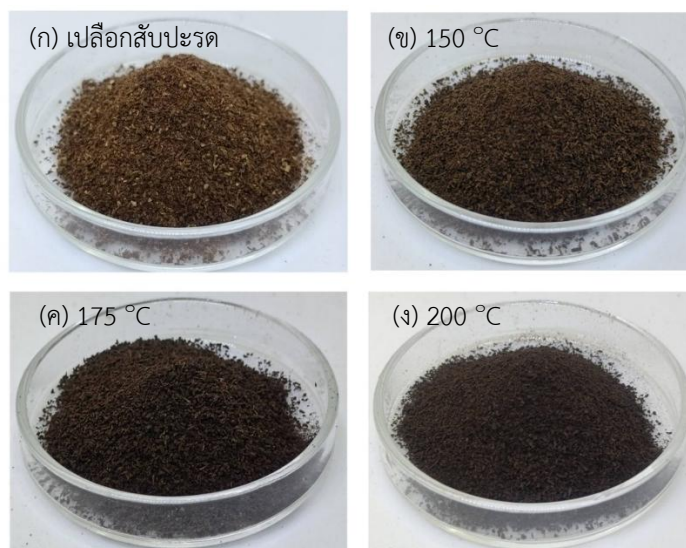
กราฟเปรียบเทียบพฤติกรรมของการสลายตัวด้วยความร้อนของเปลือกสับปะรดกับชีวมวล 3 ชนิด ได้แก่ ลำต้นข้าวโพด เปลือกถั่วลิสง และไม้สน แสดงดังภาพที่ 3 ไม้สนเป็นตัวอย่างของชีวมวลประเภทไม้ เปลือกถั่วลิสงเป็นตัวอย่างชีวมวลที่ไม่ใช่ ไม้อยู่ในประเภทชีวมวลเปลือกแข็ง และลำต้นข้าวโพดเป็นตัวอย่างชีวมวลที่ไม่ใช่ไม้ซึ่งอยู่ในประเภทเศษเหลือจากวัสดุทางการเกษตร ผลการวิเคราะห์พบว่า ไม้สนและเปลือกถั่วลิสงมีอัตราการสูญเสียมวลสูงสุดเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 350 องศาเซลเซียส ขณะที่พบการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสที่ชัดเจนในเปลือกสับปะรดเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 264.0 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 3 กราฟเปรียบเทียบอัตราการสูญเสียมวลต่อเวลา (DTG) ของชีวมวล

ลักษณะทางกายภาพของไฮโดรชาร์จากเปลือกสับปะรด

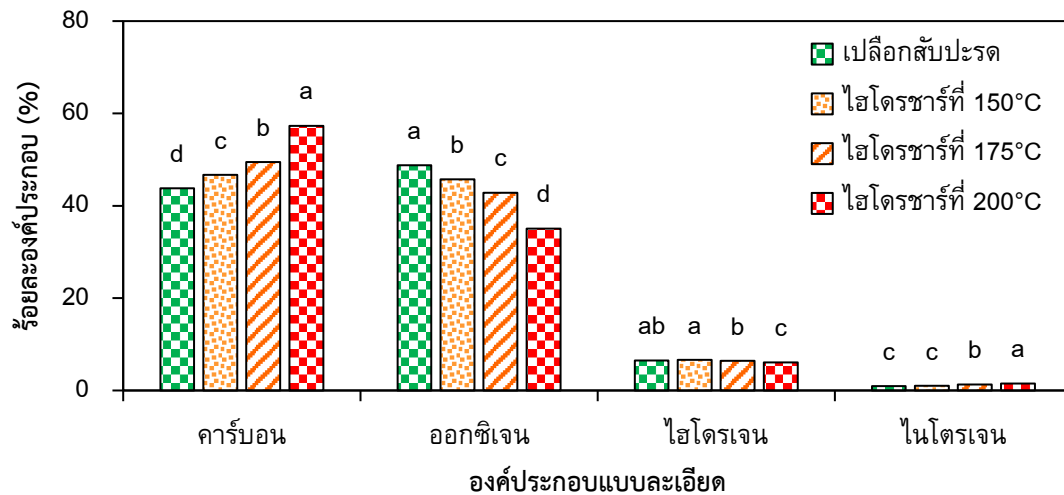
นอกจากปัจจัยด้านสมบัติของปริมาณสารอินทรีย์ในชีวมวลที่ส่งผลต่อการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลแล้ว ปัจจัยด้านอุณหภูมิของปฏิกิริยาในระหว่างการปรับสภาพส่งผลต่อลักษณะทางกายภาพของไฮโดรชาร์ด้วยเช่นกัน ดังนั้นผลของอุณหภูมิในปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนแปลงของสีและปริมาณผลได้เชิงมวลของผลิตภัณฑ์แข็ง (ไฮโดรชาร์) จากเปลือกสับปะรดที่ผ่านการปรับสภาพจึงมีลักษณะทางกายภาพที่แตกต่างกัน ภายหลังจากการปรับสภาพที่อุณหภูมิ 150 175 และ 200 องศาเซลเซียส พบการเปลี่ยนสีของเปลือกสับปะรดแสดงดังภาพที่ 4 โดยเปลือกสับปะรดแห้งมีสีน้ำตาลอ่อน และเริ่มเป็นสีเป็นน้ำตาลเข้มเมื่ออุณหภูมิมีค่าสูงขึ้น



ภาพที่ 4 ไฮโดรชาร์จากเปลือกสับปะรดภายหลังปรับสภาพที่อุณหภูมิ 150 175 และ 200 องศาเซลเซียส

ผลการศึกษาคู่ประกอบแบบละเอียด

โดยทั่วไปในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งซึ่งมีปริมาณออกซิเจนต่ำและคาร์บอนสูงจะมีสมบัติการเป็นเชื้อเพลิงที่ดี องค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลจากเปลือกสับปะรดทั้งก่อนและหลังปรับสภาพที่วิเคราะห์ในการศึกษานี้ ได้แก่ คาร์บอน (C) ออกซิเจน (O) ไฮโดรเจน (H) และ ไนโตรเจน (N) ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงดังภาพที่ 5 พบว่า เปลือกสับปะรดแห้งมีร้อยละขององค์ประกอบของธาตุ C O H และ N เป็น 43.8 48.8 6.5 และ 1.0 ตามลำดับ

