



การศึกษามบัตินทางจลนศาสตร์และไอโซเทอมของการดูดซับเมื่อใช้วัสดุลิกโนเซลลูโลส
ในกระบวนการแยกไบโอบิวทานอล

The Study of Kinetics and Isotherms Using Lignocellulose as an Adsorbent for
Biobutanol Separation

อักรินทร์ บุญสมบัติ^{1*} และ อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย²

¹ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

เขตวัฒนา กรุงเทพมหานคร 10110

²วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เขตปทุมวัน กรุงเทพมหานคร 10330

*E-mail: akarin@g.swu.ac.th

บทคัดย่อ

จากผลของเชื้อเพลิงฟอสซิลที่กำลังจะหมดไปในอนาคตอันใกล้ ทำให้มีการศึกษาพลังงานทางเลือกเพื่อนำมาใช้ทดแทนเพิ่มมากขึ้น ซึ่งเชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพสูงกว่าเอทานอลที่มีการผลิตเพื่อใช้ทดแทนอยู่ในปัจจุบันก็คือบิวทานอล โดยบิวทานอลสามารถผลิตได้จากกระบวนการ Acetone-Butanol-Ethanol (ABE) fermentation ในกระบวนการดังกล่าวได้สารประกอบหลักคือ บิวทานอลและสารประกอบอีกสองชนิดที่มีปริมาณค่อนข้างสูงอยู่ในสารละลายคือ อะซีโตนและเอทานอล ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาการแยกบิวทานอลโดยใช้กระบวนการดูดซับซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้พลังงานต่ำและมีประสิทธิภาพสูง โดยเลือกใช้วัสดุดูดซับจากชีวมวลสองชนิดคือ ชังข้าวโพดและเปลือกสับประรด ที่ผ่านกระบวนการปรับสภาพก่อนนำไปใช้เป็นวัสดุดูดซับ โดยจากการศึกษาพบว่า กระบวนการปรับสภาพทั้ง 2 วิธี (การปรับสภาพด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และกรดไฮโดรคลอริก และการสกัดแยกลิแกนด์ด้วยกรด) ให้ผลของการดูดซับบิวทานอลและความสามารถในการเลือกดูดซับที่ต่างกัน โดยเปลือกสับประรดที่ผ่านการปรับสภาพด้วยวิธีการแยกลิแกนด์ (PP2) ให้ผลที่ดีที่สุดจึงนำมา

Received: June 15, 2017

Revised: November 22, 2017

Accepted: November 22, 2017

ศึกษาจลนศาสตร์และไอโซเทอมของการดูดซับ ซึ่งพบว่าจลนศาสตร์การดูดซับบิวทานอลของ PP2 ที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับแบบจำลอง Pseudo-second order จึงทำให้ได้สมการที่สามารถใช้ทำนายพฤติกรรมในการดูดซับได้ และเมื่อนำแบบจำลองของฟรอนคิชและแลงเมียร์มาอธิบายไอโซเทอมของการดูดซับที่เกิดขึ้นพบว่าสมการของไอโซเทอมการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลองของแลงเมียร์ จึงนำสมการดังกล่าวมาทำนายค่าความสามารถในการดูดซับบิวทานอลที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ได้ โดยเมื่อเทียบกับงานวิจัยอื่น พบว่า ที่ความเข้มข้นของบิวทานอลที่สมดุลของการดูดซับเท่ากับ 2000 มิลลิกรัมต่อลิตร PP2 มีค่าความสามารถในการดูดซับเท่ากับ 65.44 มิลลิกรัมต่อกรัม ซึ่งใกล้เคียงกับซีโอไลต์ ZSM-5 ซึ่งเมื่อพัฒนากระบวนการแยกกลีทินจากเปลือกสับประรดให้มีความบริสุทธิ์เชื่อว่าจะสามารถเพิ่มความเป็น Hydrophobic และส่งผลให้ค่าความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้นได้ เนื่องจากมีผลต่อการดูดซับมากกว่าความเป็นรูพรุนของวัสดุ

คำสำคัญ: เปลือกสับประรด ชั่งข้าวโพด บิวทานอล กระบวนการดูดซับ

Abstract

As a result of fossil fuels that tend to lessen continually, the production in alternative energy such as butanol is investigated. Biobutanol is produced via ABE fermentation which forms mixture of Acetone, Butanol, and Ethanol then the separation process is considered. In this work, adsorption process using biomass from corncob and pineapple peel was applied in batch experiment. Both samples were pretreated by 2 methods to modify the composition of cellulose, hemicellulose, and lignin which may affect the adsorption process. The results show that, among 2 biomass and 2 methods, Pineapple peel which treated by isolation of lignin method (PP2) can selectively adsorb butanol over acetone and ethanol. In addition, it has the highest adsorption capacity of butanol. In terms of kinetics, it revealed that the adsorption of butanol in binary system using PP2 consistent with the Pseudo-second order model then the equation was constructed to predict the adsorption behavior. Moreover, the Langmuir and Freundlich isotherms were applied at various butanol concentrations. It was found that the Langmuir model was fitted and the equilibrium isotherm equation was acquired. Compared to other works, the PP2 has calculated adsorption capacity of 65.44 mg/g nearly the ZSM-5 zeolite, indicating that the porosity may not essential than the hydrophobicity.

