

การกู้คืนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวทำละลายดีพยูเทคติก  
ในกระบวนการสกัดลิกนินจากชังข้าวโพด



นางสาวพกาสิณี มารมย์  
นางสาววรัญญา ศิลปประดิษฐ์

งานวิจัยเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2565

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

RECOVERY AND RECYCLE OF DEEP EUTECTIC SOLVENT

IN LIGNIN EXTRACTION FROM CORNCOB



PHAKASINEE MAROM

WARUNYA SILPRADIT

A REPORT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR THE

DEGREE OF BACHELOR OF ENGINEERING IN CHEMICAL ENGINEERING

SCHOOL OF ENGINEERING

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

ACADEMIC YEAR 2022

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญาานิพนธ์เรื่อง การกู้คืนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวทำละลายดีพยูเทคติกในกระบวนการสกัดลิแกนด์จากซังข้าวโพด

โดย นางสาวผกาสินี มารมย์  
นางสาววรัญญา ศิลปประดิษฐ์

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ. ดร. ธนวรรณ พิณรัตน์  
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

งานวิจัยนี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี  
คณะกรรมการตรวจสอบงานวิจัย

ธนวรรณ พิณรัตน์ ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธนวรรณ พิณรัตน์)

ญาติพร พ็ชรวรโชติ กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. ญาติพร พ็ชรวรโชติ)

ศิริพันธ์ มุรธาธัญลักษณ์ กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ศิริพันธ์ มุรธาธัญลักษณ์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

งานวิจัย	การกู้คืนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวทำละลายดีพยูเทคติกในกระบวนการสกัดลิกนินจากชังข้าวโพด
โดย	นางสาวพกาสินี มารมย์ นางสาววรัญญา ศิลปประดิษฐ์
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา	2565
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ. ดร. ธนวรรณ พิณรัตน์

## บทคัดย่อ

การปรับสภาพชังข้าวโพดด้วยตัวทำละลายดีพยูเทคติก (DES) เพื่อสกัดลิกนิน เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพ เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งตัวทำละลายดีพยูเทคติกประกอบด้วยคลอรีนคลอไรด์ (Choline Chloride, ChCl) เป็นสารให้พันธะไฮโดรเจน และกรดแลคติก (Lactic Acid, LA) เป็นสารรับพันธะไฮโดรเจน งานวิจัยนี้ได้ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการปรับสภาพชังข้าวโพดด้วย DES เพื่อให้สกัดลิกนินได้สูงสุด ได้แก่ อัตราส่วนโดยมวลของ HBA ต่อ HBD 1:2 ถึง 1:5 อุณหภูมิการสกัด 80 และ 120 °C ร้อยละความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลผสมน้ำที่ใช้ตกตะกอนลิกนินร้อยละ 5 10 50 60 70 และ 95 โดยปริมาตร และศึกษาการปรับสภาพชังข้าวโพดด้วย DES ผสมน้ำร้อยละ 0 (DES บริสุทธิ์) 5 10 15 และ 25 โดยมวลของ DES พร้อมทั้งวิเคราะห์ค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ที่สภาวะต่างๆ ในการปรับสภาพ เพื่อให้สามารถสกัดลิกนินจากชังข้าวโพดได้สูงสุด จากการทดลองพบว่าการสกัดลิกนินจากชังข้าวโพดด้วย DES ผสมน้ำร้อยละ 5 โดยมวลของ DES ที่อัตราส่วนโดยมวล HBA ต่อ HBD เท่ากับ 1:4 อุณหภูมิการสกัด 80 °C และตกตะกอนลิกนินด้วยเอทานอลผสมน้ำความเข้มข้นร้อยละ 70 โดยปริมาตร ได้ปริมาณลิกนินทั้งหมด (Total lignin) ร้อยละ 47.21 และปริมาณผลผลิตลิกนินจากชังข้าวโพด (Yield of lignin) ร้อยละ 64.92 และมีค่าความสามารถในการละลาย  $13.65 \text{ (cal/ml)}^{1/2}$  ซึ่งอยู่ในช่วงของค่าความสามารถในการละลายของลิกนิน มีค่าอยู่ในช่วง 13 ถึง  $15 \text{ (cal/ml)}^{1/2}$  มีประสิทธิภาพในการสกัดลิกนินจากชังข้าวโพดที่สุด และจากการศึกษาการปรับสภาพชังข้าวโพดด้วย DES ที่ได้จากการกู้คืนซ้ำ 3 ครั้ง พบว่าปริมาณลิกนินที่ได้จะลดลงตามจำนวนครั้งในการนำกลับมาใช้ใหม่ เนื่องจาก DES ที่กู้คืนได้มีองค์ประกอบอื่นๆ ตกค้างอยู่ใน DES ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการสกัดลดลง โดยได้ปริมาณผลผลิตลิกนินจากชังข้าวโพด (Yield of lignin) ร้อยละ 26.97 11.13 และ 10.84 ตามลำดับการใช้ซ้ำ

**คำสำคัญ** ตัวทำละลายดีพยูเทคติก การสกัดลิกนิน ค่าความสามารถในการละลาย การกู้คืน การใช้ซ้ำ

<b>Report Title</b>	Recovery and Recycle of Deep Eutectic Solvent in Lignin Extraction from Corncob
<b>By</b>	Phakasinee Marom Warunya Silpradit
<b>Degree</b>	Bachelor of Engineering
<b>Program</b>	Chemical Engineering
<b>Year</b>	2022
<b>Advisor</b>	Asst. Prof. Dr. Tanawan Pinnarat

## ABSTRACT

Pretreatment by using deep eutectic solvent (DES) from corncob is highly efficient, non-toxic and environmentally friendly. DES is a solvent composed of Choline Chloride (ChCl) as a hydrogen bond acceptor (HBA) and Lactic Acid (LA) as a hydrogen bond donor (HBD). In this work, the optimum conditions for pretreatment was investigated by using DES from corncob, the variables are : HBA to HBD mass ratio of 1:2, 1:3, 1:4, and 1:5, pretreatment temperatures of 80 and 120°C, ethanol concentration for precipitating lignin at 5%, 10%, 50%, 60%, 70%, and 95% (v/v) and pretreatment by using DES with water addition at 0% (pure DES), 5%, 10%, 15%, and 25% (w/w). In addition, the solubility parameter ( $\delta$ -values) at different conditions were calculated. From the experiment, the condition of HBA to HBD mass ratio of 1:4, pretreatment temperatures of 80°C, ethanol concentration at 70% (v/v) and pretreatment by using DES with water addition at 5% (w/w) gave the highest total lignin of 47.21%, yield of lignin of 64.92% and solubility parameter at  $13.65 \text{ (cal/ml)}^{1/2}$ , which is in the range of the solubility parameter of lignin (lignin solubility  $13\text{-}15 \text{ (cal/ml)}^{1/2}$ ). In addition, the pretreatment of corncob by using recovered DES 3 , giving decreased total lignin and yield with increased number of pretreatment times by using recovered DES. The total lignin decreased to 26.97%, 11.13% and 10.84% for 1<sup>st</sup>, 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> times recycle, respectively.

**Keywords** : Deep Eutectic Solvent, Lignin Extraction, Solubility, Recovery, Recycle

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความกรุณาจากอาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.ธนวรรณ พิณรัตน์ ที่ได้ให้คำปรึกษา คำแนะนำ และข้อคิดต่างๆ อันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการทำงานวิจัยให้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

ขอขอบคุณ รศ.ดร.ญาณิพร พัชรวรโชติ และ ผศ.ศิริพันธ์ มุรธาธัญลักษณ์ คณะกรรมการผู้ตรวจสอบงานวิจัย ที่ให้คำแนะนำอันเป็นประโยชน์ ตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องในการทำงานวิจัยให้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ คุณพิมพ์ใจ ภูษณะกิจ คุณสุกานต์ภิรมย์ ศรีวงษ์ และคุณพิสันต์ ผลโพธิ์ และเจ้าหน้าที่ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมีสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆ

ขอขอบคุณ ผศ.ดร.ณัฐพล ฤกษ์เกษมสันต์ สำหรับความอนุเคราะห์การใช้เครื่องต้มแรงดันสูง (Autoclave) ในการทำวิจัยนี้ และขอขอบคุณนางสาวพิมพ์อร ทองพันชั่ง นักศึกษาปริญญาโท ภาควิชาวิศวกรรมเคมี ที่ได้คำปรึกษาและคำแนะนำการใช้งานเครื่องต้มแรงดันสูง (Autoclave)

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณบิดา มารดา และครอบครัวของผู้ทำวิจัย ที่คอยช่วยเหลือและให้การสนับสนุนทางการศึกษาเป็นอย่างดี

ผกาสินี มารมย์

วรัญญา ศิลปประดิษฐ์

# สารบัญ

บทคัดย่อ .....	I
ABSTRACT .....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	I
สารบัญ.....	I
สารบัญตาราง.....	IV
สารบัญรูป.....	VI
บทที่ 1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ .....	1
1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย .....	2
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ .....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	4
2.1 ลิกนิน (Lignin) .....	4
2.2 การปรับสภาพลิกโนเซลลูโลส (Pretreatment of Lignocellulose) .....	5
2.3 กระบวนการสกัดของแข็งของเหลว (Solid-Liquid Extraction).....	7
2.4 การสกัดลิกนินโดยใช้ตัวทำละลายดีพยูเทคติก .....	8
2.4.1 ตัวทำละลายดีพยูเทคติก (Deep Eutectic Solvents, DES).....	8
2.4.2 ผลกระทบของคุณสมบัติของ HBD ต่อการสกัดลิกนินด้วย DES .....	10
2.4.3 ผลกระทบของอัตราส่วน HBA ต่อ HBD ต่อการสกัดลิกนินด้วย DES.....	11
2.4.4 ผลกระทบของอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวต่อการสกัดลิกนินด้วย DES.....	12
2.4.5 ผลกระทบของอุณหภูมิและเวลาต่อการสกัดลิกนินด้วย DES.....	13
2.5 การเพิ่มประสิทธิภาพการสกัดลิกนินโดยการเติมน้ำผสมกับ DES .....	15
2.6 วิธีการตกตะกอนลิกนินที่ได้จากการสกัดโดยใช้สารละลายเอทานอล .....	16

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.1	ผลของความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลที่ส่งผลต่อการตกตะกอนลิกนิน ...	16
2.7	วิธีการกู้คืน DES.....	19
2.7.1	การเติมสารตัวทำละลาย (Anti-solvent addition) .....	19
2.7.2	การตกผลึก (Crystallization) .....	23
2.7.3	การสกัดของแข็ง-ของเหลว (Solid-liquid extraction).....	23
2.8	การนำ DES ที่กู้คืนได้กลับมาใช้ซ้ำ.....	24
2.9	แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamicss model).....	26
บทที่ 3	วิธีการดำเนินงาน .....	29
3.1	การเตรียมซังข้าวโพด .....	29
3.2	การเตรียมตัวทำละลายดีพยูเทคติก (Deep Eutectic Solvents, DES).....	29
3.3	การปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES.....	30
3.4	การตกตะกอนลิกนินที่สกัดได้พร้อมทั้งกู้คืน DES ด้วยสารตัวทำละลาย เอทานอลผสมน้ำ (Anti-solvent).....	30
3.5	การวิเคราะห์ปริมาณลิกนินที่สกัดได้ .....	32
3.5.1	การวิเคราะห์ AIL (Acid Insoluble Lignin) มาตรฐาน TAPPI T 222 .....	32
3.5.2	การวิเคราะห์ ASL (Acid Soluble Lignin) มาตรฐาน TAPPI UM 250 .....	33
3.6	การคำนวณปริมาณลิกนินที่สกัดได้.....	34
3.6.1	การคำนวณปริมาณ AIL (Acid Insoluble Lignin).....	34
3.6.2	การคำนวณปริมาณ ASL (Acid Soluble Lignin) .....	34
3.6.3	การคำนวณหาร้อยละของลิกนินที่สกัดได้ (Total Lignin).....	35
3.6.4	การคำนวณหาร้อยละของผลผลิตของลิกนินที่สกัดได้ (Yield of Lignin) .....	35
บทที่ 4	ผลการทดลอง และอภิปรายผล .....	37
4.1	สภาวะที่เหมาะสมในการปรับสภาพซังข้าวโพดเพื่อให้สกัดได้ลิกนินสูงที่สุด.....	37
4.1.1	อัตราส่วนโดยมวลของ HBA ต่อ HBD ของ DES ในการปรับสภาพซังข้าวโพด ..	37
4.1.2	อุณหภูมิในการปรับสภาพซังข้าวโพด .....	42

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.3 ความเข้มข้นของเอทานอลในการตกตะกอนลิกนิน.....	45
4.2 การปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES ที่เติมน้ำ .....	50
4.3 การปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES ที่กู้คืนออกมาได้.....	54
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงาน และข้อเสนอแนะ .....	57
5.1 สรุปผลการดำเนินงาน.....	57
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	59
เอกสารอ้างอิง .....	60
ภาคผนวก.....	66
ภาคผนวก ก. ผลการทดลอง .....	67
ภาคผนวก ข. ตัวอย่างการคำนวณ.....	72
ข.1 การคำนวณหาปริมาณลิกนินทั้งหมด (Total Lignin).....	72
ข.2 การคำนวณหาปริมาณผลผลิตลิกนิน (Yield of Lignin).....	73
ข.3 การคำนวณหาค่าความสามารถในการละลายของลิกนิน (Solubility of Lignin, $\delta_{\text{lignin}}$ ).....	73
ข.4 การคำนวณหาค่าความสามารถในการละลายของ DES (Solubility of DES, $\delta_{\text{DES}}$ )....	75
ข.5 การคำนวณหาค่าทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics Parameters).....	76
ข.6 การคำนวณหาค่าความสามารถในการละลายของสารผสมเอทานอลกับน้ำ (Solubility of Ethanol in Water : $\delta_{\% \text{EtOH in Water}}$ ).....	80
ข.7 การคำนวณหาค่าความสามารถในการละลายของ DES ผสมน้ำ (Solubility of Water in DES : $\delta_{\% \text{Water in DES}}$ ).....	82
ประวัติผู้ทำวิจัยโดยย่อ .....	84

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 ข้อดีและข้อเสียของการปรับสภาพลิกโนเซลลูโลสด้วยวิธีต่างๆ [11] .....	6
ตารางที่ 2.2 ค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ของลิกนินโมโนเมอร์ 3 หน่วย [29] .....	18
ตารางที่ 4.1 ค่าพลังงานของการกลายเป็นไอ ( $\Delta H_i$ ) และปริมาตรในหน่วยโมลาร์ ( $\Delta V_i$ ) ของอะตอมและหมู่ฟังก์ชันของ HBA และ HBD ใน DES [42].....	38
ตารางที่ 4.2 ค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ของ DES แต่ละอัตราส่วนโดยมวลของ HBA ต่อ HBD .....	38
ตารางที่ 4.3 ค่าการเปลี่ยนแปลงทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics Parameters) ของการสกัดลิกนินที่อุณหภูมิ 80 และ 120 องศาเซลเซียส.....	44
ตารางที่ 4.4 ค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ของสารผสมเอทานอลกับน้ำ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ.....	46
ตารางที่ 4.5 ค่าพลังงานของการกลายเป็นไอ ( $\Delta H_i$ ) และปริมาตรในหน่วยโมลาร์ ( $\Delta V_i$ ) ของอะตอมและหมู่ฟังก์ชันของ HBA และ HBD ใน DES ที่เติมน้ำ [42] .....	51
ตารางที่ 4.6 ค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ของ DES ที่เติมน้ำปริมาณต่างๆ .....	51
ตารางที่ ก.1 ผลของอัตราส่วน HBA ต่อ HBD ของ DES ในการปรับสภาพซังข้าวโพด ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 1:20 โดยใช้สารละลายเอทานอลผสมน้ำเข้มข้นร้อยละ 95 โดยปริมาตร ในการตกตะกอนลิกนิน.....	67
ตารางที่ ก.2 ผลของอุณหภูมิต่อการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES อัตราส่วน ChCl:LA เท่ากับ 1:4 เวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 1:20 โดยใช้สารละลายเอทานอลผสมน้ำเข้มข้นร้อยละ 95 โดยปริมาตร ในการตกตะกอนลิกนิน.....	68
ตารางที่ ก.3 ผลของความเข้มข้นของสารละลายเอทานอล (ร้อยละโดยปริมาตร) ที่ใช้ในการตกตะกอนลิกนินที่ได้หลังการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES อัตราส่วน ChCl:LA เท่ากับ 1:4 ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 1:20 .....	69
ตารางที่ ก.4 ผลของการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES ที่เติมน้ำ (ร้อยละโดยมวล) ในการปรับสภาพซังข้าวโพด ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนโดยมวลของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 1:20 โดยใช้สารผสมเอทานอลกับน้ำ เข้มข้นร้อยละ 70 โดยปริมาตร ในการตกตะกอนลิกนิน .....	70

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.5 ผลของการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES ที่กู้คืนออกมาได้ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนโดยมวลของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 1:20 โดยใช้สารผสมเอทานอลกับน้ำ เข้มข้นร้อยละ 70 โดยปริมาตร ในการตกตะกอนลิกนิน..... 71



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป

รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลโมโนเมอร์ของลิกนินทั้ง 3 ชนิด.....	4
รูปที่ 2.2 พันธะ $\beta$ -O-4 Ether bonds ของลิกนิน.....	5
รูปที่ 2.3 การปรับสภาพลิกโนเซลลูโลส [11].....	5
รูปที่ 2.4 องค์ประกอบของตัวทำละลายดีพยูเทคติก (ก) HBD (ข) HBA [15].....	8
รูปที่ 2.5 แผนภาพภูมิภาคของสารผสมดีพยูเทคติก [16].....	9
รูปที่ 2.6 การกักเก็บ DES ด้วยการเติมสารต้านตัวทำละลาย [10].....	20
รูปที่ 2.7 การแยก DES ด้วยการเติมอะซิโตน เพื่อให้ DES เกิดการตกผลึก [36].....	23
รูปที่ 2.8 การแยก DES โดยใช้การสกัดของแข็ง-ของเหลวด้วยเรซินที่มีรูพรุน [7] .....	24
รูปที่ 2.9 ผลของการนำ DES กลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการสกัด (ก) ปริมาณองค์ประกอบภายใน DES และ (ข) สีของ DES [7].....	26
รูปที่ 3.1 แผนภาพวิธีการทดลองการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES.....	36
รูปที่ 4.1 ผลของอัตราส่วนโดยมวลของ HBA (ChCl) ต่อ HBD (LA) ของ DES ในการปรับสภาพซังข้าวโพด ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนโดยมวลของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 1:20 โดยใช้สารละลายเอทานอลผสมน้ำเข้มข้นร้อยละ 95 โดยปริมาตร ในการตกตะกอนลิกนิน.....	39
รูปที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิต่อการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES อัตราส่วนโดยมวลของ ChCl ต่อ LA เท่ากับ 1:4 เวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนโดยมวลของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 1:20 โดยใช้สารละลายเอทานอลผสมน้ำเข้มข้นร้อยละ 95 โดยปริมาตร ในการตกตะกอนลิกนิน.....	42
รูปที่ 4.3 ผลของความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลที่ใช้ในการตกตะกอนลิกนินที่ได้หลังการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES อัตราส่วนโดยมวลของ ChCl:LA เท่ากับ 1:4 ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนโดยมวลของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 1:20.....	48
รูปที่ 4.4 ผลของการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES ที่เติมน้ำในการปรับสภาพซังข้าวโพด ด้วยอัตราส่วนโดยมวลของ ChCl:LA เท่ากับ 1:4 ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 1:20 โดยใช้สารผสมเอทานอลกับน้ำ เข้มข้นร้อยละ 70 โดยปริมาตร ในการตกตะกอนลิกนิน.....	52
รูปที่ 4.5 ผลของการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES ที่กักเก็บ ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนโดยมวลของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 1:20 โดยใช้สารผสมเอทานอลกับน้ำ เข้มข้นร้อยละ 70 โดยปริมาตร ในการตกตะกอนลิกนิน.....	55

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.6 สีของ DES ที่กู้คืนหลังจากการปรับสภาพลิกนินจากซังข้าวโพดแต่ละรอบการนำกลับมาใช้  
 ..... 56



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ที่มาและความสำคัญ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

ปริมาณของเหลือทิ้งในอุตสาหกรรมเกษตรและอุตสาหกรรมอาหารมีปริมาณมาก ส่งผลให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เพิ่มขึ้นจากการกำจัดวัสดุเหลือทิ้งของพืชโดยการเผา เป็นผลทำให้เกิดปัญหาโลกร้อนจากการปล่อยก๊าซเรือนกระจกระหว่างการเผาไหม้ จึงมีการวิจัยและพัฒนาเพื่อนำชีวมวลจากพืชที่เหลือทิ้ง มาเพิ่มมูลค่าด้วยวิธีการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งหนึ่งในชีวมวลเหลือทิ้งของพืชที่มีมากในประเทศไทย คือ ซังส่วนเหลือทิ้งจากข้าวโพด ได้แก่ ส่วนของลำต้น ใบ ราก รวมทั้งซังข้าวโพด เนื่องจากข้าวโพดเป็นหนึ่งในห้าพืชเศรษฐกิจของไทย ได้แก่ ยางพารา ปาล์มน้ำมัน ข้าว มันสำปะหลัง และข้าวโพด [1] ส่งผลให้มีปริมาณผลผลิตข้าวโพดในปี 2560-2565 มากถึง 4.96 ล้านตัน/ปี ก่อให้เกิดชีวมวลเหลือทิ้งทางการเกษตรจากซังข้าวโพด ถึงร้อยละ 21.26 โดยมวลต่อมวลผลผลิต [2] ซึ่งลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulose) ที่มีอยู่ในซังข้าวโพดประกอบด้วย เซลลูโลส (Cellulose) ร้อยละ 30-50 เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) ร้อยละ 20-30 และลิกนิน (Lignin) ร้อยละ 15-40 [3] โดยลิกนินที่อยู่ในซังข้าวโพดสามารถนำไปเพิ่มมูลค่าต่อได้มากมาย อาทิ ใช้เป็นสารช่วยกระจายตัวในซีเมนต์ (Dispersant in Cement) ใช้เป็นสารยับยั้งการกัดกร่อนของโลหะ (Metals Corrosion Inhibitors) และใช้เป็นสารต้านจุลินทรีย์ (Anti-Microbial) [4]

การสกัดลิกนินสามารถทำการปรับสภาพได้ 4 วิธี ได้แก่ วิธีทางกายภาพ (Physical Pretreatment) วิธีทางเคมี (Chemical Pretreatment) วิธีทางชีวภาพ (Biological Pretreatment) และวิธีทางกายภาพร่วมกับวิธีทางเคมี (Physical-chemical Pretreatment) [5] ซึ่งวิธีที่สนใจในการนำมาสกัดลิกนิน คือ การปรับสภาพสภาพด้วยตัวทำละลายดีพยูเทคติก (Deep Eutectic Solvents, DES) ซึ่งเป็นวิธีการปรับสภาพด้วยวิธีทางเคมี ที่ได้รับการยอมรับว่าเป็นสารละลายที่มีประสิทธิภาพในการนำมาปรับสภาพสารชีวมวล [3] เทียบเท่ากับการปรับสภาพด้วยของเหลวไอออนิก (Ionic Liquid, ILs) แต่เตรียมง่ายกว่า ราคาถูก และมีความเป็นพิษต่ำ เนื่องจากเตรียมจากสารประกอบจากธรรมชาติจึงเป็นตัวทำละลายที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม จึงได้รับความนิยมและใช้กันอย่างแพร่หลาย และนอกจากนี้ยังสามารถหมุนเวียนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ซึ่งตัวแปรที่ส่งผลต่อการสกัดลิกนินด้วย DES ได้แก่ เวลา อุณหภูมิ และอัตราส่วนมวลระหว่างตัวรับพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bond Acceptors, HBA) ต่อตัวให้พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bond Donors, HBD) ของ DES [6]

DES เป็นตัวทำละลายที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ [7] อีกทั้ง DES เป็นตัวทำละลายละลายที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม จึงทำให้การนำ DES กลับมาใช้ใหม่ได้ในกระบวนการสกัดสารชีวมวลจึงเป็น

ทางเลือกที่ดี สามารถประหยัดต้นทุนในการปรับสภาพสารชีวมวล มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและมีความยั่งยืน ซึ่งในขั้นตอนการศึกษาการนำ DES กลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการสกัดสารชีวมวล จำเป็นต้องคำนึงถึงวิธีการที่จะนำ DES กลับมาใช้ใหม่ให้มีประสิทธิภาพในการสกัดเท่าเดิม พร้อมทั้งได้จำนวนครั้งในการวนใช้มากที่สุด ซึ่งการกู้คืน DES หลังการปรับสภาพสารชีวมวล สามารถทำได้ด้วยวิธีการต่างๆ เช่น การเติมสารต้านตัวทำละลาย (Anti-solvent Addition) เช่น น้ำ เอทานอล อะซิโตน เป็นต้น การตกผลึก (Crystallization) การสกัดของแข็ง-ของเหลว (Solid-liquid Extraction) เป็นต้น [7]

งานวิจัยนี้ได้ศึกษากระบวนการสกัดลิกลินจากชั่งข้าวโพดด้วย DES คลอรีนคลอไรด์ (Choline Chloride, ChCl) เป็น HBA และกรดแลคติก (Lactic Acid, LA) เป็น HBD ด้วยอัตราส่วน ChCl:LA เท่ากับ 1:2 1:3 1:4 และ 1:5 นำมาทำการปรับสภาพชั่งข้าวโพดที่อุณหภูมิ 80 และ 120 องศาเซลเซียสใช้เวลาในการสกัด 1 ชั่วโมง [8] โดยมีอัตราส่วนโดยมวลชั่งข้าวโพดต่อ DES เท่ากับ 1:20 [9] เพื่อหาอัตราส่วน HBA ต่อ HBD ที่ดีที่สุดที่ทำให้ได้ปริมาณลิกลินสูงที่สุดหลังการปรับสภาพ เพื่อนำอัตราส่วน HBA ต่อ HBD ที่ดีที่สุดมาทำการศึกษาการกู้ DES กลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการสกัดลิกลิน โดยการศึกษาการกู้คืน DES กลับมาใช้ใหม่ด้วยวิธีการเติมสารต้านตัวทำละลาย (Anti-solvent) ได้แก่ เอทานอลเข้มข้นร้อยละ 5 10 50 60 70 และ 95 โดยปริมาตร กับน้ำปราศจากไอออน นอกจากนี้ทำการศึกษาค่าการละลาย (Solubility) ของตัวทำละลายในขั้นตอนการปรับสภาพและขั้นตอนการตกตะกอนลิกลิน เพื่อแสดงให้เห็นถึงการนำทฤษฎีความสามารถในการละลายมาใช้ในการสกัดลิกลิน และทำการศึกษาประสิทธิภาพ DES ที่ได้จากการกู้คืนในแต่ละรอบการนำกลับมาใช้ใหม่ จากปริมาณลิกลินที่สกัดได้ในแต่ละรอบเปรียบเทียบกัน เพื่อเป็นแนวทางในการประหยัดต้นทุนในการสกัดสารชีวมวลจากการใช้ DES เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมในอนาคตต่อไป

## 1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย

1. เพื่อหาสภาวะที่ดีที่สุดสำหรับการสกัดลิกลินจากการปรับสภาพชั่งข้าวโพดด้วย DES
2. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของ DES ที่ได้จากการกู้คืนจากกระบวนการสกัดลิกลินจากชั่งข้าวโพด

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการสกัดลิกลินด้วย DES จากชั่งข้าวโพด โดยหาอัตราส่วนของ HBA ต่อ HBD ของ DES และหาอุณหภูมิที่ใช้ในการปรับสภาพ เพื่อให้สกัดได้ลิกลินสูงที่สุด โดยใช้เวลาในการสกัด 1 ชั่วโมง
  - DES อัตราส่วนโดยมวล ChCl:LA เท่ากับ 1:2 1:3 1:4 และ 1:5

- อุณหภูมิในการปรับสภาพ เท่ากับ 80 และ 120 องศาเซลเซียส
- 2. เพื่อศึกษาหาความเข้มข้นเอทานอลที่ทำให้สามารถตกตะกอนลิกนินที่สกัดได้สูงที่สุด
  - ความเข้มข้นเอทานอลร้อยละ 5 10 50 60 70 และ 95 โดยปริมาตร
- 3. เพื่อศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพในการสกัดลิกนินเพื่อให้สกัดได้ลิกนินสูงที่สุด โดยการเติมน้ำผสมกับ DES ในขั้นตอนการปรับสภาพซังข้าวโพด
  - เติมน้ำผสมกับ DES ในการปรับสภาพร้อยละ 5 10 15 และ 25 โดยมวล
- 4. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพ DES ที่ได้จากการกู้คืนจากกระบวนการสกัดลิกนินจากซังข้าวโพด โดยศึกษาประสิทธิภาพจากปริมาณลิกนินที่สกัดได้ในแต่ละรอบ

#### 1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

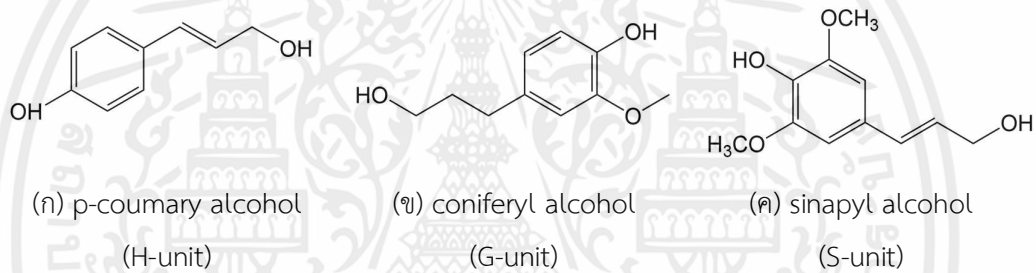
1. เพื่อนำชีวมวลจากพืชที่เหลือทิ้งในอุตสาหกรรมเกษตรมาเพิ่มมูลค่าและใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุด
2. เพื่อประหยัดต้นทุนในการสกัดสารชีวมวลจากการใช้ DES เป็นตัวทำละลาย

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

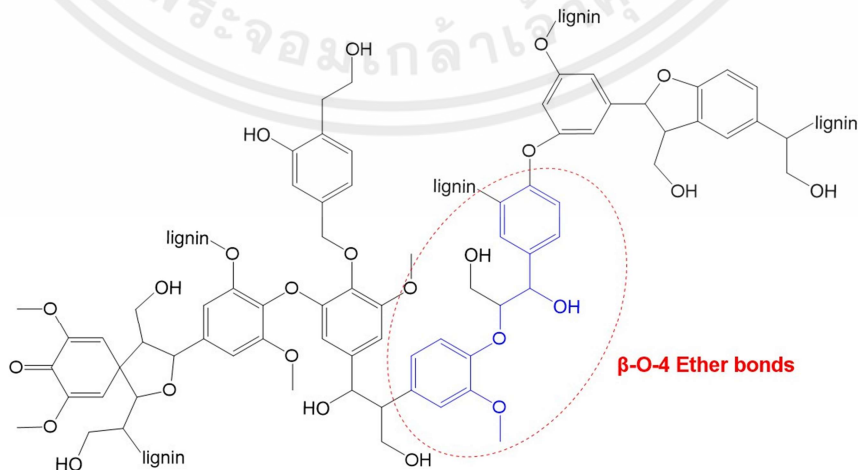
### 2.1 ลิกนิน (Lignin)

ลิกนินเป็นพีนอลลิกพอลิเมอร์ (Phenolic Polymer) ประเภทสารประกอบอะโรมาติก (Aromatic) ทำหน้าที่ยึดเกาะเส้นใยเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเข้าด้วยกัน โครงสร้างหลักทางเคมีของลิกนิน คือ Hydroxycinnamyl Alcohols (Monolignols) ประกอบด้วยโมโนเมอร์ 3 ชนิด คือ trans-p-coumaryl alcohol (H unit), trans-coniferyl alcohol (G unit) และ trans-p-sinapyl alcohol (S unit) [10] ซึ่งลิกนินของพืชในธรรมชาติจะประกอบด้วย G unit และ S unit เป็นส่วนใหญ่ โดยมีปริมาณโมโนเมอร์แต่ละชนิดไม่เท่ากัน ขึ้นกับชนิดพืชและสภาพแวดล้อมในการเจริญเติบโต [10]



รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลโมโนเมอร์ของลิกนินทั้ง 3 ชนิด

โมโนเมอร์ของลิกนินทั้ง 3 ชนิดเชื่อมต่อกันด้วยพันธะ  $\beta$ -O-4 Ether bonds ระหว่างหมู่แอลคิล-แอลคิล (Alkyl-Alkyl), แอลคิล-อาร์ริล (Alkyl-Aryl) และอาร์ริล-อาร์ริล (Aryl-Aryl) ของโมโนเมอร์ฟีนิลโพรเพน (Phenylpropane) กลายเป็นพีนอลลิกพอลิเมอร์ (Phenolic Polymer) ที่เป็นวงอะโรมาติก (Aromatic) มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (Hydroxyl Group) อยู่บนวงอะโรมาติก [10]



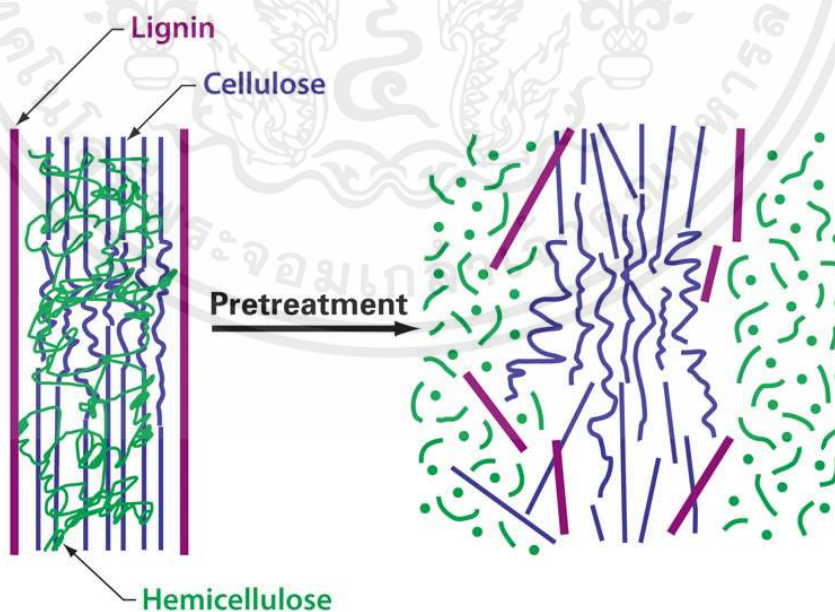
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## รูปที่ 2.2 พันธะ $\beta$ -O-4 Ether bonds ของลิกนิน