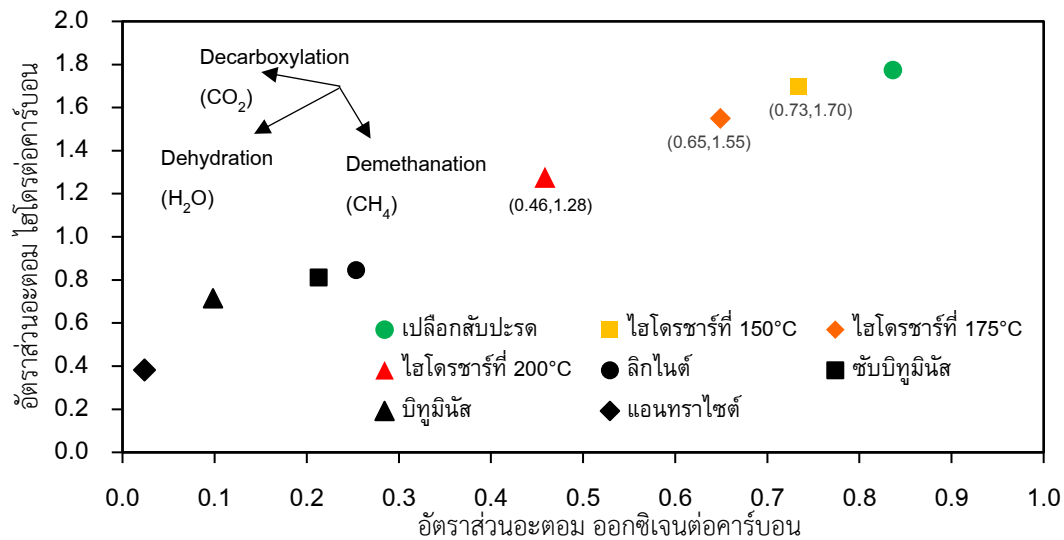


ภาพที่ 5 ผลการศึกษาขององค์ประกอบแบบละเอียดของเปลือกล้างปรดแห้งและไฮโดรคาร์จากเปลือกล้างปรด
หมายเหตุ ตัวอักษร (a, b, c) ที่แตกต่างกันแสดงถึงชุดข้อมูลที่มีค่าแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$)

จากภาพที่ 5 พบว่าภายหลังการปรับสภาพในช่วงอุณหภูมิ 150–200 องศาเซลเซียส ไฮโดรคาร์จากเปลือกล้างปรดมีร้อยละขององค์ประกอบของธาตุ C O H และ N อยู่ในช่วงร้อยละ 46.7–57.3 35.1–45.7 6.1–6.6 และ 1.0–1.5 ตามลำดับ โดยไฮโดรคาร์จากเปลือกล้างปรดมีแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของปริมาณคาร์บอนและการลดลงของปริมาณออกซิเจนเมื่อเปรียบเทียบกับเปลือกล้างปรดแห้ง การปรับสภาพที่อุณหภูมิ 150 175 และ 200 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ไฮโดรคาร์มีปริมาณคาร์บอนสูงขึ้นร้อยละ 6.7 13.1 และ 31.0 ตามลำดับ เปลือกล้างปรดแห้งมีปริมาณไนโตรเจนร้อยละ 1.0 ภายหลังการปรับสภาพพบว่า ไฮโดรคาร์จากเปลือกล้างปรดมีปริมาณไนโตรเจนสูงขึ้นในช่วงร้อยละ 1.0–1.5

ผลการศึกษาอัตราส่วนอะตอม

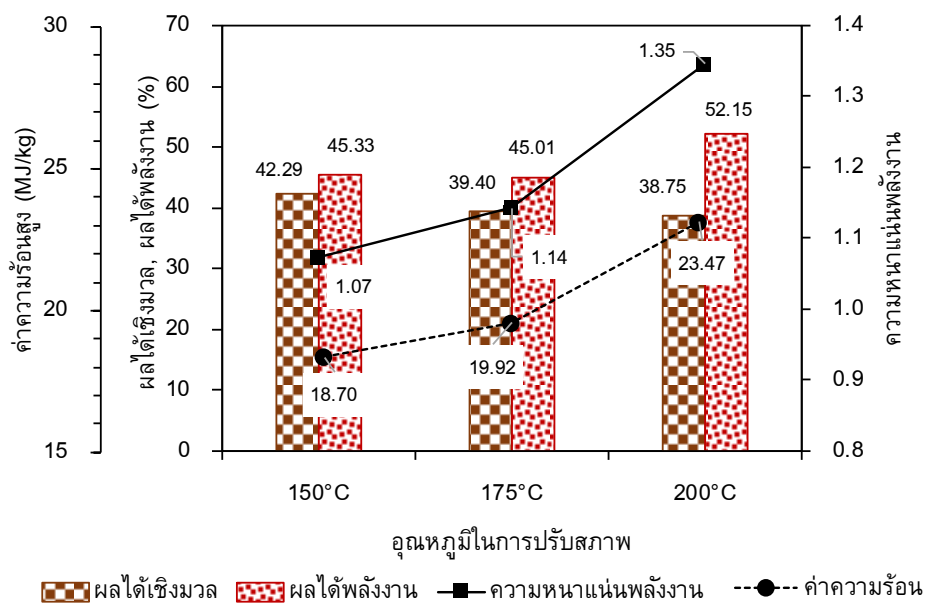
การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีและการประเมินคุณภาพของเชื้อเพลิงแข็ง ตลอดจนเส้นทางปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ในช่วงการปรับสภาพเปลือกล้างปรด สามารถวิเคราะห์โดยพิจารณาเปรียบเทียบอัตราส่วนอะตอมไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C) และออกซิเจนต่อคาร์บอน (O/C) ของไฮโดรคาร์จากชีวมวลดังกล่าวเทียบกับถ่านหินประเภทต่าง ๆ และอธิบายด้วยแผนภาพ Van Krevelen ดังภาพที่ 6 อัตราส่วนอะตอม H/C และ O/C ของเปลือกล้างปรดเท่ากับ 1.77 และ 0.84 ตามลำดับ พบว่าภายหลังปรับสภาพทางความร้อน อัตราส่วนอะตอม H/C และ O/C ของไฮโดรคาร์จากเปลือกล้างปรดมีค่าลดลงอยู่ในช่วง 1.28–1.70 และ 0.46–0.73 ตามลำดับ ซึ่งต่ำกว่าในชีวมวลเปลือกล้างปรด