Keywords: pineapple peel, corncob, butanol, adsorption

1. บทนำ

ในปัจจุบันพลังงานทดแทนได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากเสถียรภาพของราคาน้ำมันรวมถึงการที่ประเทศไทยต้องนำเข้าน้ำมันดิบในปริมาณมากสำหรับภาคขนส่งในประเทศ เอทานอลเป็นหนึ่งในเชื้อเพลิงที่มีการเติมลงในน้ำมันเพื่อลดการนำเข้าน้ำมันดิบและมีส่วนในการเพิ่มคุณภาพน้ำมัน แต่ก็ยังมีข้อเสียอยู่บางประการเช่น การใช้พลังงานสูงในขั้นตอนของการทำให้บริสุทธิ์เนื่องจากเอทานอลเป็นสารมีขั้วทำให้แยกจากน้ำได้ยาก หรือพลังงานต่อปริมาตรที่น้อยเมื่อเทียบกับน้ำมันแก๊สโซลีน รวมถึงเอทานอลมีค่าการกักความร้อนที่สูง การจะใช้เป็นเชื้อเพลิงผสมในแก๊สโซลีนใน ความเข้มข้นมากต้องมีการดัดแปลงเครื่องยนต์ รวมถึงระบบจ่ายน้ำมัน [1, 2] ในปัจจุบันจึงมีงานวิจัยจำนวนมากมุ่งไปที่การผลิตเชื้อเพลิงชีวทานอลจากจุลชีพ (ไบโอชีวทานอล) ซึ่งไบโอชีวทานอลสามารถลดปัญหาที่กล่าวมาข้างต้นได้หลายประการ รวมถึงมีพลังงานต่อปริมาตรที่มากกว่า โดยสามารถผลิตได้จากแบคทีเรียในกลุ่ม *Clostridium* ผ่านกระบวนการ ABE (Acetone-Butanol-Ethanol) Fermentation อย่างไรก็ตามหนึ่งในปัญหาหลักของการผลิตชีวทานอลจากกระบวนการดังกล่าว คือ ชีวทานอลที่ผลิตได้มีความเข้มข้นต่ำ (ประมาณ 1-2%) [3] และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการหมักไม่ได้มีเพียงชีวทานอลอย่างเดียว แต่เป็นสารละลายผสมระหว่าง อะซีโตน:ชีวทานอล:เอทานอล ในอัตราส่วนประมาณ 3:6:1 ทำให้กระบวนการแยกด้วยการกลั่นต้องใช้พลังงานสูง [4] กระบวนการแยกชีวทานอลหลังผลิตจึงเป็นกระบวนการที่มีความสำคัญเนื่องจากส่งผลต่อต้นทุนการผลิต

กระบวนการแยกไบโอชีวทานอลที่มีการศึกษา นอกจากการกลั่น ยังมีการใช้กระบวนการอื่น ๆ เช่น การสกัดโดยใช้ของเหลว การใช้แก๊สในการแยก การใช้เยื่อเลือกผ่าน รวมถึงการใช้ตัวดูดซับ ซึ่งทุกกระบวนการต่างก็ใช้พลังงานน้อยกว่ากระบวนการกลั่น โดยเฉพาะอย่างยิ่งการใช้ตัวดูดซับที่ใช้พลังงานน้อยที่สุดเนื่องจากการดูดซับเป็นกระบวนการคายความร้อน การใช้กระบวนการดังกล่าวจึงเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ ในการแยกชีวทานอลให้บริสุทธิ์ 99.99% พบว่าการดูดซับใช้พลังงานน้อยกว่าการกลั่นถึง 10 เท่า [5] นอกจากกระบวนการแยกโดยใช้ตัวดูดซับจะใช้พลังงานน้อยแล้ว ชนิดของตัวดูดซับที่ใช้ยังมีสมบัติในการดูดซับแบบคัดเลือกต่างกัน (Selective Adsorption) ทำให้สามารถเลือกใช้ตัวดูดซับให้ตรงกับความต้องการในการแยกได้ และสามารถแยกออกจากการดูดซับได้เพียงเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเท่านั้น เกณฑ์ทั่วไปที่ใช้ในการเลือกตัวดูดซับ คือ อัตราการดูดซับและความสามารถในการดูดซับ รวมถึงสมบัติในการดูดซับแบบคัดเลือกและราคา โดยอัตราการดูดซับนั้นมีความสำคัญเป็นอย่างมาก เนื่องจากการดูดซับได้เร็วทำให้เหมาะที่จะใช้ในการแยกในระหว่างการหมัก เพื่อที่จะปล่อยอาหารเลี้ยงเชื้อที่ดูดซับชีวทานอลแล้วกลับเข้าสู่กระบวนการหมัก ในทางกลับกันถ้าใช้เวลานานก็จะต้องใช้ตัวดูดซับในปริมาณมาก

วัสดุที่มีการนำมาศึกษาในปัจจุบัน เช่น ถ่านกัมมันต์ พอลิเมอร์เรซิน polyvinylpyridine (PVP) รวมถึงซีโอไลต์ [6-8] ในขณะที่วัสดุประเภทลิกโนเซลลูโลสยังไม่มีการศึกษาสมบัติการดูดซับในกระบวนการผลิตไบโอชีวทานอล จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าวัสดุประเภทลิกโนเซลลูโลสสามารถนำมาดูดซับสารประกอบคาเตชินได้ดี ซึ่ง

สารประกอบคาเตชินมีหมู่ไฮดรอกซิลเช่นเดียวกับสารประกอบบิวทานอล และมีการรายงานว่าตัวดูดซับที่เหมาะสมในการนำมาใช้เพื่อดูดซับบิวทานอลนั้นต้องมีสมบัติ Hydrophobic [6] ซึ่งตรงกับสมบัติของลิกนินในวัสดุประเภทลิกโนเซลลูโลส การนำมาศึกษาเพื่อใช้ในการแยกบิวทานอลจึงมีความน่าสนใจ เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีเหลือใช้ภายในประเทศเทียบกับตัวดูดซับทางการค้าที่มีราคาแพงและใช้เทคโนโลยีสูงในการสังเคราะห์

โดยผู้วิจัยเลือกศึกษาวัสดุ 2 ชนิด คือ เปลือกสับประรดและซังข้าวโพด เนื่องจากวัสดุดังกล่าวเป็นของเหลือทิ้งทางการเกษตรที่หาได้ง่าย โดยเปลือกสับประรดมีองค์ประกอบของลิกนินมากกว่าซังข้าวโพดถึง 4 เท่า การเลือกวัสดุดังกล่าวจึงสามารถใช้เพื่อศึกษาเปรียบเทียบผลของปริมาณลิกนินในวัสดุลิกโนเซลลูโลสต่อการดูดซับบิวทานอลได้อย่างไรก็ตามการนำวัสดุลิกโนเซลลูโลสไปดูดซับบิวทานอล สามารถเพิ่มประสิทธิภาพได้ถ้ามีการปรับสภาพก่อน ซึ่งผู้วิจัยเลือกใช้การปรับสภาพด้วยการกระตุ้นโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์และกรดไฮโดรคลอริกตามงานวิจัยที่ใช้วัสดุลิกโนเซลลูโลสเพื่อดูดซับคาเตชินและคาเฟอีน [9] และอีกวิธีหนึ่งคือการปรับสภาพโดยแยกลิกนินออกจากวัสดุลิกโนเซลลูโลสด้วยวิธีการย่อยด้วยกรด [10, 11]