ปัจจุบันมีการผลิตลิกนินประมาณ 50 ล้านตัน/ปี ทั่วโลก เพื่อนำมาใช้งานในอุตสาหกรรมผลิตเส้นใยสังเคราะห์ อุตสาหกรรมผลิตฟีนอล อุตสาหกรรมผลิตสารยึดเหนี่ยว เป็นต้น ซึ่งการผลิตลิกนินส่วนใหญ่ร้อยละ 98 ถึง 99 มาจากอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษเป็นหลัก แต่มีข้อจำกัดด้านสิ่งแวดล้อม เนื่องจากเยื่อกระดาษที่นำมาผลิตลิกนินเป็นวัตถุดิบที่ไม่หมุนเวียน ทำให้ในปัจจุบันและแนวโน้มในอนาคตคาดว่าจะมีการผลิตลิกนินจากวัตถุดิบที่มีการหมุนเวียนได้มากขึ้น อาทิ ชีวมวลเหลือทิ้งจากพืชผลทางการเกษตร อีกทั้งลิกนินเป็นสารอะโรมาติกที่มาจากธรรมชาติชนิดเดียวที่สามารถหมุนเวียนได้ สามารถใช้เป็นไบโอโพลีเมอร์ทดแทนฟีนอลอะโรมาติกที่ได้มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเลียม ซึ่งจัดเป็นทรัพยากรที่ไม่สามารถหมุนเวียน และมีแนวโน้มที่จะหมดไปในอนาคต ลิกนินจึงเป็นทางเลือกที่ดีในการนำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมทั้งในปัจจุบันและอนาคต [10]

## 2.2 การปรับสภาพลิกโนเซลลูโลส (Pretreatment of Lignocellulose)

การปรับสภาพลิกโนเซลลูโลสจะกระตุ้นให้มีการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางกายภาพ เป็นการทำลายโครงสร้างที่แข็งแรงของลิกโนเซลลูโลส ดังรูปที่ 2.3 เพื่อเปลี่ยนแปลงขนาดโครงสร้างของสารชีวมวล และทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมี สามารถจำแนกได้เป็น 4 วิธี ได้แก่ วิธีชีวภาพ วิธีทางกายภาพ วิธีทางเคมี และวิธีทางกายภาพร่วมกับเคมี ซึ่งแต่ละวิธีก็มีข้อดีและข้อเสียที่ต่างกันไป แสดงดังตารางที่ 2.1



รูปที่ 2.3 การปรับสภาพลิกโนเซลลูโลส [11]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 ข้อดีและข้อเสียของการปรับสภาพลิกโนเซลลูโลสด้วยวิธีต่างๆ [11]

วิธีการปรับสภาพ		ข้อดี	ข้อเสีย
วิธีทางชีวภาพ	- จุลินทรีย์	- กำจัดลิกนินและเฮมิเซลลูโลสได้ดี - ใช้พลังงานต่ำ - ไม่ก่อให้เกิดสารอันตราย	- ใช้เวลานาน - ราคาสูง - ต้องการพื้นที่มาก
วิธีทางเคมี	- การทำปฏิกิริยาด้วยกรด	- เพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสและความพรุน	- กัดกร่อนเครื่องปฏิกรณ์
	- การทำปฏิกิริยาด้วยด่าง	- แยกสลายโครงสร้างระหว่างลิกนินและคาร์โบไฮเดรตได้ - เตรียมง่าย ราคาถูก มีประสิทธิภาพ และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม	- ราคาสูง
	- การใช้ของเหลวไอออนิก (Ionic Liquid, ILs)	- ทำที่สภาวะไม่รุนแรง - มีความเสถียรทางความร้อน	- ราคาสูง - เกิดการย่อยสลายเซลลูโลส
	- ตัวทำละลายดีพยูเทคติก	- สกัดลิกนินได้อย่างมีประสิทธิภาพ - ทำที่สภาวะไม่รุนแรง	- ประสิทธิภาพขึ้นกับปริมาณลิกนินในชีวมวลและลักษณะของชีวมวล - มีความหนืดสูง
วิธีทางกายภาพ	- แรงทางกล	- ลดการเกิดผลึกของเซลลูโลส	- ใช้พลังงานสูง
	- การย่อยเปียก	- เกิดการเปลี่ยนแปลงของลิกนิน และการละลายของเฮมิเซลลูโลส	- เฮมิเซลลูโลสบางส่วนสลายตัว
	- คลื่นอัลตราซาวด์	- ไม่เป็นพิษ - สกัดลิกนินได้อย่างมีประสิทธิภาพ	- ประสิทธิภาพขึ้นอยู่กับสภาวะของการปรับสภาพด้วยคลื่นอัลตราซาวด์
	- คลื่นไมโครเวฟ	- การก่อกวนของสารยับยั้งต่ำ - ย่อยสลายลิกโนเซลลูโลสด้วยเอนไซม์ได้มากขึ้น - ปรับสภาพได้มากขึ้น	- ทำให้เกิดการย่อยสลายของเซลลูโลสมากขึ้น - ประสิทธิภาพขึ้นอยู่กับสภาวะของการปรับสภาพด้วยไมโครเวฟ
วิธีทางกายภาพร่วมกับวิธีทางเคมี	- ระเบิดด้วยไอน้ำ	- คุ่มค่า และใช้พลังงานต่ำ - สามารถใช้ในเชิงพาณิชย์ได้ - สามารถสกัดลิกนินและเฮมิเซลลูโลสได้ดี	- ทำที่ความดันสูง - เกิดการย่อยสลายเซลลูโลสสูง
	- ซูเปอร์คริติคัลฟลูอิด	- ไม่ก่อให้เกิดสารพิษ - เป็นวิธีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม	- ประสิทธิภาพในการปรับสภาพต่ำ - ราคาสูง

## 2.3 กระบวนการสกัดของแข็งของเหลว (Solid-Liquid Extraction)

การสกัดเป็นเทคนิคในการแยกสารออกจากสารผสม โดยกระบวนการสกัดของแข็งของเหลว (Solid-Liquid Extraction) เป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดการถ่ายเทตัวถูกละลายจากเฟสของแข็งไปยังตัวทำละลาย โดยเกิดจากการสัมผัสกันระหว่างเฟสของแข็งและเฟสของเหลว

กระบวนการสกัดถูกแบ่งเป็น 2 ระยะ ได้แก่ ระยะการแพร่ของตัวทำละลายเข้าผ่านผิวของอนุภาคเข้าไปยังอนุภาคของของแข็ง และระยะที่ตัวถูกละลายถูกพาออกมาจากอนุภาค ซึ่งตัวถูกละลายจะถูกถ่ายเทจากพื้นผิวของอนุภาคไปยังสารละลายจำนวนมาก ซึ่งในกระบวนการแพร่ของโมเลกุลจะมีลักษณะการเคลื่อนที่แบบสุ่ม โดยไล่ระดับตามความเข้มข้น ซึ่งปรากฏการณ์นี้สามารถอธิบายได้ด้วย Fick's laws ทำให้สามารถประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (Diffusion Coefficient,  $D_{eff}$ ) ได้ ซึ่งเป็นค่าที่บอกคุณสมบัติของการถ่ายเทอนุภาค และการถ่ายโอนมวล ดังนั้น จึงเป็นประโยชน์ต่อการออกแบบอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนมวลได้ [12]

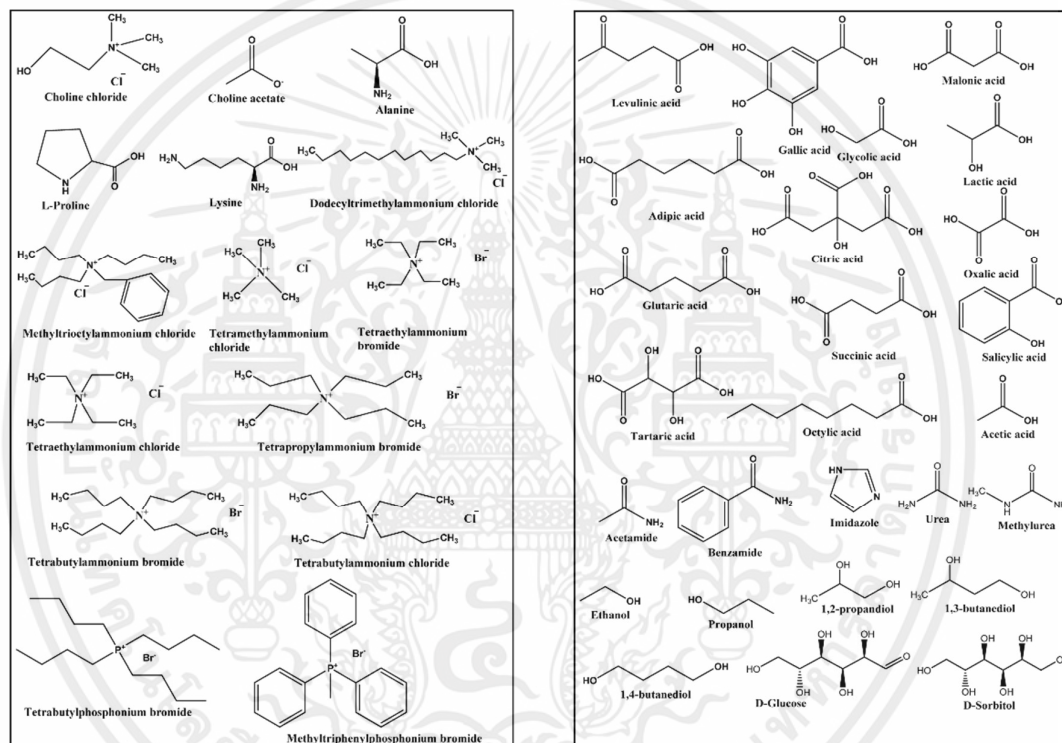
ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในเฟสของแข็งจะแปรผันตามระยะเวลาของการสัมผัสกันระหว่างตัวทำละลายกับของแข็ง ซึ่งหลักการทั่วไปในการสกัด ได้แก่ การแพร่ (Diffusion), ความสามารถในการละลาย (Solubility) และสมดุล (Equilibrium) [13]

- การแพร่ (Diffusion) : การสกัดเกิดจากการที่ตัวทำละลายแพร่เข้าไปในของแข็ง เพื่อละลายตัวถูกละลายออกมา เป็นผลให้ตัวถูกละลายแพร่ออกมาจากของแข็งไปยังเฟสของตัวทำละลาย
- ความสามารถในการละลาย (Solubility) : หลังจากการสกัดเสร็จสิ้นแล้ว ตัวถูกละลายในชั้นที่สกัดได้ (Extract) ที่ออกมาจะมีความเข้มข้นอิ่มตัว ดังนั้น อัตราส่วนของตัวทำละลายที่ใช้ต่อของแข็งต้องสูง เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้ความสามารถในการละลายของตัวทำละลายเพิ่มขึ้น เป็นผลให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (Diffusion Coefficient,  $D_{eff}$ ) เพิ่มขึ้น ซึ่งการเพิ่มการแพร่สามารถทำได้อีกวิธีหนึ่ง คือ การใช้การกวนร่วมด้วย
- สมดุล (Equilibrium) : ในกระบวนการสกัดจะเกิดขึ้นสมดุลได้ก็ต่อเมื่อระบบนั้นเข้าสู่สภาวะสมดุล แต่อย่างไรก็ตามการเกิดสภาวะสมดุลในกระบวนการสกัดนั้นจะมีความแตกต่างตามปัจจัยที่ใช้ในกระบวนการสกัด ดังนั้น อัตราส่วนของตัวทำละลายต่อของแข็งสูง (ความเข้มข้นของตัวทำละลายในเฟสของแข็งที่สภาวะสมดุลจะเท่ากับความเข้มข้นของตัวถูกละลายในเฟสตัวทำละลาย) ปริมาณตัวทำละลายไม่เพียงพอ ความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่สภาวะสมดุลไม่มีการเปลี่ยนแปลงทั้งสองเฟส ไม่ว่าเฟสของแข็งและเฟสของไหลจะสัมผัสกันนานเท่าไรก็ตาม

## 2.4 การสกัดลิแกนด์โดยใช้ตัวทำละลายดีพยูเทคติก

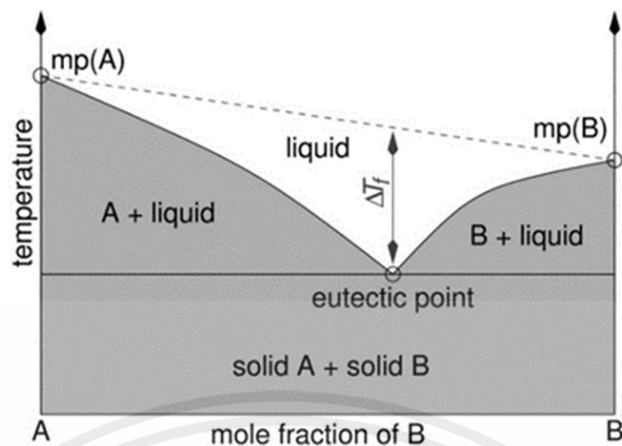
### 2.4.1 ตัวทำละลายดีพยูเทคติก (Deep Eutectic Solvents, DES)

ตัวทำละลายดีพยูเทคติก (DES) เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม มีความเป็นพิษต่ำ DES เกิดจากการผสมสารยูเทคติกของกรดและเบสของ Lewis หรือ Brønsted สองชนิดขึ้นไป [14] สารผสมจะประกอบไปด้วยสารให้พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bond Donors, HBD) และสารรับพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bond Acceptors, HBA) ซึ่งยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond) [15]



รูปที่ 2.4 องค์ประกอบของตัวทำละลายดีพยูเทคติก (ก) HBD (ข) HBA [15]

สารผสมยูเทคติก (Eutectic Mixtures) มีพลังงานแลตทิซต่ำ (Lattice Energy) เป็นผลทำให้สารผสมยูเทคติกมีจุดหลอมเหลวต่ำ ( $T_{\text{eutectic}}$ ) กว่าจุดหลอมเหลวของสารบริสุทธิ์ ( $T_m$ ) ที่เป็นองค์ประกอบ มีคุณสมบัติที่สำคัญ คือ สามารถปรับสภาพขี้ได้ มีค่าความสามารถในการละลายและค่าการซึมผ่านสูง มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง อัตราการระเหยต่ำเนื่องจากมีความดันไอต่ำ ราคาถูกเตรียมง่ายเนื่องจากไม่ต้องใช้ตัวทำละลายเพิ่มเติม ไม่จำเป็นต้องทำให้บริสุทธิ์ก่อนนำมาใช้งาน และสามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้ [16]



รูปที่ 2.5 แผนภาพวัฏภาคของสารผสมดีพยูเทคติก [16]

แผนภาพวัฏภาคของสารผสมดีพยูเทคติกในรูปที่ 2.5 แสดงให้เห็นว่า เมื่อผสมสารบริสุทธิ์ A และ B เข้าด้วยกันจะได้สารผสมดีพยูเทคติก ส่งผลให้จุดหลอมเหลวของสารผสมดีพยูเทคติกที่ได้ที่จุด Eutectic Point มีค่าต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของสารบริสุทธิ์ A และ B ที่เป็นองค์ประกอบ [16] สามารถหาค่าอุณหภูมิที่จุดหลอมเหลวได้จากการคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีขณะที่เกิดการผสม โดยมีสมการแสดงความสัมพันธ์ของค่าพลังงานเสรีกิ๊บส์กับค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีขณะที่เกิดการผสม [17] ดังสมการที่ 2.1

$$\Delta G = \Delta H - T_m \Delta S \quad (2.1)$$

โดยที่จุดหลอมเหลวยูเทคติกของสารผสมยูเทคติก จะมีค่าพลังงานเสรีกิ๊บส์เท่ากับ 0 [17] ดังสมการที่ 2.2

$$0 = \Delta H - T_m \Delta S \quad (2.2)$$

ดังนั้น สามารถหาอุณหภูมิที่จุดหลอมเหลวของสารผสมยูเทคติก [17] ได้ดังสมการที่ 2.3

$$T_m = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (2.3)$$

จากการที่สารบริสุทธิ์ A และ B ผสมกันจะส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีมากขึ้น ทำให้อุณหภูมิของจุดหลอมเหลวของสารผสมยูเทคติกมีค่าลดลงได้ ส่งผลให้สารผสมเกิดการละลายได้ดีขึ้น [17] ดังสมการที่ 2.4

$$\ln x_i \gamma_i = -\frac{\Delta H}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_m} \right) \quad (2.4)$$

เมื่อนำสารผสมยูเทคติกมาเป็นตัวทำละลายในการสกัดของแข็งของเหลว (Solid-liquid Extraction) จะทำให้สามารถสกัดสารได้มีประสิทธิภาพมากกว่าสกัดโดยใช้ตัวทำละลายชนิดอื่น

ตัวแปรที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการสกัดลิกันินด้วย DES ได้แก่ คุณสมบัติของ HBD, อัตราส่วน HBA ต่อ HBD, อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว อุณหภูมิ และเวลา ซึ่งตัวแปรแต่ละชนิดส่งผลต่อการสกัด ดังนี้

#### 2.4.2 ผลกระทบของคุณสมบัติของ HBD ต่อการสกัดลิกันินด้วย DES

HBD แต่ละชนิดส่งผลต่อคุณสมบัติที่สำคัญของ DES มากกว่า HBA เช่น ความหนืด ความสามารถในการละลาย ความมีขี้ขี้ และความเป็นกรด เป็นต้น ซึ่ง HBD มีหลายชนิด ได้แก่ กรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acids), โพลีออลส์ (Polyols) และแอลกอฮอล์ (Alcohols), เอไมด์ (Amide), เอมีน (Amine) และสารประกอบอื่นๆ เช่น กรดบอริก (Boric acid), กลูโคส (Glucose) และวานิลลิน (Vanillin) โดยแต่ละชนิดมีโครงสร้างโมเลกุลและหมู่ฟังก์ชันต่างกัน ทำให้คุณสมบัติของ HBD ต่างกันจึงส่งผลต่อความสามารถในการแยกสารชีวมวลของ DES ส่วน HBA ที่พบมากที่สุดและมีประสิทธิภาพในการสกัดลิกันิน คือ คลอไรด์ (ChCl) เนื่องจากราคาถูก ย่อยสลายได้ สามารถใช้เตรียม DES ได้ง่ายและรวดเร็ว และไม่เป็นพิษเมื่อใช้ร่วมกับ HBD ชนิดต่างๆ [18]

ซึ่งงานวิจัยของ Jessop และคณะ [19] พบว่าในการสกัดลิกันินจากสารชีวมวล HBD ชนิดกรดคาร์บอกซิลิกเหมาะสมที่สุดในการนำมาสกัดลิกันิน เนื่องจาก DES ที่ใช้ HBD ชนิดกรดคาร์บอกซิลิก จะมีความเป็นกรดสูง ทำให้สามารถแตกตัวได้ดี และ HBD ชนิดกรดคาร์บอกซิลิก มีพันธะไฮโดรเจนที่เกิดจากอะตอมของออกซิเจนและไฮโดรเจน (O-H) ทำให้เมื่อแตกตัวสามารถแย่งทำพันธะไฮโดรเจนกับอะตอมออกซิเจนของพันธะอีเทอร์ของลิกันินได้ดี ทำให้พันธะอีเทอร์ระหว่างโมโนเมอร์ลิกันินถูกทำลาย โดยไม่ส่งผลกระทบต่อพันธะคาร์บอนกับคาร์บอนภายในโมโนเมอร์ลิกันิน จึงทำให้สกัดลิกันินออกมาได้ง่ายขึ้นและลิกันินที่สกัดได้ยังคงมีคุณภาพอยู่ เนื่องจากพันธะภายในโมโนเมอร์ลิกันินไม่ได้ถูกทำลาย จึงทำให้แยกลิกันินออกมาได้ง่ายขึ้น ซึ่งถือเป็นหนึ่งในกลไกหลักของการแยกลิกันินออกจากสารชีวมวลอย่างมีประสิทธิภาพ และยิ่ง HBD มีความเป็นกรดมาก จะสามารถให้ไฮโดรเจนได้ดีขึ้น ยิ่งส่งผลให้พันธะไฮโดรเจนของ DES แข็งแรงมากขึ้น เนื่องจากความสามารถในการให้อะตอมไฮโดรเจนของกรดที่ต่างกัน ทำให้การปรับสภาพมีประสิทธิภาพ ซึ่งความเป็นกรดของหมู่ฟังก์ชันทางเคมีสามารถแสดงได้จากค่าคงที่การแตกตัวของกรด ( $pK_a$ ) ซึ่งบอกความแรงของกรดได้ โดยถ้าค่า  $pK_a$  มีค่าต่ำ ยิ่งมีความเป็นกรดมาก สามารถแตกตัวได้ดี ซึ่งเอไมด์และเอมีนมีค่า  $pK_a$  มากที่สุด รองลงมา คือ แอลกอฮอล์ โพลีออลส์ เอไมด์ และกรดคาร์บอกซิลิก ซึ่งมีค่า  $pK_a$  ต่ำที่สุด ตามลำดับ งานวิจัยของ Li และคณะ [20] HBD ที่นิยมนำมาใช้ในการสกัดลิกันินจากสารชีวมวล คือ กรดแลคติก (Lactic Acid, LA) ซึ่งนอกจากชนิดของ HBD ที่นิยมนำมาเป็นส่วนประกอบของ DES แล้ว อัตราส่วน HBA ต่อ HBD ที่เหมาะสมเป็นหนึ่งในปัจจัยสำคัญที่ทำให้การสกัดลิกันินด้วย DES มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น โดยปริมาณ HBD มีผลต่อประสิทธิภาพในการสกัดลิกันินมากกว่าปริมาณ

HBA เนื่องจากปริมาณ HBD (LA) ใน DES ส่งผลต่อความเป็นกรดและปริมาณพันธะไฮโดรเจนใน DES ทำให้ DES สามารถแตกตัวและทำลายพันธะไฮโดรเจนระหว่างลิกนินกับเซลลูโลส ทำลายพันธะโคเวเลนต์ระหว่างลิกนินกับเฮมิเซลลูโลส และทำลายพันธะอีเทอร์ระหว่างลิกนินกับลิกนิน โดยได้ศึกษาความสามารถในการสกัดลิกนินจากต้นหลิวของ HBD ที่ต่างกันสามชนิด ได้แก่ กรดแลคติก (Lac) กลีเซอรอล (Gly) และยูเรีย (U) ซึ่งมี ค่า pKa คือ 3.08 14.15 และ 15.75 ตามลำดับ โดยใช้คลอรีนคลอไรด์ (ChCl) เป็น HBA อัตราส่วน HBA ต่อ HBD 1:2 อุณหภูมิ 90 100 110 และ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ChCl-Lac สามารถสกัดลิกนินได้สูงที่สุด โดยได้ปริมาณผลผลิตลิกนินจากต้นหลิว (Yield of lignin) ร้อยละ 52.43 จากน้ำหนักของของแข็งทั้งหมดที่นำมาปรับสภาพ ในขณะที่ ChCl-Gly และ ChCl-U สกัดลิกนินได้ปริมาณผลผลิตลิกนินจากต้นหลิว (Yield of lignin) น้อยกว่าร้อยละ 10

#### 2.4.3 ผลกระทบของอัตราส่วน HBA ต่อ HBD ต่อการสกัดลิกนินด้วย DES

อัตราส่วนโดยมวลของ HBA ต่อ HBD ของ DES ที่ใช้ในการปรับสภาพสารชีวมวล มีผลต่อปริมาณลิกนินที่ได้หลังการปรับสภาพ โดยปริมาณ HBA ใน DES ส่งผลต่อความสามารถในการรวมตัวกันระหว่าง HBA กับ HBD ใน DES เนื่องจาก HBA มีหน้าที่เป็นสารรับพันธะไฮโดรเจน ซึ่งถ้า HBA ที่เลือกใช้มีความสามารถในการละลายที่ดี วัตถุประสงค์ในการสร้างพันธะกับ HBD จะสามารถทำให้เตรียม DES ได้ง่ายและรวดเร็ว เนื่องจาก HBA สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับ HBD ได้ไว ซึ่ง HBA ที่พบมากและมีประสิทธิภาพ นิยมนำมาใช้ในการสกัดลิกนินมากที่สุด คือ คลอรีนคลอไรด์ (ChCl) เนื่องจากราคาถูก ย่อยสลายได้ง่าย สามารถนำมาใช้เป็น HBA ในการเตรียม DES ได้ง่ายและรวดเร็วเนื่องจากสามารถละลายได้ง่ายที่อุณหภูมิห้อง จึงไม่จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิสูงในการผสม DES และไม่เป็นพิษเมื่อใช้ร่วมกับ HBD ชนิดต่าง ๆ [18] และปริมาณ HBD ใน DES ส่งผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพของ DES ได้แก่ ความหนืด ความหนาแน่น สภาพความนำไฟฟ้า ความสามารถในการถ่ายโอนมวลของ DES และความสามารถในการละลายของ DES โดย DES ที่มีปริมาณ HBD มากจะมีความหนาแน่นและความหนืดต่ำ ทำให้มีสภาพความนำไฟฟ้าสูง จึงสามารถถ่ายโอนมวลเข้าไปในโครงสร้างของสารชีวมวลได้ดี ทำให้สามารถสกัดลิกนินได้สูงขึ้น และคุณสมบัติทางเคมี ได้แก่ ความมีขี้ และความเป็นกรด เนื่องจาก HBD ที่นิยมนำมาใช้ในการเตรียม DES เพื่อนำมาสกัดสารชีวมวลมีหลายชนิด ได้แก่ กรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acids) แอลกอฮอล์ (Alcohols) เอมีน (Amine) และเอไมด์ (Amide) เป็นต้น โดย HBD แต่ละชนิดมีคุณสมบัติที่ต่างกักันตามหมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างโมเลกุลที่ต่างกักัน เช่น HBD ชนิดเอมีนและเอไมด์จะมีสภาพขี้ และมีพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงกว่า HBD ชนิดกรดคาร์บอกซิลิกและแอลกอฮอล์ เนื่องจากพันธะไฮโดรเจนของเอมีนและเอไมด์ เกิดจากการสร้างพันธะกันระหว่างอะตอมของไนโตรเจนและ

ไฮโดรเจน (N-H) จำนวน 2 พันธะ แต่พันธะไฮโดรเจนของกรดคาร์บอกซิลิกและแอลกอฮอล์ เกิดจากการสร้างพันธะกันระหว่างอะตอมของออกซิเจนและไฮโดรเจน (O-H) จำนวน 1 พันธะ ทำให้ HBD ชนิดเอมีนและเอไมด์มีสภาพขั้วที่สูงกว่าชนิดกรดคาร์บอกซิลิกและแอลกอฮอล์ ถ้าพิจารณาคุณสมบัติความเป็นกรดของ DES จะเห็นได้ว่า HBD ชนิดกรดคาร์บอกซิลิก จะมีความเป็นกรดสูงที่สุดเมื่อเทียบกับ HBD ชนิดอื่น ๆ ดังนั้น การเลือกใช้ HBD จึงขึ้นอยู่กับสารที่ต้องการสกัดว่าเหมาะกับ HBD ชนิดไหนที่สุด ซึ่งงานวิจัยของ Kumar และคณะ [21] ได้ศึกษาอัตราส่วนของ ChCl ต่อ LA ที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด ในการสกัดลิกนินจากฟางข้าวที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยเพิ่มอัตราส่วน ChCl ต่อ LA ที่ 1:2 1:5 และ 1:9 พบว่า ได้ปริมาณผลผลิตลิกนิน (Yield of lignin) ร้อยละ  $51 \pm 1$   $60 \pm 2$  และ  $59 \pm 3$  ตามลำดับ ซึ่งอัตราส่วน 1:5 มีประสิทธิภาพการสกัดลิกนินสูงที่สุด โดยได้ปริมาณผลผลิตลิกนิน (Yield of lignin) ร้อยละ  $48.1 \pm 4$  งานวิจัยของ Xu และคณะ [22] ได้ศึกษาอัตราส่วนของ ChCl ต่อ LA ที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดในการสกัดลิกนินจากฟางข้าวที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยเพิ่มอัตราส่วน ChCl ต่อ LA ที่ 1:2 1:5 และ 1:10 โดยที่อุณหภูมิห้อง DES ทั้ง 3 อัตราส่วนมีความหนาแน่น 1160 1180 และ 1210  $\text{kg/m}^3$  ตามลำดับ พบว่า ได้ปริมาณผลผลิตลิกนิน (Yield of lignin) ร้อยละ 38.6 37.4 และ 32.2 ตามลำดับ โดยที่อัตราส่วน 1:2 มีประสิทธิภาพมากที่สุด

อัตราส่วนของ HBA ต่อ HBD ส่งผลต่อความสามารถในการปรับสภาพของ DES อย่างมาก เนื่องจากส่งผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพและคุณสมบัติทางเคมีที่สำคัญ เช่น แรงดึงดูดของสารละลาย จุดเดือด จุดหลอมเหลว ความเป็นขั้ว ความหนืด ความหนาแน่น ความเป็นกรด ความสามารถในการละลาย และสภาพความนำไฟฟ้า เป็นต้น โดยความสามารถในการนำไฟฟ้าสามารถบอกความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนในสาร ซึ่งสัมพันธ์กับความหนาแน่นและความหนืดของสาร และส่งผลต่อความสามารถในการถ่ายโอนมวลของ DES เข้าไปในโครงสร้างของชีวมวลในการปรับสภาพ ดังนั้น DES ที่มีความหนาแน่นและความหนืดต่ำจะมีสภาพความนำไฟฟ้าสูง และสามารถถ่ายโอนมวลเข้าไปในโครงสร้างของชีวมวลได้ดี ทำให้ได้การปรับสภาพดี

#### 2.4.4 ผลกระทบของอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวต่อการสกัดลิกนินด้วย DES

อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวเป็นหนึ่งในตัวแปรที่สำคัญของการปรับสภาพด้วย DES ซึ่งจะส่งผลต่อการแยกส่วนในขั้นตอนสุดท้ายเนื่องจากปริมาณของตัวทำละลายที่ใช้ในการปรับสภาพ งานวิจัยของ Nawaz และคณะ [9] ได้ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวในการสกัดลิกนินจาก *Atriplex crassifolia* ด้วย DES ที่อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวเท่ากับ 1:5 1:10 1:15 1:20 และ 1:25 พบว่า ได้ปริมาณผลผลิตลิกนิน (Yield of lignin) ร้อยละ 72.4 79.5 80.1 82.4 และ 66.7 ตามลำดับ ซึ่งที่อัตราส่วน 1:20 สามารถทำให้สกัดลิกนินออกมาได้สูงที่สุด ได้ปริมาณ

ผลผลิตลิกนิน (Yield of lignin) เท่ากับร้อยละ 82.4 [9] จากการศึกษาพบว่า ปริมาณของเหลวที่ใช้ในการสกัดลิกนินจึงเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการสกัด โดยต้องไม่ใช่ปริมาณของเหลวที่ต่ำเกินไปจนไม่สามารถสกัดลิกนินออกมาได้ แต่หากใช้ปริมาณของเหลวสูงเกินไป อาจทำให้เกิดการย่อยสลายของสารชีวมวลได้ เนื่องจากทำให้เกิดการปรับสภาพมากเกินไป จนทำให้สูญเสียตัวทำละลายโดยไม่จำเป็นและต้องใช้พลังงานมากขึ้นพร้อมทั้งต้นทุนการปรับสภาพที่เพิ่มขึ้นด้วย

#### 2.4.5 ผลกระทบของอุณหภูมิและเวลาต่อการสกัดลิกนินด้วย DES

การปรับสภาพลิกโนเซลลูโลสด้วย DES ใช้อุณหภูมิในช่วงกว้างตั้งแต่ 60 ถึง 200 องศาเซลเซียส ซึ่งการปรับสภาพด้วยเวลาและช่วงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ต่างกัน พบว่า เมื่ออุณหภูมิในการปรับสภาพสูงขึ้นจะส่งผลให้อัตราการสกัดลิกนินสูงขึ้น [9] แต่หากปรับสภาพที่อุณหภูมิสูงเกินไปจะส่งผลให้เกิดการสลายตัวของลิกนิน โดยอุณหภูมิที่ลิกนินสลายตัวอยู่ในช่วงกว้าง 120 ถึง 900 องศาเซลเซียส [23] เนื่องจากโครงสร้างทางเคมีของลิกนินแต่ละชนิดมีปริมาณและความเสถียรทางความร้อนต่างกัน ดังนั้น การกำหนดอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำสกัดจะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการปรับสภาพลิกโนเซลลูโลส และในส่วนของข้อกำหนดระยะเวลาของการปรับสภาพลิกโนเซลลูโลสที่เหมาะสม จะส่งผลให้ได้ปริมาณลิกนินจากการสกัดเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการเพิ่มเวลาในการปรับสภาพจะทำให้การปรับสภาพสารชีวมวลด้วย DES เกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์มากขึ้น จึงส่งผลให้สกัดลิกนินได้สูงขึ้น [9]

งานวิจัยของ Zhao และคณะ [8] ได้ศึกษาอิทธิพลของเวลาในการปรับสภาพและการสกัดลิกนินจากชังข้าวโพด ด้วย DES จาก 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate [EMIM][OAc] โดยได้เพิ่มเวลาในการปรับสภาพตั้งแต่ 0.5 1 2 และ 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส พบว่า ได้ปริมาณผลผลิตลิกนิน (Yield of lignin) ร้อยละ 24.8 32.2 33.0 และ 33.0 ตามลำดับ ซึ่งเวลาที่สามารถปรับสภาพได้ดีที่สุด คือ 2 ชั่วโมง และ 3 ชั่วโมง แต่เมื่อเปรียบเทียบปริมาณผลผลิตลิกนิน (Yield of lignin) ร้อยละของลิกนินที่ได้ กลับได้มากกว่าการปรับสภาพที่เวลา 1 ชั่วโมงเพียงเล็กน้อย หรือแทบจะเทียบเท่า งานวิจัยของ Zhang และคณะ [24] ได้ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการปรับสภาพและการสกัดลิกนินจากชังข้าวโพดด้วย DES จาก  $\text{ChCl}$  ต่อกรดแลคติกที่อัตราส่วน 2:1 โดยได้เพิ่มอุณหภูมิในการปรับสภาพตั้งแต่ 70 80 90 100 และ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงพบว่า การปรับสภาพที่ 70 องศาเซลเซียส ได้ปริมาณผลผลิตลิกนิน (Yield of lignin) ร้อยละ 18.1 และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการปรับสภาพที่ 110 องศาเซลเซียส ได้ปริมาณผลผลิตลิกนิน (Yield of lignin) ร้อยละ 95.5 งานวิจัยของ Yongzhuang Liu และคณะ [25] ได้ทำการศึกษาเพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการสกัดลิกนินจากเปลือกไม้ของต้นเบิร์ช ด้วย Ternary DES โดยใช้  $\text{ChCl}$  เป็น HBA และใช้ Oxalic Acid (OA) และ Ethylene Glycol (EG) เป็น HBD ที่อัตราส่วน