ภาพที่ 6 แผนภาพ Van Krevelen ของไฮโดรคาร์บอนจากเปลือกสับปะรด

ผลการศึกษสมบัติด้านพลังงาน

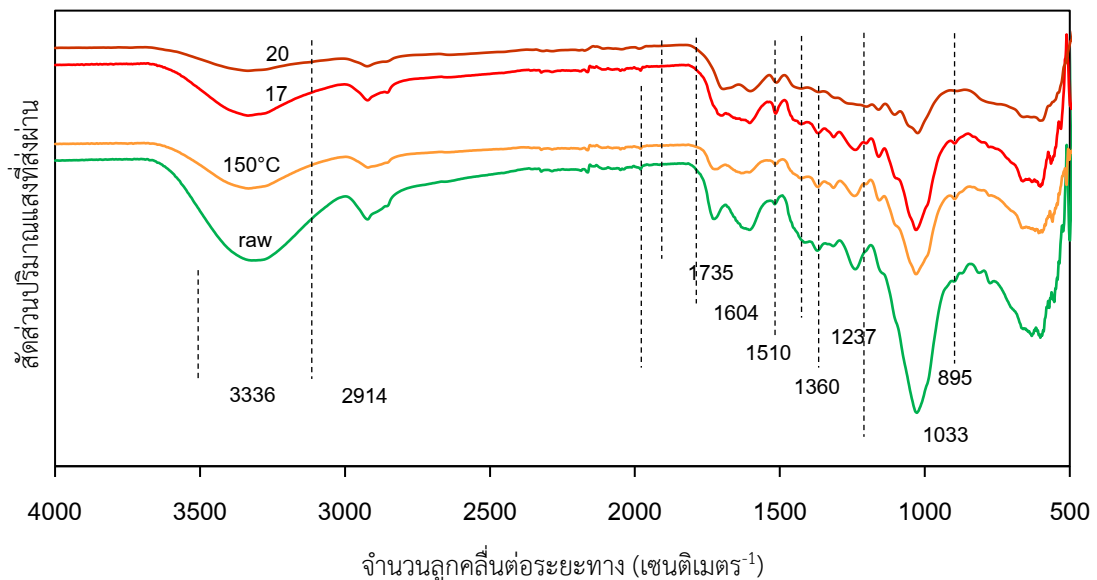
ความสัมพันธ์ของผลได้เชิงมวล ผลได้พลังงาน และค่าความร้อนสูงที่เงื่อนไขการทดลองต่าง ๆ แสดงดังภาพที่ 7 พบว่าผลได้เชิงมวลจากเปลือกสับปะรดที่ผ่านการปรับสภาพที่อุณหภูมิ 150 175 และ 200 องศาเซลเซียส มีค่าลดลงเหลือร้อยละ 42.29 39.40 และ 38.75 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาค่าความร้อนของเปลือกสับปะรดแห้งและไฮโดรคาร์บอนจากเปลือกสับปะรด พบว่าค่าความร้อนของเปลือกสับปะรดแห้งมีค่าเป็น 17.44 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ขณะที่ค่าความร้อนของไฮโดรคาร์บอนจากเปลือกสับปะรดภายหลังการปรับสภาพมีค่าสูงขึ้นจาก 17.44 เป็น 18.70 19.92 และ 23.47 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ที่อุณหภูมิ 150 175 และ 200 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์ค่าความชื้นของเปลือกสับปะรดแห้งพบว่ามีความชื้นร้อยละ 6.37 และไฮโดรคาร์บอนจากเปลือกสับปะรดที่อุณหภูมิ 150 175 และ 200 องศาเซลเซียส พบว่ามีค่าความชื้นลดลงเป็นร้อยละ 2.94 2.96 และ 1.31 ตามลำดับ



ภาพที่ 7 ผลการศึกษาค่าความร้อน ผลได้เชิงมวล ผลได้พลังงาน และความหนาแน่นพลังงาน

ผลการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์

หมู่ฟังก์ชันมีบทบาทในการกำหนดสมบัติทางเคมีรวมทั้งสมบัติทางกายภาพของสาร ดังนั้นการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์ของแข็งภายหลังการปรับสภาพจึงใช้บ่งชี้สมบัติของผลิตภัณฑ์ของแข็งได้จากผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ในเปลือกสับปะรดแห้งและไฮโดรซาร์จากเปลือกสับปะรดดองภาพที่ 8 พบการปรากฏลักษณะแถบสเปกตรัมและความเข้มสูงเกิดขึ้นที่เลขคลื่น 3336 2914 1735 1510 1604 1237 1033 และ 895 ซม.⁻¹