2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

2.1 เตรียมวัสดุดูดซับจากซังข้าวโพดและเปลือกสับประรด

นำซังข้าวโพดและเปลือกสับประรดจากร้านค้ามาล้างให้สะอาดจากนั้นอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้ข้ามคืน นำไปบดให้เป็นผงขนาดประมาณ 140 Mesh จากนั้นนำปรับสภาพเพื่อให้เหมาะสมต่อการดูดซับด้วยวิธีที่ต่างกัน 2 วิธี

คือ 1) การปรับสภาพด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และกรดไฮโดรคลอริก [9] และ 2) การสกัดแยกลิกนินด้วยกรด [11] โดยกำหนดให้ซังข้าวโพดที่ไม่ผ่านการปรับสภาพ และซังข้าวโพดที่ผ่านการปรับสภาพตามวิธีที่ 1 และวิธีที่ 2 ใช้ตัวย่อเป็น CC, CC1, และ CC2 ตามลำดับ ส่วนเปลือกสับประรดที่ไม่ผ่านการปรับสภาพ และเปลือกสับประรดที่ผ่านการปรับสภาพตามวิธีที่ 1 และวิธีที่ 2 ใช้ตัวย่อเป็น PP, PP1, และ PP2 ตามลำดับ

วิธีที่ 1 ในการปรับสภาพด้วยเบสและกรดทำได้โดยเติมสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.1 N จำนวน 2 เท่าของปริมาตรวัสดุลิกโนเซลลูโลส ทิ้งไว้เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง แล้วล้างน้ำจมี pH 7 กรองและอบให้แห้งข้ามคืน จากนั้นเติมสารละลาย HCl เข้มข้น 0.1 N จำนวน 2 เท่าของปริมาตรวัสดุลิกโนเซลลูโลสที่เหลืออยู่ ทิ้งไว้เป็นเวลา 1 คืน ที่อุณหภูมิห้อง แล้วล้างน้ำจมี pH 7 กรองและอบให้แห้งข้ามคืน เติมเอทานอลเข้มข้น 95% จำนวน 2 เท่าของปริมาตรวัสดุลิกโนเซลลูโลส ทิ้งไว้เป็นเวลา 1 คืนที่อุณหภูมิห้อง แล้วล้างน้ำจมี pH 7 กรองและนำไปอบให้แห้งสำหรับการใช้ในการทดลองการดูดซับ

วิธีที่ 2 การสกัดแยกลิกนินจากวัสดุลิกโนเซลลูโลสด้วยกรดทำได้โดย เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 72% ปริมาตร 15 มิลลิลิตรต่อวัสดุลิกโนเซลลูโลส 1 กรัม นำไปเขย่าที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเติมน้ำเพื่อเจือจางจนสารละลายกรดซัลฟิวริกมีความเข้มข้น 3% และต้มให้เดือดโดยใช้ Reflux Condenser เป็นเวลา 4 ชั่วโมง กรองและนำไปอบแห้งสำหรับการใช้ในการทดลองการดูดซับ

เมื่อทดสอบการดูดซับแล้วนำวัสดุลิกโนเซลลูโลสที่มีคุณสมบัติในการดูดซับบิวทานอลได้ดีที่สุดไปตรวจสอบสมบัติทางเคมีเพื่อวิเคราะห์หมู่

ฟังก์ชันบนพื้นผิวด้วยวิธี FTIR เพื่อเปรียบเทียบวัสดุ
ลิกโนเซลลูโลสก่อนและหลังการปรับสภาพ

2.2 การศึกษาความสามารถในการดูดซับ สารละลาย ABE ด้วยวัสดุลิกโนเซลลูโลสที่ผ่านการ ปรับสภาพ

ทำได้โดยนำซังข้าวโพดและเปลือก
สับประรดที่ผ่านการปรับสภาพทั้ง 2 วิธีและที่ยังไม่
ผ่านการปรับสภาพจำนวน 1 กรัม ใส่ลงใน
สารละลาย อะซีโตน-บิวทานอล-เอทานอล ที่มี
ความเข้มข้นเท่ากับ 5, 10, 1.67 กรัมต่อลิตร
ตามลำดับ (เพื่อให้เท่ากับความเข้มข้นของ
สารละลายอะซีโตน-บิวทานอล-เอทานอลที่ผลิตได้
จาก *C. beijerinckii* ในกระบวนการ ABE Fermentation)
ปริมาตร 20 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปเขย่าที่
อุณหภูมิห้องด้วยความเร็ว 120 รอบต่อนาที เก็บ
ตัวอย่างที่เวลา 48 ชั่วโมง ด้วยวิธีการกรองผ่าน
Nylon Syringe Filter ที่มีรูพรุนขนาด 0.2
ไมโครเมตรและนำไปตรวจสอบความสามารถใน
การดูดซับด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีตาม
สมการ

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{G} \quad (1)$$

เมื่อ q คือ ความสามารถในการดูดซับบิวทานอลของ
วัสดุดูดซับที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม), C_0 และ C
คือความเข้มข้นของสารเริ่มต้นและที่สมดุล
(มิลลิกรัมต่อกรัม) V คือ ปริมาตรของสารละลาย
(มิลลิลิตร) และ G คือมวลของวัสดุดูดซับ (กรัม)

โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้
ตรวจสอบความเข้มข้นของสารละลายอะซีโตน-
บิวทานอล-เอทานอล ใช้คอลัมน์ INNOWAX (30 m
x 0.32 mm x 0.25 μ m) มีแก๊สไนโตรเจนเป็น
แครีเออร์แก๊ส โดยควบคุมอุณหภูมิของคอลัมน์ที่
70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 วินาที และเพิ่ม