ChCl ต่อ OA ต่อ EG เท่ากับ 1:1:2 ใช้เวลาในการสกัด 24 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนสารชีวมวลต่อ DES เท่ากับ 1:16 โดยศึกษาการสกัดลิกนินที่อุณหภูมิ 80 และ 120 องศาเซลเซียส และทำการศึกษาจำนวนพันธะอีเทอร์ ( $\beta$ -O-4) ที่เหลืออยู่ในลิกนินที่สกัดได้ เพื่อเปรียบเทียบคุณภาพลิกนินที่สกัดได้ที่ 80 กับที่ 120 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งศึกษาการกู้คืน DES ที่เหลือหลังจากการสกัดลิกนิน เพื่อนำ DES ที่กู้คืนได้กลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการ จากการศึกษาพบว่า การสกัดลิกนินที่อุณหภูมิเท่ากับ 80 และ 120 องศาเซลเซียส ได้ปริมาณผลผลิตลิกนินจากเปลือกไม้เบิร์ช (Yield of lignin) เท่ากับร้อยละ 43 และ 44 ตามลำดับ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบปริมาณผลผลิตลิกนินจากเปลือกไม้เบิร์ช (Yield of lignin) ที่สกัดได้ พบว่าการสกัดลิกนินที่อุณหภูมิ 80 และ 120 องศาเซลเซียส ได้ผลผลิตลิกนิน (Yield of lignin) ต่างกันเพียงร้อยละ 1 เท่านั้น ทำให้สามารถสรุปได้ว่าประสิทธิภาพในการสกัดลิกนินที่ 80 และ 120 องศาเซลเซียส มีประสิทธิภาพในการสกัดใกล้เคียงกัน และจากการศึกษาจำนวนพันธะอีเทอร์ ( $\beta$ -O-4) ที่เหลืออยู่ในลิกนินที่สกัดได้ที่อุณหภูมิ 80 และ 120 องศาเซลเซียส พบว่า เหลือร้อยละจำนวนพันธะอีเทอร์ ( $\beta$ -O-4) ในลิกนินที่สกัดได้เท่ากับร้อยละ 12 และร้อยละ 9 ตามลำดับ ซึ่งจากจำนวนพันธะอีเทอร์ที่เหลืออยู่ พบว่า การสกัดที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส สามารถทำลายพันธะอีเทอร์ระหว่างโมโนเมอร์ลิกนินได้ดีกว่าการสกัดที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส แต่จากส่วนต่างปริมาณจำนวนพันธะที่ต่างกันเพียงร้อยละ 3 ทำให้การเลือกใช้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสในการสกัดลิกนินจึงเป็นทางเลือกที่ดีกว่า ในการป้องกันการสลายตัวของลิกนิน อีกทั้งการใช้อุณหภูมิที่น้อยกว่าสามารถประหยัดพลังงานได้มากกว่าเมื่อเทียบกับร้อยละผลผลิตลิกนินที่ได้ที่มีความต่างกันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น โดยในการศึกษาการกู้คืน DES ได้เลือกใช้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส มาทำการสกัดลิกนินเพื่อเป็นการประหยัดพลังงานและป้องกันการสลายตัวของลิกนิน พบว่า ได้ร้อยละปริมาณผลผลิต DES ที่กู้คืนได้ (Yield of DES recovery) เท่ากับร้อยละ 93.4 จากการศึกษาสามารถสรุปได้ว่าการสกัดลิกนินที่ 80 องศาเซลเซียส เหมาะสมในการนำมาสกัดลิกนินกว่าการสกัดลิกนินที่ 120 องศาเซลเซียส เนื่องจากได้ปริมาณผลผลิตลิกนินไม่แตกต่างกันมาก ใช้พลังงานในการสกัดน้อยกว่า และสามารถป้องกันการสลายตัวของลิกนินได้ดีกว่า [25]

จากงานวิจัยที่ได้กล่าวมาข้างต้น เห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการสกัดจะทำให้สามารถสกัดลิกนินได้สูงขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากความหนืดของ DES ที่ลดลง จากงานวิจัยอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาในการปรับสภาพสารชีวมวลเพื่อสกัดลิกนิน เมื่อเพิ่มเวลาในการปรับสภาพจะทำให้การถ่ายโอนมวลของลิกนินจากสารชีวมวลมาอยู่ใน DES สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการปรับสภาพสารชีวมวลจะทำให้ DES มีความหนืดลดลง จึงช่วยเพิ่มการเข้าถึงของ DES ให้สามารถเข้าไปปรับสภาพสารชีวมวลได้มากขึ้น ส่งผลให้สามารถสกัดลิกนินได้สูงขึ้น โดยในการเลือกใช้

อุณหภูมิการสกัดให้เหมาะสมกับการสกัดลิกนิน ควรคำนึงถึงอุณหภูมิที่สูงจนเกินไปอาจทำให้ลิกนินที่สกัดได้เกิดการสลายตัว เป็นผลทำให้ลิกนินที่สกัดได้มีคุณภาพต่ำ

## 2.5 การเพิ่มประสิทธิภาพการสกัดลิกนินโดยการเติมน้ำผสมกับ DES

การเพิ่มประสิทธิภาพในการสกัดลิกนิน สามารถทำได้โดยการเติมน้ำผสมกับ DES เนื่องจากน้ำที่ใส่เพิ่มเข้าไปสามารถช่วยลดความหนืดของ DES จึงเพิ่มการเข้าถึงของ DES ในการเข้าไปปรับสภาพลิกโนเซลลูโลส ส่งผลให้สามารถสกัดลิกนินได้สูงขึ้น งานวิจัยของ Kumar และคณะ [21] ได้ทำการศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพในการปรับสภาพฟางข้าวสาลี ด้วย DES คู่ Choline Chloride (ChCl) : Lactic Acid (LA) ในอัตราส่วน 1:5 ได้ทำการศึกษาการเติมน้ำผสมกับ DES เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการสกัดลิกนิน โดยเติมน้ำร้อยละ 5 10 15 20 และ 50 โดยปริมาตร จากงานวิจัยการเติมน้ำผสมกับ DES ร้อยละ 5 โดยปริมาตร สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการสกัดลิกนินได้สูงสุด ทำให้ได้ปริมาณผลผลิตลิกนิน (Yield of lignin) เพิ่มขึ้นร้อยละ 19 ถึง 25 จากเดิมที่ไม่มีการเติมน้ำในการสกัด ได้ปริมาณผลผลิตลิกนิน (Yield of lignin) ร้อยละ 55 ถึง 65 จากงานวิจัย พบว่า ความหนืดของ DES เป็นอุปสรรคต่อการเข้าไปปรับสภาพลิกโนเซลลูโลสของ DES อีกทั้งยังทำให้เกิดความยุ่งยากในการจัดการกับลิกนินที่สกัดได้ในขั้นตอนการกรองแยกลิกนิน อีกทั้งการเติมน้ำเพิ่มใน DES ยังส่งผลต่อสภาพตัวของ DES ทำให้ความเป็นตัวของ DES เพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของน้ำที่เพิ่มขึ้น รวมถึงการเติมน้ำเข้าไปใน DES สามารถช่วยเพิ่มการถ่ายโอนมวลของลิกนินที่อยู่ในลิกโนเซลลูโลส ให้สามารถแพร่เข้าสู่ตัวทำละลายได้ดียิ่งขึ้น จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพการสกัดเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม การมีปริมาณน้ำมากเกินไปใน DES ส่งผลให้ประสิทธิภาพการสกัดลิกนินลดลง ซึ่งอาจทำให้ความสามารถในการละลายของลิกนินใน DES ลดลง เป็นผลมาจากการหยุดสร้างพันธะไฮโดรเจนระหว่าง HBD และ HBA ใน DES ซึ่งเกิดจากปริมาณน้ำที่มากเกินไป โมเลกุลน้ำจะทำการแย่งทำพันธะไฮโดรเจนกับ HBA ของ DES แทน

งานวิจัยของ Lou และคณะ [26] พบว่า ชีวมวลตัวอย่างที่นำไปปรับสภาพ โดยทำการอบให้แห้งก่อน (Over-Dried Sample, ODS) และแบบที่ไม่ได้ออบให้แห้ง เก็บไว้ที่อุณหภูมิห้อง (Air-Dried Sample, ADS) พบว่าสารชีวมวลทั้งสองแบบมีส่วนที่แตกต่างกัน คือ จำนวนพันธะอีเทอร์ที่เชื่อมโยงระหว่างลิกนินแต่ละชนิดในสารชีวมวล โดย ADS จะมีปริมาณพันธะอีเทอร์น้อยกว่า ODS นอกจากปริมาณน้ำที่เติมเข้าไปใน DES ที่ใช้ในการปรับสภาพแล้วซึ่งส่งผลต่อความสามารถในการสกัดลิกนินแล้ว ยังมีปริมาณน้ำในมวลชีวภาพยังมีผลกระทบต่อประสิทธิภาพการสกัดลิกนินจากอีกด้วย ซึ่งปริมาณน้ำในมวลชีวภาพมีผลกระทบต่อประสิทธิภาพการสกัดลิกนินจาก DES ที่ตามมา ซึ่งน้ำในสารชีวมวลเมื่อปรับสภาพจะช่วยอำนวยความสะดวกในการไฮโดรไลซิสของพันธะอีเทอร์ ดังนั้น สรุปได้ว่าการมีน้ำในโมเลกุลของสารชีวมวลที่นำมาปรับสภาพช่วยส่งเสริมทำให้การปรับสภาพได้ดีขึ้น จึงไม่

จำเป็นต้องทำการอบแห้งสารชีวมวลก่อนนำมาปรับสภาพ ซึ่งช่วยลดขั้นตอนและพลังงานในกระบวนการปรับสภาพได้

## 2.6 วิธีการตกตะกอนลิกนินที่ได้จากการสกัดโดยใช้สารละลายเอทานอล

วิธีการตกตะกอนลิกนินโดยใช้สารละลายเอทานอล เป็นวิธีที่นิยมใช้ในการนำมาแยกลิกนินที่สกัดได้จากการปรับสภาพสารชีวมวลด้วย DES เนื่องจากสารละลายเอทานอล สามารถเข้าไปทำลายพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bond) ของ DES เป็นผลทำให้ลิกนินที่ละลายอยู่ใน DES สามารถตกตะกอนออกจาก DES ได้ และเนื่องจากสารละลายเอทานอลสามารถหาได้ง่าย มีจุดเดือดต่ำ ระเหยได้ง่าย จึงง่ายต่อการแยกสารละลายเอทานอลออกจากลิกนินและออกจาก DES ในขั้นตอนการกู้คืน DES เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการปรับสภาพสารชีวมวล โดยความเข้มข้นของสารละลายเอทานอล ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการตกตะกอนลิกนินได้แตกต่างกัน [7]

### 2.6.1 ผลของความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลที่ส่งผลต่อการตกตะกอนลิกนิน

ความเข้มข้นของเอทานอลที่แตกต่างกัน ส่งผลต่อการละลายลิกนินได้แตกต่างกัน ทำให้ความสามารถในการตกตะกอนลิกนินจึงขึ้นกับความเข้มข้นของเอทานอลที่นำมาใช้ในการตกตะกอนลิกนินในขั้นตอนหลังการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES งานวิจัยของ Werner Marcelo Goldmann และคณะ [27] สารละลายเอทานอล มีอะตอมและหมู่ฟังก์ชันของแอลกอฮอล์ (Alcohol, OH) ซึ่งสามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับ DES ได้ และเนื่องจากพันธะไฮโดรเจนของแอลกอฮอล์ เป็นพันธะไฮโดรเจนที่เกิดจากการสร้างพันธะกันของอะตอมออกซิเจนกับไฮโดรเจน (O-H) เมื่อเทียบกับพันธะไฮโดรเจนของ DES (N-H) ที่เกิดจากการสร้างพันธะกันระหว่างอะตอมไนโตรเจนของ ChCl (HBA) กับอะตอมไฮโดรเจนของ LA (HBD) จากการเปรียบเทียบสภาพขั้วระหว่างพันธะไฮโดรเจนที่เกิดจากแอลกอฮอล์กับที่เกิดจาก DES พันธะไฮโดรเจนที่เกิดจากแอลกอฮอล์มีความมีขั้วสูงกว่าพันธะไฮโดรเจนที่เกิดจาก DES เป็นเพราะอะตอมออกซิเจนมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity, EN) สูงกว่าอะตอมไนโตรเจน ทำให้พันธะไฮโดรเจนของแอลกอฮอล์มีความแข็งแรงกว่า ทำให้สามารถแย่งทำพันธะกับอะตอมของ HBA และ HBD ได้ดีกว่า HBA กับ HBD ทำพันธะกันเอง เป็นผลทำให้พันธะไฮโดรเจนของ DES ถูกทำลาย HBA และ HBD จึงหลุดออกจากกัน ทำให้ลิกนินที่ละลายอยู่ใน DES เกิดการตกตะกอนหลุดออกมาจาก DES จากงานวิจัยของ Asli Isci และคณะ [28] แอลกอฮอล์ที่นิยมนำมาใช้ตกตะกอนลิกนิน คือเอทานอล (Ethanol, EtOH) เนื่องจากสามารถหาได้ง่าย มีจุดเดือดต่ำ ทำให้ระเหยได้ง่าย จึงง่ายต่อการแยกสารละลายเอทานอลออกจากลิกนินและออกจาก DES ในขั้นตอนการกู้คืน DES เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการปรับสภาพสารชีวมวล โดยความเข้มข้นของสารละลายเอทานอล ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการตกตะกอนลิกนินได้แตกต่างกัน และจากงานวิจัยของ NI และคณะ [29] ได้

ทำการศึกษาความสามารถในการละลายของลิกนินในสารผสมเอทานอลกับน้ำ เพื่ออธิบายผลของความเข้มข้นของเอทานอลต่อความสามารถในการละลายของลิกนิน โดยทำการทดลองการละลายลิกนินในเอทานอลความเข้มข้นร้อยละ 95 โดยปริมาตร จนถึงร้อยละ 9.5 โดยปริมาตร แล้วทำการตรวจสอบปริมาณลิกนินที่ละลายอยู่ในสารละลายเอทานอลกับปริมาณลิกนินที่ไม่ละลาย โดยวิเคราะห์หาปริมาณลิกนินที่ละลายได้ในสารละลายเอทานอลด้วยเครื่อง UV spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 280 นาโนเมตร จากผลการทดลองที่ความเข้มข้นของเอทานอลร้อยละ 9.5 โดยปริมาตร มีลิกนินละลายอยู่ในสารละลายเอทานอลเพียงร้อยละ 5.7 และเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลเพิ่มขึ้นความสามารถในการละลายลิกนินเพิ่มขึ้น และลิกนินสามารถละลายได้สูงสุดที่ความเข้มข้นเอทานอลร้อยละ 70 โดยปริมาตร และความสามารถในการละลายลิกนินจะค่อยๆ ลดลงเมื่อความเข้มข้นของเอทานอลมากกว่าร้อยละ 70 โดยปริมาตร จากงานวิจัย พบว่าความสามารถของการละลายลิกนินในสารละลายขึ้นกับตัวแปรความสามารถในการละลาย (Solubility parameters,  $\delta$ -values) และความสามารถในการสร้างพันธะไฮโดรเจนของตัวทำละลายเอทานอลในน้ำ โดยลิกนินพอลิเมอร์สามารถละลายได้สูงสุดในตัวทำละลายที่มีค่า  $\delta$ -values ใกล้เคียงกับลิกนินเอง นอกจากนี้ คุณสมบัติการละลายลิกนินจะเพิ่มขึ้นเมื่อความสามารถในการสร้างพันธะไฮโดรเจนของตัวทำละลายเพิ่มขึ้น โดยสามารถหาค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ของลิกนินพอลิเมอร์ได้จากสมการของ Hildebrand and Scott [29] ดังสมการที่ 2.4

$$\delta = (\Delta H / \Delta V)^{1/2} \quad (2.4)$$

โดยที่  $\Delta H$  คือ พลังงานของการกลายเป็นไอ (Latent Heat of Vaporization, cal/mol)

$\Delta V$  คือ ปริมาตรในหน่วยโมลาร์ (Molar Volume, ml/mol)

สามารถประมาณค่า  $\delta$ -values ของลิกนินพอลิเมอร์ได้จากสมมติฐาน 3 ข้อ [29] ดังนี้

1. การบวมตัวของลิกนินพอลิเมอร์ในสภาวะสมดุลจะสูงสุด เมื่อค่า  $\delta$ -values ของตัวทำละลายตรงกับลิกนินพอลิเมอร์
2. ค่าความหนืดของลิกนินพอลิเมอร์ สามารถวัดได้จากการค่าความหนืดของตัวทำละลายที่ค่า  $\delta$ -values เท่ากับลิกนินพอลิเมอร์
3. ค่า  $\delta$ -values ของลิกนินพอลิเมอร์สามารถหาได้จากการมีส่วนร่วมของอะตอมและหมู่ฟังก์ชันของลิกนินพอลิเมอร์ ที่มีส่วนทำให้เกิดความร้อนจากการกลายเป็นไอ หรือหาได้จากปริมาตรในหน่วยโมลาร์ ดังสมการที่ 2.5 และ 2.6

$$\Delta H = \sum \Delta H_i \quad (2.5)$$

$$\Delta V = \sum \Delta V_i \quad (2.6)$$

โดยที่  $\Delta H_i$  คือ พลังงานของการกลายเป็นไอของอะตอมหรือหมู่ฟังก์ชันที่เป็นส่วนประกอบ (cal/mol)

$\Delta V_i$  คือ ปริมาตรในหน่วยโมลาร์ของอะตอมหรือหมู่ฟังก์ชันที่เป็นส่วนประกอบ (ml/mol)

ค่าความสามารถในการละลายของลิกนินพอลิเมอร์ ( $\delta$ -values) ประกอบด้วยค่าความสามารถในการละลายของลิกนินโมโนเมอร์ 3 หน่วย [29] ดังนี้

**ตารางที่ 2.2** ค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ของลิกนินโมโนเมอร์ 3 หน่วย [29]

Lignin monomers	$\Delta H_i$ (cal/mol)	$\Delta V_i$ (ml/mol)	$\delta$ -values (cal/ml) <sup>1/2</sup>
p-coumaryl alcohol (H unit)	22,385	112.90	14.08
Coniferyl alcohol (G unit)	24,470	136.00	13.41
Sinapyl alcohol (S unit)	26,555	154.80	13.10

ค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ของตัวทำละลายเอทานอลในน้ำ [29] สามารถหาได้จากสมการที่ 2.7

$$\delta = \left[ \frac{(\Delta H - RT) \times s.g. \times \rho}{MW} \right]^{1/2} \quad (2.7)$$

โดยที่  $\Delta H$  คือ ค่าความร้อนของการกลายเป็นไอของสารผสม (cal/mol)

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส มีค่าเท่ากับ 1.987 cal/K·mol

T คือ อุณหภูมิ ณ จุดกลายเป็นไอของสารผสม (K)

s.g. คือ ค่าความถ่วงจำเพาะของสารผสม

$\rho$  คือ ความหนาแน่นของสารผสม (g/ml)

MW คือ น้ำหนักโมเลกุลของสารผสม (g/mol)

สามารถหาค่าความร้อนของการกลายเป็นไอของสารผสม (Latent Heat of Vaporization of Mixture Solution,  $\Delta H$ ) [30] ได้จากสมการที่ 2.8

$$\Delta H = \sum_{i=1}^c x_i \Delta H_i \quad (2.8)$$

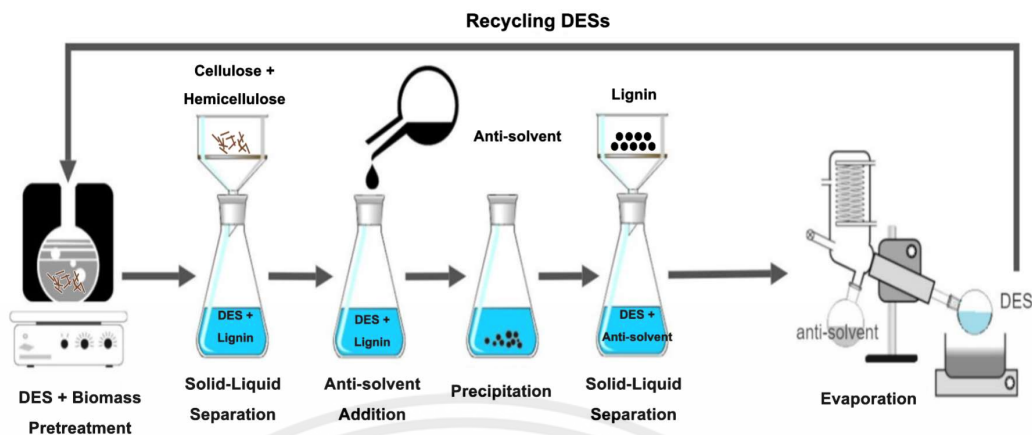
โดยที่ $x_i$	คือ สัดส่วนโดยโมลในเฟสของเหลวของสารบริสุทธิ์
$\Delta H_i$	คือ ค่าความร้อนของการกลายเป็นไอของสารบริสุทธิ์ (cal/mol)
$i$	คือ ชนิดของสารบริสุทธิ์
$c$	คือ จำนวนของสารบริสุทธิ์

จากความสัมพันธ์ค่าความสามารถในการละลายของตัวทำละลายเอทานอลในน้ำ มีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อความเข้มข้นของเอทานอลเพิ่มขึ้น และความสามารถในการสร้างพันธะไฮโดรเจนของตัวทำละลายเอทานอลในน้ำที่ความเข้มข้นของเอทานอลมีค่าสูงขึ้น ความสามารถในการสร้างพันธะไฮโดรเจนแทบไม่เปลี่ยนแปลง เนื่องมาจากการสร้างพันธะไฮโดรเจนของโมเลกุลน้ำกับน้ำ และโมเลกุลน้ำกับเอทานอล มีค่าใกล้เคียงกัน ซึ่งจากงานวิจัย พบว่า ความสามารถในการละลายลิกนินของตัวทำละลายเอทานอลในน้ำจะละลายได้ดีที่สุด เมื่อค่าความสามารถในการละลายของตัวทำละลายเอทานอลในน้ำมีค่าใกล้เคียงกับค่าความสามารถในการละลายของลิกนินพอลิเมอร์ คือ มีค่าอยู่ในช่วง 13 ถึง 15 (cal/ml)<sup>1/2</sup> ซึ่งจะอยู่ในช่วงความเข้มข้นของเอทานอลร้อยละ 55 ถึง 70 โดยปริมาตรที่ทำให้สามารถละลายลิกนินได้สูงที่สุด [29]

## 2.7 วิธีการกักคืน DES

### 2.7.1 การเติมสารต้านตัวทำละลาย (Anti-solvent addition)

การเติมสารต้านตัวทำละลายเป็นหนึ่งในวิธีการกักคืน DES ที่สามารถทำได้ง่าย สะดวก และรวดเร็วในการใช้งาน โดยสารต้านตัวทำละลายที่นิยมใช้ได้แก่ น้ำ เอทานอล และอะซิโตน เนื่องจากสามารถหาได้ง่าย ราคาถูก มีจุดเดือดต่ำจึงระเหยได้ง่าย สามารถเลือกนำมาใช้งานเพียงชนิดเดียวหรือใช้หลายชนิดผสมกัน ซึ่งสารต้านตัวทำละลายจะเข้าไปทำลายพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bond) ของ DES เป็นผลทำให้ DES ละลายออกจากลิกนินที่ได้จากการสกัด ทำให้ลิกนินสามารถตกตะกอนออกจาก DES นอกจากนี้ สารต้านตัวทำละลายสามารถกักคืนได้จากของผสมโดยการระเหย เนื่องจากสารต้านตัวทำละลายมีจุดเดือดต่ำกว่า DES เป็นผลทำให้เมื่อนำสารผสมไประเหย จะสามารถแยก DES กับสารต้านตัวทำละลายกลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการสกัดชีวมวลได้อีกครั้ง [10]



รูปที่ 2.6 การกู้คืน DES ด้วยการเติมสารตัวทำละลาย [10]

โดยทั่วไปนิยมใช้เอทานอลมาทำการตกตะกอนลิกนินในรอบแรก เนื่องจากเอทานอลมีความสามารถในการทำให้เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน หลุดออกจาก DES มาละลายอยู่ในเอทานอลได้ดี จากนั้นทำการตกตะกอนลิกนินเซลลูโลสโดยการแช่เย็น เพื่อให้เอทานอลมีค่าการละลายลดลง ทำให้ลิกนินเซลลูโลสตกตะกอนออกจากเอทานอลได้ แล้วทำการกรองแยกเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสออกมาได้ก่อน เนื่องจากเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเป็นสารประเภทคาร์โบไฮเดรต ซึ่งมีขนาดโมเลกุลที่ใหญ่กว่าลิกนินที่เป็นสารประเภทฟีนอล จากนั้นนิยมใช้น้ำมาทำการตกตะกอนลิกนินในรอบหลัง เพื่อให้ลิกนินที่หลงเหลืออยู่ใน DES สามารถตกตะกอนออกมาได้อย่างสมบูรณ์เพื่อให้ได้ปริมาณลิกนินออกมาสูงที่สุด เนื่องจากน้ำบริสุทธิ์มีความสามารถในการทำให้ลิกนินตกตะกอนได้ดี โดยไม่ทำลายโครงสร้างพันธะคาร์บอนภายในลิกนิน จึงเหมาะแก่การนำมาใช้ในการตกตะกอนลิกนินที่หลงเหลืออยู่ใน DES ในรอบหลัง เพื่อป้องกันไม่ให้โครงสร้างลิกนินเกิดความเสียหาย จึงนิยมนำน้ำมาทำการตกตะกอนลิกนินต่อจากเอทานอล [10]

#### 2.7.1.1 น้ำ (Water)

การศึกษาประสิทธิภาพการใช้น้ำเป็นสารตัวทำละลายเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกู้คืน DES งานวิจัยของ Kumar และคณะ [21] ได้ทำการสกัดลิกนินจากฟางข้าว โดยใช้ DES คลอรีนคลอไรด์ (Choline Chloride, ChCl) เป็น HBA และกรดแลคติก (Lactic Acid, LA) เป็น HBD ที่อัตราส่วน ChCl:LA เท่ากับ 1:5 ปรับสภาพที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังปรับสภาพได้ใส่น้ำที่เป็นสารตัวทำละลายลงในส่วนของของเหลวเพื่อทำการแยกลิกนินที่ละลายอยู่ใน DES ให้ตกตะกอนโดยการปั่นเหวี่ยง (Centrifugation) ที่ 10,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที ได้ส่วนของแข็งที่เป็นลิกนินที่ได้จากการสกัด เท่ากับ 68 มิลลิกรัมลิกนินต่อกรัมชีวมวล ในส่วนของเหลวที่เป็นสารผสมระหว่าง DES และน้ำได้ถูกนำไประเหย

แบบสุญญากาศ (vacuum evaporation) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เพื่อแยก DES และน้ำ กลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการสกัดลิกนิน [22] งานวิจัยของ Sattewal และคณะ [32] ได้ทำการ ปรับสภาพลิกโนเซลลูโลสจากกากอ้อย โดยใช้ DES คลอรีนคลอไรด์ (Choline Chloride, ChCl) และ กรดแลคติก (Lactic Acid, LA) ปรับสภาพที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลัง ปรับสภาพได้ใส่น้ำเป็นสารต้านตัวทำลายต่อปริมาณ DES เท่ากับ 2:1 โดยปริมาตร จากงานวิจัย สามารถกู้คืน DES ได้ทั้งหมด 3 ครั้ง สามารถกู้คืน DES ได้ร้อยละ 88 79 และ 69 ในครั้งแรก ครั้งที่ สอง และครั้งที่สามตามลำดับ โดยที่ประสิทธิภาพการปรับสภาพยังเท่าเดิม ผลของการกู้คืน DES ที่มี ประสิทธิภาพลดลงในแต่ละครั้งของการวนใช้ เป็นผลมาจากการสะสมของสิ่งเจือปน เช่น ลิกนินที่ เหลืออยู่ใน DES ที่ได้หลังจากการกู้คืน จึงทำให้ประสิทธิภาพการใช้งานของ DES ที่ได้จากการกู้คืน มีประสิทธิภาพลดลงในทุกๆ ครั้งของการวนใช้ [32]

### 2.7.1.2 เอทานอล (Ethanol)

เอทานอลเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการใช้เป็นส่วนต้านตัวทำลายเพื่อให้สาร ชีวมวลที่ละลายอยู่ใน DES เกิดการตกตะกอน เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกู้คืน DES งานวิจัยของ Chen และคณะ [33] ได้ทำการศึกษาการปรับสภาพลิกโนเซลลูโลสจาก Cortex Albiziae (HRCA) โดยใช้ DES คลอรีนคลอไรด์ (Choline Chloride, ChCl) เป็น HBA และกรดพาราคูมาริก (P-coumaric Acid, PCA) เป็น HBD อัตราส่วน ChCl:PCA เท่ากับ 1:1 อัตราส่วนชีวมวลต่อ DES เท่ากับ 1:10 ปรับสภาพที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง หลังปรับสภาพได้ใช้ เอทานอลเป็นส่วนต้านตัวทำลายเพื่อกู้คืน DES กลับมาใช้ใหม่ โดยการระเหยสารผสมในส่วน ของเหลวที่ได้หลังการปรับสภาพ เพื่อแยก DES และเอทานอลกลับมาวนใช้ใหม่ในกระบวนการ ปรับสภาพได้ทั้งหมด 3 ครั้ง เพื่อศึกษาปริมาณเซลลูโลสที่ได้หลังปรับสภาพจากปริมาณกลูโคสที่ได้ จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยเอนไซม์ (Enzymatic Hydrolysis) ของเซลลูโลส (ของแข็ง) ที่ผ่านการปรับสภาพในแต่ละรอบของการวนใช้ DES ได้ปริมาณกลูโคส (Yield of glucose) ร้อยละ 84.62 78.13 และ 57.5 ตามลำดับ แสดงถึงประสิทธิภาพการปรับสภาพที่ลดลงของ DES เนื่องจาก ความเสถียรทางความร้อนของพันธะไฮโดรเจนของ DES ที่นำกลับมาใช้ใหม่ลดลงอย่างมาก เนื่องจากการใช้อุณหภูมิที่สูงเกินไปในการปรับสภาพ และการลดลงของการย่อยสลายด้วยเอนไซม์เกิดจาก DES ที่ได้หลังจากการกู้คืนมีการปนเปื้อนของลิกนินทำให้มีประสิทธิภาพในการปรับสภาพลดลงใน แต่ละรอบการใช้งาน [33] งานวิจัยของ Ling และคณะ [34] ได้ศึกษาการปรับสภาพลิกโนเซลลูโลส จากไม้ไผ่โมไซ ใช้ DES คลอรีนคลอไรด์ (Choline Chloride, ChCl) และกรดเลวูลินิก (Levulinic Acid, LA) ด้วยอัตราส่วน ChCl:LA เท่ากับ 1:2 ปรับสภาพที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังการปรับสภาพรอบแรกได้ปริมาณกลูโคส (Yield of glucose) สูงสุดร้อยละ 79.1

หลังจากนั้นใช้เอทานอลในการกู้คืน DES เพื่อนำ DES และเอทานอลกลับมาใช้ใหม่ในการปรับสภาพรอบถัดไป ซึ่งสามารถใช้ DES ปรับสภาพได้ทั้งหมด 3 ครั้ง ได้ปริมาณกลูโคส (Yield of glucose) หลังทำการปรับสภาพรอบที่สองและสามร้อยละ 63.5 และ 38.9 ตามลำดับ เนื่องจากการลดลงของ HBD ซึ่งก็คือกรดแลคติกที่ลดลงเหลือร้อยละ 63.5 และ 38.9 ในการปรับสภาพหลังรอบแรกและรอบที่สอง ทำให้ประสิทธิภาพในการปรับสภาพลิกโนเซลลูโลสของ DES ลดลงตามปริมาณกรดที่ลดลง และจากปริมาณกลูโคส (Yield of glucose) ที่ได้ในรอบที่สามมีค่าต่ำกว่าร้อยละ 48.9 ทำให้เมื่อพิจารณาแล้วการวนใช้ DES ที่มีประสิทธิภาพของการทดลองนี้ สามารถทำใหวนใช้ได้เพียง 2 ครั้งเท่านั้น ที่สามารถทำให้ประสิทธิภาพในการปรับสภาพยังคงเท่าเดิม [34]

### 2.7.1.3 สารต้านตัวทำละลายแบบผสม

สารต้านตัวทำละลายสามารถนำมาใช้ร่วมกันได้ ทั้งแบบใช้ต่อกันเป็นลำดับ หรือนำมาผสมกันก่อนใช้งาน งานวิจัยของ Shen และคณะ [35] ได้ใช้น้ำผสมกับอะซิโตน อัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตร โดยใช้อะซิโตนเป็นอัตราส่วน DES เท่ากับ 0.2 น้ำหนักต่อปริมาตร เป็นสารต้านตัวทำละลายเพื่อทำให้เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินที่ได้หลังจากการปรับสภาพตกตะกอน เพื่อถ่ายต่อการกู้คืน DES กลับมาใช้ใหม่ในระบบ งานวิจัยได้ทำการปรับสภาพขี้เลื่อยของยูคาลิปตัส (Eucalyptus Sawdust) ด้วย DES คลอรีนคลอไรด์ (Choline Chloride, ChCl) และกรดแลคติก (Lactic Acid, LA) อัตราส่วน ChCl:LA เท่ากับ 1:10 ปรับสภาพที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังการปรับสภาพได้ในรอบแรกได้ปริมาณกลูโคสสูงสุดร้อยละ 94.3 สามารถกู้คืน DES กลับมาวนใช้ใหม่ในระบบได้ทั้งหมด 3 รอบ ได้ร้อยละการกู้คืน DES อย่างน้อยร้อยละ 90 ในแต่ละรอบการปรับสภาพลิกโนเซลลูโลส ซึ่งในแต่ละรอบการวนใช้ DES ได้ปริมาณกลูโคสร้อยละ 88 80.4 และ 73.8 จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยเอนไซม์ (Enzymatic Hydrolysis) แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพที่ลดลงของการปรับสภาพลิกโนเซลลูโลส ส่งผลให้ปริมาณลิกนินที่ได้หลังการปรับสภาพลดลงเรื่อยๆ จนมีปริมาณร้อยละ 28.1 หลังรอบที่สี่ของการปรับสภาพลิกโนเซลลูโลส [35] งานวิจัยของ Li และคณะ [20] ได้ใช้เอทานอลและน้ำเป็นสารต้านตัวทำละลายตามลำดับ สามารถวนใช้ DES ในระบบได้ทั้งหมด 4 รอบ โดย DES ที่สามารถกู้คืนได้มีปริมาณร้อยละ 90 และ 69 ในรอบแรกและรอบที่ห้าหลังการปรับสภาพลิกโนเซลลูโลส ซึ่งงานวิจัยนี้ได้ทำการปรับสภาพฟางข้าว ด้วย DES คลอรีนคลอไรด์ (Choline Chloride, ChCl) และกรดแลคติก (Lactic Acid, LA) อัตราส่วน ChCl:LA เท่ากับ 1:3 ปรับสภาพที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ได้ปริมาณกลูโคสหลังการปรับสภาพสูงสุดร้อยละ 60 ในการกู้คืน DES กลับมาใช้ใหม่ในระบบ และสามารถทำได้โดยนำส่วนของเหลวที่ได้หลังจากการเติมเอทานอลและน้ำไปทำการระเหยแบบสุญญากาศ (Vacuum