ภาพที่ 8 สเปกตรัมการส่งผ่านของไฮโดรซาร์จากเปลือกสับปะรด

สรุปและอภิปรายผล

ผลวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนของเปลือกสับปะรดพบว่า ในช่วงอุณหภูมิ 50–133.75 องศาเซลเซียส เปลือกสับปะรดแห้งเกิดการสูญเสียมวลของโมเลกุลน้ำอิสระ (free water) ซึ่งเป็นโมเลกุลน้ำที่สามารถเคลื่อนที่ได้อิสระ และเกิดการระเหยได้ง่าย ส่งผลให้น้ำหนักของเปลือกสับปะรดแห้งสูญเสียไปร้อยละ 4.33 อย่างไรก็ตามปริมาณผลได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งมีค่าเปลี่ยนแปลงไม่มากนักเนื่องจากในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวไม่ใช่อุณหภูมิที่ลิกโนเซลลูโลสในชีวมวลเกิดการสลายตัวเนื่องจากได้รับความร้อน ช่วงที่สองของการสลายตัวเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 133.75–230.86 องศาเซลเซียส ในช่วงนี้ชีวมวลสลายตัวได้มากกว่าช่วงที่หนึ่งอย่างมีนัยสำคัญเนื่องจากการสลายตัวของน้ำในส่วนที่ใช้ในการสร้างพันธะ (bound water) เช่น พันธะไฮโดรเจน พันธะไอออนิก อีกทั้งที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เฮมิเซลลูโลสเริ่มสลายตัว [13] เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยามีค่ามากกว่า 200 องศาเซลเซียส การสลายตัวของมวลจะเกิดขึ้นได้มากขึ้นเนื่องจากเฮมิเซลลูโลสเกิดการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 220–315 องศาเซลเซียส [14] ซึ่งสอดคล้องกับช่วงที่สามของการสลายตัวทางความร้อนซึ่งเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 230.86–287.59 องศาเซลเซียส ในช่วงนี้น้ำหนักของชีวมวลตัวอย่างสูญเสียไปร้อยละ 15.37 ขณะที่การสลายตัวของเซลลูโลสเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 287.59–390 องศาเซลเซียส ในช่วงนี้น้ำหนักของชีวมวลตัวอย่างสูญเสียไปร้อยละ 23.60 เนื่องจากโครงสร้างของเซลลูโลสประกอบด้วยเส้นใยเล็ก ๆ ที่มีด้ายรวมกันอยู่อย่างแข็งแรงด้วยพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl) จึงเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่าเฮมิเซลลูโลส สอดคล้องกับการศึกษา Yang et al. [14] ที่พบว่าเซลลูโลสสลายตัวที่อุณหภูมิในช่วง 315–400 องศาเซลเซียส การสูญเสียมวลส่วนใหญ่เกิดขึ้นในช่วง

ที่สองถึงสี่ คือในช่วงอุณหภูมิ 230.86–390 องศาเซลเซียส เนื่องจากอุณหภูมิในช่วงนี้ส่งผลให้เกิดการสลายตัวของความร้อนของสารอินทรีย์ในชีวมวลมากที่สุด ซึ่งเกี่ยวข้องกับการสลายตัวของลิกโนเซลลูโลสในเปลือกสับปะรดโดยเฉพาะ เฮมิเซลลูโลส และเซลลูโลส ซึ่งพบว่าการสลายตัวในช่วงนี้สอดคล้องกับผลการศึกษาของ Pereira et al. [15] ที่พบอัตราการสลายตัวสูงสุดของเปลือกสับปะรดเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสามค่าคือ 198 258 และ 326 องศาเซลเซียส การสลายตัวช่วงสุดท้ายเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 390 องศาเซลเซียส และต่อเนื่องไปจนถึง 800 องศาเซลเซียส การสลายตัวช่วงนี้เกิดการสูญเสียมวลในระดับต่ำมากซึ่งเป็นช่วงที่เซลลูโลสและลิกนินการสลายตัวไปเพียงบางส่วนเนื่องจากลิกนินมีโครงสร้างส่วนใหญ่เป็นโครงสร้างอะโรมาติก (aromatic structure) ส่งผลให้ลิกนินมีโครงสร้างที่แข็งแรงทนต่อการสลายตัวได้ค่อนข้างสูง ปริมาณผลิตภัณฑ์ของแข็งสุดท้ายของเปลือกสับปะรดที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละ 27.12 โดยน้ำหนัก

จากกราฟเปรียบเทียบพฤติกรรมการสลายตัวของเปลือกสับปะรด ลำต้นข้าวโพด เปลือกถั่วลิสง และไม้สน (ภาพที่ 3) พบว่าไม้สนและเปลือกถั่วลิสงซึ่งมีองค์ประกอบหลักเป็นเซลลูโลสและลิกนิน (ตารางที่ 1) มีอัตราการสูญเสียมวลสูงสุดเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 350 องศาเซลเซียส เนื่องจากเกิดการสลายตัวของเซลลูโลส ไม้สนมีอัตราการสูญเสียมวลสูงกว่าเปลือกถั่วลิสงเนื่องจากมีปริมาณเซลลูโลสสูงกว่าคือร้อยละ 48.16 ขณะที่เปลือกถั่วลิสงมีปริมาณเซลลูโลสในช่วงร้อยละ 40.50 เมื่อเปรียบเทียบการสลายตัวของเปลือกสับปะรดกับไม้สนพบว่า อัตราการสูญเสียมวลสูงสุดเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 310 องศาเซลเซียส เนื่องจากเซลลูโลสสลายตัว แต่อัตราการสูญเสียมวลมีค่าน้อยกว่าไม้สนเนื่องจากเปลือกสับปะรดมีองค์ประกอบหลักเป็นเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส ซึ่งพบการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสที่ชัดเจนในเปลือกสับปะรดเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ขณะที่พบการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสในชีวมวลอื่นไม่เด่นชัดโดยพบในรูปแบบการคาบเกี่ยวกับพีการสลายตัวของเซลลูโลส ปริมาณองค์ประกอบทางเคมีที่ต่างกันนอกจากส่งผลต่อรูปแบบการสลายตัวของความร้อนของชีวมวลแล้วยังเป็นปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อปริมาณผลได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งภายหลังการปรับสภาพด้วยความร้อน ซึ่งเปลือกสับปะรดเป็นชีวมวลประเภทที่มีไขมันไม่จึงมีปริมาณเซลลูโลสและลิกนินต่ำเช่นเดียวกับเศษวัสดุทางการเกษตรอื่น ๆ เช่น ข้าว ข้าวโพด ส่งผลให้เกิดการสลายตัวของความร้อนได้มาก ดังนั้นปริมาณไฮโดรคาร์บอนหลังเสร็จสิ้นกระบวนการจึงมีปริมาณน้อย สอดคล้องกับผลการศึกษาของ Patel et al. [16] ที่พบว่าปริมาณของแข็งเมื่อสิ้นสุดกระบวนการไพโรไลซิสของฟางข้าวสาลีและข้าวโพด มีค่าน้อยกว่าชีวมวลประเภทไม้เช่นเดียวกันคือมีค่าร้อยละ 23.31 และ 25.36 ตามลำดับ

ตารางที่ 1 องค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลบางประเภท

ชีวมวล	เฮมิเซลลูโลส	เซลลูโลส	ลิกนิน	เอกสารอ้างอิง
ลำต้นข้าวโพด	20.42	36.89	17.38	[17]
เปลือกสับปะรด	28.69	40.55	10.01	[18]
เปลือกถั่วลิสง	14.70	40.50	26.40	[19]
ขี้เลื่อยไม้สน	17.34	48.16	25.60	[20]