อุณหภูมิไปที่ 190 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 10 องศา
เซลเซียสต่อนาที แล้วจึงนำโครมาโตแกรมที่ได้ไป
วิเคราะห์ผล

นอกจากนั้นยังมีการศึกษาค่าสัมประสิทธิ์
ของการเลือก (Selectivity coefficient, K) เพื่อ
เปรียบเทียบความสามารถของวัสดุดูดซับในการ
เลือกดูดซับสารแต่ละชนิดเมื่อในสารละลายมีสาร
มากกว่า 1 ชนิด โดยคำนวณได้จากสมการ

$$K_A^B = \frac{C_A}{C_B} \times \frac{R_B}{R_A} \quad (2)$$

เมื่อ K_A^B คือ สัมประสิทธิ์ของการเลือก ระหว่างตัว
ถูกละลาย A และตัวถูกละลาย B, C_A และ C_B คือ
ความเข้มข้นของตัวถูกละลาย A และตัวถูกละลาย B
(มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร) ที่สภาวะสมดุล และ R_A
และ R_B คือ ความเข้มข้นของตัวถูกละลาย A และ
ตัวถูกละลาย B (มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร) ที่ถูกดูดซับ
ในตัวดูดซับที่สภาวะสมดุล โดยผลจากการทดลอง
ดังกล่าวทำซ้ำทั้งหมด 3 ครั้ง (กำหนดให้ตัวถูกละ
ลาย A, B และ E คือ อะซีโตน, บิวทานอลและ
เอทานอล ตามลำดับ)

2.3 การศึกษาจลนศาสตร์และไอโซเทอมใน การดูดซับบิวทานอลด้วยเปลือกสับประรดที่ถูกสกัด แยกลิกนิน

จากผลการทดสอบความสามารถในการ
ดูดซับระหว่างซังข้าวโพดและเปลือกสับประรดที่
ผ่านการเตรียมด้วยวิธีการปรับสภาพด้วยโซเดียมไฮ
ดรอกไซด์และกรดไฮโดรคลอริกและการสกัดแยก
ลิกนินด้วยกรด พบว่า เปลือกสับประรดที่ถูกสกัด
แยกลิกนินให้ผลการดูดซับและสัมประสิทธิ์การ
เลือกดูดซับบิวทานอลที่ดีกว่า วัสดุดูดซับดังกล่าว
จึงถูกนำมาศึกษาจลนศาสตร์และไอโซเทอมในการ
ดูดซับสารละลายบิวทานอล โดยในการศึกษา

จลนศาสตร์การดูดซับ ใช้วัสดุดูดซับที่ผ่านการแยก
ลิกนิน 0.5 กรัม ใสลงในสารละลายบิวทานอล 20
มิลลิลิตรที่มีความเข้มข้น 12 กรัมต่อลิตร เนื่องจาก
เป็นความเข้มข้นที่อยู่ในช่วงที่ *C. beijerinckii*
สามารถผลิตไบโอบิวทานอลได้ จากนั้นนำไปเขย่า
ที่อุณหภูมิห้องด้วยความเร็ว 120 รอบต่อนาที เวลา
6 ชั่วโมง นำตัวอย่างที่เก็บที่เวลาต่าง ๆ มากรองและ
ตรวจสอบความสามารถในการดูดซับด้วยเทคนิค
แก๊สโครมาโทกราฟีโดยใช้แบบจำลอง Pseudo-
first Order และ Pseudo-second Order โดยแบบ
จำลอง Pseudo-first Order สามารถเขียนได้ดัง
สมการที่ 3

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

สามารถจัดรูปเป็นสมการเส้นตรงได้ดังสมการที่ 4

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (4)$$

เมื่อ q_e คือ ความสามารถในการดูดซับบิวทานอล
ของเปลือกสับประดที่ถูกสกัดแยกลิกนินที่สมดุล
ของการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม) q_t คือ
ความสามารถในการดูดซับบิวทานอลของเปลือก
สับประดที่ถูกสกัดแยกลิกนินที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัม
ต่อกรัม) k_1 คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับ
ที่ 1 เทียม (ต่อนาที) และ t คือ เวลาที่ใช้ในการ
ดูดซับ (นาที) ในขณะที่แบบจำลองสมการอันดับ 2
เทียมสามารถเขียนได้ดังสมการที่ 5

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

โดยสามารถจัดรูปเป็นสมการเส้นตรงได้ดังสมการ
ที่ 6

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

เมื่อ k_2 คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่ 2
เทียม (ต่อนาที) โดยค่าคงที่ดังกล่าวสามารถนำมา
คำนวณหาอัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับได้
ดังสมการที่ 7

$$h = k_2 q_e^2 \quad (7)$$

เมื่อ h คือ อัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ
(มิลลิกรัมต่อกรัม-นาที)

ในส่วนของการศึกษาไอโซเทอมในการ
ดูดซับสารละลายบิวทานอลของเปลือกสับประดที่
ถูกสกัดแยกลิกนิน จะใช้สารละลายบิวทานอลที่มี
ความเข้มข้นต่างกัน คือ 4, 8, 12, 16, 20 กรัมต่อลิตร
เก็บตัวอย่างที่เวลา 6 ชั่วโมง กรองและตรวจสอบ
ความสามารถในการดูดซับด้วยเทคนิคแก๊สโครมา
โทกราฟีโดยใช้สมการ ไอโซเทอมการดูดซับแบบ
แลงเมียร์ (Langmuir) โดยมีสมการ คือ

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

สามารถจัดรูปเป็นสมการเส้นตรงได้ดังสมการที่ 9

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (9)$$

เมื่อ q_m คือ ความสามารถในการดูดซับสูงสุดที่
เกิดขึ้นแบบขั้นเดียวตามสมมติฐานของสมการแลง
เมียร์ (มิลลิกรัมต่อกรัม) และ K_L คือ ค่าคงที่ไอโซ
เทอมของการดูดซับแบบแลงเมียร์ (ลิตรต่อ
มิลลิกรัม)

อย่างไรก็ตามนอกจากการใช้สมการไอโซ
เทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์แล้ว ยังสามารถใช้
สมการไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดลิช
(Freundlich) ในการศึกษาการดูดซับได้ โดยมี
สมการ คือ