Evaporation) 2 รอบ โดยในรอบแรก ทำการระเหยแยกเอทานอลกลับมาใช้ใหม่ และในรอบที่สอง ทำการระเหยน้ำออกจาก DES เพื่อแยกน้ำและ DES กลับมาใช้ใหม่ในระบบ [20]

### 2.7.2 การตกผลึก (Crystallization)

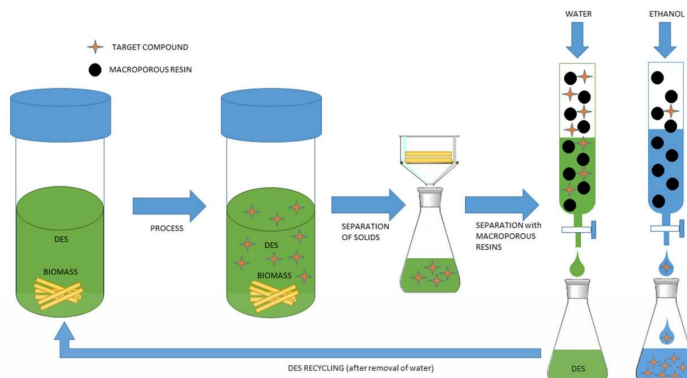
การตกผลึกเป็นวิธีการทั่วไปในการแยกสารประกอบที่เป็นของแข็ง ซึ่งสามารถกู้คืน DES ด้วยวิธีการนี้ โดยเติมสารต้านตัวทำละลายที่สามารถทำให้องค์ประกอบใดองค์ประกอบหนึ่งของ DES หรือทั้งสององค์ประกอบของ DES เกิดการตกผลึก ทำให้เกิดการรบกวนหรือเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายใน DES ทำให้ DES เกิดการตกผลึก งานวิจัยของ Mamilla และคณะ [36] ได้ศึกษาการกู้คืน DES ด้วยการเติมสารต้านตัวทำละลาย ได้แก่ น้ำและอะซิโตน ตามลำดับ หลังจากการปรับสภาพขี้เลื่อยของไม้บีชที่อุณหภูมิ 60 ถึง 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ถึง 24 ชั่วโมง หลังจากการแยกส่วนของแข็งออก แล้วทำการเติมอะซิโตนเข้าไปเพื่อทำให้เกิดการแยกเฟสระหว่างเฟสที่มี DES มาก และเฟสที่มีผลึกมาก จากนั้นแยกของเหลวทั้งสองเฟสออกจากกันด้วยการกลั่นสุญญากาศ หลังจากนั้นนำของเหลวส่วนที่มี DES มาก มาทำการกำจัดน้ำออกด้วยเครื่องระเหยสารแบบหมุน (Rotary Evaporators) ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ความดัน 72 มิลลิบาร์ ทำให้สามารถกู้คืน DES ได้ในสถานะของแข็ง ซึ่งสามารถกู้คืน DES ได้เพียงร้อยละ 75 เท่านั้น เนื่องจากกระบวนการกู้คืน DES ด้วยการตกผลึกมีหลายขั้นตอน จึงทำให้เกิดการสูญเสีย DES ไปในระหว่างกระบวนการเป็นจำนวนมาก [36]



รูปที่ 2.7 การแยก DES ด้วยการเติมอะซิโตน เพื่อให้ DES เกิดการตกผลึก [36]

### 2.7.3 การสกัดของแข็ง-ของเหลว (Solid-liquid extraction)

การกู้คืน DES สามารถทำได้ด้วยวิธีการสกัดแยกของแข็ง-ของเหลว โดยใช้เรซินที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ (Macro-porous Resins) สังเคราะห์ได้โดยนำเม็ดบีดพอลิเมอร์ (Polymer Beads) มาสร้างพันธะกัน เพื่อใช้เรซินในการแยกสารที่ต้องการออกจากของเหลวผสม ในที่นี้ทำการแยกลิแกนด์ออกจาก DES ซึ่งขนาดของรูพรุนที่ใช้ในการดูดซับจะขึ้นอยู่กับขนาดของสารที่ต้องการแยก โดยหลักการดูดซับจะขึ้นอยู่กับแรงไฟฟ้าสถิตระหว่างพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bond)



รูปที่ 2.8 การแยก DES โดยใช้การสกัดของแข็ง-ของเหลวด้วยเรซินที่มีรูพรุน [7]

การใช้เรซินในการแยก DES ออกจากส่วนของแข็งมีข้อได้เปรียบสูง เนื่องจากเรซินมีความสามารถในการดูดซับลิแกนด์ได้ดี สามารถดูดซับได้รวดเร็วและมีค่าใช้จ่ายในการดำเนินงานต่ำ เนื่องจากเรซินสามารถสร้างใหม่ได้ง่าย จึงนิยมนำมาใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมยาและอาหาร [10]

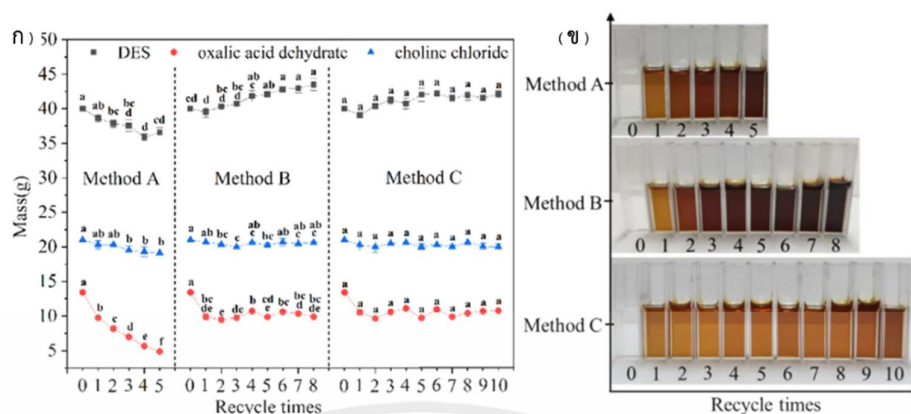
งานวิจัยของ Grillo และคณะ [37] ได้ใช้ DES เป็นตัวทำละลายในการสกัดสารแอนโทไซยานิน (Anthocyanins) จากเปลือกบลูเบอร์รี่ ด้วย DES คลอรีนคลอไรด์ (Choline Chloride, ChCl) และกรดแลคติก (Lactic Acid, LA) อัตราส่วน ChCl : LA เท่ากับ 1 : 1 ปรับสภาพที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาทีด้วยเครื่องไมโครเวฟ ได้ปริมาณสารแอนโทไซยานิน 25.8 มิลลิกรัมต่อกรัมเปลือกบลูเบอร์รี่ และใช้ Sepabeads SP 825L Macro-porous Resins ในการแยก DES กลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการ โดยมีการเติมน้ำเป็นสารต้านตัวทำละลายร้อยละ 50 โดยปริมาตร เพื่อทำลายพันธะไฮโดรเจน เพื่อให้ DES ละลายออกจากสารแอนโทไซยานิน ทำให้แอนโทไซยานินติดอยู่บนเรซินและได้ส่วนของเหลวที่เหลือออกมาคือ DES ที่ผสมอยู่กับน้ำ จากนั้นทำการแยก DES ออกจากน้ำด้วยวิธีการระเหย ทำให้สามารถกู้คืน DES ได้ร้อยละ 79.5 เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้ในกระบวนการ [37]

## 2.8 การนำ DES ที่กู้คืนได้กลับมาใช้ซ้ำ

ต้นทุนในกระบวนการปรับสภาพสารชีวมวลเป็นกระบวนการที่มีต้นทุนสูง จึงเป็นอุปสรรคในการขยายขนาดเพื่อใช้ในเชิงพาณิชย์ หากต้องการใช้กระบวนการนี้ในเชิงพาณิชย์ สามารถลดต้นทุนได้โดยการนำ DES กลับมาใช้ซ้ำ ซึ่งถือได้ว่าเป็นวิธีที่ช่วยลดต้นทุนได้อย่างมีประสิทธิภาพ งานวิจัยของ Li และคณะ [38] ได้ทำการศึกษาการปรับสภาพฟางข้าวด้วย DES คู่คลอรีนคลอไรด์ (Choline Chloride, ChCl) เป็น HBA และกรดแลคติก (Lactic Acid, LA) เป็น HBD อัตราส่วน 1:3 โดยทำการปรับสภาพที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ได้ทำการกู้คืน DES เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่

โดยไม่เติมส่วนประกอบหรือสารละลายบริสุทธิ์เข้าไประหว่างการทดลอง ด้วยการนำเอทานอลและน้ำ ออกด้วยการระเหยภายใต้สภาวะสุญญากาศ พบว่า สามารถกู้คืน DES ได้ถึงร้อยละ 90 หลังจากการ ปรับสภาพครั้งแรก และร้อยละ 69 หลังจากการนำ DES กลับมาใช้ใหม่ซ้ำ 5 ครั้ง ซึ่ง DES ที่นำกลับมาใช้ซ้ำยังคงสภาพและสามารถนำมาใช้ในการปรับสภาพได้ดี เนื่องจากโครงสร้างของ DES เปลี่ยนไปเล็กน้อย โดยสามารถสกัดลิกนินออกมาได้ร้อยละ 64.8 ในการปรับสภาพครั้งแรก และร้อยละ 46.4 ในการปรับสภาพครั้งที่ 5 [38]

งานวิจัยของ Yan และคณะ [6] ได้ทำการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES คู่คลอรีน-คลอไรด์ (Choline Chloride, ChCl) เป็น HBA และกรดออกซาลิก (Oxalic Acid, OA) เป็น HBD อัตราส่วน 1:1 ปรับสภาพที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้ทำการศึกษาการรีไซเคิล DES ที่ต่างกัน 3 วิธี ได้แก่ วิธี A) นำ DES ที่กู้คืนออกมาได้ นำกลับมาใช้ใหม่ทันที โดยนำน้ำและเอทานอลออกจาก DES ภายใต้สภาวะสุญญากาศ วิธี B) นำ DES ที่กู้คืนออกมาได้เหมือนวิธี A) นำมาวิเคราะห์ประมาณ ChCl และ OA และทำการเติม ChCl และ OA เพื่อให้ DES มีอัตราส่วน HBA ต่อ HBD เท่าเดิม โดยไม่มีการนำน้ำและเอทานอลออกจาก DES และวิธี C) นำ DES ที่กู้คืนออกมาได้ มาทำการระเหยน้ำและเอทานอลออกด้วย Rotary Evaporator แล้วนำ DES ไปวิเคราะห์ ปริมาณ ChCl และ OA และทำการเติม ChCl และ OA เพื่อให้ DES มีอัตราส่วน HBA ต่อ HBD เท่าเดิม พบว่า วิธี A) มีประสิทธิภาพแย่มากที่สุด ได้ปริมาณ Acid Soluble Lignin (ASL) และ Acid Insoluble Lignin (AIL) ในการปรับสภาพแต่ละรอบลดลง โดยหลังการรีไซเคิลครั้งที่ 1 ปริมาณ ASL และ AIL ลดลงเหลือร้อยละ 71.02 และร้อยละ 33.44 หลังจากการรีไซเคิลครั้งที่ 5 ปริมาณ ASL และ AIL ลดลงเหลือร้อยละ 50.11 และร้อยละ 0.57 ตามลำดับ เมื่อทำการเปรียบเทียบวิธี A) กับวิธี B) พบว่า DES ที่ได้จากวิธี B) มีประสิทธิภาพมากกว่า ได้ปริมาณ ASL และ AIL หลังจากการรีไซเคิลครั้งที่ 8 ลดลงจากร้อยละ 69.51 และร้อยละ 32.73 เหลือร้อยละ 54.66 และร้อยละ 6.41 ตามลำดับ ในทางตรงกันข้าม ประสิทธิภาพของ DES ที่ได้จากวิธี C) มีประสิทธิภาพดีที่สุด ได้ปริมาณ AIL และ ASL หลังจากการรีไซเคิลครั้งที่ 10 ลดลงจากร้อยละ 69.73 และร้อยละ 35.59 เหลือร้อยละ 55.92 และร้อยละ 25.32 ตามลำดับ ซึ่งปริมาณ AIL และ ASL ที่ได้จากวิธี C) ในแต่ละรอบการรีไซเคิลลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับวิธี A) และวิธี B) จึงสามารถสรุปได้ว่า DES ที่ได้จากวิธี C) มีประสิทธิภาพ สูงที่สุด รองลงมาคือ DES ที่ได้จากวิธี B) และวิธี A) ตามลำดับ [7]



รูปที่ 2.9 ผลของการนำ DES กลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการสกัด (ก) ปริมาณองค์ประกอบภายใน DES และ (ข) สีของ DES [7]

จากผลการการศึกษาแสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพ DES ที่ได้จากวิธี A) มีประสิทธิภาพลดลงเนื่องจาก ปริมาณกรด (OA) ใน DES ลดลง ทำให้ประสิทธิภาพของการปรับสภาพด้วย DES จากวิธี A) จึงลดลงตามปริมาณกรด OA ที่ลดลงจากการวนใช้ DES ซ้ำหลายๆ รอบ จึงทำให้ DES ที่ได้จากวิธี B) และวิธี C) ที่มีการเติมองค์ประกอบ HBA และ HBD เพิ่ม เพื่อคงอัตราส่วนของ DES จึงมีประสิทธิภาพมากกว่า DES ที่ได้จากวิธี A) แต่ประสิทธิภาพการรีไซเคิลแต่ละรอบยังคงลดลงเนื่องจาก DES ที่ทำการกู้คืนได้จากทั้ง 3 วิธีการมีสิ่งเจือปนใน DES มากขึ้นตามจำนวนรอบการรีไซเคิล และหลังจากการรีไซเคิล DES แต่ละรอบพบว่า DES มีสีเข้มขึ้นตามจำนวนครั้งการรีไซเคิลเนื่องจากการสะสมของลิกนินและองค์ประกอบอื่นๆ ที่ตกค้างอยู่ใน DES ทำให้ประสิทธิภาพในการปรับสภาพแต่ละรอบลดลง จึงสามารถสรุปได้ว่า ปัจจัยสำคัญสองประการ ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการปรับสภาพที่มีการนำ DES กลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการ คือ ปริมาณกรดที่เหลืออยู่ใน DES และปริมาณลิกนินที่เหลืออยู่ใน DES [7]

## 2.9 แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics model)

การหาค่าตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ของกระบวนการสกัดทางชีวภาพ สามารถใช้อธิบายและสรุปเกี่ยวกับการดำเนินไปตามธรรมชาติของกระบวนการสกัดได้ พลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy,  $\Delta G$ ) โดยเมื่ออุณหภูมิต่ำที่ใช้ในการสกัดมีแนวโน้มสูงขึ้น ส่งผลให้ตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัดสามารถเข้าไปปรับสภาพสารชีวมวลได้มากขึ้น ส่งผลให้ได้ปริมาณสารที่ต้องการได้จากการสกัดสูงขึ้นตามการใช้อุณหภูมิต่ำในการสกัดที่สูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับค่าพลังงานอิสระกิบส์ ที่สูงขึ้นตามการเปลี่ยนแปลงไปของระบบ ซึ่งงานวิจัยของ Agu และคณะ [39] ได้ทำการศึกษาแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของค่าทางอุณหพลศาสตร์ เพื่อศึกษาการเปลี่ยนไปทางธรรมชาติของกระบวนการสกัดเมื่อใช้อุณหภูมิต่ำในการสกัดเปลี่ยนแปลงไป โดยทำการศึกษาค่าตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ 3 ตัวแปร

ได้แก่ ค่าการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy,  $\Delta G$ ) ค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปี (Enthalpy change,  $\Delta H$ ) และค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปี (Entropy change,  $\Delta S$ ) โดยสามารถหาค่าพลังงานอิสระกิบส์ ( $\Delta G$ ) [39] ได้จากสมการที่ 2.9

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2.9)$$

โดยที่  $\Delta G$  คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระกิบส์ (KJ/mol)  
 $R$  คือ ค่าคงที่ของแก๊ส มีค่าเท่ากับ 8.314 J/K.mol  
 $T$  คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการสกัด (K)  
 $K$  คือ ค่าคงที่สมดุลของการสกัด

สามารถหาค่าคงที่สมดุลของการสกัด ( $K$ ) [39] ได้จากสมการที่ 2.10

$$K = \frac{Y_T}{Y_U} \quad (2.10)$$

โดยที่  $Y_T$  คือ ร้อยละของปริมาณผลผลิตลิกันที่สกัดได้จากสารชีวมวล  
 $Y_U$  คือ ร้อยละของปริมาณลิกันในสารชีวมวลก่อนนำมาสกัด

สามารถหาค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปี ( $\Delta H$ ) และค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปี ( $\Delta S$ ) ได้จากสมการ Van't Hoff [39] ดังสมการที่ 2.11

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2.11)$$

โดยที่  $\Delta H$  คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปี (kJ/mol) สามารถใช้อธิบายกระบวนการสกัดได้ [39] ดังนี้

$\Delta H < 0$  คือ เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

$\Delta H > 0$  คือ เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน

$\Delta S$  คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปี (J/kmol) สามารถใช้อธิบายกระบวนการสกัดได้ [39] ดังนี้

$\Delta S < 0$  คือ กระบวนการเกิดขึ้นเองไม่ได้

$\Delta S > 0$  คือ กระบวนการเกิดขึ้นได้เองและไม่ผันกลับ

$\Delta S = 0$  คือ กระบวนการเกิดขึ้นได้เองและผันกลับได้

ความสัมพันธ์ของตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ทั้ง 3 ตัวแปรสามารถอธิบาย [39] ได้จากสมการที่ 2.12

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.12)$$

ค่าพลังงานอิสระกิบส์ ( $\Delta G$ ) สามารถใช้อธิบายกระบวนการสัปดาห์ได้ [39] ดังนี้

$\Delta G < 0$  คือ ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติในทิศทางดำเนินไปข้างหน้า

$\Delta G > 0$  คือ ปฏิกิริยาไม่สามารถเกิดขึ้นเองได้ตามธรรมชาติ

$\Delta G = 0$  คือ ระบบอยู่ในสมดุล ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินงาน

#### 3.1 การเตรียมซังข้าวโพด

##### เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ซังข้าวโพด
2. เครื่องลดขนาด Hammer Mill
3. ตะแกรงร่อน
4. เครื่องอบ

##### ขั้นตอนการทดลอง

1. ชั่งน้ำหนักซังข้าวโพดก่อนนำมาอบ จากนั้นอบซังข้าวโพดที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จนกระทั่งน้ำหนักของซังข้าวโพดคงที่
2. ลดขนาดซังข้าวโพดด้วยเครื่องลดขนาด Hammer Mill
3. คัดขนาดซังข้าวโพดด้วยตะแกรงร่อน โดยคัดขนาดซังข้าวโพดให้มีขนาดอยู่ในช่วง 425 ถึง 850 ไมโครเมตร [40]
4. เก็บซังข้าวโพดในที่แห้ง โดยใส่ซิลิกาเจลเพื่อป้องกันความชื้น

#### 3.2 การเตรียมตัวทำละลายดีพยูเทคติก (Deep Eutectic Solvents, DES)

##### สารเคมี

1. สารรับพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bond Acceptors, HBA) คือ คลอรินคลอไรด์ (Choline Chloride, ChCl) เข้มข้นร้อยละ 98 ยี่ห้อ Loba Chemie
2. สารให้พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bond Donors, HBD) คือ กรดแลคติก (Lactic Acid, LA) เข้มข้นร้อยละ 85 AR เกรด ยี่ห้อ KemAus
3. น้ำปราศจากไอออน (Deion Water)

##### เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่องกวนสารให้ความร้อน (Magnetic Stir Plate)
2. ขวดเก็บสาร

##### ขั้นตอนการทดลอง

1. เตรียม DES โดยผสม ChCl ต่อ LA อัตราส่วนโดยมวล 1:2 1:3 1:4 และ 1:5 (ในขั้นตอนการทดลองที่ทำการศึกษาก่อนหน้านี้) ใส่ในขวดที่ผสมกับ DES เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพใน

การสกัดลิกนิน ให้ทำการเติมน้ำปราศจากไอออนร้อยละ 5 10 15 และ 25 โดยมวลของ DES เพิ่มในขั้นตอนการเตรียม DES)

2. ให้ความร้อน DES ด้วย Magnetic Stir Plate ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส กวนสารด้วยความเร็ว 300 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 15 นาที จน DES มีลักษณะใสเป็นเนื้อเดียวกัน
3. เก็บ DES ในที่แห้ง โดยใส่ซิลิกาเจลเพื่อป้องกันความชื้น

### 3.3 การปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES

#### สารเคมี

1. ซังข้าวโพดที่เตรียมไว้ในขั้นตอนที่ 3.1)
2. DES ที่เตรียมไว้ในขั้นตอนที่ 3.2)

#### เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่องกวนสารให้ความร้อน (Magnetic Stir Plate)
2. บีกเกอร์

#### ขั้นตอนการทดลอง

1. ผสมซังข้าวโพดกับ DES ที่อัตราส่วนระหว่างของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 2 ต่อ 40 กรัม [9]
2. ปรับสภาพซังข้าวโพดที่เตรียมไว้ในข้อที่ 1) โดยให้ความร้อนในอ่างน้ำมันและกวนด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารที่อุณหภูมิ 80 และ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง [8]

### 3.4 การตกตะกอนลิกนินที่สกัดได้พร้อมทั้งกัวคีน DES ด้วยสารต้านตัวทำละลายเอทานอลผสมน้ำ (Anti-solvent)

#### สารเคมี

1. สารผสมระหว่างซังข้าวโพดและ DES ที่ได้จากการปรับสภาพตอนที่ 3.3)
2. เอทานอล (Ethanol) เข้มข้นร้อยละ 95 โดยปริมาตร
3. น้ำปราศจากไอออน (Deion Water)

#### เครื่องมือและอุปกรณ์

1. Borosilicat Filter 3.3 Porosity 1 (ขนาดรูพรุน 80-120 ไมโครเมตร)
2. ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum Pump)

3. เครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge) Hettich รุ่น Universal 320
4. หลอดปั่นเหวี่ยง (Microcentrifuge tube)
5. ขวดแก้วฝาเกลียว (Duran Bottle)
6. เครื่องซั่ง 4 ตำแหน่ง Boeco รุ่น Bas 31 plus
7. ตู้เย็น (Refrigerator)
8. เครื่องระเหยสารแบบหมุน (Rotary Evaporator) Heidolph รุ่น Hei-VAP Core

### ขั้นตอนการทดลอง

1. นำตัวอย่างสารผสมระหว่างซังข้าวโพดและ DES ที่ได้จากการปรับสภาพตอนที่ 3.3) มาผสมกับสารผสมเอทานอลกับน้ำ เข้มข้นร้อยละ 5 10 50 60 70 และ 95 โดยปริมาตรเพื่อทำลายพันธะไฮโดรเจนของ HBA และ HBD ของ DES ให้ลิกลินเซลลูโลสหลุดออกจาก DES ปริมาณ 80 มิลลิลิตร แล้วนำไปแช่ตู้เย็นเพื่อลดความสามารถในการละลายของสารผสมเอทานอลกับน้ำ ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อให้ส่วนของซังลิกลินเซลลูโลสที่หลุดออกมาจาก DES (เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกลิน) เกิดการตกตะกอนออกจากส่วนของของเหลว (DES และเอทานอลผสมน้ำ) [7]
2. นำตัวอย่างสารผสมมากรองด้วย Borosilicat Filter 3.3 Porosity 1 โดยใช้ปั๊มสุญญากาศ เพื่อแยกเซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลส ออกจาก DES เอทานอลผสมน้ำ และลิกลิน (ขนาดอนุภาคของลิกลินมีขนาดเล็กกว่าขนาดรูพรุน Borosilicat Filter ทำให้ลิกลินสามารถผ่านรูพรุนไปได้ [7] )
3. นำสารผสมระหว่าง DES เอทานอลผสมน้ำ และลิกลินที่หลุดออกจาก DES มาทำการระเหยด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary Evaporator) ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบ 60 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อแยกเอทานอลและน้ำออกจากสารผสม (DES และลิกลินที่หลุดออกจาก DES)
4. นำสารผสมระหว่าง DES และลิกลินที่หลุดออกจาก DES มาผสมกับน้ำปราศจากไอออน (Deion Water) เพื่อทำลายพันธะไฮโดรเจนของ HBA และ HBD ของ DES อีกครั้ง เพื่อให้ลิกลินหลุดออกจาก DES ได้อย่างสมบูรณ์ ปริมาณ 80 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปแช่ตู้เย็นเพื่อลดความสามารถในการละลายของน้ำปราศจากไอออน ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อให้ส่วนของซัง (ลิกลิน) เกิดการตกตะกอนออกจากส่วนของของเหลว (DES และน้ำปราศจากไอออน) ได้อย่างสมบูรณ์ [7]

5. นำสารผสมที่ผ่านการแช่เย็นแล้ว มาทำการปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge) ที่ความเร็วรอบ 9,000 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 15 นาที เพื่อให้ตะกอนของของแข็ง (ลิกนิน) จับตัวกันอยู่ที่ด้านล่างของหลอดปั่นเหวี่ยง (Microcentrifuge tube)
6. นำส่วนของแข็ง (ลิกนิน) มาชั่งน้ำหนัก เพื่อนำไปหาปริมาณลิกนินที่ได้จากการสกัด
7. นำส่วนของเหลว (DES และน้ำปราศจากไอออน) มาทำการระเหยด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary Evaporator) ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบ 60 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อแยก DES ออกจากน้ำปราศจากไอออน
8. นำ DES ที่ได้จากข้อที่ 7) มาทำการปรับสภาพซังข้าวโพดใหม่อีกครั้ง โดยทำการทดลองเหมือนกับในขั้นตอนที่ 3.3) และ 3.4)

### 3.5 การวิเคราะห์ปริมาณลิกนินที่สกัดได้

#### 3.5.1 การวิเคราะห์ AIL (Acid Insoluble Lignin) มาตรฐาน TAPPI T 222

##### สารเคมี

1. ลิกนิน (ของแข็ง) ที่ได้จากขั้นตอนที่ 3.4)
2. กรดซัลฟิวริก (Sulfuric Acid) เข้มข้นร้อยละ 72 โดยปริมาตร
3. น้ำปราศจากไอออน (Deion Water)

##### เครื่องมือและอุปกรณ์

1. กระดาษกรอง Whatmann เบอร์ 1 (ขนาดรูพรุน 11 ไมโครเมตร)
2. กรวยกรองบุชเชอร์ (Buchner Funnel)
3. ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum Pump)
4. แท่งแก้วคนสาร
5. ปีเปต
6. ขวดแก้วฝาเกลียว (Duran Bottle)
7. เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง Boeco รุ่น Bas 31 plus
8. อลูมิเนียมฟอยล์
9. เครื่องต้มแรงดันสูง (Autoclave)

##### ขั้นตอนการทดลอง

1. ชั่งน้ำหนักแห้งของลิกนิน (ของแข็ง) ที่สกัดได้จากขั้นตอนที่ 3.4)

2. นำลิกนิน (ของแข็ง) ใส่ในขวดแก้วฝาเกลียว เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 72 โดยปริมาตร ปริมาณ 1 มิลลิลิตรโดยใช้ปิเปต แล้วเติมน้ำปราศจากไอออน 30 มิลลิลิตร [41] จากนั้นคนด้วยแท่งแก้วคนสารจนสารผสมละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
3. ห่อขวดแก้วฝาเกลียวด้วยอลูมิเนียมฟอยล์
4. นำเข้าเครื่อง Autoclave ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
5. เมื่อเสร็จแล้ว ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นจนมีอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
6. กรองสารผสมขณะยังร้อนด้วยกระดาษกรอง Whatmann เบอร์ 1 โดยใช้กรวยกรองบุชเชอร์ (Buchner Funnel) กับปั๊มสุญญากาศ
7. นำของแข็งที่กรองได้อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำมาชั่งน้ำหนัก เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณลิกนินที่ไม่ละลายในกรด (Acid Insoluble Lignin, AIL) ที่สกัดได้

### 3.5.2 การวิเคราะห์ ASL (Acid Soluble Lignin) มาตรฐาน TAPPI UM 250

#### สารเคมี

1. กรดซัลฟิวริก (Sulfuric Acid) เข้มข้นร้อยละ 3 โดยปริมาตร

#### เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่อง UV-Vis Spectrophotometer รุ่น Evolution 200 Series
2. คิวเวทท์ (Cuvette)

#### ขั้นตอนการทดลอง

1. นำส่วนของเหลวที่กรองได้จากการวิเคราะห์ AIL ในขั้นตอนที่ 3.5.1) มาวิเคราะห์หาปริมาณลิกนินที่ละลายในกรด (Acid Soluble Lignin, ASL) ด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 320 นาโนเมตร โดยใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 3 โดยปริมาตร เป็นสารอ้างอิง [41]

หมายเหตุ : หากค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance, A) มีค่านอกช่วง 0.2 ถึง 0.7 ให้ทำการเจือจางส่วนของเหลวที่กรองได้ด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 3 โดยปริมาตรก่อน จนกว่าค่า A จะอยู่ในช่วง 0.2 ถึง 0.7 [41]

### 3.6 การคำนวณปริมาณลิกนินที่สกัดได้

#### 3.6.1 การคำนวณปริมาณ AIL (Acid Insoluble Lignin)

คำนวณร้อยละของปริมาณลิกนินที่ไม่ละลายในกรดได้ [41] จากสมการที่ 3.1

$$AIL(\%) = \frac{W_{\text{final}}}{W_{\text{initial}}} \times 100\% \quad (3.1)$$

โดยที่  $W_{\text{initial}}$  คือ น้ำหนักแห้งของสารตัวอย่างที่ตักตะกอนได้ก่อนเข้าเครื่อง Autoclave (g)

$W_{\text{final}}$  คือ น้ำหนักแห้งของสารตัวอย่างหลังเข้าเครื่อง Autoclave (g)

#### 3.6.2 การคำนวณปริมาณ ASL (Acid Soluble Lignin)

คำนวณร้อยละของปริมาณลิกนินที่ละลายในกรดได้ [41] จากสมการที่ 3.2 และ 3.3

$$ASL(\text{g/L}) = \frac{A}{b \times \epsilon} \times D \quad (3.2)$$

$$ASL(\%) = \frac{ASL(\text{g/L})}{1000 \times W} \times V \times 100\% \quad (3.3)$$

โดยที่ A คือ ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)

b คือ ความกว้างของคิวเวทท์ที่แสงส่องผ่าน (Light Path, 1 cm)

$\epsilon$  คือ Absorptivity ( $\epsilon_{\text{Lignin}} = 30, \text{ l/g/cm}$ )

D คือ อัตราส่วนปริมาตรของเหลวที่ได้จากการกรองหลังเข้าเครื่อง Autoclave ต่อปริมาตรก่อนเข้าเครื่อง Autoclave

W คือ น้ำหนักสารตัวอย่าง (g)

V คือ ปริมาตรของของเหลวที่ได้จากการกรองก่อนเข้าเครื่อง Autoclave (ml)

### 3.6.3 การคำนวณหาร้อยละของลิกนินที่สกัดได้ (Total Lignin)

คำนวณร้อยละของปริมาณลิกนินที่สกัดได้ทั้งหมด [41] จากสมการที่ 3.4

$$\text{Total Lignin (\%)} = \text{AIL (\%)} + \text{ASL (\%)} \quad (3.4)$$

โดยที่ AIL คือ ร้อยละปริมาณลิกนินที่ละลายไม่ได้ในกรด

ASL คือ ร้อยละปริมาณลิกนินที่ละลายได้ในกรด

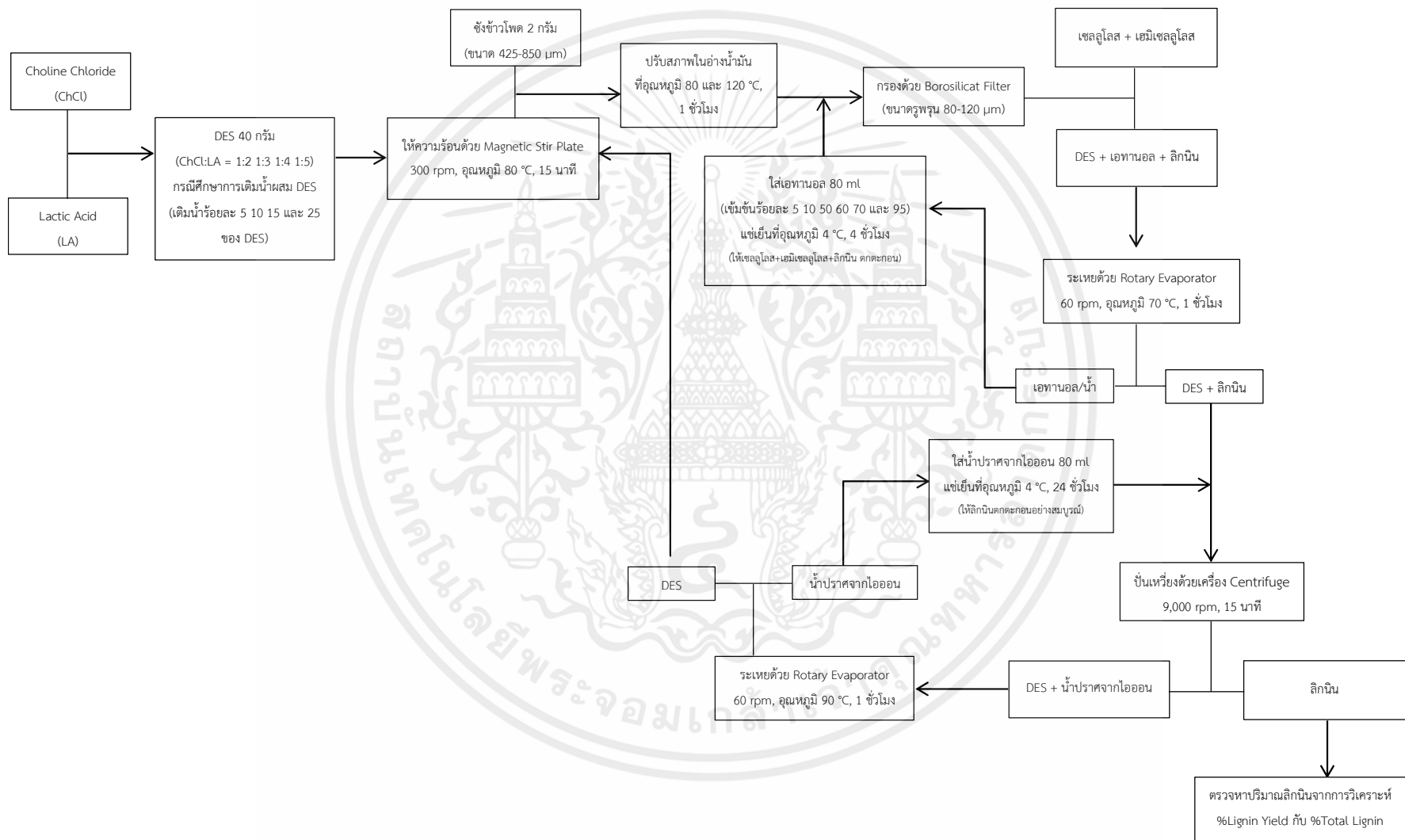
### 3.6.4 การคำนวณหาร้อยละของผลผลิตของลิกนินที่สกัดได้ (Yield of Lignin)