จากผลการสังเกตสีของไฮโดรคาร์บอน (ภาพที่ 4) พบว่าเมื่อผ่านการปรับสภาพที่อุณหภูมิสูงกว่า 150 องศาเซลเซียส ชีวมวลจะเริ่มเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลจนกระทั่งเป็นสีดำในช่วงอุณหภูมิ 200–300 องศาเซลเซียส ซึ่งที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส พบว่าเปลือกสับปะรดแห้งเปลี่ยนเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีสีน้ำตาลเข้มและเปลี่ยนเป็นสีดำที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เห็นได้ชัดว่าอุณหภูมิในปฏิกิริยายังมีค่าสูงขึ้น สีของไฮโดรคาร์บอนที่ถูกปรับสภาพจะยิ่งเข้มขึ้น ในระหว่างการปรับสภาพเฮมิเซลลูโลสจะเกิดการสลายตัวและนำไปสู่การเปลี่ยนสีของชีวมวลเนื่องจากการสลายตัวเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

กรดอะซิดิก ฟีนอล และความชื้น ซึ่งสีของชีวมวลภายหลังการปรับสภาพสามารถใช้เป็นตัวบ่งชี้สมบัติการเป็นเชื้อเพลิง เช่น ชีวมวลที่มีสีเข้มมีปริมาณคาร์บอนคงตัวสูงและมักพบว่ามีปริมาณเถ้าสูงด้วยเช่นกัน

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบแบบละเอียดพบว่า คาร์บอนและออกซิเจนเป็นองค์ประกอบหลักของเปลือกสับปะรด แต่ปริมาณออกซิเจนมีปริมาณค่อนข้างสูงกว่าปริมาณคาร์บอนเนื่องจากพบสารฟลาโวนอยด์ที่เปลือกสับปะรด ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีสูตรโครงสร้างทางเคมีเป็นวงแหวนอะโรมาติก (aromatic ring) ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) จำนวนตั้งแต่ 2 วงขึ้นไปรวมอยู่ในโมเลกุล [21] สอดคล้องกับผลการศึกษา Azaare et al. [22] ที่รายงานเปลือกสับปะรดแห้งมีปริมาณ O C H และ N เป็นร้อยละ 43.01 42.55 6.01 และ 1.46 ตามลำดับ ขณะที่ Fu et al. [23] พบแวนิลิน เช่นเดียวกันคือ มีปริมาณ O C H และ N ในเปลือกสับปะรดแห้งร้อยละ 48.17 41.02 6.05 และ 0.79 ตามลำดับ ขณะที่ไฮโดรคาร์บอนมีปริมาณออกซิเจนลดลงตามอุณหภูมิในปฏิกิริยาที่สูงขึ้น โดยมีปริมาณลดลงร้อยละ 6.3 12.2 และ 28.2 ตามลำดับ การลดลงของออกซิเจนในตัวอย่างไฮโดรคาร์บอนจากเปลือกสับปะรดเกิดจากการปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ซึ่งทำให้เกิดการระเหยน้ำและสารประกอบที่ประกอบด้วยออกซิเจน เช่น ฟีนอลและกรดในสถานะของเหลวและผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซ เช่น แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ ส่งผลให้สัดส่วนของปริมาณคาร์บอนมีค่าสูงขึ้น ปริมาณไฮโดรเจนในไฮโดรคาร์บอนจากเปลือกสับปะรดมีสัดส่วนน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณคาร์บอนและออกซิเจนคือประมาณร้อยละ 6 สอดคล้องกับผลการศึกษาของ Kalinci et al. [24] ที่พบว่าปริมาณไฮโดรเจนในชีวมวลมีค่าในช่วงร้อยละ 6-6.5 โดยมีแนวโน้มลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อผ่านการปรับสภาพทางความร้อน ซึ่งการลดลงของไฮโดรเจนเกิดจากปฏิกิริยาการกำจัดหมู่ $-COOH$ ออกจากลิกนิน ในรูปของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งการลดลงของปริมาณไฮโดรเจนและออกซิเจนในไฮโดรคาร์บอนภายหลังปรับสภาพส่วนใหญ่เกิดจากการสลายตัวของคาร์โบไฮเดรตและปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน (decarboxylation) ขององค์ประกอบในชีวมวลที่ระเหยได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยา ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงที่ปราศจากมลภาวะและไม่มีเถ้า ไฮโดรเจนซึ่งเป็นองค์ประกอบสำคัญของเชื้อเพลิงมีบทบาทสำคัญในการเผาไหม้ เชื้อเพลิงที่มีร้อยละของไฮโดรเจนในปริมาณสูงส่งผลต่อการจุดระเบิด/การเผาไหม้ที่ดียิ่งขึ้น ขณะที่ปริมาณไนโตรเจนมีการเปลี่ยนแปลงไม่มากนักเนื่องจากไนโตรเจนที่พบในชีวมวลอยู่ในรูปของสารอินทรีย์ที่มีความเสถียรสูง การสลายตัวและการปลดปล่อยไนโตรเจนส่วนใหญ่เกิดในช่วงอุณหภูมิ 600–900 องศาเซลเซียส