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

สามารถจัดรูปเป็นสมการเส้นตรงได้ดังสมการที่ 11

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (11)$$

เมื่อ K_F คือ ค่าคงที่ไอโซเทอมของการดูดซับแบบฟรุนดลิช (ลิตรต่อมิลลิกรัม) และ n เป็นค่าที่ใช้อธิบายความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของการดูดซับที่เกิดขึ้น

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

3.1 ผลการดูดซับอะซีโตน-บิวทานอล-เอทานอลโดยใช้วัสดุดูดซับที่ต่างกัน

ในการทดสอบความสามารถในการดูดซับสารละลายผสมอะซีโตน-บิวทานอล-เอทานอลต่อวัสดุดูดซับที่ต่างกันสองชนิด คือ ชังข้าวโพดและเปลือกสับปะรด โดยแต่ละชนิดผ่านการปรับสภาพที่ต่างกัน 2 วิธี พบว่า ให้ผลในการดูดซับที่ต่างกันได้แสดงในตารางที่ 1 โดยพบว่าผลของความสามารถในการดูดซับบิวทานอลมีค่าสูงที่สุดในทุกวัสดุดูดซับ เมื่อเทียบกับความสามารถในการดูดซับอะซีโตนและเอทานอล โดยแนวโน้มดังกล่าวเป็นแนวโน้มเดียวกัน คือ ค่าความสามารถในการดูดซับบิวทานอล > อะซีโตน > เอทานอล ตามลำดับ และเป็นแนวโน้มที่ไม่ได้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารประกอบชนิดอื่นที่ละลายร่วมกันในสารละลายเดียวกัน เช่น ในการทดลองของ Abdehagh *et al.* [7] พบว่า เมื่อมีการเติมสารประกอบชนิดอื่นลงในสารละลายบิวทานอล เช่น เอทานอล หรือ อะซีโตน ความสามารถในการดูดซับบิวทานอล ไม่ได้มีค่าเปลี่ยนแปลงไป โดยความสามารถในการดูดซับสารแต่ละชนิดขึ้นอยู่กับ Hydrophobicity [6] ของวัสดุดูดซับและสารที่ถูกดูดซับ โดย Hydrophobicity ของสารที่ถูกดูดซับเมื่อเรียงลำดับสามารถเรียงได้

เป็น บิวทานอล > อะซีโตน > เอทานอล ซึ่งจะเห็นได้ว่าเป็นลำดับเดียวกับความสามารถในการดูดซับกับวัสดุดูดซับ แสดงให้เห็นว่าวัสดุที่มีความเป็น Hydrophobic จะสามารถดูดซับบิวทานอลได้ดี

เมื่อพิจารณาความสามารถในการดูดซับระหว่างชังข้าวโพดและเปลือกสับปะรด พบว่าโดยรวมแล้ว เปลือกสับปะรดมีความสามารถในการดูดซับสารประกอบบิวทานอลได้ดีกว่า โดยการปรับสภาพด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และกรดไฮโดรคลอริก (CC1 และ PP1) และการสกัดแยกลิกลินด้วยกรด (CC2 และ PP2) ให้ค่าความสามารถในการดูดซับที่เปลี่ยนแปลงไป โดยพบว่าการปรับสภาพด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และกรดไฮโดรคลอริกซึ่งเป็นการปรับสภาพเพื่อแยกเฮมิเซลลูโลสออกทำให้ความสามารถในการดูดซับสารประกอบทั้ง 3 ชนิดลดลง ในขณะที่การสกัดแยกลิกลินทำให้ความสามารถในการดูดซับบิวทานอลดีขึ้น อันเป็นผลมาจากการสกัดแยกลิกลินนั้นเป็นการกำจัดเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสออกจากชีวมวล ทำให้สัดส่วนของลิกลินในวัสดุดูดซับมีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากลิกลินเป็นองค์ประกอบหลักในชีวมวลที่ประกอบด้วยโมเลกุลขนาดใหญ่ประเภทอะโรมาติกและกึ่งก้านสาขาจำนวนมากจึงมีความเป็น Hydrophobic สูง ทำให้เมื่อมีสัดส่วนสูงขึ้นจึงส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับบิวทานอลสูงไปด้วย เนื่องจากบิวทานอลเป็นสารประกอบที่มีความเป็น Hydrophobic สูงเมื่อเทียบกับอะซีโตนและเอทานอล ในขณะที่ชังข้าวโพดและเปลือกสับปะรดที่ไม่ได้มีการปรับสภาพนั้นมีสัดส่วนของเซลลูโลสอยู่ในปริมาณสูงจึงมีความสามารถในการดูดซับได้ไม่ดีเท่าการสกัดแยกลิกลิน เนื่องจากเซลลูโลสมีสารประกอบที่มีหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมากจึงมีความเป็น Hydrophobic ต่ำกว่า อย่างไรก็ตาม

เนื่องจากเซลล์โลสที่เป็นองค์ประกอบในชีวมวล นั้น อยู่ในลักษณะเป็นโพลีเมอร์และมีการเชื่อมต่อ

กันเป็นผลึกทำให้ไม่ได้แสดงสมบัติของความเป็น Hydrophilic ออกมาอย่างชัดเจน [12,13]

ตารางที่ 1 แสดงความสามารถในการดูดซับเมื่อใช้วัสดุดูดซับที่ต่างกัน (มิลลิกรัมต่อกรัม)

| สารประกอบ | CC | CC1 | CC2 | PP | PP1 | PP2 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| อะซีโตน | 14.88 | 13.24 | 14.45 | 13.96 | 12.90 | 13.83 |
| บิวทานอล | 46.72 | 44.91 | 47.69 | 46.82 | 46.79 | 48.29 |
| เอทานอล | 5.94 | 5.54 | 5.93 | 6.03 | 5.96 | 6.13 |
| รวม | 67.54 | 63.69 | 68.07 | 66.81 | 65.65 | 68.25 |