คำนวณร้อยละของผลผลิตของลิกนินที่สกัดได้ [39] จากสมการที่ 3.5

$$\text{Total Lignin (\%)} = \frac{W_E}{W_B} \times 100\% \quad (3.5)$$

โดยที่  $W_E$  คือ น้ำหนักแห้งของสาตัวอย่างที่ตกตะกอนได้ก่อนเข้าเครื่อง Autoclave (g)

$W_B$  คือ น้ำหนักของซังข้าวโพดที่นำมาปรับสภาพ (g)



รูปที่ 3.1 แผนภาพวิธีการทดลองการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES

## บทที่ 4

### ผลการทดลอง และอภิปรายผล

#### 4.1 สภาวะที่เหมาะสมในการปรับสภาพซังข้าวโพดเพื่อให้สกัดได้ลิกนินสูงสุด

การทดลองปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES โดยใช้คลอรีนคลอไรด์ (Choline Chloride, ChCl) เป็นสารรับพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bond Acceptors, HBA) และกรดแลคติก (Lactic Acid, LA) เป็นสารให้พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bond Donors, HBD) ได้ทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสกัดลิกนิน โดยทำการศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อประสิทธิภาพการสกัดลิกนินด้วย DES ได้แก่ อัตราส่วนโดยมวลของ HBA ต่อ HBD ของ DES ที่ใช้ในการปรับสภาพซังข้าวโพด อุณหภูมิในการปรับสภาพซังข้าวโพด และความเข้มข้นของเอทานอลที่ใช้ในการตกตะกอนลิกนินที่ได้จากการปรับสภาพ และการเติมน้ำใน DES ในขั้นตอนการปรับสภาพ

##### 4.1.1 อัตราส่วนโดยมวลของ HBA ต่อ HBD ของ DES ในการปรับสภาพซังข้าวโพด

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษากการสกัดลิกนินด้วย DES อัตราส่วน HBA ต่อ HBD ในช่วงกว้าง โดยศึกษาการสกัดลิกนินด้วย DES คู่ ChCl : LA ในช่วงอัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:2 1:3 1:4 และ 1:5 เพื่อหาอัตราส่วนโดยมวลของ HBA ต่อ HBD ที่ดีที่สุดเพื่อทำให้สกัดลิกนินได้สูงที่สุด นอกจากนี้ อัตราส่วนโดยมวลของ HBA ต่อ HBD ส่งผลต่อความสามารถในการละลายของ DES เนื่องจากปริมาณ HBA และ HBD ที่ไม่เท่ากัน ทำให้จำนวนอะตอมและหมู่ฟังก์ชันไม่เท่ากัน ซึ่งส่งผลต่อค่าความสามารถในการละลาย (Solubility parameters,  $\delta$ -values) ของ DES แต่ละอัตราส่วนโดยมวลของ HBA ต่อ HBD มีค่าไม่เท่ากัน ซึ่งอัตราส่วนโดยมวลของ HBA ต่อ HBD ที่เหมาะสมที่สุดในการนำมาสกัดลิกนิน ต้องทำให้ค่าความสามารถในการละลายของ DES มีค่าใกล้เคียงกับค่าความสามารถในการละลายของลิกนิน จึงจะทำให้ลิกนินสามารถละลายใน DES นั้นได้ดีที่สุด ส่งผลให้สกัดลิกนินได้สูงที่สุดตาม จากงานวิจัยนี้ได้ศึกษาช่วงอัตราส่วนโดยมวลของ HBA (ChCl) ต่อ HBD (LA) เท่ากับ 1:2 1:3 1:4 และ 1:5 สามารถนำมาหาค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ของ DES ได้จากสมการของ Hildebrand and Scott [29] จากสมการที่ 2.4

$$\delta = \left( \frac{\Delta H_i}{\Delta V_i} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

โดยที่  $\Delta H_i$  คือ พลังงานของการกลายเป็นไอ (Latent Heat of Vaporization) ของอะตอมหรือหมู่ฟังก์ชันที่เป็นส่วนประกอบ (cal/mol)  
 $\Delta V_i$  คือ ปริมาตรในหน่วยโมลาร์ (Molar Volume) ของอะตอมหรือหมู่ฟังก์ชันที่เป็นส่วนประกอบ (ml/mol)

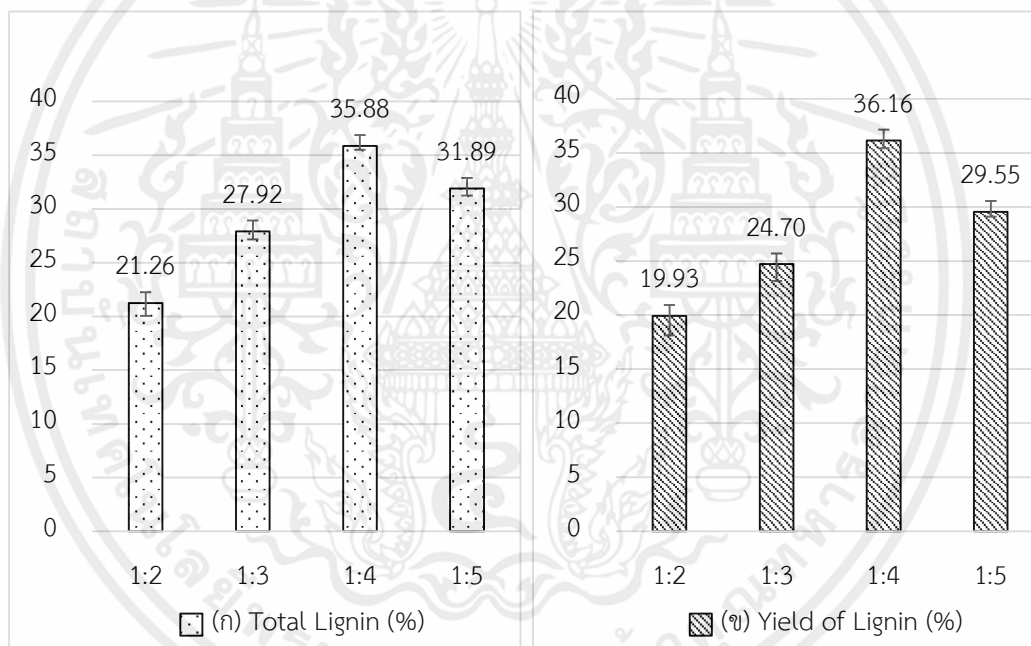
**ตารางที่ 4.1** ค่าพลังงานของการกลายเป็นไอ ( $\Delta H_i$ ) และปริมาตรในหน่วยโมลาร์ ( $\Delta V_i$ ) ของอะตอมและหมู่ฟังก์ชันของ HBA และ HBD ใน DES [42]

Atom or Group		$\Delta H_i$ (cal/mol)	$\Delta V_i$ (ml/mol)
HBA (ChCl, C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> NOCl)	OH	7,120	10
	3 × CH <sub>3</sub>	3 × 1,125	3 × 33.5
	2 × CH <sub>2</sub>	2 × 1,180	2 × 16.1
	N	389	12.2
	Cl	470	16.9
	Total	13,714	171.8
HBD (LA, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> )	2 × OH	2 × 7,120	2 × 10
	CH <sub>3</sub>	1,125	33.5
	CH	980	8.3
	C=	1,190	7.8
	O	960	8.6
	Total	18,495	78.2

**ตารางที่ 4.2** ค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ของ DES แต่ละอัตราส่วนโดยมวลของ HBA ต่อ HBD

HBA (ChCl) : HBD (LA) of DES	$\Delta H_{DES}$ (cal/mol)	$\Delta V_{DES}$ (ml/mol)	$\delta$ -values of DES (cal/ml) <sup>1/2</sup>
1:2	16,902.93	109.37	12.43
1:3	17,299.75	101.60	13.04
1:4	17,538.80	96.92	13.45
1:5	17,696.58	91.83	13.88

ค่าพลังงานของการกลายเป็นไอ ( $\Delta H_i$ ) และปริมาตรในหน่วยโมลาร์ ( $\Delta V_i$ ) ของอะตอมและหมู่ฟังก์ชันของ HBA และ HBD ใน DES ในตารางที่ 4.1 ได้จากงานวิจัยของ Fedots และคณะ [42] เมื่อทำการแทนค่าในตารางที่ 4.1 ในสมการที่ 2.4 จะสามารถหาค่าพลังงานของการกลายเป็นไอ ( $\Delta H_i$ ) ปริมาตรในหน่วยโมลาร์ ( $\Delta V_i$ ) และค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ของ DES แต่ละอัตราส่วนโดยมวลของ HBA ต่อ HBD ได้ดังตารางที่ 4.2 ซึ่งงานวิจัยนี้ได้ทำการสกัดลิกนินจากซังข้าวโพดด้วย DES โดยทำการศึกษาเพื่อหาอัตราส่วนโดยมวลของ HBA (ChCl) ต่อ HBD (LA) ของ DES ที่เหมาะสมที่สุด จากอัตราส่วนโดยมวลของ ChCl ต่อ LA เท่ากับ 1:2 1:3 1:4 และ 1:5 โดยทำการปรับสภาพที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนโดยมวลของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 1:20 และใช้สารละลายเอทานอลผสมน้ำเข้มข้นร้อยละ 95 โดยปริมาตร ในการตกตะกอนลิกนินที่ได้หลังการปรับสภาพ



**รูปที่ 4.1** ผลของอัตราส่วนโดยมวลของ HBA (ChCl) ต่อ HBD (LA) ของ DES ในการปรับสภาพซังข้าวโพด ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนโดยมวลของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 1:20 โดยใช้สารละลายเอทานอลผสมน้ำเข้มข้นร้อยละ 95 โดยปริมาตร ในการตกตะกอนลิกนิน

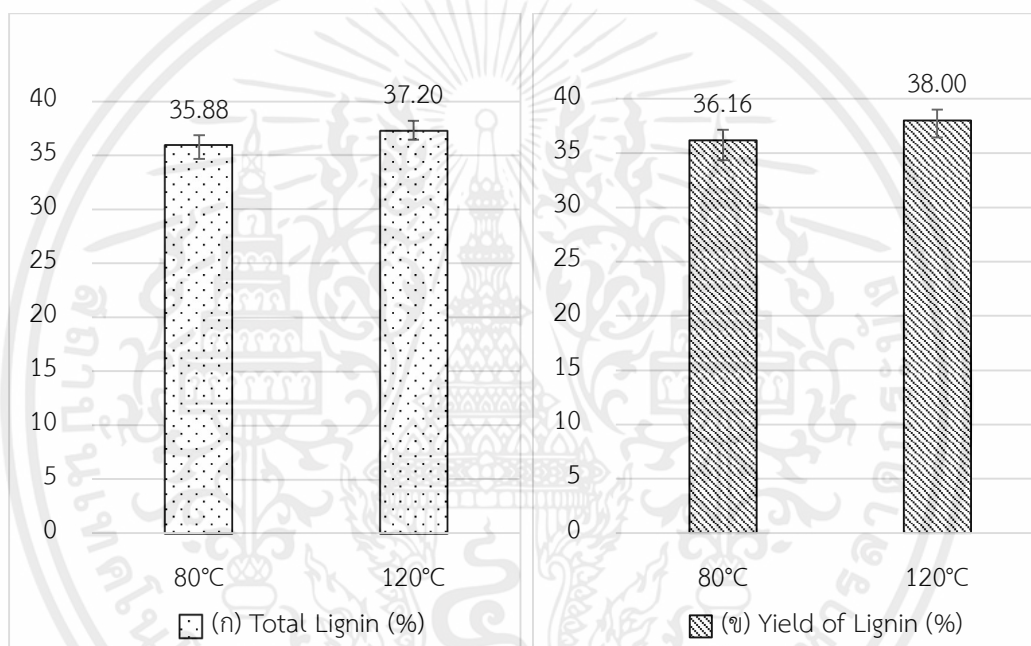
พบว่า การปรับสภาพที่อัตราส่วนโดยมวลของ HBA (ChCl) ต่อ HBD (LA) เท่ากับ 1:2 1:3 1:4 และ 1:5 ได้ร้อยละปริมาณลิกนินทั้งหมด (Total lignin) เท่ากับ  $21.26 \pm 1.21$   $27.92 \pm 0.74$   $35.88 \pm 0.36$  และ  $31.89 \pm 0.63$  ตามลำดับ ซึ่งปริมาณลิกนินทั้งหมด (Total lignin) แสดงถึงปริมาณ

ลิกนินที่ละลายได้ในกรด (ASL) และปริมาณลิกนินที่ละลายไม่ได้ในกรด (AIL) เป็นปริมาณที่บ่งบอกประเภทของลิกนินที่สกัดได้ ซึ่งแนวโน้มปริมาณลิกนินทั้งหมด (Total lignin) ที่สกัดได้จาก DES ที่อัตราส่วนโดยมวลของ HBA ต่อ HBD ตั้งแต่ 1:2 ถึง 1:4 มีปริมาณลิกนินทั้งหมดเพิ่มขึ้น และสูงสุดที่อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:4 จากนั้นปริมาณลิกนินทั้งหมดจะลดลงเมื่ออัตราส่วนโดยมวลมากกว่า 1:4 เห็นได้จากที่อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:5 ปริมาณลิกนินทั้งหมดลดลงจากอัตราส่วนโดยมวล 1:4 ถึงร้อยละ 3.99 และแนวโน้มของปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพด (Yield of lignin) เมื่อใช้อัตราส่วนโดยมวลของ HBA ต่อ HBD ในการสกัดที่ 1:2 1:3 1:4 และ 1:5 ทำให้ได้ร้อยละปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพด (Yield of lignin) เท่ากับ  $19.93 \pm 1.81$   $24.70 \pm 1.55$   $36.16 \pm 0.71$  และ  $29.55 \pm 0.44$  ตามลำดับ ซึ่งปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพดตั้งแต่อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:2 ถึง 1:4 มีแนวโน้มสูงขึ้น และจะสูงสุดที่อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:4 จากนั้นปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพดจะมีแนวโน้มลดลง เห็นได้จากที่อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:5 ปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพด ลดลงจากอัตราส่วนโดยมวล 1:4 ถึงร้อยละ 6.61 ซึ่งปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพด (Yield of lignin) แสดงถึงปริมาณลิกนินที่สกัดได้เทียบกับปริมาณซังข้าวโพดที่นำมาสกัด ดังนั้น ถ้าปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพด (Yield of lignin) มากบ่งบอกว่า การสกัดนั้นมีประสิทธิภาพมากเนื่องจากได้ปริมาณลิกนินออกมาในปริมาณมาก โดยแนวโน้มของปริมาณลิกนินทั้งหมด (Total lignin) จะมีความสอดคล้องกับแนวโน้มของปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพด (Yield of lignin) เนื่องจากปริมาณลิกนินทั้งหมด (Total lignin) เป็นปริมาณที่บ่งบอกชนิดของลิกนิน ว่าละลายในกรดได้ (ASL) หรือละลายในกรดไม่ได้ (AIL) ที่อยู่ในผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพด (Yield of lignin) จากการที่ปริมาณลิกนินที่ได้หลังการปรับสภาพมีปริมาณเพิ่มขึ้น ตามปริมาณอัตราส่วน HBD ที่เพิ่มขึ้น และปริมาณลิกนินที่ได้หลังการปรับสภาพจะสูงที่สุดเมื่อใช้อัตราส่วนโดยมวลของ HBA (ChCl) ต่อ HBD (LA) เท่ากับ 1:4 เป็นผลมาจากคุณสมบัติทางกายภาพและคุณสมบัติทางเคมีของ HBD ที่ส่งผลต่อความสามารถในการสกัดลิกนิน ซึ่ง DES ที่มีปริมาณ HBD มากจะมีความเป็นกรดและมีขี้ผึ้งสูง ทำให้สามารถสกัดลิกนินออกมาได้ดี และปริมาณ HBD ที่มากส่งผลต่อค่าความสามารถในการละลายของ DES ให้มีค่าความสามารถในการละลายที่สูงขึ้น ทำให้ลิกนินที่สกัดออกมาละลายอยู่ใน DES ได้สูงขึ้นตาม แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยมวลของ HBA ต่อ HBD เป็น 1:5 ปริมาณลิกนินที่สกัดได้กลับมีปริมาณลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณ HBD ที่มากเกินไป ส่งผลต่อค่าความสามารถในการละลายของ DES ซึ่งคาดว่า ค่าความสามารถในการละลายของลิกนินในซังข้าวโพดที่นำมาใช้ในการทดลองมีค่าประมาณ  $13.45 \text{ (cal/ml)}^{1/2}$  จึงทำให้ที่อัตราส่วน DES เท่ากับ 1:5 ที่มีค่าความสามารถในการละลาย เท่ากับ  $13.88 \text{ (cal/ml)}^{1/2}$  มีค่าไม่ตรงกับค่าความสามารถในการละลายของลิกนิน เป็นผลทำให้ประสิทธิภาพในการสกัดลิกนินลดลง ดังนั้น จากการทดลองการ

ปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES เพื่อสกัดลิกนิน จากการศึกษาหาอัตราส่วนของ HBA ต่อ HBD ของ DES ที่เหมาะสมที่สุดเพื่อให้สกัดได้ลิกนินสูงที่สุด สามารถสรุปได้ว่าที่อัตราส่วนโดยมวลของ HBA ต่อ HBD เท่ากับ 1:4 เป็นอัตราส่วนที่ดีที่สุดในการนำมาสกัดลิกนินจากซังข้าวโพด ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยของ Kumar และคณะ [21] ทำการศึกษาเพื่อหาอัตราส่วนระหว่าง HBA ต่อ HBD ของ  $\text{CHCl}_3$  ต่อ LA ที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดในการสกัดลิกนินจากฟางข้าว จากการศึกษาที่อัตราส่วน HBA ต่อ HBD เท่ากับ 1:5 มีประสิทธิภาพการสกัดลิกนินสูงที่สุด โดยได้ปริมาณผลผลิตลิกนินร้อยละ  $48.1 \pm 4$  และจากงานวิจัยของ Xu และคณะ [22] ได้ทำการศึกษาเพื่อหาอัตราส่วนระหว่าง HBA ต่อ HBD ของ  $\text{CHCl}_3$  ต่อ LA ที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดในการสกัดลิกนินจากฟางข้าว จากการศึกษาที่อัตราส่วน HBA ต่อ HBD เท่ากับ 1:2 มีประสิทธิภาพการสกัดลิกนินสูงที่สุด โดยได้ผลผลิตลิกนินร้อยละ  $20.8 \pm 7$  ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณผลผลิตลิกนิน (Lignin Yield) ในงานวิจัยนี้พบว่า งานวิจัยนี้สกัดลิกนินได้สูงที่สุดด้วยอัตราส่วนโดยมวลของ DES เท่ากับ 1:4 ได้ปริมาณผลผลิตลิกนินร้อยละ 36.16 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบปริมาณลิกนินที่สกัดได้กับทั้งสองงานวิจัยพบว่า งานวิจัยนี้สกัดได้ปริมาณลิกนินสูงที่สุดมีปริมาณอยู่ระหว่างทั้งสองงานวิจัย ซึ่งจากปริมาณลิกนินทั้งหมดที่สกัดได้ (Total Lignin) และปริมาณผลผลิตลิกนิน (Lignin Yield) มีแนวโน้มมากขึ้นเมื่อปริมาณ HBD มีปริมาณเพิ่มขึ้น เนื่องจาก HBD ชนิดกรดคาร์บอกซิลิกเหมาะสมที่สุดในการนำมาสกัดลิกนิน จากงานวิจัยของ Jessop และคณะ [19] เนื่องจาก DES ที่ใช้ HBD ชนิดกรดคาร์บอกซิลิก จะมีความเป็นกรดสูง ทำให้สามารถแตกตัวได้ดี และ HBD ชนิดกรดคาร์บอกซิลิก มีพันธะไฮโดรเจนที่เกิดจากอะตอมของออกซิเจนและไฮโดรเจน (O-H) ทำให้เมื่อแตกตัวสามารถแย่งทำพันธะไฮโดรเจนกับอะตอมออกซิเจนของพันธะอีเทอร์ของลิกนินได้ดี ทำให้พันธะอีเทอร์ระหว่างโมโนเมอร์ลิกนินถูกทำลาย โดยไม่ส่งผลกระทบต่อพันธะคาร์บอนกับคาร์บอนภายในโมโนเมอร์ลิกนิน จึงทำให้สกัดลิกนินออกมาได้ง่ายขึ้นและลิกนินที่สกัดได้ยังคงมีคุณภาพอยู่ แต่เมื่อสกัดลิกนินโดยใช้ DES ที่อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:5 กลับทำให้ปริมาณลิกนินทั้งหมดที่สกัดได้ (Total Lignin) และปริมาณผลผลิตลิกนิน (Lignin Yield) ลดลง เนื่องจากที่อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:5 มีปริมาณ HBD (LA) มากเกินไป ทำให้สภาวะในการสกัดมีความเป็นกรดสูงเกินไป จากงานวิจัยของ Li และคณะ [20] การสกัดลิกนินด้วย DES ที่มีปริมาณ HBD มากเกินไป จนทำให้สภาวะในการสกัดมี pH ต่ำกว่า 2.6 จะทำให้ปริมาณลิกนินที่สกัดได้ลดลง เนื่องจากการสกัดที่สภาวะกรดสูงจนเกินไป กรดจะไปทำลายโครงสร้างพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอนภายในลิกนิน ทำให้โครงสร้างโมโนเมอร์ของลิกนินถูกทำลาย ทำให้ลิกนินที่สกัดได้คุณภาพลดลง

#### 4.1.2 อุณหภูมิในการปรับสภาพซังข้าวโพด

การศึกษาเพื่อหาอุณหภูมิในการสกัดที่เหมาะสมที่สุดเพื่อสกัดลิกนินได้สูงที่สุด โดยอ้างอิงจากงานวิจัยของ Loow และคณะ [43] ลิกนินจะเริ่มสลายตัวเมื่อใช้อุณหภูมิในการสกัดเกิน 120 องศาเซลเซียส เพราะจะส่งผลให้ลิกนินที่ได้มีคุณภาพต่ำ เนื่องจากลิกนินเกิดการสลายตัว [43] โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการสกัดลิกนินที่อุณหภูมิ 80 และ 120 องศาเซลเซียส โดยใช้ DES อัตราส่วนโดยมวลของ ChCl ต่อ LA ที่ดีที่สุด เท่ากับ 1:4 ทำการปรับสภาพซังข้าวโพดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนโดยมวลของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 1:20 และใช้สารละลายเอทานอลผสมน้ำเข้มข้นร้อยละ 95 โดยปริมาตร ในการตกตะกอนลิกนินที่ได้หลังจากการปรับสภาพ



**รูปที่ 4.2** ผลของอุณหภูมิต่อการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES อัตราส่วนโดยมวลของ ChCl ต่อ LA เท่ากับ 1:4 เวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนโดยมวลของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 1:20 โดยใช้สารละลายเอทานอลผสมน้ำเข้มข้นร้อยละ 95 โดยปริมาตร ในการตกตะกอนลิกนิน

จากการทดลองการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES โดยใช้อุณหภูมิแตกต่างกัน 2 อุณหภูมิ คือ 80 และ 120 องศาเซลเซียส พบว่า ที่อุณหภูมิการสกัด 80 และ 120 องศาเซลเซียส ได้ร้อยละปริมาณลิกนินทั้งหมด (Total lignin) เท่ากับร้อยละ  $35.88 \pm 0.36$  และร้อยละ  $37.20 \pm 1.29$  ตามลำดับ และได้ร้อยละปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพด (Yield of lignin) เท่ากับร้อยละ  $36.16 \pm 0.71$  และร้อยละ  $38 \pm 0.50$  ตามลำดับ จากผลการทดลองเมื่อใช้อุณหภูมิในการปรับสภาพซังข้าวโพดสูงขึ้นจาก 80 เป็น 120 องศาเซลเซียส ทำให้ได้ปริมาณลิกนินทั้งหมด (Total lignin)

สูงขึ้นเพียงร้อยละ 1.32 และได้ปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพด (Yield of lignin) สูงขึ้นร้อยละ 1.84 ทำให้สามารถสรุปได้ว่า อุณหภูมิไม่ได้มีอิทธิพลที่ทำให้ลิกนินเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน

นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาค่าทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics Parameters) ทั้ง 3 ตัวแปร ได้แก่ ค่าการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy,  $\Delta G$ ) ค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปี (Enthalpy change,  $\Delta H$ ) และค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปี (Entropy change,  $\Delta S$ ) เมื่อใช้อุณหภูมิในการสกัดสูงขึ้นจาก 80 เป็น 120 องศาเซลเซียส โดยสามารถหาค่าการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy,  $\Delta G$ ) ได้จากสมการที่ 2.14

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2.14)$$

โดยที่	$\Delta G$	คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระกิบส์ (KJ/mol)
	R	คือ ค่าคงที่ของแก๊ส มีค่าเท่ากับ 8.314 J/K·mol
	T	คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการสกัด (K)
	K	คือ ค่าคงที่สมดุลของการสกัด

สามารถหาค่าคงที่สมดุลของการสกัด (K) [39] ได้จากสมการที่ 2.15

$$K = \frac{Y_T}{Y_u} \quad (2.15)$$

โดยที่	$Y_T$	คือ ร้อยละของปริมาณผลผลิตลิกนินที่สกัดได้จากสารชีวมวล
	$Y_u$	คือ ร้อยละของปริมาณลิกนินในสารชีวมวลก่อนนำมาสกัด

สามารถหาค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปี (Enthalpy change,  $\Delta H$ ) และค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปี (Entropy change,  $\Delta S$ ) ได้จากสมการของ Van't Hoff จากสมการที่ 2.16 และ 2.17

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2.16)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.17)$$

**ตารางที่ 4.3** ค่าการเปลี่ยนแปลงทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics Parameters) ของการสกัดลิกนินที่อุณหภูมิ 80 และ 120 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิ (°C)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/K·mol)
80	-0.2963	1.4323	3.2167
120	-0.1677		

จากการหาค่าการเปลี่ยนแปลงทางอุณหพลศาสตร์ของกระบวนการสกัดลิกนินด้วย DES ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน 2 อุณหภูมิ พบว่าความสัมพันธ์ของค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy,  $\Delta G$ ) จากการสกัดที่ 80 เป็น 120 องศาเซลเซียส ได้ค่า  $\Delta G$  ติดลบและเพิ่มขึ้นเข้าใกล้ศูนย์ จากค่า  $\Delta G$  ที่ได้มีค่าติดลบ บ่งบอกว่ากระบวนการสกัดลิกนินจากชังข้าวโพดสามารถเกิดขึ้นได้ตามธรรมชาติ โดยมีทิศทางดำเนินไปของกระบวนการสกัดไปข้างหน้า และจากค่า  $\Delta G$  ที่มีแนวโน้มค่าที่สูงขึ้นจากการสกัดที่ 80 เทียบกับที่ 120 องศาเซลเซียส บ่งบอกว่ากระบวนการสกัดที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสสามารถดำเนินไปข้างหน้าได้มากกว่าที่ 80 องศาเซลเซียส ทำให้สามารถสกัดลิกนินได้มากกว่า เห็นได้จากปริมาณผลผลิตลิกนิน (Yield of lignin) ที่ 80 เทียบกับที่ 120 องศาเซลเซียส ได้ปริมาณร้อยละผลผลิตลิกนิน (Yield of lignin) สูงขึ้นร้อยละ 1.84 และเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ของค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนทาลปี (Enthalpy change,  $\Delta H$ ) กับค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปี (Entropy change,  $\Delta S$ ) พบว่าจากการคำนวณ ได้ค่า  $\Delta H$  กับ  $\Delta S$  มีค่าเป็นบวก และทำให้ค่า  $\Delta G$  ติดลบ บ่งบอกว่ากระบวนการสกัดลิกนินจากชังข้าวโพดเป็นกระบวนการดูดความร้อน (Endothermic) ที่เกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งสอดคล้องกับอุณหภูมิที่ใช้ในการสกัดที่ 80 และ 120 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิในการสกัดที่สูง เพื่อที่จะสามารถลดความหนืดของ DES ทำให้ DES สามารถเข้าไปปรับสภาพชังข้าวโพดได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งจากการคำนวณค่าทางอุณหพลศาสตร์ของกระบวนการสกัดลิกนินจากชังข้าวโพด สามารถใช้อธิบายเกี่ยวกับการดำเนินไปตามธรรมชาติของกระบวนการสกัดลิกนินได้ โดยเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการสกัดมีแนวโน้มสูงขึ้น ส่งผลให้ DES สามารถเข้าไปปรับสภาพชังข้าวโพดได้มากขึ้น สอดคล้องกับค่า  $\Delta G$  ที่มีแนวโน้มมากขึ้น บ่งบอกว่ากระบวนการสกัดดำเนินไปข้างหน้าได้มากตามอุณหภูมิที่ใช้ในการสกัด ส่งผลให้ได้ปริมาณร้อยละผลผลิตลิกนินจากชังข้าวโพด (Yield of lignin) สูงขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ในการสกัดที่สูงขึ้น และอีกหนึ่งปัจจัยที่ใช้อธิบายการใช้อุณหภูมิในการสกัดที่สูงขึ้น ทำให้สามารถสกัดลิกนินได้สูงขึ้น คือ ปัจจัยความหนืดของ DES ที่ลดลงเมื่ออุณหภูมิที่ใช้สกัดสูงขึ้น ทำให้ DES สามารถเข้าไปปรับสภาพชังข้าวโพดได้ดีขึ้น จึงทำให้สกัดลิกนินได้สูงขึ้นตามความหนืดที่ลดลง โดยในงานวิจัยนี้ได้มีการศึกษาการกู้คืน DES เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการปรับสภาพชังข้าวโพด ซึ่งเมื่ออ้างอิงจากงานวิจัย

ของ Liu และคณะ [25] เมื่อเทียบปริมาณผลผลิตลิกนินที่ได้จากอุณหภูมิ 80 เทียบกับ 120 องศาเซลเซียส พบว่าได้ปริมาณผลผลิตลิกนิน (Yield of lignin) จากทั้ง 2 อุณหภูมิใกล้เคียงกัน โดยได้ร้อยละผลผลิตลิกนิน เท่ากับ 43 ที่ 80 องศาเซลเซียส และร้อยละ 44 ที่ 120 องศาเซลเซียส ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองในงานวิจัยนี้ซึ่งมีความคล้ายคลึงกัน ที่ได้ร้อยละปริมาณผลผลิตลิกนิน (Yield of lignin) ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เท่ากับ 36.16 และที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เท่ากับ 38 [25] เมื่อเปรียบเทียบปริมาณผลผลิตลิกนินที่สกัดได้ทั้ง 2 อุณหภูมิจากงานวิจัยนี้กับงานวิจัยของ Liu และคณะ [25] เห็นได้ว่าแนวโน้มปริมาณผลผลิตลิกนินที่สกัดได้มีความสอดคล้องกัน โดยเมื่อใช้อุณหภูมิในการสกัดสูงขึ้น ทำให้สามารถสกัดลิกนินได้สูงขึ้นตาม และเมื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณผลผลิตลิกนินที่ได้จากทั้ง 2 อุณหภูมิของทั้ง 2 งานวิจัย เห็นได้ວ່ามีความใกล้เคียงกัน คือ งานวิจัยของ Liu และคณะ [25] แตกต่างกันเพียงร้อยละ 1 และในงานวิจัยนี้ที่แตกต่างกันเพียงร้อยละ 1.84 ทำให้ในการศึกษาการกู้คืน DES กลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการปรับสภาพซังข้าวโพดเพื่อสกัดลิกนินในงานวิจัยนี้ ได้เลือกใช้อุณหภูมิที่ 80 องศาเซลเซียส ทั้งมีการใช้พลังงานในการสกัดน้อยกว่า และสามารถป้องกันการสลายตัวของลิกนินได้ดีกว่า

#### 4.1.3 ความเข้มข้นของเอทานอลในการตกตะกอนลิกนิน

การแยกลิกนินที่ได้จากการสกัดหลังขั้นตอนการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES สามารถทำได้ โดยการเติมสารละลายผสมระหว่างเอทานอลกับน้ำ เข้าไปผสมกับสารผสมระหว่างซังข้าวโพดที่ผ่านการปรับสภาพแล้วกับ DES จากความเข้มข้นของสารผสมเอทานอลกับน้ำ ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการตกตะกอนลิกนินได้แตกต่างกัน เนื่องจากที่ความเข้มข้นของสารผสมเอทานอลกับน้ำที่แตกต่างกัน จะมีปริมาณเอทานอลและน้ำที่ไม่เท่ากัน ซึ่งปริมาณที่ไม่เท่ากันนี้ส่งผลต่อค่าความสามารถในการละลายของสารผสมเอทานอลกับน้ำ (Solubility parameters,  $\delta$ -values) ซึ่งส่งผลทำให้ละลายลิกนินที่ได้หลังการปรับสภาพได้ไม่เท่ากัน โดยลิกนินจะละลายได้สูงที่สุดได้ ก็ต่อเมื่อ ค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ของสารผสมเอทานอลกับน้ำที่ความเข้มข้นนั้น มีค่าใกล้เคียงกับ ค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ของลิกนิน ซึ่งค่าความสามารถในการละลายของสารผสมเอทานอลกับน้ำที่ความเข้มข้นต่าง ๆ หาได้จากสมการที่ 2.7 และค่าความสามารถในการละลายของสารละลายเอทานอลที่ความเข้มข้นต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4.4

$$\delta = \left[ \frac{(\Delta H - RT) \times \text{s.g.} \times \rho}{\text{MW}} \right]^{1/2} \quad (2.7)$$