จากแผนภาพ Van Krevelen ซึ่งเปรียบเทียบอัตราส่วนอะตอมไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C) และออกซิเจนต่อคาร์บอน (O/C) ของไฮโดรคาร์บอนเทียบกับถ่านหินประเภทต่าง ๆ (ภาพที่ 6) พบว่าภายหลังปรับสภาพทางความร้อนอัตราส่วนอะตอมของไฮโดรคาร์บอนจากเปลือกสับปะรดมีค่าลดลงต่ำกว่าในชีวมวลเปลือกสับปะรด ที่เป็นเช่นนี้เนื่องด้วยปริมาณออกซิเจนและไฮโดรเจนมีค่าลดลง และการเพิ่มขึ้นของปริมาณคาร์บอนภายหลังการปรับสภาพดังผลการวิเคราะห์องค์ประกอบละเอียด (ภาพที่ 5) เมื่อพิจารณาอัตราส่วนอะตอมของเปลือกสับปะรดและไฮโดรคาร์บอนจากเปลือกสับปะรด พบการลดลงเชิงเส้นของอัตราส่วนอะตอมของตัวอย่างไฮโดรคาร์บอนโดยมีแนวโน้มขยับลดลงตามเส้นปฏิกิริยาดีไฮเดรชันและในขณะเดียวกันก็ขยับเลื่อนไปด้านซ้ายตามเส้นปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน เมื่อพิจารณาความชันของการเปลี่ยนแปลงตามเส้นปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเทียบกับการเปลี่ยนแปลงตามเส้นปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันพบว่า การเปลี่ยนแปลงตามเส้นปฏิกิริยาดีไฮเดรชันมีความชันสูงกว่านั่นคือ ดีไฮเดรชันเป็นปฏิกิริยาหลักที่ส่งผลต่อการลดลงของอัตราส่วนอะตอมของไฮโดรคาร์บอนจากเปลือกสับปะรด การปรับสภาพเปลือกสับปะรดที่อุณหภูมิตั้งแต่ 175 องศาเซลเซียส ส่งผลให้อัตราส่วน H/C และ O/C ของไฮโดรคาร์บอนจากเปลือกสับปะรดมีค่าลดลงอยู่ในกลุ่มของถ่านหินพีต (peat) คือมีค่าอัตราส่วน H/C และ O/C อยู่ในช่วง 1.5–1.6 และ 0.6–0.8 ตามลำดับ [25] อาจเนื่องด้วยการปรับสภาพในการศึกษานี้มีเงื่อนไขการทดลองการปรับสภาพที่อุณหภูมิสูงสุดเป็น 200 องศาเซลเซียส จึงส่งผลไม่มากนักต่อการลดลงขององค์ประกอบทางเคมี อันได้แก่ ออกซิเจน คาร์บอน และไฮโดรเจน ซึ่งใช้ในการคำนวณอัตราส่วนอะตอม นำมาซึ่งสมบัติด้านเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์ของแข็งที่เทียบเคียงได้กับถ่าน

หินเกรดต่ำ สอดคล้องกับผลการปรับสภาพ cannabis waste [26] ซึ่งพบว่าที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ได้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่มีสมบัติใกล้เคียงถ่านหินพีตเช่นเดียวกัน และเมื่อปรับสภาพที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 230 องศาเซลเซียส พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่มีสมบัติใกล้เคียงถ่านหินลิกไนต์ (lignite) อัตราส่วน O/C และ H/C ที่ต่ำมักบ่งชี้ว่ามีปริมาณคาร์บอนสูงกว่าและมีปริมาณออกซิเจนหรือไฮโดรเจนต่ำกว่า เมื่อนำไปใช้งานจึงมีปริมาณพลังงานต่อหน่วยมวลสูงขึ้น นั่นคือสามารถผลิตพลังงานได้มากขึ้นเมื่อเผาไหม้หรือใช้เป็นเชื้อเพลิง และมีแนวโน้มที่จะเผาไหม้ได้อย่างสะอาดและก่อให้เกิดควันน้อยลงเนื่องจากมีปริมาณคาร์บอนสูง ปริมาณไฮโดรเจนที่ต่ำบ่งชี้ถึงโครงสร้างทางเคมีที่เสถียรมากขึ้น จึงลดโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่พึงประสงค์ เช่น การสลายตัวทางชีวภาพ

ผลการศึกษาสมบัติด้านพลังงานของไฮโดรคาร์บอนพบว่า ผลได้เชิงมวลมีค่าลดลงเนื่องจากความรุนแรงของอุณหภูมิในการปรับสภาพที่สูงขึ้นส่งผลให้สารอินทรีย์ในชีวมวลเกิดการสลายตัวได้มากขึ้น ขณะที่ค่าความร้อนมีค่าสูงขึ้นตามความรุนแรงในปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากอุณหภูมิในการปรับสภาพที่สูงขึ้นส่งผลให้ปริมาณ H และ O ในไฮโดรคาร์บอนมีค่าลดลง ซึ่งค่าความร้อนสูงที่มีค่าสูงขึ้นเกิดจากการคงอยู่ของพันธะ C-C และ C-H ในไฮโดรคาร์บอนภายหลังปรับสภาพ จึงสามารถปลดปล่อยพลังงานได้สูงกว่าพันธะ O-H และ C-O ในเปลือกสับปะรดแห้ง

จากผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ในเปลือกสับปะรดแห้งและไฮโดรคาร์บอนจากเปลือกสับปะรด (ภาพที่ 8) พบการปรากฏลักษณะแถบสเปกตรัมและความเข้มสูงเกิดขึ้นที่เลขคลื่น 3336 cm^{-1} เนื่องจากเปลือกสับปะรดแห้งประกอบไปด้วยหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิล (carboxyl group) คาร์บอนิล (carbonyl group) และไฮดรอกซิล [27] ดังนั้นพีคดังกล่าวจึงสอดคล้องกับการสั่นแบบยืดหดของหมู่ไฮดรอกซิล -OH เห็นได้ชัดว่าความเข้มของพีคลดลงอย่างมากเมื่ออุณหภูมิการปรับสภาพมีค่าสูงขึ้น นั่นคือ การมีอยู่ของหมู่-OH ในไฮโดรคาร์บอนมีค่าลดลง ความสูงของพีคลดลงอย่างมากที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส นั่นสื่อถึงการสูญเสียหมู่-OH ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันและปฏิกิริยาคาร์บอกซิเลชันของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสซึ่งมีหมู่ -OH เป็นองค์ประกอบ สอดคล้องกับแนวโน้มที่ลดลงของปริมาณออกซิเจนและไฮโดรเจนตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่ใช้ในการปรับสภาพดังภาพที่ 5 การลดลงของหมู่ -OH ส่งผลต่อไฮโดรคาร์บอนที่ได้เนื่องจากไฮโดรคาร์บอนจะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับความชื้นในสภาพแวดล้อมได้น้อยลงจึงส่งผลให้เป็นเชื้อเพลิงแข็งที่มีสมบัติความไม่ชอบน้ำสามารถกักเก็บได้ยาวนานโดยเกิดการสลายตัวทางชีวภาพได้น้อยลง การสั่นที่เลขคลื่นประมาณ 2914 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นของสารประกอบอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน (-CH) ในแอลกอฮอล์และฟีนอล บ่งบอกการมีอยู่ของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส [3] ซึ่งพบในทุกเงื่อนไขของการปรับสภาพแต่ความเข้มพีคมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากภายหลังการปรับสภาพ การสั่นที่เลขคลื่นประมาณ 1735 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ C=O ในโครงสร้างของเฮมิเซลลูโลสภายหลังปรับสภาพ พบว่าความเข้มของพีคลดลงอย่างมากเมื่อเทียบกับเปลือกสับปะรดแห้ง การปรับสภาพทางความร้อนทำให้เฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสสลายตัวไปมาก คงเหลือสัดส่วนของลิกนินมากขึ้นและเนื่องจากลิกนินเป็นองค์ประกอบที่มีสารประกอบประเภทอะโรมาติก (aromatic) อยู่มาก ดังนั้นจึงสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงแถบการสั่นของหมู่ฟังก์ชันที่เกี่ยวข้องกับลิกนินได้ชัดเจนคือ พบแถบการสั่นที่เลขคลื่น 1510 และ 1604 cm^{-1} เนื่องจากเป็นแถบการสั่นที่เกี่ยวข้องกับหมู่ C=O และ C=C ที่ยึดกันเป็นสารประกอบอะโรมาติก [28] การปรากฏพีคที่เลขคลื่น 1237 cm^{-1} สอดคล้องกับลักษณะการสั่นของพันธะ C-O-C ในเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส สังเกตพบการลดลงของความเข้มพีคตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเมื่อปรับสภาพและพบความเข้มของพีคลดลงอย่างมากที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าการปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันทำให้เกิดการสลายตัวของสารอินทรีย์ที่รุนแรง การปรากฏพีคที่ $1,033\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ C-O ในเมทอกซี (methoxy) ซึ่งความเข้มของพีคมีค่าลดลงนั่นคือเกิดการสลายตัวของพันธะ C-O จากการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอกซิเลชัน บ่งชี้ว่าพบการสลายตัวของลิกนินระหว่างการปรับสภาพทางความร้อนเช่นกัน การปรากฏพีคที่ 895 cm^{-1} บ่งชี้การมีอยู่ของพันธะไกลโคซิดิก (glycosidic bond) [28]