นอกจากพิจารณาความสามารถในการดูดซับของวัสดุดูดซับที่ต่างกันแล้ว ยังสามารถพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์ของการเลือกเพื่อความเหมาะสมของวัสดุดูดซับได้ ดังแสดงในตารางที่ 2 โดยจากค่าดังกล่าวพบว่าในวัสดุทั้ง 6 ชนิดมีแนวโน้มของสัมประสิทธิ์ของการเลือกเหมือนกัน เมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์ของการเลือกดูดซับบิวทานอลต่ออะซีโตนและเอทานอลพบว่ามีค่ามากกว่า 1.0 ทุกการทดลอง (K_A^B และ K_E^B) แสดงให้เห็นว่าตัวดูดซับทุกตัวมีความสามารถในการดูดซับบิวทานอลได้ดีเมื่อเทียบกับอะซีโตนและเอทานอล ในขณะที่เอทานอลสามารถถูกดูดซับได้ดีกว่าอะซีโตน ส่งผลให้แนวโน้มของค่า K_E^B มีค่าน้อยกว่า K_A^B ในทุกการทดลอง อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาชนิดของชีวมวล

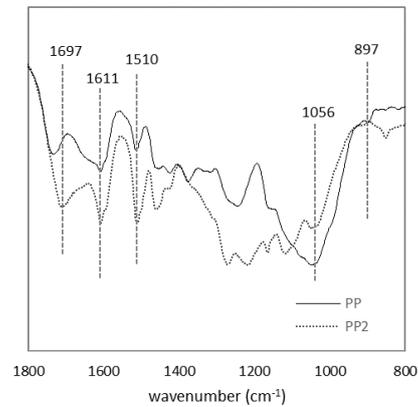
ที่นำมาใช้เป็นวัสดุดูดซับ พบว่าเปลือกสับประรดทั้งที่ไม่มี การปรับสภาพและมีการปรับสภาพด้วยวิธีเดียวกับซังข้าวโพด ต่างก็มีค่าสัมประสิทธิ์ของการเลือกดูดซับบิวทานอลต่ออะซีโตน (K_A^B) มากกว่าซังข้าวโพดทั้งหมด จากผลการทดลองดังกล่าวผู้วิจัยจึงเลือกศึกษาการใช้วัสดุดูดซับเป็นเปลือกสับประรดที่ผ่านการการสกัดแยกกลีซินด้วยกรด (PP2) เนื่องจากในสารละลายที่ได้จากการหมักเพื่อผลิตไบโอบิวทานอล จะมีสัดส่วนของอะซีโตนมากกว่าเอทานอลถึง 6 เท่า จึงควรเลือกวัสดุที่สามารถเลือกดูดซับบิวทานอลได้มากกว่าอะซีโตน รวมถึงความสามารถในการดูดซับที่ PP1 ให้ค่าความสามารถในการดูดซับลดลงในทุกสารประกอบเมื่อเทียบกับ PP

ตารางที่ 2 ค่าสัมประสิทธิ์ของการเลือกเมื่อใช้วัสดุดูดซับที่ต่างกัน (มิลลิกรัมต่อกรัม)

| สัมประสิทธิ์ของการเลือก | CC | CC1 | CC2 | PP | PP1 | PP2 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| K_A^B | 2.378 | 2.594 | 2.643 | 2.545 | 2.805 | 2.708 |
| K_E^B | 1.752 | 1.803 | 1.867 | 1.712 | 1.750 | 1.798 |
| K_A^E | 1.357 | 1.460 | 1.413 | 1.539 | 1.602 | 1.507 |

3.2 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของเปลือก สับปะรดที่นำมาใช้เป็นวัสดุดูดซับด้วยวิธี FTIR

ผลการวิเคราะห์วัสดุดูดซับ PP และ PP2 ด้วยวิธี FTIR แสดงดังรูปที่ 1 โดยจะสังเกตเห็นว่าสเปกตรัมที่เกิดขึ้นจากทั้ง 2 ตัวอย่างมีความแตกต่างกันอย่างชัดเจน โดย PP2 เป็นเปลือกสับปะรดที่ผ่านการสกัดแยกกลินินด้วยกรด ดังนั้นจึงสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงแถบการสั่นของหมู่ฟังก์ชันที่เกี่ยวข้องกับกลินินได้อย่างชัดเจน คือ แถบการสั่นที่ $\sim 1697\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1611\text{ cm}^{-1}$ และ $\sim 1510\text{ cm}^{-1}$ เนื่องจากเป็นแถบการสั่นที่เกี่ยวข้องกับหมู่ C=O และ C=C ที่ยึดกันเป็นสารประกอบอะโรมาติก เนื่องจากกลินินเป็นองค์ประกอบที่มีสารประกอบประเภทอะโรมาติกอยู่มาก [14-16] อีกแถบการสั่นหนึ่งที่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน คือ แถบการสั่นที่ $\sim 1056\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นแถบการสั่นที่เกิดจากหมู่ฟังก์ชัน C-O ที่มีจำนวนมากในเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส ในตัวอย่างเปลือกสับปะรดที่มีการสกัดกลินินจึงมีพีคที่เกิดจากการดูดกลืนที่บริเวณนี้ลดลงไปด้วย [17] นอกจากการสังเกตที่แถบการสั่นต่าง ๆ แล้วยังสามารถหาสัดส่วนของกลินินต่อเซลลูโลสในตัวอย่างได้จากการหาอัตราส่วนของพื้นที่ใต้กราฟของการดูดกลืนที่แถบการสั่น 1510 cm^{-1} และ 897 cm^{-1} [18] ซึ่งพบว่าอัตราส่วนดังกล่าวของ PP และ PP2 มีค่าเท่ากับ 1.13 และ 1.76 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการสกัดแยกกลินินนั้นทำให้สัดส่วนของกลินินต่อเซลลูโลสเพิ่มขึ้น

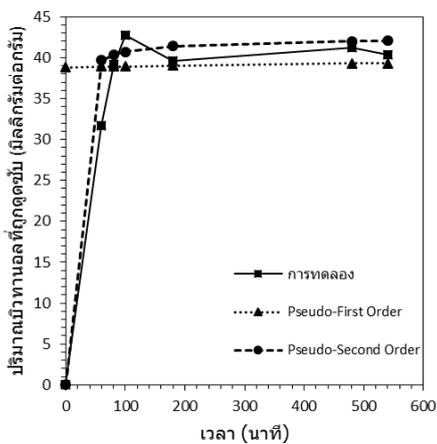


รูปที่ 1 สเปกตรัม FTIR ของเปลือกสับปะรดที่ไม่ได้ผ่านการปรับสภาพ (PP) และการสกัดแยกกลินินด้วยกรด (PP2)