โดยที่	$\Delta H$	คือ ค่าความร้อนของการกลายเป็นไอของสารผสม (cal/mol)
	R	คือ ค่าคงที่ของแก๊ส มีค่าเท่ากับ 1.987 cal/K-mol
	T	คือ อุณหภูมิ ณ จุดกลายเป็นไอของสารผสม (K)
	s.g.	คือ ค่าความถ่วงจำเพาะของสารผสม
	$\rho$	คือ ความหนาแน่นของสารผสม (g/ml)
	MW	คือ น้ำหนักโมเลกุลของสารผสม (g/mol)

**ตารางที่ 4.4** ค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ของสารผสมเอทานอลกับน้ำ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

ความเข้มข้น ของเอทานอลใน น้ำ (%V/V)	MW <sub>mixture</sub> (g/mol)	(s.g.) <sub>mixture</sub>	P <sub>mixture</sub> (g/ml)	T <sub>mixture</sub> (K)	$\Delta H_{mixture}$ (cal/mol)	$\delta$ -values of mixture (cal/ml) <sup>1/2</sup>
0	18.02	1.00	1.00	373.15	9,727.05	22.33
5	19.42	0.99	0.99	372.07	9,853.79	21.43
10	20.83	0.98	0.98	370.99	9,952.05	20.59
15	22.23	0.97	0.97	369.91	10,025.59	19.80
20	23.63	0.96	0.96	368.82	10,077.58	19.05
25	25.03	0.95	0.95	367.74	10,110.62	18.34
30	26.44	0.94	0.94	366.66	10,126.95	17.66
35	27.84	0.93	0.93	365.58	10,128.44	17.02
40	29.24	0.92	0.92	364.50	10,116.71	16.41
45	30.64	0.91	0.91	363.42	10,093.14	15.83
50	32.05	0.89	0.89	362.34	10,058.93	15.27
55	33.45	0.88	0.88	361.25	10,015.13	14.74
60	34.85	0.87	0.87	360.17	9,962.65	14.23
65	36.25	0.86	0.86	359.09	9,902.28	13.74
70	37.66	0.85	0.85	358.01	9,834.73	13.27
75	39.06	0.84	0.84	356.93	9,760.62	12.81
80	40.46	0.83	0.83	355.85	9,680.50	12.38

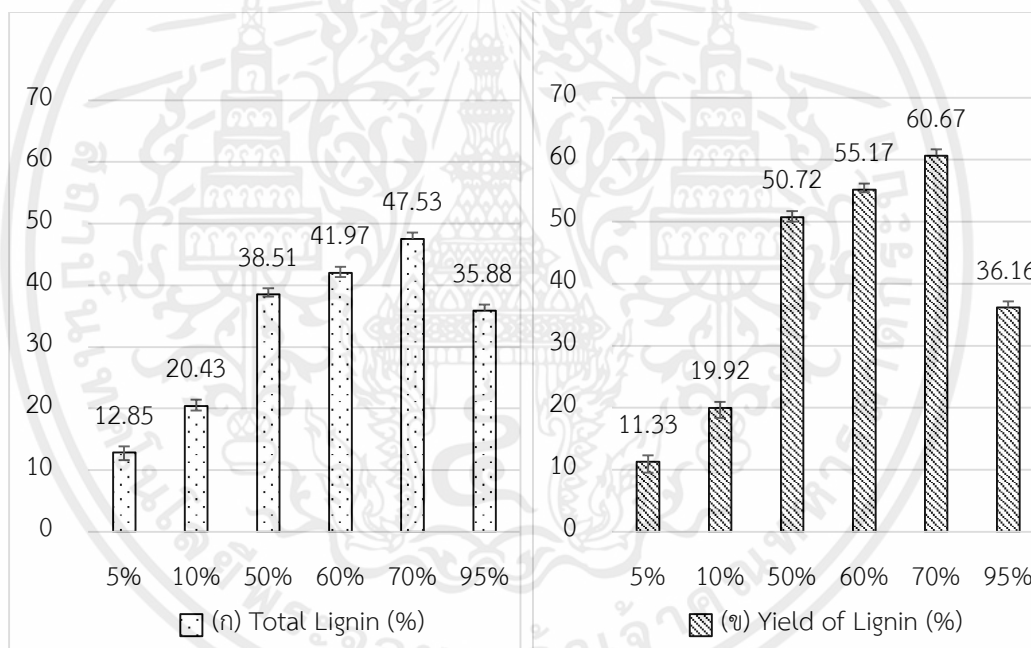
**ตารางที่ 4.4** ค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ของสารผสมเอทานอลกับน้ำ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (ต่อ)

ความเข้มข้นของเอทานอลในน้ำ (%V/V)	MW <sub>mixture</sub> (g/mol)	(s.g.) <sub>mixture</sub>	P <sub>mixture</sub> (g/ml)	T <sub>mixture</sub> (K)	$\Delta H_{mixture}$ (cal/mol)	$\delta$ -values of mixture (cal/ml) <sup>1/2</sup>
85	41.86	0.82	0.82	354.76	9,594.87	11.96
90	43.27	0.81	0.81	353.68	9,504.17	11.55
95	44.67	0.80	0.80	352.60	9,408.79	11.16
100	46.07	0.79	0.79	351.52	9,309.08	10.79

งานวิจัยนี้ได้ทำการสกัดลิกนินจากซังข้าวโพดด้วย DES โดยทำการศึกษาเพื่อหาความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลที่เหมาะสมที่สุด ในการนำมาใช้ตกตะกอนลิกนินที่สกัดได้เพื่อให้ลิกนินสามารถตกตะกอนออกมาได้สูงที่สุด ซึ่งความสามารถในการตกตะกอนของลิกนิน ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารผสมเอทานอลกับน้ำที่นำมาใช้ในการตกตะกอน โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษการใช้สารผสมเอทานอลกับน้ำ นำมาตกตะกอนลิกนินที่ได้จากการสกัด โดยทำการศึกษาเพื่อหาความเข้มข้นของเอทานอลที่เหมาะสมที่สุดในการนำมาใช้ตกตะกอนลิกนินให้ได้สูงที่สุด ที่ความเข้มข้นของสารผสมเอทานอลกับน้ำร้อยละ 5 10 50 60 70 และ 95 โดยปริมาตร โดยอ้างอิงจากงานวิจัยของ NI และคณะ [29] ที่ค่าความสามารถในการละลาย (Solubility parameters,  $\delta$ -values) ของลิกนินมีค่าอยู่ระหว่าง 13 ถึง 15 (cal/ml)<sup>1/2</sup> ซึ่งอยู่ในช่วงความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลร้อยละ 55 ถึงร้อยละ 70 ที่จะทำให้ลิกนินสามารถละลายได้สูงที่สุด โดยทำการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES อัตราส่วนโดยมวลของ ChCl ต่อ LA เท่ากับ 1:4 ทำการปรับสภาพที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนโดยมวลของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 1:20

จากผลการทดลองพบว่า ที่ความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลร้อยละ 5 10 50 60 70 และ 95 ได้ร้อยละปริมาณลิกนินทั้งหมด (Total lignin) เท่ากับ 12.85±1.18 20.43±1.86 38.51±1.03 41.97±1.58 47.53±0.58 และ 35.88±0.36 ตามลำดับ ซึ่งแนวโน้มของปริมาณลิกนินทั้งหมด (Total lignin) ที่ได้จากการตกตะกอนด้วยสารผสมเอทานอลกับน้ำที่ความเข้มข้นตั้งแต่ร้อยละ 5 ถึงร้อยละ 70 มีแนวโน้มปริมาณลิกนินทั้งหมดเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของเอทานอลที่เพิ่มขึ้น และสูงสุดที่ความเข้มข้นเอทานอลร้อยละ 70 จากนั้นปริมาณลิกนินทั้งหมด (Total lignin) จะลดลง เมื่อใช้ความเข้มข้นของเอทานอลมากกว่าร้อยละ 70 ในการตกตะกอน เห็นได้จากที่ความเข้มข้น

เอทานอลร้อยละ 95 ปริมาณลิกนินทั้งหมด (Total lignin) ลดลงจากที่ความเข้มข้นเอทานอลร้อยละ 70 ถึงร้อยละ 11.65 ซึ่งแนวโน้มของปริมาณลิกนินทั้งหมด (Total lignin) สอดคล้องกับแนวโน้มของปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพด (Yield of lignin) ที่เมื่อใช้สารละลายเอทานอลความเข้มข้นร้อยละ 5 10 50 60 70 และ 95 ทำให้ได้ร้อยละปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพด (Yield of lignin) เท่ากับ  $11.33 \pm 1.04$   $19.92 \pm 1.48$   $50.72 \pm 0.46$   $55.17 \pm 0.76$   $60.67 \pm 0.76$  และ  $36.16 \pm 0.71$  ตามลำดับ ซึ่งปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพด (Yield of lignin) จากการตกตะกอนด้วยสารละลายเอทานอลความเข้มข้นตั้งแต่ร้อยละ 5 ถึงร้อยละ 70 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของเอทานอลที่เพิ่มขึ้น และสูงสุดที่ความเข้มข้นเอทานอลร้อยละ 70 จากนั้นปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพด (Yield of lignin) จะลดลงเมื่อใช้ความเข้มข้นเอทานอลมากกว่าร้อยละ 70 ในการตกตะกอน เห็นได้จากที่ความเข้มข้นเอทานอลร้อยละ 95 ปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพด (Yield of lignin) ลดลงจากที่ความเข้มข้นเอทานอลร้อยละ 70 ถึงร้อยละ 24.51



**รูปที่ 4.3** ผลของความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลที่ใช้ในการตกตะกอนลิกนินที่ได้หลังการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES อัตราส่วนโดยมวลของ  $\text{ChCl}:\text{LA}$  เท่ากับ 1:4 ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนโดยมวลของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 1:20

จากผลการศึกษานี้สามารถสรุปได้ว่า ลิกนินที่สกัดได้จากซังข้าวโพดสามารถละลายได้ดีที่สุดที่ความเข้มข้นเอทานอลร้อยละ 70 ซึ่งเมื่อดูค่าความสามารถในการละลาย (Solubility parameters,  $\delta$ -values) ที่ได้ทำการคำนวณไว้ในตารางที่ 4.4 ของสารผสมเอทานอลกับน้ำที่ความเข้มข้นต่าง ๆ จะเห็นว่าที่ความเข้มข้นเอทานอลร้อยละ 70 โดยปริมาตร มีค่าความสามารถในการละลาย

( $\delta$ -values) ของสารละลายเอทานอล เท่ากับ  $13.27 \text{ (cal/ml)}^{1/2}$  ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับค่าความสามารถในการละลายของ DES อัตราส่วน ChCl ต่อ LA เท่ากับ 1:4 ที่ทำให้สามารถสกัดลิกลินได้สูงที่สุด พบว่า มีค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ของ DES เท่ากับ  $13.45 \text{ (cal/ml)}^{1/2}$  โดยที่ค่าความสามารถในการละลายสองค่านี้เป็นค่าที่ทำให้สกัดลิกลินได้สูงที่สุด และเป็นค่าที่ทำให้สามารถตกตะกอนลิกลินได้สูงที่สุด จากงานวิจัยของ NI และคณะ [29] ที่กล่าวไว้ว่า ลิกลินจะละลายได้ดีที่สุด ก็ต่อเมื่อ ค่าความสามารถในการละลายของลิกลิน มีค่าใกล้เคียงกับ ค่าความสามารถในการละลายของสารละลายเอทานอลในน้ำ ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง 13 ถึง  $15 \text{ (cal/ml)}^{1/2}$  โดยจะอยู่ในช่วงความเข้มข้นของเอทานอลร้อยละ 55 ถึง 70 ที่จะทำให้ลิกลินละลายได้สูงที่สุด [29] จากงานวิจัยดังกล่าว ทำให้อนุมานได้ว่า ค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ของลิกลินในซิงข้าวโพดที่นำมาศึกษามีค่าประมาณ 13.27 ถึง  $13.45 \text{ (cal/ml)}^{1/2}$  และจะละลายได้ดีที่ความเข้มข้นเอทานอลเท่ากับร้อยละ 70 ซึ่งจากการศึกษาพบว่า กรณีทราบค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ของลิกลินที่นำมาศึกษาการสกัด จะสามารถทำให้ทำนายอัตราส่วน HBA ต่อ HBD ของ DES ที่นำมาใช้ในการสกัดลิกลินเพื่อให้สกัดได้ลิกลินสูงที่สุด และสามารถทำนายความเข้มข้นของเอทานอลที่จะนำมาใช้ในการตกตะกอนลิกลินที่ได้หลังการสกัดให้สามารถตกตะกอนลิกลินได้สูงที่สุด โดยประหยัดเวลาในการทดลองเพื่อหาสภาวะที่ดีที่สุด ซึ่งช่วยในการลดระยะเวลาการทดลอง และลดภาระค่าใช้จ่ายในส่วนของการเตรียมการทดลอง อีกทั้ง ค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ของลิกลินในซิงข้าวโพดที่ได้อนุมานไว้ว่ามีค่าประมาณ 13.27 ถึง  $13.45 \text{ (cal/ml)}^{1/2}$  เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ของเอทานอลความเข้มข้นร้อยละ 5 10 50 60 และ 95 ที่มีค่าความสามารถในการละลายจากการคำนวณในตารางที่ 4.4 เท่ากับ 21.43 20.59 15.27 14.23 11.16  $\text{(cal/ml)}^{1/2}$  ตามลำดับ จะเห็นได้ว่า ค่าความสามารถในการละลายของลิกลิน เมื่อเปรียบเทียบกับค่าความสามารถในการละลายของเอทานอลที่ความเข้มข้นต่าง ๆ มีค่าไม่ใกล้เคียงกันเลย จึงเป็นข้อสรุปได้ว่า ในงานวิจัยนี้ควรเลือกใช้สารผสมเอทานอลกับน้ำ ที่ความเข้มข้นร้อยละ 70 ซึ่งมีค่าความสามารถในการละลาย เท่ากับ  $13.27 \text{ (cal/ml)}^{1/2}$  ในการนำมาตกตะกอนลิกลินที่ได้จากการสกัด เนื่องจากลิกลินในซิงข้าวโพดที่ใช้ในการทดลองสำหรับงานวิจัยนี้ มีค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ประมาณ 13.27 ถึง  $13.45 \text{ (cal/ml)}^{1/2}$  โดยที่ค่าความสามารถในการละลายของลิกลินในสารชีวมวลต่างชนิดกัน จะมีค่าความสามารถในการละลายที่ไม่เท่ากัน โดยจะมีค่าอยู่ในช่วง 13 ถึง  $15 \text{ (cal/ml)}^{1/2}$  ซึ่งขึ้นอยู่กับสัดส่วนปริมาณโมโนเมอร์ทั้ง 3 หน่วยของลิกลิน คือ H-unit G-unit และ S-unit ที่ทำให้ค่าความสามารถในการละลายของลิกลินในสารชีวมวลมีค่าไม่เท่ากัน [29]

## 4.2 การปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES ที่เติมน้ำ

คุณสมบัติของ DES ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการปรับสภาพสารชีวมวล ซึ่งข้อจำกัดที่ส่งผลต่อการเข้าไปปรับสภาพสารชีวมวลของ DES คือ ความหนืดของ DES ที่ส่งผลต่อการถ่ายโอนมวล ทางเลือกหนึ่งสามารถลดความหนืดของ DES ทำได้โดยการเติมน้ำเข้าไปเจือจาง DES โดยน้ำที่เติมเข้าไปใน DES จะสามารถทำหน้าที่เป็นได้ทั้ง HBA และ HBD จึงสามารถลดความหนืดและเพิ่มประสิทธิภาพการสกัดลิกนินได้

จากค่าความสามารถในการละลายเดิมของลิกนินในซังข้าวโพดที่ได้อนุมานไว้ว่าจากหัวข้อที่ 4.1.3) ที่ได้ศึกษาความเข้มข้นของเอทานอลในการตกตะกอนลิกนิน มีค่าประมาณ 13.27 ถึง 13.45 (caV/ml)<sup>1/2</sup> และเมื่อดูค่าความสามารถในการละลายของ DES ที่เติมน้ำที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่ได้จากการคำนวณ จะเห็นได้ว่า DES ที่เติมน้ำร้อยละ 0 (DES บริสุทธิ์) 5 10 15 และ 25 โดยมวลของ DES สามารถหาค่าความสามารถในการละลาย (Solubility parameters,  $\delta$ -values) ของ DES ที่เติมน้ำได้จากสมการของ Hildebrand and Scott [29] จากสมการที่ 2.4 และค่าพลังงานของการกลายเป็นไอ ( $\Delta H_i$ ) และปริมาตรในหน่วยโมลาร์ ( $\Delta V_i$ ) ของอะตอมและหมู่ฟังก์ชันของ HBA และ HBD ใน DES ที่เติมน้ำ แสดงดังตารางที่ 4.5

$$\delta = \left( \frac{\Delta H_i}{\Delta V_i} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

โดยที่  $\Delta H_i$  คือ พลังงานของการกลายเป็นไอ (Latent Heat of Vaporization) ของอะตอมหรือหมู่ฟังก์ชันที่เป็นส่วนประกอบ (caV/mol)  
 $\Delta V_i$  คือ ปริมาตรในหน่วยโมลาร์ (Molar Volume) ของอะตอมหรือหมู่ฟังก์ชันที่เป็นส่วนประกอบ (mV/mol)

**ตารางที่ 4.5** ค่าพลังงานของการกลายเป็นไอ ( $\Delta H_i$ ) และปริมาตรในหน่วยโมลาร์ ( $\Delta V_i$ ) ของอะตอมและหมู่ฟังก์ชันของ HBA และ HBD ใน DES ที่เติมน้ำ [42]

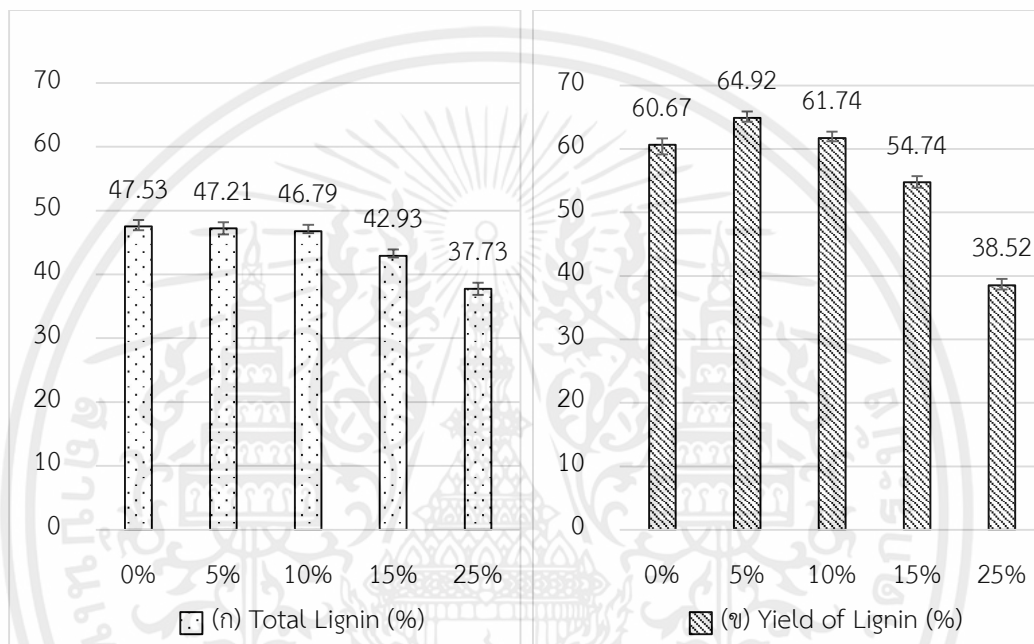
Atom or Group		$\Delta H_i$ (cal/mol)	$\Delta V_i$ (ml/mol)
HBA (ChCl, C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> NOCl)	OH	7,120	10
	3 x CH <sub>3</sub>	3 x 1,125	3 x 33.5
	2 x CH <sub>2</sub>	2 x 1,180	2 x 16.1
	N	389	12.2
	Cl	470	16.9
	Total	13,714	171.8
HBD (LA, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> )	2 x OH	2 x 7,120	2 x 10
	CH <sub>3</sub>	1,125	33.5
	CH	980	8.3
	C=	1,190	7.8
	O	960	8.6
	Total	18,495	78.2
Water (H <sub>2</sub> O)	2 x OH	2 x 7,120	2 x 10
	Total	14,240	20

**ตารางที่ 4.6** ค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ของ DES ที่เติมน้ำปริมาณต่างๆ

ปริมาณน้ำที่เติมใน DES (ร้อยละโดยมวล)	$\Delta H_{DES}$ (cal/mol)	$\Delta V_{DES}$ (ml/mol)	$\delta$ -values of DES (cal/ml) <sup>1/2</sup>
0% (DES บริสุทธิ์)	17,538.80	96.92	13.45
5%	17,381.68	93.26	13.65
10%	17,239.04	89.92	13.85
15%	17,108.73	86.89	14.03
25%	16,879.04	81.54	14.33

ค่าพลังงานของการกลายเป็นไอ ( $\Delta H_i$ ) และปริมาตรในหน่วยโมลาร์ ( $\Delta V_i$ ) ของอะตอมและหมู่ฟังก์ชันของ HBA และ HBD ใน DES ที่เติมน้ำ ในตารางที่ 4.5 ได้จากงานวิจัยของ Fedots และคณะ[42] เมื่อทำการแทนค่าในตารางที่ 4.5 ในสมการที่ 2.4 จะสามารถหาค่าพลังงานของการกลายเป็นไอ ( $\Delta H_i$ ) ปริมาตรในหน่วยโมลาร์ ( $\Delta V_i$ ) และค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ของ DES ที่เติมน้ำปริมาณต่างๆ ได้ดังตารางที่ 4.6 จากการทำนายค่าความสามารถในการละลายของสารละลายต่างๆ ที่สามารถปรับสภาพได้ดีที่สุด ได้แก่ ของ DES แต่ละอัตราส่วนโดยมวลของ HBA

ต่อ HBD 1:4 มีค่าความสามารถในการละลาย  $13.45 \text{ (cal/ml)}^{1/2}$  และสารผสมเอทานอลกับน้ำที่ความเข้มข้นร้อยละ 70 โดยปริมาตร มีค่าความสามารถในการละลาย  $13.27 \text{ (cal/ml)}^{1/2}$  ซึ่งอยู่ในช่วงค่าความสามารถในการละลายของลิกนิน พบว่า ผลการทดลองที่สภาวะที่ดีที่สุดต่างๆ ที่ทำการศึกษา สอดคล้องกับค่าความสามารถในการละลายที่ได้จากการคำนวณ ซึ่งเห็นได้ว่าที่สภาวะในการสกัดลิกนินด้วย DES ที่เติมน้ำมีค่าการละลายอยู่ในช่วงค่าการละลายลิกนินที่ได้ทำนายไว้ คือ 13.27 ถึง  $13.45 \text{ (cal/ml)}^{1/2}$



**รูปที่ 4.4** ผลของการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES ที่เติมน้ำในการปรับสภาพซังข้าวโพด ด้วยอัตราส่วนโดยมวลของ  $\text{ChCl}:\text{LA}$  เท่ากับ 1:4 ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 1:20 โดยใช้สารผสมเอทานอลกับน้ำ เข้มข้นร้อยละ 70 โดยปริมาตร ในการตกตะกอนลิกนิน

จากการทดลองปรับสภาพซังข้าวโพดที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วย DES ที่เติมน้ำปริมาณที่แตกต่างกัน ได้แก่ ร้อยละ 0 (DES บริสุทธิ์) 5 10 15 และ 25 โดยมวลของ DES ได้ปริมาณลิกนินทั้งหมด (Total lignin) ร้อยละ  $47.53 \pm 0.58$   $47.21 \pm 0.92$   $46.79 \pm 0.31$   $42.93 \pm 0.28$  และ  $37.73 \pm 0.91$  ตามลำดับ และได้ปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพด (Yield of lignin) ร้อยละ  $60.67 \pm 1.53$   $64.92 \pm 0.61$   $61.74 \pm 0.51$   $54.74 \pm 0.84$  และ  $38.52 \pm 0.63$  ตามลำดับ พบว่า เมื่อเติมน้ำร้อยละ 5 โดยมวลของ DES สามารถสกัดลิกนินได้สูงที่สุด ซึ่งได้ปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพด (Yield of lignin) สูงกว่าการปรับสภาพด้วย DES บริสุทธิ์ร้อยละ 4.25 โดยน้ำ

เข้าไปในปริมาณที่น้อย (ร้อยละ 5-10 โดยมวล) โมเลกุลของน้ำจะถูกดูดซับเข้าไปในโมเลกุลของ DES แล้วสร้างพันธะไฮโดรเจนกับ HBD ส่งผลให้พันธะไฮโดรเจนของ DES แข็งแรงสามารถทำลายพันธะของลิกโนเซลลูโลสได้ดียิ่งขึ้น และทำให้ความหนืดของ DES ลดลง สามารถช่วยเพิ่มการถ่ายโอนมวลให้ DES สามารถเข้าไปปรับสภาพสารชีวมวลได้ดียิ่งขึ้น จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพการสกัดเพิ่มขึ้น สามารถอนุมานได้ว่าลิกนินละลายได้ดีใน DES ที่เติมน้ำมากกว่า DES บริสุทธิ์ และการปรับสภาพด้วย DES ที่เติมน้ำร้อยละ 25 โดยมวล สามารถสกัดลิกนินได้ดีที่สุด ซึ่งได้ปริมาณลิกนินน้อยกว่าการปรับสภาพด้วย DES บริสุทธิ์และ DES ที่เติมน้ำร้อยละ 5 โดยมวลของ DES ร้อยละ 26.40 และ 22.15 ตามลำดับ เนื่องจาก การเติมน้ำเข้าไปในปริมาณที่มากเกินไป (มากกว่าร้อยละ 25 โดยมวล) น้ำจะสร้างพันธะที่แข็งแกร่งกับส่วนประกอบของ DES ทำให้ปฏิสัมพันธ์ภายในโมเลกุลและระหว่างโมเลกุลลดลง และยับยั้งไม่ให้เกิดปฏิสัมพันธ์ระหว่าง HBA และ HBD ใน DES ทำให้คุณสมบัติทางกายภาพและคุณสมบัติทางเคมีของ DES เปลี่ยนแปลงไปอย่างมาก เป็นผลมาจากการหยุดสร้างพันธะไฮโดรเจนระหว่าง HBD และ HBA ใน DES เนื่องจากโมเลกุลน้ำจะทำการแย่งทำพันธะไฮโดรเจนกับ HBA ของ DES แทน ทำให้ DES มีประสิทธิภาพการสกัดลดลง และส่งผลให้ความสามารถในการละลายของลิกนินใน DES ลดลง และอาจทำให้ค่า pH ของ DES เปลี่ยนไป มีความเป็นกรดลดลง ทำให้ความสามารถในการให้ไฮโดรเจนของ DES ลดลง จึงไม่สามารถทำลายพันธะอีเทอร์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ส่งผลให้ประสิทธิภาพการสกัดลิกนินจึงลดลง โดยเมื่อเปรียบเทียบแนวโน้มของปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพด (Yield of lignin) กับงานวิจัยของ Kumar และคณะ [21] ที่ได้ทำการศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพในการปรับสภาพฟางข้าวสาลี ด้วย DES ที่เติมน้ำ สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการสกัดลิกนินได้เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเติมน้ำมากเกินไป มีประสิทธิภาพการสกัดลิกนินได้น้อยที่สุด ทำให้สามารถสรุปได้ว่าการเติมน้ำลงใน DES เพียงเล็กน้อย ไม่เพียงแต่ช่วยลดความหนืดของสารละลาย แต่ยังช่วยให้สารละลายสามารถเข้าไปถึงสารได้ดียิ่งขึ้น และเมื่อเทียบกับปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพด (Yield of lignin) จากการทดลอง พบว่ามีแนวโน้มที่เหมือนกัน ที่ความสามารถในการสกัดลิกนินจะเพิ่มขึ้นเมื่อเติมน้ำเข้าไปใน DES เล็กน้อย และ Kumar และคณะยังได้วัดความหนืด DES ซึ่งความหนืดของ DES ลดลงเมื่อเติมน้ำเข้าไปมากขึ้น ซึ่งน้ำจะเข้าไปในโมเลกุลของ DES ส่งผลต่อสภาพผิวของ DES ทำให้ความเป็นผิวของ DES เพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของน้ำที่เพิ่มขึ้น รวมถึงการเติมน้ำเข้าไปใน DES สามารถช่วยเพิ่มการถ่ายโอนมวลของลิกนินที่อยู่ในลิกโนเซลลูโลส ให้สามารถแพร่เข้าสู่ตัวทำละลายได้ดีขึ้น จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพการสกัดเพิ่มขึ้น และน้ำยังช่วยเพิ่มการไฮโดรไลซิสของพันธะอีเทอร์ของลิกนินอีกด้วย แต่การที่เติมน้ำเข้าไปใน DES มากเกินไป ปริมาณน้ำใน DES มากเกินไป ส่งผลให้ประสิทธิภาพการสกัดลิกนินลดลง ซึ่งอาจทำให้ความสามารถในการละลายของลิกนินใน DES ลดลง จากการทดลอง พบว่า ที่การเติมน้ำร้อยละ 0 (DES บริสุทธิ์) 5 และ

10 โดยมวลของ DES มีแนวโน้มในช่วงแรกที่ได้ทำการเติมน้ำเพียงเล็กน้อย ซึ่งต่างออกไปจากปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพด (Yield of lignin) พบว่าปริมาณลิกนินทั้งหมด (Total lignin) ต่างกันเพียงเล็กน้อยหรือแทบไม่ต่างกันเลย และมีแนวโน้มในช่วงท้ายที่เติมน้ำใน DES ปริมาณมากไป เหมือนกับปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพด (Yield of lignin) ที่เมื่อปริมาณน้ำใน DES มากจนเกินไป แสดงให้เห็นว่าการปรับสภาพด้วย DES กับ DES ที่เติมน้ำในปริมาณที่เหมาะสม มีประสิทธิภาพในการปรับสภาพเหมือนกัน แต่เมื่อเติมน้ำใน DES มากเกินไป จะทำให้ประสิทธิภาพในการปรับสภาพลดลง

และจากค่าความสามารถในการละลายที่ได้คำนวณไว้ดังตารางที่ 4.6 จากผลการทดลองพบว่า ลิกนินจะละลายได้ดีที่สุดใน DES ที่เติมน้ำร้อยละ 5 โดยมวลของ DES เมื่อเทียบกับค่าความสามารถในการละลายที่ได้คำนวณไว้ใน คือ  $13.65 \text{ (cal/ml)}^{1/2}$  พบว่า ค่าความสามารถในการละลายของ DES ที่เติมน้ำร้อยละ 5 โดยมวลของ DES มีค่าการละลายอยู่ในช่วงค่าความสามารถในการละลายของลิกนินที่ได้ทำนายไว้ คือ  $13.27$  ถึง  $13.45 \text{ (cal/ml)}^{1/2}$  จึงสามารถอนุมานได้ว่า ลิกนินที่ได้จากการปรับสภาพซังข้าวโพด มีค่าการละลายอยู่ในช่วง  $13.27$  ถึง  $13.65 \text{ (cal/ml)}^{1/2}$  สรุปได้ว่า การคำนวณค่าความสามารถในการละลาย สามารถช่วยทำนายสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดลิกนินได้ ทำให้สามารถกำหนดขอบเขตการศึกษาให้แคบลง โดยไม่ต้องทำการทดลองทุกสภาวะ

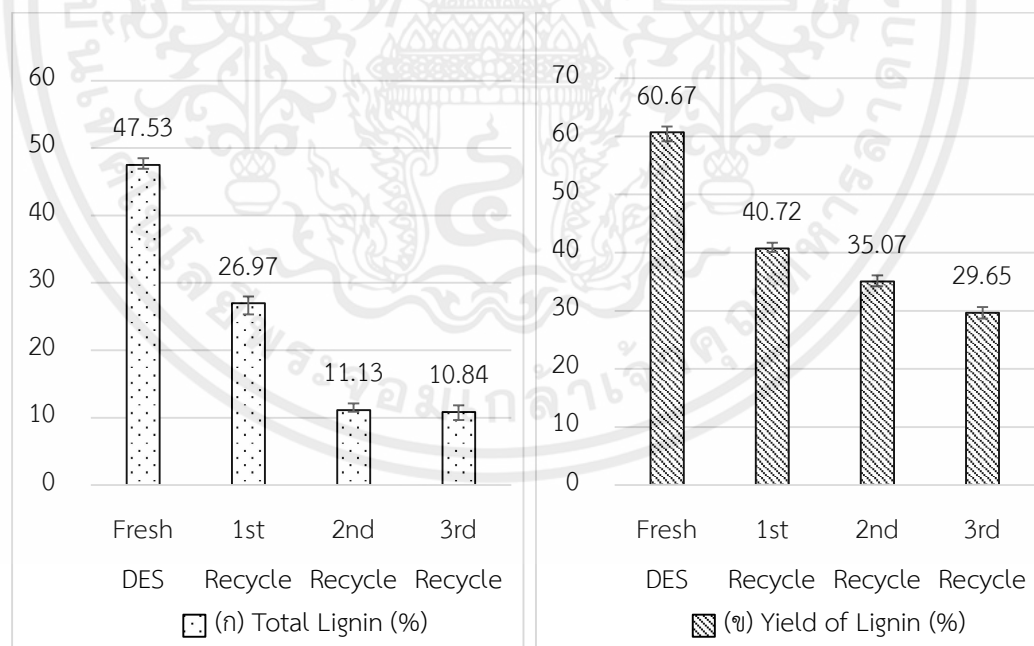
### 4.3 การปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES ที่กู้คืนออกมาได้

การปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES ที่กู้คืนออกมา โดยกู้คืน DES เพื่อสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ด้วยกู้คืน DES ด้วยเทคนิคการใส่สารต้านตัวทำลายแบบผสม ซึ่งเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการกู้คืน DES โดยนำส่วนของเหลวที่ได้หลังจากการเติมเอทานอลและน้ำไปทำการระเหยแบบสุญญากาศ (Vacuum Evaporation) 2 รอบ โดยในรอบแรก ทำการระเหยแยกเอทานอลกับน้ำ และในรอบที่สองทำการระเหยน้ำออกจาก DES

จากการทดลองปรับสภาพซังข้าวโพดที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วย DES ที่มีอัตราส่วนโดยมวลของ HBA ต่อ HBD เป็น 1:4 โดยเริ่มปรับสภาพด้วย DES บริสุทธิ์ จากนั้น กู้คืน DES ออกมาแล้วนำกลับไปใช้ในการปรับสภาพซังข้าวโพด 3 ครั้ง โดยไม่เติมส่วนประกอบหรือสารละลายบริสุทธิ์ของ DES เข้าไประหว่างรอบการทดลอง ซึ่งการปรับสภาพด้วย DES ที่กู้คืนออกมาได้ซ้ำแต่ละครั้งมีประสิทธิผลลดลงตามลำดับ โดยการปรับสภาพด้วย DES บริสุทธิ์มีประสิทธิผลมากที่สุด ได้ปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพด (Yield of lignin) ร้อยละ  $60.67 \pm 1.53$   $40.72 \pm 0.64$   $35.07 \pm 0.86$  และ  $29.65 \pm 1.00$  ตามลำดับ ซึ่งในการปรับสภาพครั้งที่ 3 ได้ปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพด (Yield of lignin) ลดลงจากการปรับสภาพด้วย DES บริสุทธิ์