การวิจัยครั้งนี้สรุปได้ว่า การปรับสภาพทางความร้อนของเปลือกสับปะรดแห้งด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันส่งผลให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของแข็งซึ่งเรียกว่าไฮโดรชาร์ โดยสมบัติทางกายภาพและทางเคมีบ่งชี้ว่า ไฮโดรชาร์จากเปลือกสับปะรดมีสมบัติการเป็นเชื้อเพลิงแข็งสูงขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ปรับสภาพ โดยที่ปริมาณคาร์บอน ค่าความร้อน ผลได้พลังงาน และความหนาแน่นพลังงานมีค่าสูงขึ้น ความชื้นและหมู่ไฮดรอกซิลลดลงจึงส่งผลเกิดการย่อยสลายทางชีวภาพน้อยลงสามารถกักเก็บเชื้อเพลิงแข็งได้นานขึ้น จากผลการวิเคราะห์สัดส่วนอะตอมพบว่า ไฮโดรชาร์ที่อุณหภูมิ 175 และ 200 องศาเซลเซียส มีสมบัติใกล้เคียงกับถ่านหินพีต

วิจารณ์ผลและข้อเสนอแนะ

ผลได้เชิงมวลของเปลือกสับปะรดที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันได้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรชาร์ที่มีสมบัติด้านเชื้อเพลิงสูงขึ้น แต่สังเกตได้ว่าผลได้เชิงมวลมีค่าน้อยเพียงร้อยละ 38.75 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ดังนั้นการปรับสภาพที่อุณหภูมิสูงขึ้นมีแนวโน้มส่งผลให้ผลได้เชิงมวลมีค่าน้อยกว่าร้อยละ 30 ย่อมส่งผลต่อความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์รวมถึงปัจจัยอื่น ๆ ได้แก่ ค่าความร้อน ประสิทธิภาพเชิงความร้อนของกระบวนการ ต้นทุน และมูลค่าของผลิตภัณฑ์ ดังนั้นควรศึกษาตัวแปรดำเนินการที่เกี่ยวข้องอื่น ๆ เช่น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนน้ำต่อชีวมวล ซึ่งจะช่วยให้ประสิทธิภาพเชิงความร้อนของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันในการผลิตไฮโดรชาร์

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากเงินทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณรายได้ บกศ. ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2567 มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม

เอกสารอ้างอิง

- [1] Office of Agricultural Economics. (2023). *Agricultural production statistics*. Retrieved April 6, 2024, from <https://www.oae.go.th/view/1/ข้อมูลการผลิตสินค้าเกษตร/TH-TH>
- [2] Mardawati, E., Rahmah, D. M., Rachmadona, N., Saharina, E., Pertiwi, T. Y. R., Zahrad, S. A., Ramdhani, W., Srikanth, Y., Ratnaningrum, D., Endah, E. S., Andriani, D., Khoo, K. S., Pasaribu, K. M., Satoto, R., and Karina, M. (2023). Pineapple core from the canning industrial waste for bacterial cellulose production by *Komagataeibacter xylinus*. *Heliyon*, 9(11), Article e22010. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e22010>
- [3] Shakya, A., and Agarwal, T. (2019). Removal of Cr(VI) from water using pineapple peel derived biochars: Adsorption potential and re-usability assessment. *Journal of Molecular Liquids*, 293, Article 111497. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111497>
- [4] Camargo, J. M. de O., Rios, J. M. G., Antonio, G. C., and Leite, J. T. C. (2021). Physicochemical properties of sugarcane industry residues aiming at their use in energy processes. In *Sugarcane—Biotechnology for Biofuels*. IntechOpen.