3.3 จลนศาสตร์ในการดูดซับบิวทานอลใน สารละลายทวิภาค

จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซับบิวทานอลบน PP2 ในรูปที่ 2 พบว่าการดูดซับเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงเวลา 100 นาทีแรกของการดูดซับซึ่งความชันของกราฟสูงมากเมื่อเทียบกับการใช้ชีวมวลในการดูดซับโลหะหนัก [19] แต่เมื่อเทียบกับการศึกษาการดูดซับบิวทานอล พบว่า อยู่ในเวลาที่ใกล้เคียงกับวัสดุอื่น เช่น ถ่านกัมมันต์ และ Silicalite ประมาณ 100 นาที และเร็วกว่าวัสดุที่มีรูพรุนอย่างวัสดุประเภทซีโอไลต์ที่ใช้เวลาประมาณ 200-300 นาที แสดงให้เห็นว่ากลไกของการดูดซับบิวทานอลบนผิวของชีวมวลเกิดขึ้นได้รวดเร็วกว่าการดูดซับโลหะหนัก โดยการดูดซับที่เกิดขึ้นเกิดจากความ

เป็น Hydrophobic ที่ผิวของ PP2 เนื่องจากมีการทดลองเพิ่มความเป็น Hydrophobic ของซีโอไลต์ด้วยการเพิ่มสัดส่วนของ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ พบว่าสามารถดูดซับบิวทานอลได้ดีขึ้น การที่ PP2 แสดงสมบัติในการดูดซับบิวทานอลได้ดีเมื่อเทียบกับ PP อาจมาจากผลของการสกัดแยกกลินินที่ทำให้สัดส่วนของกลินินในเปลือกสับปะรดเพิ่มขึ้น [7]



รูปที่ 2 ความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซับบิวทานอลบน PP2 กับเวลา โดยแสดงผลจากการทดลอง (■), สมการ Pseudo-first Order (▲) และ Pseudo-second Order (●)

โดยเมื่อนำผลการทดลองไปใช้แสดงความสัมพันธ์โดยใช้แบบจำลอง Pseudo-first Order และ Pseudo-second Order ที่มีการอินทิเกรตและ

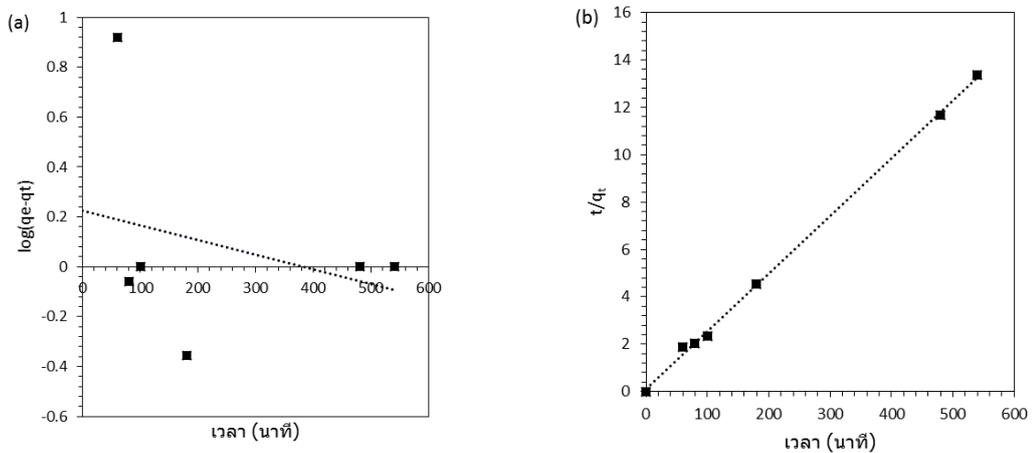
จัดรูปให้อยู่ในรูปของสมการเส้นตรงดังสมการที่ 4 และสมการที่ 6 ตามลำดับได้กราฟดังรูปที่ 3 ซึ่งจะเห็นได้ว่าการดูดซับที่เกิดขึ้นแสดงความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงใกล้เคียงกับแบบจำลอง Pseudo-second Order มากกว่า โดยเมื่อดูค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ในตารางที่ 3 พบว่าค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ที่ได้จากแบบจำลอง Pseudo-second Order มีค่า 0.99 ซึ่งเข้าใกล้ 1.0 มากกว่าแบบจำลอง Pseudo-first Order ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เพียง 0.08 อย่างไรก็ตามเมื่อคำนวณความสามารถในการดูดซับที่สมดุล (ประมาณ 9 ชั่วโมง) เทียบกับค่าจากการทดลอง (40.40 มิลลิกรัมต่อกรัม) พบว่าแบบจำลองทั้ง 2 ให้ค่าพยากรณ์ของความสามารถในการดูดซับใกล้เคียงกัน (39.21 และ 40.79 มิลลิกรัมต่อกรัม) แต่เมื่อเทียบทุกค่าจากการทดลอง (รูปที่ 2) จะเห็นได้ว่าแบบจำลอง Pseudo-first Order คำนวณค่าความสามารถในการดูดซับได้ตั้งแต่เวลา 0 นาที ซึ่งไม่สอดคล้องกับผลการทดลอง ดังนั้นแบบจำลอง Pseudo-second Order จึงใช้อธิบายค่าความสามารถในการดูดซับได้ดีกว่า โดยค่า k_2 ที่ได้จากแบบจำลอง Pseudo-second Order ยังสามารถนำมาคำนวณหาอัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับได้ โดยมีค่า 8.68 มิลลิกรัมต่อกรัม·นาที

ตารางที่ 3 ค่าคงที่จากแบบจำลองจลนศาสตร์การดูดซับ Pseudo-first Order และ Pseudo-second Order ของการดูดซับบิวทานอลด้วย PP2

| PP2 $q_{c, exp}$ | Pseudo-first Order | | | Pseudo-second Order | | | |
|---------------------|--------------------|--------|-------|---------------------|--------|------|-------|
| | q_c | k_1 | R^2 | q_c | k_2 | h | R^2 |
| 40.40 | 39.21 | 0.0012 | 0.08 | 40.79 | 0.0051 | 8.68 | 0.99 |