ร้อยละ 31.02 และได้ปริมาณลิกนินทั้งหมด (Total lignin) ร้อยละ  $47.35 \pm 0.58$   $26.97 \pm 1.62$   $11.13 \pm 0.24$  และ  $10.84 \pm 1.18$  ตามลำดับ ซึ่งในการปรับสภาพครั้งที่ 3 ได้ลิกนินทั้งหมด (Total lignin) ลดลงจากการปรับสภาพด้วย DES บริสุทธิ์ร้อยละ 36.69

จากผลของการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES ดังรูปที่ 4.5 สังเกตได้ว่าปริมาณลิกนินทั้งหมด (Total lignin) มีแนวโน้มลดลงมากกว่าการลดลงของปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพด (Yield of lignin) เนื่องจาก DES ที่ถูกกู้คืนออกมาได้ในแต่ละรอบการวนใช้ มีสารอื่นๆ ตกค้างเพราะว่าแยกออกไปได้ไม่หมดทำให้ประสิทธิภาพในการปรับสภาพและความบริสุทธิ์ของลิกนินลดลง โดยเมื่อเปรียบเทียบแนวโน้มของปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพด (Yield of lignin) และปริมาณลิกนินทั้งหมด (Total lignin) เมื่อเปรียบกับงานวิจัยของกับงานวิจัยของ Yan และคณะ [7] และจากงานวิจัยของ Li และคณะ [34] ที่ได้ทำการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES แล้วได้ทำการกู้คืน DES เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่โดยไม่เติมส่วนประกอบหรือสารละลายบริสุทธิ์เข้าไประหว่างรอบการทดลอง มีแนวโน้มไปในทางเดียวกัน โดยในการปรับสภาพด้วย DES ที่กู้คืนออกมาได้ครั้งที่ 1 ได้ปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพดน้อยกว่าการปรับสภาพครั้งแรกซึ่งใช้ DES บริสุทธิ์ แล้วปริมาณผลผลิตลิกนินจากซังข้าวโพดจากการปรับสภาพด้วย DES ที่กู้คืนออกมาได้ครั้งต่อๆ มาลดลงตามจำนวนครั้งที่ปรับสภาพซ้ำ



**รูปที่ 4.5** ผลของการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES ที่กู้คืน ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนโดยมวลของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 1:20 โดยใช้สารผสมเอทานอลกับน้ำเข้มข้นร้อยละ 70 โดยปริมาตร ในการตกตะกอนลิกนิน

จากงานวิจัยได้บอกว่าประสิทธิภาพที่ลดลงของการปรับสภาพด้วย DES ที่กู้คืนออกมาได้ในแต่ละรอบการวนใช้ มีการสะสมองค์ประกอบอื่นๆ ที่ตกค้างอยู่ ดังนั้น เมื่อปรับสภาพด้วย DES ที่กู้คืนออกมาได้ซ้ำๆ สารตกค้างอื่นๆ ก็ยิ่งสะสมใน DES มากขึ้น ซึ่งสังเกตได้จากสีที่เข้มขึ้นของ DES ที่กู้คืนออกมาได้ ซึ่งจากการทดลองสีของ DES ที่กู้คืนออกมาได้หลังจากการปรับสภาพแต่ละรอบดังรูปที่ 4.6 สีของ DES เข้มขึ้นตามจำนวนครั้งในการนำกลับมาใช้ใหม่ แสดงให้เห็นว่าใน DES ที่กู้คืนออกมาได้มีองค์ประกอบอื่นๆ ที่ตกค้างอยู่ ทำให้ประสิทธิภาพในการปรับสภาพลดลง ทำให้ยังปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES ที่กู้คืนออกมาได้ซ้ำๆ ประสิทธิภาพในการปรับสภาพยิ่งลดลง และยังทำให้ความบริสุทธิ์ของลิกนินลดลง



รูปที่ 4.6 สีของ DES ที่กู้คืนหลังจากการปรับสภาพลิกนินจากซังข้าวโพดแต่ละรอบการนำกลับมาใช้

## บทที่ 5

### สรุปผลการดำเนินงาน และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการดำเนินงาน

งานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองการสกัดลิกลินจากการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วยตัวทำละลาย ดีพิยูเทคติก (Deep Eutectic Solvent, DES) ประกอบด้วยคลอรีนคลอไรด์ (Choline Chloride, ChCl) เป็น HBA และกรดแลคติก (Lactic Acid, LA) เป็น HBD โดยมีอัตราส่วนโดยมวลของซังข้าวโพดต่อ DES เท่ากับ 1:20 ได้ทำการศึกษาอัตราส่วนโดยมวลของ HBA ต่อ HBD ของ DES เท่ากับ 1:2 1:3 1:4 และ 1:5 ที่อุณหภูมิการสกัด 80 และ 120 องศาเซลเซียส หลังการปรับสภาพเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนโดยมวล HBA ต่อ HBD ของ DES เท่ากับ 1:4 ทำให้ได้ปริมาณลิกลิน หลังการปรับสภาพสูงที่สุด เป็นผลมาจากปริมาณ HBD ที่เพิ่มขึ้น ทำให้ DES มีความเป็นกรดและ ความมีขั้วสูงขึ้น ทำให้ค่าความสามารถในการละลายของ DES สูงขึ้น ซึ่งที่อัตราส่วน 1:4 ค่า ความสามารถในการละลายของ DES จะใกล้เคียงกับ ค่าความสามารถในการละลายของลิกลินมาก ที่สุด จึงสามารถทำให้สกัดลิกลินได้สูงที่สุดที่อัตราส่วน 1:4 แต่เมื่ออัตราส่วนเพิ่มขึ้นเป็น 1:5 ทำให้มี ปริมาณ HBD มากเกินไป ส่งผลให้ค่าความสามารถในการละลายของ DES ไม่ใกล้เคียงกับค่า ความสามารถในการละลายของลิกลิน จึงทำให้ที่อัตราส่วน 1:5 กลับได้ปริมาณลิกลินหลังการสกัด ลดลง และเมื่อทำการศึกษการเพิ่มอุณหภูมิในการสกัดจาก 80 เป็น 120 องศาเซลเซียส สามารถทำ ให้สกัดลิกลินได้สูงขึ้น เป็นผลมาจากความหนืดของ DES ที่ลดลงตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น จึงช่วยให้ DES สามารถเข้าไปปรับสภาพสารชีวมวลได้มากขึ้น แต่จากผลทดลองการสกัดลิกลินที่ 80 องศาเซลเซียส เทียบกับที่ 120 องศาเซลเซียส ได้ปริมาณลิกลินต่างกันเพียงเล็กน้อย และลิกลินจะเริ่มสลายตัวที่ อุณหภูมิสูงเกิน 120 องศาเซลเซียส จึงเลือกทำการสกัดลิกลินที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เนื่องจาก ใช้พลังงานในการสกัดที่น้อยกว่าแต่ได้ปริมาณลิกลินไม่แตกต่างกันมาก และสามารถป้องกันการ สลายตัวของลิกลินได้ดีกว่าการสกัดลิกลินที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส และได้ทำการศึกษการ ตกตะกอนลิกลินที่ได้จากการสกัด ด้วยสารละลายเอทานอลผสมน้ำความเข้มข้นร้อยละ 5 10 50 60 70 และ 95 โดยปริมาตร พบว่าเมื่อตกตะกอนลิกลินโดยใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นสูงขึ้น จะทำให้ สามารถตกตะกอนลิกลินได้สูงขึ้นตามความเข้มข้นของสารละลายที่เพิ่มขึ้น จนตกตะกอนลิกลินได้ สูงสุดที่ความเข้มข้นร้อยละ 70 โดยปริมาตร จากนั้นลิกลินจะตกตะกอนได้ลดลงที่ความเข้มข้นร้อย ละ 95 โดยปริมาตร เป็นผลมาจากที่ความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลผสมน้ำ เท่ากับร้อยละ 70 โดยปริมาตร มีค่าความสามารถในการละลายของสารละลายใกล้เคียงกับ ค่าความสามารถในการ

ละลายของลิกนินมากที่สุด จึงสามารถทำให้ตกตะกอนลิกนินออกมาได้สูงที่สุด และนอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES ผสมน้ำปริมาณที่แตกต่างกัน ร้อยละ 0 (DES บริสุทธิ์) 5 10 15 และ 25 โดยมวลของ DES ซึ่งการเติมน้ำจะทำให้ความหนืดของ DES ลดลงตามสัดส่วนของน้ำที่เพิ่มขึ้น ทำให้เมื่อนำ DES ผสมน้ำไปทำการปรับสภาพซังข้าวโพด จะเกิดการถ่ายโอนมวลได้ดีขึ้น เป็นผลมาจากความหนืดที่ลดลง ทำให้ค่าความสามารถในการละลายของ DES เพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพการสกัดเพิ่มขึ้น ซึ่งการสกัดโดยใช้ DES ผสมน้ำร้อยละ 5 โดยมวลของ DES สามารถทำให้สกัดลิกนินได้สูงที่สุด แต่หากเติมน้ำมากกว่าร้อยละ 5 โดยมวลของ DES จะส่งผลให้ประสิทธิภาพการสกัดลิกนินลดลงแทน เนื่องจากค่าความสามารถในการละลายของ DES ที่ผสมน้ำมากกว่าร้อยละ 5 โดยมวลของ DES มีค่าไม่ใกล้เคียงกับค่าความสามารถในการละลายของลิกนิน จึงทำให้ประสิทธิภาพในการสกัดลิกนินลดลง และนอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES ที่ได้จากการกักน้ำ 3 ครั้ง โดยทำการกักน้ำ DES ด้วยการระเหยแยกองค์ประกอบอื่นๆ ได้แก่ เอทานอลและน้ำ ออกจาก DES ภายใต้สภาวะสุญญากาศ ซึ่งวิธีการกักน้ำ DES ด้วยการระเหยแยกองค์ประกอบอื่นออกจาก DES ภายใต้สภาวะสุญญากาศ เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการกักน้ำ DES ที่สุด เนื่องจากการระเหยภายใต้สภาวะสุญญากาศใช้อุณหภูมิในการระเหยไม่สูงจนเกินไป จึงมั่นใจได้ว่า DES จะไม่ระเหยไปกับองค์ประกอบอื่นที่ต้องการแยก เนื่องจาก DES เป็นสารผสมที่มีอุณหภูมิ จุดเดือดสูง จากนั้นนำ DES ที่กักน้ำได้มาทำการปรับสภาพซังข้าวโพดใหม่อีกครั้ง เพื่อศึกษาประสิทธิภาพ DES ที่ได้จากการกักน้ำ โดยปริมาณลิกนินที่ได้หลังจากการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES ที่ได้จากการกักน้ำในแต่ละรอบการนำกลับมาใช้ใหม่ ปริมาณลิกนินที่ได้ยังมีปริมาณลดลงตามจำนวนครั้งการนำกลับมาใช้ใหม่ เป็นผลมาจาก DES ที่กักน้ำออกมาได้ มีองค์ประกอบอื่นๆ ตกค้างอยู่ เช่น ลิกนินจากการสกัดในรอบก่อนหน้าที่ทำการแยกออกได้ไม่หมด ทำให้เหลือตกค้างอยู่ใน DES ที่กักน้ำได้ ส่งผลให้ประสิทธิภาพการสกัดลิกนินด้วย DES ที่กักน้ำได้ มีประสิทธิภาพลดลงตามจำนวนรอบการนำกลับมาใช้ใหม่

นอกจากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการปรับสภาพลิกนินจากซังข้าวโพดแล้ว งานวิจัยนี้ยังได้ทำการวิเคราะห์หาค่าความสามารถในการละลายของ DES ที่อัตราส่วนโดยมวล HBA ต่อ HBD ต่างๆ ค่าความสามารถในการละลายของสารละลายเอทานอลผสมน้ำ ความเข้มข้นต่างๆ ที่นำมาใช้ตกตะกอนลิกนิน และค่าความสามารถในการละลายของ DES ที่ผสมน้ำปริมาณต่างๆ ซึ่งในกระบวนการสกัดลิกนินจากซังข้าวโพดที่สภาวะที่เหมาะสมที่สุด ที่ทำให้สามารถสกัดลิกนินได้สูงที่สุด จะมีค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ดังนี้ ในขั้นตอนการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES โดยใช้อัตราส่วนโดยมวลของ HBA ต่อ HBD ของ DES เท่ากับ 1:4 ได้ค่า  $\delta$ -values จากการคำนวณเท่ากับ  $13.45 \text{ (cal/ml)}^{1/2}$  ในขั้นตอนการตกตะกอนลิกนินที่ได้จากการสกัดโดยใช้สารละลาย

เอทานอลผสมน้ำความเข้มข้นร้อยละ 70 โดยปริมาตร ได้ค่า  $\delta$ -values จากการคำนวณเท่ากับ 13.27 (cal/ml)<sup>1/2</sup> และในขั้นตอนการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES ผสมน้ำร้อยละ 5 โดยมวลของ DES ได้ค่า  $\delta$ -values จากการคำนวณเท่ากับ 13.65 (cal/ml)<sup>1/2</sup> ซึ่งจากการคำนวณค่า  $\delta$ -values ที่ 3 สภาวะที่ดีที่สุด ที่ทำให้ได้ปริมาณลิกนินสูงสุด ค่า  $\delta$ -values ที่ได้จากการคำนวณทั้ง 3 สภาวะต่างๆ จะมีค่า  $\delta$ -values ใกล้เคียงกับ ค่าความสามารถในการละลายของลิกนินพอลิเมอร์ ( $\delta$ -values of lignin) ที่มีค่าอยู่ในช่วง 13 ถึง 15 (cal/ml)<sup>1/2</sup> ดังนั้น จากการคำนวณค่าความสามารถในการละลายที่สภาวะที่ดีที่สุด 3 สภาวะ แล้วได้ค่าความสามารถในการละลายใกล้เคียงกับ ค่าความสามารถในการละลายของลิกนิน จึงเป็นเหตุผลที่สามารถนำมายืนยันได้ว่า ที่สภาวะที่ดีที่สุดสภาวะนั้นๆ เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการนำมาสกัดลิกนินเพื่อให้ได้ปริมาณลิกนินสูงสุด

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. การทดลองการสกัดลิกนินด้วย DES ควรนำสารชีวมวลที่ต้องการสกัดลิกนินมาทำการตรวจโครงสร้าง เพื่อหาปริมาณสัดส่วนโมโนเมอร์ลิกนินทั้ง 3 ชนิดที่อยู่ในสารชีวมวลนั้นๆ เพื่อนำมาคำนวณหาค่าความสามารถในการละลาย (Solubility Parameters) ของลิกนินที่อยู่ในสารชีวมวลนั้นๆ เพื่อใช้ในการทำนายหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการนำมาสกัดลิกนินให้ได้สูง โดยจะสามารถทำนายหาอัตราส่วน HBA ต่อ HBD ของ DES และทำนายหาความเข้มข้นของสารละลายที่นำมาใช้ในการตกตะกอนลิกนิน ทำให้สามารถลดระยะเวลาและลดค่าใช้จ่ายในการทดลองการสกัดลิกนินได้ เนื่องจากช่วงที่ใช้ในการศึกษาแคบลง
2. จากผลการศึกษาในงานวิจัยนี้ ที่สกัดลิกนินด้วย DES ผสมน้ำร้อยละ 5 โดยมวลของ DES ทำให้ได้ปริมาณผลผลิตลิกนินสูงกว่าการสกัดลิกนินด้วย DES บริสุทธิ์ ดังนั้น การอบสารชีวมวลก่อนนำมาปรับสภาพอาจไม่มีความจำเป็น เพียงแค่ควบคุมให้ปริมาณน้ำในสารชีวมวลไม่เกินร้อยละ 5 โดยมวลของ DES จึงสามารถทำการบดสารชีวมวลและนำมาปรับสภาพด้วย DES ได้เลย เพื่อเป็นการประหยัดพลังงานสำหรับขั้นตอนการเตรียมสารชีวมวลต่อไป และควรเลือกใช้ DES ผสมน้ำ หรือ DES ผสมสารอื่นๆ ที่สามารถช่วยลดความหนืดของ DES ได้ พร้อมทั้งสามารถทำให้ค่าความสามารถในการละลายของ DES ที่ผสมสารนั้นๆ มีค่าใกล้เคียงกับ ค่าความสามารถในการละลายของลิกนินในสารชีวมวลที่นำมาสกัด มาทำการทดลองการสกัดลิกนิน เนื่องจากการสกัดลิกนินด้วย DES ผสมน้ำ สามารถทำให้ได้ปริมาณผลผลิตลิกนินสูงกว่าการสกัดลิกนินด้วย DES บริสุทธิ์

## เอกสารอ้างอิง

- [1] มติชน, 2565. ส่อง 5 พี่เขตรัฐกิจ สัมมนาประกันรายได้ พลิกฟื้นเศรษฐกิจ. [https://www.matichon.co.th/politics/news\\_3178382](https://www.matichon.co.th/politics/news_3178382) (เข้าถึงเมื่อ 10 ธันวาคม 2565).
- [2] Wei Wang, Duu-Jong Lee, 2021. Lignocellulosic biomass pretreatment by deep eutectic solvents on lignin extraction and saccharification enhancement: A review. *Bioresource Technology* Volume 339. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125587>.
- [3] Mohd Hazwan, Bin Hussin, 2018. Extraction, modification and characterization of lignin from oil palm fronds as corrosion inhibitors for mild steel in acidic solution. *Plant Archives* Vol 20(2):3431-3438.
- [4] Sourav Roy, Livleen Shukla, Sandeep Kumar Singh, 2020. Pre-Treatment and Value-Added Products of Lignocellulosic Waste: A Review. e-ISSN:2581-6063 (online), ISSN:0972-5210. *Plant Archives* Volume 20 No.2, pp. 3431-3438
- [5] Cheng-Wu Zhang, Shu-Qian Xia, Pei-Sheng Ma, 2016. Facile pretreatment of lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents. *Bioresource Technology*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.026>
- [6] Guilong Yan, Yuzhen Zhou, Liqin Zhao, Wei Wang, Yuchen Yang, Xinyi Zhao, Ying Chen, Xiaoya Yao, 2022. Recycling of deep eutectic solvent for sustainable and efficient pretreatment of corncob. *Industrial Crops and Products* Volume 183. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115005>.
- [7] Asli Isci, Martin Kaltschmitt, 2021. Recovery and recycling of deep eutectic solvents in biomass conversions: a review. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01860-9>.
- [8] Meng-Jiao Zhao, Qin-Qin Xu, Jian-Zhong Yin, Jun-Bing Lu, Wen-Ting Luo, Jv-Tao Liu, Dan Zhou, 2019. Pretreatment of corn cob in [EMIM][OAc] and [EMIM][OAc]/ethanol (water). *Bioprocess Biosyst Eng*. <https://doi.org/10.1007/s00449-019-02126-5>.
- [9] Ali Nawaz, Rida Chaudhary, Ikram Ul Haq, Xiaoliang Fu, Rong Huang, Hamid Mukhtar, Kankan Jiang, 2023. Delignification of Halophyte *Atriplex crassifolia* by Green Recyclable Deep Eutectic Solvents for Enhanced Production of Biogas. *Fermentation* Volume9 Issue 3. <https://doi.org/10.3390/fermentation9030314>.

- [10] Fernando José Borges Gomes, Rafael Eloy de Souza, Edvá Oliveira Brito, Roberto Carlos Costa Lelis, Larisse Aparecida Ribas Batalha, Fernando Almeida Santos, Dalton Longue Junior, 2020. A review on lignin sources and uses. *J Appl Biotechnol Bioeng* 7(3):100-105. <https://doi.org/10.15406/jabb.2020.07.00222>
- [11] Djalal Trache, Ahmed F. Tarchoun, Mehdi Derradji, Tuan S. Hamidon, Nanang Masruchin, Nicolas Brosse, M. Hazwan Hussin, 2020. Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications. *Front. Chem.* 8:392. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00392>
- [12] Sofia Chanioti, Constantina Tzia, 2014. Solid-Liquid Extraction. Chapter 6. <http://dx.doi.org/10.1201/b17803-7>
- [13] Ratchapol Pawongrat, 2021. Pretreatment processes for enhancing the efficiency of ethanol production from lignocellulosic agricultural wastes. *Veridian E-Journal, Science and Technology Silpakorn University* ISSN 2408 – 1248. <https://ph01.tci-thaijo.org/index.php/VESTSU/article/view/35649/29930>. (accessed 15 January 2023).
- [14] Benworth B. Hansen, Stephanie Spittle, Brian Chen, 2020. Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. *Chem. Rev.* 2021, 121, 3, 1232–1285. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00385>
- [15] Emma L. Smith, Andrew P. Abbott, Karl S. Ryder, 2014. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, 114(21), 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
- [16] Attila Kovacs, Pieter Billen, Iris Cornet, Marc Wijnants, Erik C. Neyts, 2020. Modeling the Physicochemical Properties of Natural Deep Eutectic Solvents - A Review. *ChemSusChem*, 13(15), 3789–3804. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000286>
- [17] Ahmad Alhadid, Liudmila Mokrushina, Mirjana Minceva, 2019. Modeling of Solid-Liquid Equilibria in Deep Eutectic Solvents: A Parameter Study. Alhadid, A., Mokrushina, L., & Minceva, M. (2019). Modeling of Solid-Liquid Equilibria in Deep Eutectic Solvents: A Parameter Study. *Molecules*, 24(12), 2334. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules24122334>.
- [18] Renita Manurung, Golda C. Simanjuntak, Raja N. Perez, Ardian Syahputra, Muhammad Arif Alhamdi, Halimatussa'Diah Siregar, Ruri Rizki Syahputri Zuhri,

2019. Production of Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvent with Hydrogen Bond Donor D-Glucose and Ethylene Glycol. *Mater. Sci. Eng.* 505 012134. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/505/1/012134>.
- [19] Philip G. Jessop, David A. Jessop, Dongbao Fua, Lam Phan, 2012. Solvatochromic parameters for solvents of interest in green chemistry. *Green Chem.*, 2012,14, 1245-1259. <https://doi.org/10.1039/C2GC16670D>
- [20] Tengfei Li, Gaojin Lyu, Yu Liu, Rui Lou, Lucian A. Lucia 1,3 ID , Guihua Yang, Jiachuan Chen, Haroon A. M. Saeed, 2017. Deep Eutectic Solvents (DESs) for the Isolation of Willow Lignin (*Salix matsudana* cv. Zhuliu). *International Journal of Molecular Sciences*, 18(11), 2266. <http://dx.doi.org/10.3390/ijms18112266>
- [21] Adepu K. Kumar, Bhumika S. Parikh, Mohanty Pravakar, 2015. Natural deep eutectic solvent mediated pretreatment of rice straw: bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(10), 9265–9275. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4780-4>.
- [22] Xu H., Peng J., Kong Y., Liu Y., Su Z., Li B., Tian W., 2020. Key process parameters for deep eutectic solvents pretreatment of lignocellulosic biomass materials: A review. *Bioresource Technology*, 123416. doi:10.1016/j.biortech.2020.123416. [6](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123416).
- [23] Christopher L. Waters, Rajiv R. Janupala, Richard G. Mallinson, Lance L. Lobban, 2017. Staged thermal fractionation for segregation of lignin and cellulose pyrolysis products: An experimental study of residence time and temperature effects. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2017.05.008>.
- [24] Xin Zhang, Mingkun Yang, Qipeng Yuan, Gang Cheng, 2019. Controlled Preparation of Corn cob Lignin Nanoparticles and their Size-Dependent Antioxidant Properties: Toward High Value Utilization of Lignin. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019, 7, 17166–17174. <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03535>.
- [25] Yongzhuang Liu, Noemi Deak, Zhiwen Wang, Haipeng Yu, Lisanne Hameleers, Edita Jurak, Peter J. Deuss & Katalin Barta, 2021. Tunable and functional deep eutectic solvents for lignocellulose valorization. *NATURE COMMUNICATIONS* | (2021) 12:5424. <https://www.nature.com/articles/s41467-021-25117-1>.

- [26] Rui Lou, Ruoshui Ma, Kuan-ting Lin, Aftab Ahamed, Xiao Zhang, 2019. Facile Extraction of Wheat Straw by Deep Eutectic Solvent (DES) to Produce Lignin Nanoparticles. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019, 7, 10248–10256. <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05816>.
- [27] Marcelo Goldmann W., Ahola J., Mikola M., Tanskanen J., 2018. Solubility and fractionation of Indulin AT kraft lignin in ethanol-water media. *Separation and Purification Technology*. doi:10.1016/j.seppur.2018.06.054.
- [28] Isci A., Kaltschmitt M., 2021. Recovery and recycling of deep eutectic solvents in biomass conversions: a review. *Biomass Conversion and Biorefinery*. doi:10.1007/s13399-021-01860-9.
- [29] NI, Q. HU, 1995. Alcell@ Lignin Solubility in Ethanol-Water Mixtures. Issue 12 p. 1441-1446. <https://doi.org/10.1002/app.1995.070571203>.
- [30] Tamir A., 1982. Prediction of latent heat of vaporization of multicomponent mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 8: 13 1- 147. doi.org/10.1016/0378-3812(82)80031-9.
- [31] J.M.Smith, H.C.Van Ness, M.M.Abbott, McGrawHill (7th edition), 2005. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*.
- [32] Alok Sattlewal, Ruchi Agrawal, Parthapratim Das, Samarthya Bhagia, Yunqiao Pu, Suresh K. Puri, SSV Ramakumar, Arthur Ragauskas, 2018. Assessing the facile pretreatments of bagasse for efficient enzymatic conversion and their impacts on structural and chemical properties. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, Just Accepted Manuscript. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b04773.
- [33] Chen L, Yu Q, Wang Q, Wang W, Qi W, Zhuang X, Wang Z, Yuan Z, 2019. A novel deep eutectic solvent from ligninderived acids for improving the enzymatic digestibility of herbal residues from cellulose. *Cellulose* 26:1947–1959. DOI: 10.1007/s10570-018-2190-8.
- [34] Zhe Linga,b, Zongwei Guob, Caoxing Huang, Lei Yaoc, Feng Xub, 2020. Deconstruction of oriented crystalline cellulose by novel levulinic acid based deep eutectic solvents pretreatment for improved enzymatic accessibility. *Bioresource Technology* 305(139–146):123025. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123025>.

- [35] Xiao-Jun Shen, Jia-Long Wen, Qing-Qing Mei, Xue Chen, Dan Sun, Tong-Qi Yuana, Run-Cang Sun, 2019. Facile fractionation of lignocelluloses by biomass-derived deep eutectic solvent (DES) pretreatment for cellulose enzymatic hydrolysis and lignin valorization. *Green Chemistry*, Issue 2. <https://doi.org/10.1039/C8GC03064B>.
- [36] Mamilla JLK, Novak U, Grilc M, Likozar B, 2019. Natural deep eutectic solvents (DES) for fractionation of waste lignocellulosic biomass and its cascade conversion to value-added bio-based chemicals. *Biomass Bioenerg* 120:417–425. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.12.002>.
- [37] Giorgio Grillo, Veronika Gunjevic, Kristina Radošević, Ivana Radojčić Redovniković, Giancarlo Cravotto, 2020. Deep Eutectic Solvents and Nonconventional Technologies for Blueberry-Peel Extraction: Kinetics, Anthocyanin Stability, and Antiproliferative Activity. *Antioxidants* 2020, 9(11), 1069. <https://doi.org/10.3390/antiox9111069>.
- [38] Ao-Lin Li, Xue-Dan Hou, Kai-Peng Lin, Xuan Zhang, Ming-Hui Fu, 2018. Rice straw pretreatment using deep eutectic solvents with different constituents molar ratios: Biomass fractionation, polysaccharides enzymatic digestion and solvent reuse. *J Biosci Bioeng*. 2018 Sep;126(3):346-354. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2018.03.011>.
- [39] Chinedu Agu, Matthew Menkiti, Pascal Ohale, Victor Ugonabo, 2020. Extraction modeling, kinetics, and Thermodynamicss of solvent extraction of Irvingia gabonensis kernel oil, for possible industrial application. for possible industrial application. *Authorea*. February 05, 2020. DOI: 10.22541/au.158091356.61061074.
- [40] Xin Zhang, Mingkun Yang, Qipeng Yuan, Gang Cheng, 2019. Controlled Preparation of Corncob Lignin Nanoparticles and their Size-Dependent Antioxidant Properties: Toward High Value Utilization of Lignin. *ACS Sustainable Chem. Eng*. 2019, 7, 17166–17174. <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03535>.
- [41] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, D. Crocker, 2008. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. *Laboratory Analytical Procedure (LAP)*.

- [42] Fedors, R.F., 1974. A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids. *Polymer Engineering & Science*, 14, 147-154. <https://doi.org/10.1002/pen.760140211>.
- [43] Loow YL, Wu TY, Tan KA, Lim YS, Siow LF, Jahim JM, Mohammad AW, Teoh WH, 2015. Recent Advances in the Application of Inorganic Salt Pretreatment for Transforming Lignocellulosic Biomass into Reducing Sugars. *J Agric Food Chem* 63(38):8349–8363. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b01813>.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก.

### ผลการทดลอง

ตารางที่ ก.1 ผลของอัตราส่วน HBA ต่อ HBD ของ DES ในการปรับสภาพซังข้าวโพด ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 1:20 โดยใช้สารละลายเอทานอลผสมน้ำเข้มข้นร้อยละ 95 โดยปริมาตร ในการตกตะกอนลิกนิน

อัตราส่วน HBA ต่อ HBD	ชุดการ ทดลอง	น้ำหนักลิกนินที่สกัดได้ (g)		%AIL	ค่าการ ดูดกลืนแสง	D	ASL (g/L)	%ASL	Total Lignin (%)		Yield of Lignin (%)	
		ก่อน Autoclave	หลัง Autoclave						ทั้งหมด	เฉลี่ย	ทั้งหมด	เฉลี่ย
1:2	1	0.4064	0.08	19.6850	0.613	1	0.0041	0.4087	20.09	21.26 ±1.21	20.32	19.93 ±1.81
	2	0.3592	0.08	22.2705	0.371	1	0.0025	0.2473	22.52		17.96	
	3	0.4302	0.09	20.9205	0.368	1	0.0025	0.2453	21.17		21.51	
1:3	1	0.4832	0.13	26.9040	0.395	1	0.0026	0.2633	27.17	27.92 ±0.74	24.16	24.70 ±1.55
	2	0.4700	0.13	27.6596	0.41	1	0.0027	0.2733	27.93		23.50	
	3	0.5290	0.15	28.3554	0.439	1	0.0029	0.2927	28.65		26.45	
1:4	1	0.7365	0.26	35.3021	0.546	1	0.0036	0.3640	35.67	35.88 ±0.36	36.83	36.16 ±0.71
	2	0.7084	0.25	35.2908	0.582	1	0.0039	0.3880	35.68		35.42	
	3	0.7247	0.26	35.8769	0.632	1	0.0042	0.4213	36.30		36.24	
1:5	1	0.5999	0.19	31.6719	0.458	1	0.0031	0.3053	31.98	31.89 ±0.63	29.99	29.55 ±0.44
	2	0.5823	0.18	30.9119	0.451	1	0.0030	0.3007	31.21		29.12	
	3	0.5909	0.19	32.1543	0.47	1	0.0031	0.3133	32.47		29.55	

หมายเหตุ D คือ อัตราส่วนปริมาตรของเหลวที่ได้จากการกรองหลังเข้าเครื่อง Autoclave ต่อปริมาตรของเหลวก่อนเข้าเครื่อง Autoclave

ตารางที่ ก.2 ผลของอุณหภูมิต่อการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES อัตราส่วน ChCl:LA เท่ากับ 1:4 เวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 1:20 โดยใช้สารละลายเอทานอลผสมน้ำเข้มข้นร้อยละ 95 โดยปริมาตร ในการตกตะกอนลิกนิน

อุณหภูมิ	ชุดการทดลอง	น้ำหนักลิกนินที่สกัดได้ (g)		%AIL	ค่าการดูดกลืนแสง	D	ASL (g/L)	%ASL	Total Lignin (%)		Yield of Lignin (%)	
		ก่อน Autoclave	หลัง Autoclave						ทั้งหมด	เฉลี่ย	ทั้งหมด	เฉลี่ย
80°C	1	0.7365	0.26	35.3021	0.546	1	0.0036	0.3640	35.67	35.88 ±0.36	36.83	36.16 ±0.71
	2	0.7084	0.25	35.2908	0.582	1	0.0039	0.3880	35.68		35.42	
	3	0.7247	0.26	35.8769	0.632	1	0.0042	0.4213	36.30		36.24	
120°C	1	0.7500	0.28	37.3333	0.644	1	0.0026	0.2633	37.76	37.20 ±1.29	37.50	38.00 ±0.50
	2	0.7600	0.27	35.2810	0.657	1	0.0027	0.2733	35.72		38.00	
	3	0.7700	0.29	37.6623	0.684	1	0.0029	0.2927	38.12		38.50	

หมายเหตุ D คือ อัตราส่วนปริมาตรของเหลวที่ได้จากการกรองหลังเข้าเครื่อง Autoclave ต่อปริมาตรของเหลวก่อนเข้าเครื่อง Autoclave

ตารางที่ ก.3 ผลของความเข้มข้นของสารละลายเอทานอล (ร้อยละโดยปริมาตร) ที่ใช้ในการตกตะกอนลิกนินที่ได้หลังการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES อัตราส่วน  $\text{CHCl}_3:\text{LA}$  เท่ากับ 1:4 ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 1:20