- [5] Sharma, K., Sharma, M., Samridhi Kaul, K., Singh, G., and Arya, S. K. (2024). Commercial Waste to Energy, Technologies, Economics, and Challenges: Stores, Hotels, Restaurant. In M. R. Rahimpour (Ed.), *Encyclopedia of Renewable Energy, Sustainability and the Environment* (1st ed., pp. 29–40). Elsevier.
- [6] Fonseca, F. G., Funke, A., Niebel, A., Soares Dias, A. P., and Dahmen, N. (2019). Moisture content as a design and operational parameter for fast pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 139, 73–86. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.01.012>
- [7] Köchermann, J., Görsch, K., Wirth, B., Mühlenberg, J., and Klemm, M. (2018). Hydrothermal carbonization: Temperature influence on hydrochar and aqueous phase composition during process water recirculation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 5481–5487. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.053>
- [8] Hamid, N. A. A., and Zulkifli, N. Z. (2021). Papaya peels as source of hydro char via hydrothermal carbonization. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 765(1), Article 012001. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/765/1/012001>
- [9] Lei, Q., Kannan, S., and Raghavan, V. (2021). Uncatalyzed and acid-aided microwave hydrothermal carbonization of orange peel waste. *Waste Management*, 126, 106–118. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.02.058>
- [10] Picone, A., Volpe, M., Giustra, M. G., Di Bella, G., and Messineo, A. (2021). Hydrothermal carbonization of lemon peel waste: Preliminary results on the effects of temperature during process water recirculation. *Applied System Innovation*, 4(1), 1-12. <https://doi.org/10.3390/asi4010019>
- [11] Zhang, B., Heidari, M., Regmi, B., Salaudeen, S., Arku, P., Thimmannagari, M., and Dutta, A. (2018). Hydrothermal carbonization of fruit wastes: A promising technique for generating hydrochar. *Energies*, 11(8), 1-14. <https://doi.org/10.3390/en11082022>
- [12] ASTM International. (2021). *Standard test methods for determination of carbon, hydrogen and nitrogen in analysis samples of coal and carbon in analysis samples of coal and coke (ASTM D5373-16)*. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D5373-16>
- [13] Faleeva, Y. M., Lavrenov, V. A., and Zaichenko, V. M. (2024). Investigation of plant biomass two-stage pyrolysis based on three major components: Cellulose, hemicellulose, and lignin. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(13), 14519–14529. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03385-1>
- [14] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., and Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12), 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>
- [15] Pereira, P. H. F., Arantes, V., Pereira, B., Ornaghi, H. L., de Oliveira, D. M., Santagneli, S. H., and Cioffi, M. O. H. (2022). Effect of the chemical treatment sequence on pineapple peel fiber: Chemical composition and thermal degradation behavior. *Cellulose*, 29(16), 8587–8598. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04806-0>

- [16] Patel, M., Oyedun, A. O., Kumar, A., and Gupta, R. (2019). Predicting the biomass conversion performance in a fluidized bed reactor using isoconversional model-free method. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(S1), 1263–1273. <https://doi.org/10.1002/cjce.23397>
- [17] Zhang, Y., Wang, H., Sun, X., Wang, Y., and Liu, Z. (2021). Separation and characterization of biomass components (cellulose, hemicellulose, and lignin) from corn stalk. *BioResources*, 16(4), 7205–7219. <https://doi.org/10.15376/biores.16.4.7205-7219>
- [18] Pardo, M. E. S., Cassellis, M. E. R., Escobedo, R. M., and García, E. J. (2014). Chemical characterisation of the industrial residues of the pineapple (*Ananas comosus*). *Journal of Agricultural Chemistry and Environment*, 3(2), 53-56. <https://doi.org/10.4236/jacen.2014.32B009>
- [19] Ganguly, P., Sengupta, S., Das, P., and Bhowal, A. (2020). Synthesis of Cellulose from Peanut Shell Waste and Its Use in Bioethanol Production. In S. K. Ghosh, R. Sen, H. N. Chanakya, and A. Pariatamby (Eds.), *Bioresource Utilization and Bioprocess* (pp. 81–91). Springer.
- [20] Morales-Máximo, M., García, C. A., Pintor-Ibarra, L. F., Alvarado-Flores, J. J., Velázquez-Martí, B., and Rutiaga-Quiñones, J. G. (2021). Evaluation and characterization of timber residues of pinus spp. as an energy resource for the production of solid biofuels in an indigenous community in mexico. *Forests*, 12(8), Article 977. <https://doi.org/10.3390/f12080977>
- [21] Lourenço, S. C., Campos, D. A., Gómez-García, R., Pintado, M., Oliveira, M. C., Santos, D. I., Corrêa-Filho, L. C., Moldao-Martins, M., and Alves, V. D. (2021). Optimization of natural antioxidants extraction from pineapple peel and their stabilization by spray drying. *Foods*, 10(6), Article 1255. <https://doi.org/10.3390/foods10061255>
- [22] Azaare, L., Commeh, M. K., Smith, A. M., and Kemausuor, F. (2021). Co-hydrothermal carbonization of pineapple and watermelon peels: Effects of process parameters on hydrochar yield and energy content. *Bioresource Technology Reports*, 15, Article 100720. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100720>
- [23] Fu, B., Ge, C., Yue, L., Luo, J., Feng, D., Deng, H., and Yu, H. (2016). Characterization of biochar derived from pineapple peel waste and its application for sorption of oxytetracycline from aqueous solution. *BioResources*, 11(4), 9017–9035. <https://doi.org/10.15376/biores.11.4.9017-9035>
- [24] Kalinci, Y., Hepbasli, A., and Dincer, I. (2009). Biomass-based hydrogen production: A review and analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(21), 8799–8817. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.078>
- [25] Moore, T. R., Large, D., Talbot, J., Wang, M., and Riley, J. L. (2018). The stoichiometry of carbon, hydrogen, and oxygen in peat. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 123(10), 3101–3110. <https://doi.org/10.1029/2018JG004574>

- [26] Kanchanatip, E., Prasertsung, N., Thasnas, N., Grisdanurak, N., and Wantala, K. (2023). Valorization of cannabis waste via hydrothermal carbonization: Solid fuel production and characterization. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(39), 90318–90327. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24123-0>
- [27] Chaiyaraksa, C., Ruenroeng, C., Buaphuan, B., and Choksakul, S. (2019). Adsorption of cationic and anionic dye using modified pineapple peel. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 41(1), 199-206. <https://doi.org/10.14456/SJST-PSU.2019.24>
- [28] Camacho, M., Regina, Y., Lopretti, M., Carballo, L., Moreno, G., Alfaro, B., and Roberto, J. (1970). Synthesis and characterization of nanocrystalline cellulose derived from pineapple peel residues. *Journal of Renewable Materials*, 5(5), 271–279. <https://doi.org/10.7569/JRM.2017.634117>