ความเข้มข้นเอทานอล	ชุดการทดลอง	น้ำหนักลิกนินที่สกัดได้ (g)		%AIL	ค่าการดูดกลืนแสง	D	ASL (g/L)	%ASL	Total Lignin (%)		Yield of Lignin (%)	
		ก่อน Autoclave	หลัง Autoclave						ทั้งหมด	เฉลี่ย	ทั้งหมด	เฉลี่ย
5%	1	0.25	0.03	11.1200	0.580	1	0.0039	0.3867	11.51	12.85 ±1.18	12.50	11.33 ±1.04
	2	0.22	0.03	13.2727	0.628	1	0.0042	0.4187	13.69		11.00	
	3	0.21	0.03	12.9524	0.614	1	0.0041	0.4093	13.36		10.50	
10%	1	0.43	0.09	21.4750	0.574	1	0.0038	0.3827	21.86	20.42 ±1.86	21.56	19.92 ±1.48
	2	0.39	0.08	20.7001	0.598	1	0.0040	0.3987	21.10		19.54	
	3	0.37	0.07	17.9480	0.553	1	0.0037	0.3687	18.32		18.67	
50%	1	1.02	0.40	39.3159	0.504	1	0.0034	0.3360	39.65	38.51 ±1.03	50.87	50.72 ±0.46
	2	1.00	0.38	37.7628	0.697	1	0.0046	0.4647	38.23		50.20	
	3	1.02	0.38	37.1893	0.692	11.2083	0.0046	0.4613	37.65		51.09	
60%	1	1.12	0.49	43.3750	0.613	1	0.0041	0.4087	43.78	41.97 ±1.58	56.00	55.17 ±0.76
	2	1.10	0.44	40.4091	0.660	1	0.0044	0.4400	40.85		55.00	
	3	1.09	0.45	40.8624	0.627	1	0.0042	0.4180	41.28		54.50	
70%	1	1.20	0.56	46.6667	0.668	1	0.0045	0.4453	47.11	47.52 ±0.60	60.00	60.67 ±0.76
	2	1.21	0.57	46.7769	0.695	1.0169	0.0046	0.4633	47.24		60.50	
	3	1.23	0.59	47.7496	0.681	1	0.0045	0.4540	48.20		61.50	
95%	1	0.74	0.26	35.3021	0.546	1	0.0036	0.3640	35.67	35.88 ±0.36	36.82	36.16 ±0.71
	2	0.71	0.25	35.2908	0.582	1	0.0039	0.3880	35.68		35.42	
	3	0.72	0.26	35.8769	0.632	1	0.0042	0.4213	36.30		36.24	

หมายเหตุ D คือ อัตราส่วนปริมาตรของเหลวที่ได้จากการกรองหลังเข้าเครื่อง Autoclave ต่อปริมาตรของเหลวก่อนเข้าเครื่อง Autoclave

ตารางที่ ก.4 ผลของการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES ที่เติมน้ำ (ร้อยละโดยมวล) ในการปรับสภาพซังข้าวโพด ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนโดยมวลของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 1:20 โดยใช้สารผสมเอทานอลกับน้ำ เข้มข้นร้อยละ 70 โดยปริมาตร ในการตกตะกอนลิกนิน

ปริมาณน้ำ	ชุดการทดลอง	น้ำหนักลิกนินที่สกัดได้ (g)		%AIL	ค่าการดูดกลืนแสง	D	ASL (g/L)	%ASL	Total Lignin (%)		Yield of Lignin (%)	
		ก่อน Autoclave	หลัง Autoclave						ทั้งหมด	เฉลี่ย	ทั้งหมด	เฉลี่ย
0%	1	1.20	0.56	46.6667	0.668	1	0.0045	0.4453	46.18	47.52 ±0.60	60.00	60.67 ±0.76
	2	1.21	0.57	46.7769	0.695	1.0169	0.0046	0.4633	47.94		60.50	
	3	1.23	0.59	47.7496	0.681	1	0.0045	0.4540	47.51		61.50	
5%	1	1.30	0.59	45.7851	0.595	1	0.0040	0.3967	46.76	47.21 ±0.92	64.77	64.92 ±0.61
	2	1.31	0.62	47.5530	0.576	1.7143	0.0038	0.3840	47.11		65.59	
	3	1.29	0.61	47.1465	0.544	1.7143	0.0036	0.3627	46.49		64.39	
10%	1	1.22	0.57	46.3197	0.666	1	0.0044	0.4440	42.79	46.79 ±0.31	61.21	61.74 ±0.51
	2	1.24	0.58	46.7238	0.580	1	0.0039	0.3867	43.25		61.81	
	3	1.24	0.57	46.0741	0.625	2.1538	0.0042	0.4167	42.76		62.22	
15%	1	1.08	0.46	42.3542	0.652	1	0.0043	0.4347	37.01	42.93 ±0.28	54.11	54.74 ±0.84
	2	1.11	0.48	42.8174	0.650	1.3226	0.0043	0.4333	38.76		55.69	
	3	1.09	0.46	42.3674	0.589	1	0.0039	0.3927	37.43		54.40	
25%	1	0.78	0.28	36.5992	0.611	1	0.0041	0.4073	46.18	37.73 ±0.91	38.79	38.52 ±0.63
	2	0.78	0.30	38.3806	0.564	1.6667	0.0038	0.3760	47.94		38.96	
	3	0.76	0.28	37.0022	0.638	1	0.0043	0.4253	47.51		37.79	

หมายเหตุ D คือ อัตราส่วนปริมาตรของเหลวที่ได้จากการกรองหลังเข้าเครื่อง Autoclave ต่อปริมาตรของเหลวก่อนเข้าเครื่อง Autoclave

ตารางที่ ก.5 ผลของการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES ที่กู้คืนออกมาได้ ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนโดยมวลของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 1:20 โดยใช้สารผสมเอทานอลกับน้ำ เข้มข้นร้อยละ 70 โดยปริมาตร ในการตกตะกอนลิกนิน

รอบการปรับสภาพ	ชุดการทดลอง	น้ำหนักลิกนินที่สกัดได้ (g)		%AIL	ค่าการดูดกลืนแสง	D	ASL (g/L)	%ASL	Total Lignin (%)		Yield of Lignin (%)	
		ก่อน Autoclave	หลัง Autoclave						ทั้งหมด	เฉลี่ย	ทั้งหมด	เฉลี่ย
Fresh DES	1	1.20	0.56	46.6667	0.668	1	0.0045	0.4453	47.11	47.52 ±0.60	60.00	60.67 ±0.76
	2	1.21	0.57	46.7769	0.695	1.0169	0.0046	0.4633	47.24		60.50	
	3	1.23	0.59	47.7496	0.681	1	0.0045	0.4540	48.20		61.50	
1 <sup>st</sup> Recycle	1	0.83	0.21	25.1690	0.668	1.3333	0.0045	0.4453	25.61	26.98 ±1.62	41.42	40.72 ±0.64
	2	0.80	0.21	26.0983	0.674	1.3571	0.0045	0.4493	26.55		40.17	
	3	0.81	0.23	28.3391	0.647	1.4167	0.0043	0.4313	28.77		40.58	
2 <sup>nd</sup> Recycle	1	0.68	0.07	10.9274	0.630	1	0.0042	0.4200	11.35	11.13 ±0.24	34.18	35.07 ±0.86
	2	0.72	0.08	10.4486	0.625	1	0.0042	0.4167	10.87		35.89	
	3	0.70	0.08	10.7666	0.618	1	0.0041	0.4120	11.18		35.16	
3 <sup>rd</sup> Recycle	1	0.62	0.07	11.7246	0.660	5	0.0044	0.4400	12.16	10.84 ±1.18	30.79	29.65 ±1.00
	2	0.59	0.06	10.0991	0.537	2.7857	0.0036	0.3580	10.46		29.26	
	3	0.58	0.06	9.5658	0.519	3.2727	0.0035	0.3460	9.91		28.91	

หมายเหตุ D คือ อัตราส่วนปริมาตรของเหลวที่ได้จากการกรองหลังเข้าเครื่อง Autoclave ต่อปริมาตรของเหลวก่อนเข้าเครื่อง Autoclave

## ภาคผนวก ข.

### ตัวอย่างการคำนวณ

ในภาคผนวก ข นี้เป็นตัวอย่างการคำนวณของการปรับสภาพซังข้าวโพดด้วย DES ที่เติมน้ำ ร้อยละ 5 โดยมวล ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนโดยมวลของของแข็ง ต่อของเหลว เท่ากับ 1:20 โดยใช้สารผสมเอทานอลกับน้ำเข้มข้นร้อยละ 70 โดยปริมาตร ในการ ตกตะกอนลิกนิน ชุดการทดลองที่ 1

#### ข.1 การคำนวณหาปริมาณลิกนินทั้งหมด (Total Lignin)

คำนวณร้อยละของปริมาณลิกนินที่ไม่ละลายในกรด (Acid-Insoluble Lignin, AIL) ได้จาก สมการที่ 3.1

$$AIL(\%) = \frac{W_{\text{final}}}{W_{\text{initial}}} \times 100\% \quad (3.1)$$

โดยที่  $W_{\text{initial}}$  คือ น้ำหนักแห้งของสารตัวอย่างที่ตกตะกอนได้ก่อนเข้าเครื่อง Autoclave (g)

$W_{\text{final}}$  คือ น้ำหนักแห้งของสารตัวอย่างหลังเข้าเครื่อง Autoclave (g)

$$AIL(\%) = \frac{0.5931}{1.30} \times 100\% = 45.78\%$$

คำนวณร้อยละของปริมาณลิกนินที่ละลายในกรด (Acid-Soluble Lignin, ASL) ได้จากสมการ ที่ 3.2 และ 3.3

$$ASL(\text{g/L}) = \frac{A}{b \times \epsilon} \times D \quad (3.2)$$

$$ASL(\%) = \frac{ASL(\text{g/L})}{1000 \times W} \times V \times 100\% \quad (3.3)$$

โดยที่ A คือ ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)

b คือ ขนาดความกว้างของคิวเวทท์ที่แสงส่องผ่าน (Light Path, 1 cm)

$\epsilon$  คือ Absorptivity ( $\epsilon_{\text{Lignin}} = 30, \text{ l/g/cm}$ )

D คือ อัตราส่วนปริมาตรของเหลวที่ได้จากการกรองหลังเข้าเครื่อง Autoclave ต่อปริมาตร ก่อนเข้าเครื่อง Autoclave

W คือ น้ำหนักสารตัวอย่าง (g)

V คือ ปริมาตรของของเหลวที่ได้จากการกรองก่อนเข้าเครื่อง Autoclave (ml)

$$\text{ASL}(g/L) = \frac{0.668}{1 \times 30} \times 1 = 0.0040$$

$$\text{ASL}(\%) = \frac{0.0040}{1000 \times 1} \times 29 \times 100\% = 0.40\%$$

คำนวณร้อยละของปริมาณลิกนินที่สกัดได้ทั้งหมด [41] จากสมการที่ 3.4

$$\text{Total Lignin}(\%) = \text{AIL}(\%) + \text{ASL}(\%) \quad (3.4)$$

โดยที่ AIL คือ ร้อยละปริมาณลิกนินที่ละลายไม่ได้ในกรด

ASL คือ ร้อยละปริมาณลิกนินที่ละลายได้ในกรด

$$\text{Total Lignin}(\%) = 45.78\% + 0.40\% = 46.76\% \quad (3.4)$$

## ข.2 การคำนวณหาปริมาณผลผลิตลิกนิน (Yield of Lignin)

คำนวณร้อยละของผลผลิตของลิกนินที่สกัดได้ [39] จากสมการที่ 3.5

$$\text{Total Lignin}(\%) = \frac{W_E}{W_B} \times 100\% \quad (3.5)$$

โดยที่  $W_E$  คือ น้ำหนักแห้งของสารตัวอย่างที่ตกตะกอนได้ก่อนเข้าเครื่อง Autoclave (g)

$W_B$  คือ น้ำหนักของซังข้าวโพดที่นำมาปรับสภาพ (g)

$$\text{Total Lignin}(\%) = \frac{0.59}{1.30} \times 100\% = 64.77\%$$

## ข.3 การคำนวณหาค่าความสามารถในการละลายของลิกนิน (Solubility of Lignin, $\delta_{\text{lignin}}$ )

ค่าความสามารถในการละลายของลิกนิน (Solubility of Lignin,  $\delta_{\text{lignin}}$ ) หาได้จาก ค่าพลังงานของการกลายเป็นไอ ( $\Delta H_i$ ) และปริมาตรในหน่วยโมลาร์ ( $\Delta V_i$ ) ของอะตอมและหมู่ฟังก์ชันของลิกนิน โดยสามารถคำนวณได้จากสมการของ Hildebrand and Scott ดังสมการที่ 2.4

$$\delta = \left( \frac{\Delta H_i}{\Delta V_i} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

โดยที่  $\Delta H_i$  คือ พลังงานของการกลายเป็นไอ (Latent Heat of Vaporization) ของอะตอมหรือหมู่ฟังก์ชันที่เป็นส่วนประกอบ (cal/mol)

$\Delta V_i$  คือ ปริมาตรในหน่วยโมลาร์ (Molar Volume) ของอะตอมหรือหมู่ฟังก์ชัน  
ที่เป็นส่วนประกอบ (ml/mol)

**ตารางที่ ข.1** ค่าพลังงานของการกลายเป็นไอ ( $\Delta H_i$ ) และปริมาตรในหน่วยโมลาร์ ( $\Delta V_i$ ) ของอะตอม  
และหมู่ฟังก์ชันของลิกนิน [42]

Atom or Group		$\Delta H_i$ (cal/mol)	$\Delta V_i$ (ml/mol)
H unit (p-coumaryl alcohol)	2 x OH	2 x 7,120	2 x 10.0
	CH <sub>2</sub>	1,180	16.1
	2 x CH	2 x 980	2 x 8.3
	C=	1,190	7.8
	Phenylene (p)	3,815	52.4
	Total	22,385	112.9
G unit (coniferyl alcohol)	2 x OH	2 x 7,120	2 x 10.0
	CH <sub>3</sub>	1,125	33.5
	CH <sub>2</sub>	1,180	16.1
	2 x CH	2 x 980	2 x 8.3
	C=	1,190	7.8
	Phenyl (trisubstituted)	3,815	33.4
	O	960	8.6
	Total	24,470	136.0
S unit (sinapyl alcohol)	2 x OH	2 x 7,120	2 x 10.0
	2 x CH <sub>3</sub>	2 x 1,125	2 x 33.5
	CH <sub>2</sub>	1,180	16.1
	2 x CH	2 x 980	2 x 8.3
	C=	1,190	7.8
	Phenyl (tetra- substituted)	3,815	10.1
	2 x O	2 x 960	2 x 8.6
	Total	26,555	154.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากงานวิจัยของ Y.NI และคณะ [29] สัดส่วนปริมาณหน่วยย่อยลิกนินทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ H unit ร้อยละ 4 G unit ร้อยละ 76 และ S unit ร้อยละ 20 สามารถนำมาคำนวณค่าความสามารถในการละลายของลิกนิน ดังนี้

$$\delta_{\text{lignin}} = \left( \frac{\sum \Delta H_i}{\sum \Delta V_i} \right)^{1/2}$$

$$\delta_{\text{lignin}} = \left( \frac{(0.04 \times 22,385) + (0.76 \times 24,470) + (0.20 \times 26,555)}{(0.04 \times 112.9) + (0.76 \times 136.0) + (0.20 \times 154.8)} \right)^{1/2}$$

$$\delta_{\text{lignin}} = 13.37 \text{ (cal / ml)}^{1/2}$$

#### ข.4 การคำนวณค่าความสามารถในการละลายของ DES (Solubility of DES, $\delta_{\text{DES}}$ )

ค่าความสามารถในการละลายของ DES (Solubility of DES,  $\delta_{\text{DES}}$ ) ที่อัตราส่วน HBA ต่อ HBD ต่างๆ หาได้จาก ค่าพลังงานของการกลายเป็นไอ ( $\Delta H_i$ ) และปริมาตรในหน่วยโมลาร์ ( $\Delta V_i$ ) ของอะตอมและหมู่ฟังก์ชันของส่วนประกอบทั้งสองของ DES ได้แก่ คลอรีนคลอไรด์ (Choline Chloride, ChCl) และกรดแลคติก (Lactic Acid, LA) โดยสามารถคำนวณได้จากสมการของ Hildebrand and Scott ดังสมการที่ 2.4

$$\delta = \left( \frac{\Delta H_i}{\Delta V_i} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

โดยที่  $\Delta H_i$  คือ พลังงานของการกลายเป็นไอ (Latent Heat of Vaporization) ของอะตอมหรือหมู่ฟังก์ชันที่เป็นส่วนประกอบ (cal/mol)  
 $\Delta V_i$  คือ ปริมาตรในหน่วยโมลาร์ (Molar Volume) ของอะตอมหรือหมู่ฟังก์ชันที่เป็นส่วนประกอบ (ml/mol)

**ตารางที่ ข.2** ค่าพลังงานของการกลายเป็นไอ ( $\Delta H_i$ ) และปริมาตรในหน่วยโมลาร์ ( $\Delta V_i$ ) ของอะตอม และหมู่ฟังก์ชันของ HBA และ HBD ใน DES [42]

Atom or Group		$\Delta H_i$ (cal/mol)	$\Delta V_i$ (ml/mol)
HBA (ChCl, C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> NOCl)	OH	7,120	10
	3 × CH <sub>3</sub>	3 × 1,125	3 × 33.5
	2 × CH <sub>2</sub>	2 × 1,180	2 × 16.1
	N	389	12.2
	Cl	470	16.9
	Total	13,714	171.8
HBD (LA, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> )	2 × OH	2 × 7,120	2 × 10
	CH <sub>3</sub>	1,125	33.5
	CH	980	8.3
	C=	1,190	7.8
	O	960	8.6
	Total	18,495	78.2

จากผลการทดลองที่อัตราส่วน HBA ต่อ HBD เท่ากับ 1:4 เป็นอัตราส่วน DES ที่ดีที่สุดในการสกัดลิแกนด์จากซังข้าวโพด สามารถนำมาคำนวณค่าความสามารถในการละลายของ DES ดังนี้

ที่อัตราส่วน HBA ต่อ HBD เท่ากับ 1:4 คิดเป็นสัดส่วนร้อยละ HBA ต่อ HBD เท่ากับ 20:80

$$\delta_{DES(1:4)} = \left( \frac{\sum \Delta H_i}{\sum \Delta V_i} \right)^{1/2}$$

$$\delta_{DES(1:4)} = \left( \frac{(0.2 \times 13,714) + (0.8 \times 18,495)}{(0.2 \times 171.8) + (0.8 \times 78.2)} \right)^{1/2}$$

$$\delta_{DES(1:4)} = 13.45 \text{ (cal / ml)}^{1/2}$$

### ข.5 การคำนวณค่าทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics Parameters)

ค่าทางอุณหพลศาสตร์ทั้ง 3 ค่า ได้แก่ ค่าการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy,  $\Delta G$ ) ค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปี (Enthalpy change,  $\Delta H$ ) และค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปี (Entropy change,  $\Delta S$ ) ได้ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หาค่าคงที่สมดุลของการสกัด (K) [39] ได้จากสมการที่ 2.15

$$K = \frac{Y_T}{Y_u} \quad (2.15)$$

โดยที่  $Y_T$  คือ ร้อยละของปริมาณผลผลิตลิกนินที่สกัดได้จากสารชีวมวล

$Y_u$  คือ ร้อยละของปริมาณลิกนินในสารชีวมวลก่อนนำมาสกัด

ที่อุณหภูมิเท่ากับ 80 องศาเซลเซียส

$$K_{80^{\circ}\text{C}} = \frac{36.16\%}{40.00\%} = 0.904$$

ที่อุณหภูมิเท่ากับ 120 องศาเซลเซียส

$$K_{120^{\circ}\text{C}} = \frac{38.00\%}{40.00\%} = 0.950$$

สามารถหาค่าพลังงานอิสระกิบส์ ( $\Delta G$ ) ได้จากสมการที่ 2.14

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2.14)$$

โดยที่  $\Delta G$  คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระกิบส์ (kJ/mol)

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส มีค่าเท่ากับ 8.314 J/K·mol

T คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการสกัด (K)

K คือ ค่าคงที่สมดุลของการสกัด

ที่อุณหภูมิเท่ากับ 80 องศาเซลเซียส

$$\Delta G_{80^{\circ}\text{C}} = -8.314 \cdot (80 + 273.15) \cdot \ln(0.904) = -0.2963 \text{ kJ/mol}$$

ที่อุณหภูมิเท่ากับ 120 องศาเซลเซียส

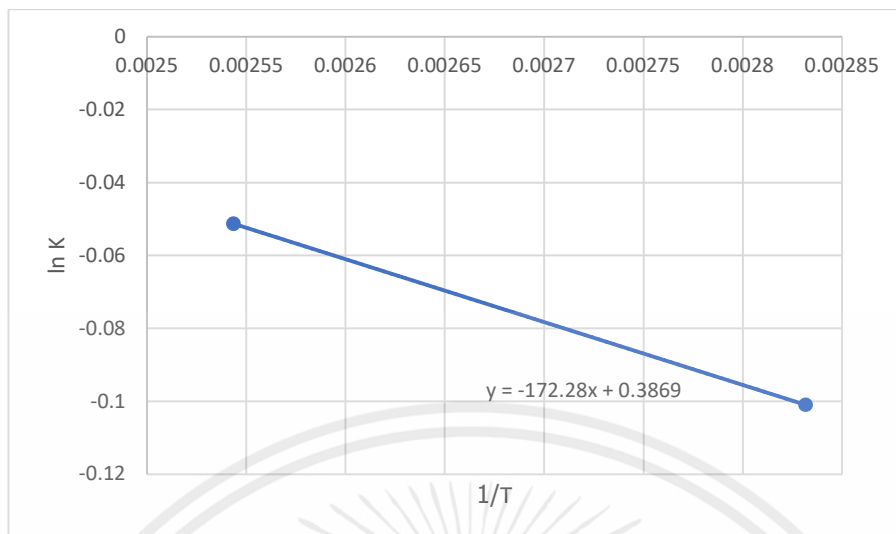
$$\Delta G_{120^{\circ}\text{C}} = -8.314 \cdot (120 + 273.15) \cdot \ln(0.950) = -0.1677 \text{ kJ/mol}$$

สามารถหาค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปี ( $\Delta H$ ) และค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปี ( $\Delta S$ ) ได้จากสมการ Van't Hoff [39] ดังสมการที่ 2.16

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2.16)$$

โดยที่  $\Delta H$  คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปี (kJ/mol)

$\Delta S$  คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปี (J/K·mol)



**รูปที่ ข.1** ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิของการสกัดกับค่าคงที่สมดุลของการสกัด ตามสมการของ Van't Hoff ที่อุณหภูมิของการสกัดเท่ากับ 80 และ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วย DES อัตราส่วน ChCl:LA เท่ากับ 1:4 อัตราส่วนโดยมวลของแข็งต่อของเหลว เท่ากับ 1:20 โดยใช้สารผสมเอทานอลกับน้ำ เข้มข้นร้อยละ 95 โดยปริมาตร ในการตกตะกอนลิกันิน

จากความสัมพันธ์สมการเส้นตรงของ Van't Hoff

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

$$y = 0.3869 - 172.28x$$

ดังนั้น สามารถหาค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนทาลปี ( $\Delta H$ ) ได้ ดังนี้

$$-172.28 = -\frac{\Delta H}{R}$$

$$-172.28 = -\frac{\Delta H}{8.314}$$

$$\Delta H = 14323 \text{ kJ/mol}$$

สามารถหาค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปี ( $\Delta S$ ) ได้ ดังนี้

$$0.3869 = \frac{\Delta S}{R}$$

$$0.3869 = \frac{\Delta S}{8.314}$$

$$\Delta S = 3.2167 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

ซึ่งความสัมพันธ์ของตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ทั้ง 3 ตัวแปรสามารถอธิบาย [39] ได้จากสมการที่ 2.17

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.17)$$

จากการคำนวณค่าทางอุณหพลศาสตร์ทั้ง 3 ค่า สามารถนำมาใช้อธิบายกระบวนการสกัดลิกลินินจากซังข้าวโพดด้วย DES ได้ ดังนี้

**ตารางที่ ข.3** ค่าการเปลี่ยนแปลงทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics Parameters) ของการสกัดลิกลินินที่อุณหภูมิ 80 และ 120 องศาเซลเซียส

Temperature (°C)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/K·mol)
80	-0.2963	1.4323	3.2167
120	-0.1677		

ค่าพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy,  $\Delta G$ ) มีค่าเป็นลบ อธิบายได้ว่า กระบวนการสกัดลิกลินินเป็นกระบวนการที่สามารถเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ (Spontaneous Process) และแนวโน้มค่า  $\Delta G$  ที่เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการสกัดที่เพิ่มขึ้น หมายความว่า กระบวนการสกัดที่อุณหภูมิสูงสามารถดำเนินไปข้างหน้าได้มากกว่ากระบวนการสกัดที่อุณหภูมิต่ำ เป็นผลทำให้การสกัดที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส สามารถสกัดได้ปริมาณลิกลินินมากกว่าที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และจากการที่ค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนทาลปี ( $\Delta H$ ) มีค่าเป็นบวก อธิบายได้ว่า กระบวนการสกัดลิกลินินเป็นกระบวนการดูดความร้อน (Endothermic Process) และค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปี ( $\Delta S$ ) มีค่าเป็นบวก อธิบายได้ว่า กระบวนการสกัดลิกลินินเป็นกระบวนการที่ผันกลับไม่ได้ (Irreversible Process) จากความสัมพันธ์ของค่าทางอุณหพลศาสตร์ทั้งสามตามสมการที่ 2.17) ค่า  $\Delta H$  กับ  $\Delta S$  ที่มีค่าเป็นบวก และทำให้ค่า  $\Delta G$  มีค่าเป็นลบ อธิบายได้ว่ากระบวนการสกัดลิกลินินจากซังข้าวโพดด้วย DES สามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิสูงเท่านั้นถึงจะทำให้กระบวนการสามารถดำเนินไปข้างหน้าได้เป็นผลิตภัณฑ์

ข.6 การคำนวณหาค่าความสามารถในการละลายของสารผสมเอทานอลกับน้ำ  
(Solubility of Ethanol in Water :  $\delta_{\%EtOH \text{ in Water}}$ )

ค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ -values) ของตัวทำละลายเอทานอลในน้ำ [29] สามารถหาได้จากสมการที่ 2.7

$$\delta = \left[ \frac{(\Delta H - RT) \times s.g. \times \rho}{MW} \right]^{1/2} \quad (2.7)$$

โดยที่	$\Delta H$	คือ ค่าความร้อนของการกลายเป็นไอของสารผสม (cal/mol)
	R	คือ ค่าคงที่ของแก๊ส มีค่าเท่ากับ 1.987 cal/K.mol
	T	คือ อุณหภูมิ ณ จุดกลายเป็นไอของสารผสม (K)
	s.g.	คือ ค่าความถ่วงจำเพาะของสารผสม
	$\rho$	คือ ความหนาแน่นของสารผสม (g/ml)
	MW	คือ น้ำหนักโมเลกุลของสารผสม (g/mol)

$$\delta = \left[ \frac{(9,834.73 - [1.987 \times (84.86 + 273.15)]) \times 0.8523 \times 0.8523}{37.66} \right]^{1/2}$$

ดังนั้น  $\delta = 13.27 \text{ (cal / ml)}^{1/2}$

**หมายเหตุ** สามารถหาค่าความร้อนของการกลายเป็นไอของสารผสม ( $\Delta H$ ) ค่าอุณหภูมิ ณ จุดกลายเป็นไอของสารผสม (T), ค่าความถ่วงจำเพาะของสารผสม (s.g.), ความหนาแน่นของสารผสม ( $\rho$ ), สามารถหาน้ำหนักโมเลกุลของสารผสม (MW) ได้ ดังนี้

- อุณหภูมิ ณ จุดกลายเป็นไอของสารผสม (T)

$$T = x_{EtOH} T_{EtOH} + x_{Water} T_{Water}$$

$$T = (0.7 \times 78.37) + (0.3 \times 100) = 84.86^\circ C$$

- ความหนาแน่นของสารผสม ( $\rho$ )

$$\rho = x_i \rho_i + x_j \rho_j$$

$$\rho = (0.7 \times 0.789) + (0.3 \times 1) = 0.8523 \text{ g / cm}^3$$

- ค่าความถ่วงจำเพาะของสารผสม (s.g.)

$$\text{s.g.} = \frac{\rho}{\rho_{\text{water}}}$$

$$\text{s.g.} = \frac{0.8523 \text{ g/cm}^3}{1 \text{ g/cm}^3} = 0.8523$$

- น้ำหนักโมเลกุลของสารผสม (MW)

$$\text{MW} = \sum x_i \text{MW}_i$$

$$\text{MW} = x_i \text{MW}_i + x_j \text{MW}_j$$

$$\text{MW} = (0.7 \times 46.07) + (0.3 \times 46.07) = 37.66 \text{ g/mol}$$

สามารถหาค่าความร้อนการกลายเป็นไอของสารผสม (Latent Heat of Vaporization of Mixture Solution,  $\Delta H$ ) ได้ดังนี้

- สัดส่วนโดยโมลในเฟสของเหลวของสารบริสุทธิ์ ( $x_i$ ) ที่เอทานอลความเข้มข้นร้อยละ 70 โดยปริมาตร

$$x_{\text{EtOH}} = \frac{m_{\text{EtOH}}}{m_{\text{Total}}}$$

$$= \frac{\rho_{\text{EtOH}} V_{\text{EtOH}} / \text{MW}_{\text{EtOH}}}{(\rho_{\text{EtOH}} V_{\text{EtOH}} + \rho_{\text{Water}} V_{\text{Water}}) / (\text{MW}_{\text{EtOH}} + \text{MW}_{\text{Water}})}$$

$$= \frac{(0.789 \times 70) / 46.08}{[(0.798 \times 70) + (1 \times 30)] / [46.08 + 18]} = 0.8250$$

$$x_{\text{Water}} = \frac{m_{\text{Water}}}{m_{\text{Total}}}$$

$$= \frac{\rho_{\text{Water}} V_{\text{Water}} / \text{MW}_{\text{Water}}}{(\rho_{\text{EtOH}} V_{\text{EtOH}} + \rho_{\text{Water}} V_{\text{Water}}) / (\text{MW}_{\text{EtOH}} + \text{MW}_{\text{Water}})}$$

$$= \frac{(1 \times 30) / 18}{[(0.798 \times 70) + (1 \times 30)] / [46.08 + 18]} = 0.1750$$

- ค่าความร้อนของการกลายเป็นไอของสารผสม ( $\Delta H$ )

$$\Delta H = x_{\text{EtOH}} \Delta H_{\text{EtOH}} + x_{\text{Water}} \Delta H_{\text{Water}}$$

$$\Delta H = (0.8250 \times 846) + (0.1750 \times 2,260) = 1093.5074 \text{ kJ / kg}$$

$$\Delta H = \left( \frac{1093.5074 \text{ kJ}}{1 \text{ kg}} \right) \left( \frac{1 \text{ kg}}{1,000 \text{ g}} \right) \left( \frac{238.85 \text{ cal}}{1 \text{ kJ}} \right) \left( \frac{37.66 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = 9,834.73 \text{ cal / mol}$$

## ข.7 การคำนวณหาความสามารถในการละลายของ DES ผสมน้ำ (Solubility of

### Water in DES : $\delta_{\% \text{Water in DES}}$ )

ค่าความสามารถในการละลายของ DES ผสมน้ำ (Solubility of Water in DES,  $\delta_{\% \text{Water in DES}}$ ) ที่การเติมน้ำปริมาณต่างๆ หาได้จาก ค่าพลังงานของการกลายเป็นไอ ( $\Delta H_i$ ) และปริมาตรในหน่วยโมลาร์ ( $\Delta V_i$ ) ของอะตอมและหมู่ฟังก์ชันของส่วนประกอบทั้งสาม ได้แก่ คลอรีนคลอไรด์ (Choline Chloride, ChCl) และกรดแลคติก (Lactic Acid, LA) และน้ำ โดยสามารถคำนวณได้จากสมการของ Hildebrand and Scott ดังสมการที่ 2.4

$$\delta = \left( \frac{\Delta H_i}{\Delta V_i} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

โดยที่  $\Delta H_i$  คือ พลังงานของการกลายเป็นไอ (Latent Heat of Vaporization) ของอะตอมหรือหมู่ฟังก์ชันที่เป็นส่วนประกอบ (cal/mol)

$\Delta V_i$  คือ ปริมาตรในหน่วยโมลาร์ (Molar Volume) ของอะตอมหรือหมู่ฟังก์ชันที่เป็นส่วนประกอบ (ml/mol)

**ตารางที่ ข.4** ค่าพลังงานของการกลายเป็นไอ ( $\Delta H_i$ ) และปริมาตรในหน่วยโมลาร์ ( $\Delta V_i$ ) ของอะตอมและหมู่ฟังก์ชันของ HBA และ HBD ใน DES ที่เติมน้ำ [42]

Atom or Group		$\Delta H_i$ (cal/mol)	$\Delta V_i$ (ml/mol)
HBA (ChCl, C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> NOCl)	OH	7,120	10
	3 × CH <sub>3</sub>	3 × 1,125	3 × 33.5
	2 × CH <sub>2</sub>	2 × 1,180	2 × 16.1
	N	389	12.2
	Cl	470	16.9

	Total	13,714	171.8
HBD (LA, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> )	2 x OH	2 x 7,120	2 x 10
	CH <sub>3</sub>	1,125	33.5
	CH	980	8.3
	C=	1,190	7.8
	O	960	8.6
	Total	18,495	78.2
Water (H <sub>2</sub> O)	2 x OH	2 x 7,120	2 x 10
	Total	14,240	20

จากผลการทดลองที่การเติมน้ำผสมกับ DES ปริมาณร้อยละ 5 โดยมวล เป็นปริมาณที่ดีที่สุด ทำให้สามารถสกัดลิพิดจากซังข้าวโพดได้ปริมาณสูงสุด สามารถนำมาคำนวณค่าความสามารถในการละลายของ DES ผสมน้ำ ดังนี้

ที่อัตราส่วน HBA ต่อ HBD เท่ากับ 1:4 ผสมกับน้ำร้อยละ 5 โดยมวล คิดเป็นสัดส่วนร้อยละ HBA ต่อ HBD ต่อ น้ำ เท่ากับ 19.05 : 76.19 : 4.76

$$\delta_{\text{DES(1:4) + 5\% w/w Water}} = \left( \frac{\sum \Delta H_i}{\sum \Delta V_i} \right)^{1/2}$$

$$\delta_{\text{DES(1:4) + 5\% w/w Water}} = \left( \frac{(0.1905)(13,714) + (0.7619)(18,495) + (0.0476)(14,240)}{(0.1905)(171.8) + (0.7619)(78.2) + (0.0476)(20.0)} \right)^{1/2}$$

$$\delta_{\text{DES(1:4) + 5\% w/w Water}} = 13.65 \text{ (cal / ml)}^{1/2}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ประวัติผู้ทำวิจัยโดยย่อ

ชื่อ นางสาวพกาสินี มารมย์

E-mail phakasinee.marom@gmail.com

62010573@kmitl.ac.th

**ประวัติการศึกษา** ปริญญาตรี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิศวกรรมเคมี สถาบันเทคโนโลยี

พระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

**ประสบการณ์ทำงาน** ฝึกงานที่ บริษัท ทีโอเอ เพ้นท์ (ประเทศไทย) จำกัด (มหาชน)

ชื่อ นางสาววรรณา ศิลปประดิษฐ์

E-mail Warunya.Sil@hotmail.com

62010805@kmitl.ac.th

**ประวัติการศึกษา** ปริญญาตรี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิศวกรรมเคมี สถาบันเทคโนโลยี

พระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

**ประสบการณ์ทำงาน** ฝึกงานที่ บริษัท ไทยเรยอน จำกัด (มหาชน)