$q_{c, exp}$ (มิลลิกรัมต่อกรัม) คือ ค่าความสามารถในการดูดซับที่สมดุลได้จากการทดลอง

q_c (มิลลิกรัมต่อกรัม) คือ ค่าความสามารถในการดูดซับที่สมดุลได้จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ได้จากแบบจำลองแต่ละแบบ



รูปที่ 3 จลนศาสตร์การดูดซับบิวทานอลบน PP2 (a) Pseudo-first Order และ (b) Pseudo-second Order

3.4 ไอโซเทอมในการดูดซับบิวทานอลในสารละลายทวิภาค

จากผลการทดลองหาค่าความสามารถในการดูดซับที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของบิวทานอลที่ต่างกัน เมื่อนำมาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ได้กราฟดังรูปที่ 4 พบว่าความสัมพันธ์ที่เกิดขึ้นมีแนวโน้มเป็นเส้นตรง กล่าวคือ ความสามารถในการดูดซับมีค่าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของบิวทานอลที่มากขึ้น อย่างไรก็ตามในช่วงความเข้มข้นของบิวทานอลที่เป็นไปได้ในการผลิตไบโอบิวทานอล (< 2000 มิลลิกรัมต่อกรัม) พบว่าการดูดซับที่เกิดขึ้น

ยังไม่เข้าสู่ภาวะอิ่มตัว เมื่อนำผลการทดลองไปทดสอบกับสมการไอโซเทอมของการดูดซับแบบแลงเมียร์และฟรุนดลิชที่อยู่ในรูปสมการเส้นตรง (สมการที่ 9 และสมการที่ 11) จะได้กราฟดังรูปที่ 5 ซึ่งจะเห็นได้ว่าทั้งสองสมการการดูดซับต่างก็สอดคล้องกับผลการทดลอง โดยเมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ในตารางที่ 4 พบว่าสมการการดูดซับแบบแลงเมียร์มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์มากกว่าสมการการดูดซับแบบฟรุนดลิชเล็กน้อย คือ 0.997 และ 0.988 ตามลำดับ

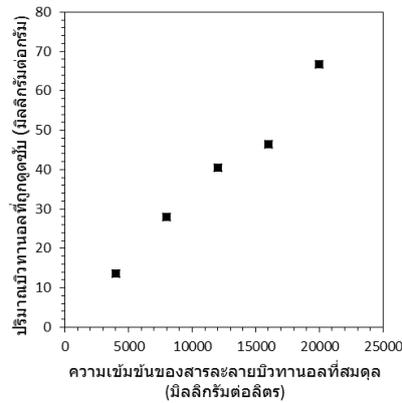
ตารางที่ 4 ค่าคงที่จากสมการการดูดซับแบบแลงเมียร์ (a) และฟรุนดลิช ของการดูดซับบิวทานอลด้วย PP2

| PP2 | Langmuir | | | Freundlich | | |
|-----|-----------------------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|
| | K_L | q_m | R^2 | K_F | n | R^2 |
| | 8.67×10^{-6} | 476 | 0.997 | 6.98×10^{-3} | 1.072 | 0.988 |

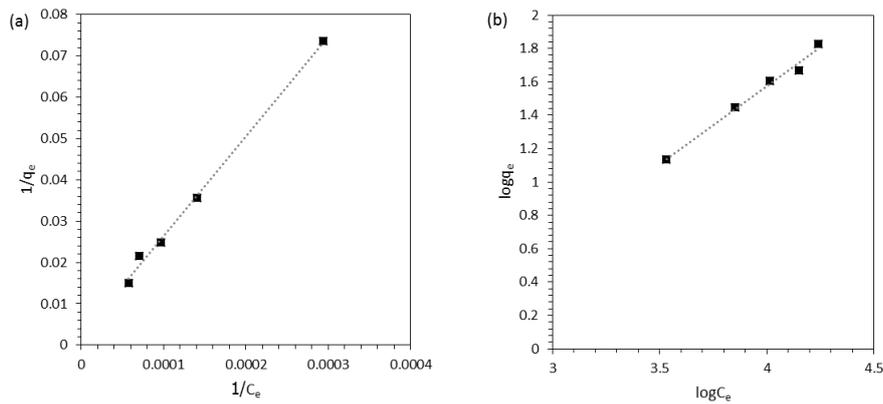
เมื่อพิจารณาค่า n ที่ได้จากสมการฟรุนดลิชพบว่ามีความใกล้เคียงกับ 1 มาก คือ 1.072 ซึ่งถ้ามีค่าเท่ากับ 1 จะเป็นการดูดซับที่มีลักษณะเป็นเส้นตรง (ดังรูปที่ 5) ในขณะที่การดูดซับแบบแลงเมียร์ก็อาจมีลักษณะการดูดซับเป็นเส้นตรงได้ถ้าช่วงความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่ศึกษาอยู่ในช่วงที่ตัวดูดซับยังสามารถดูดซับได้โดยยังไม่ถึงช่วงอิ่มตัว เนื่องจากสมมติฐานของการดูดซับที่เกิดจากสมการการดูดซับแบบแลงเมียร์และฟรุนดลิชนั้นมีที่มาจากต่างกัน แต่ในช่วงต้นของการดูดซับที่ยังไม่อิ่มตัว ลักษณะการดูดซับที่เกิดขึ้นคล้ายกันจึงทำให้ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของทั้งสองสมการมีความใกล้เคียงกัน อย่างไรก็ตามในการดูดซับบิวทานอลด้วยวัสดุต่างๆ ในงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าสมการแลงเมียร์สามารถใช้อธิบายได้ดีเนื่องจากเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายบิวทานอลขึ้น จะเห็นความสามารถในการดูดซับที่เริ่มคงที่ ซึ่งแสดงถึงการอิ่มตัวจากการที่วัสดุดูดซับสามารถดูดซับได้ขึ้นเดียว (ตามสมมติฐานของแลงเมียร์) โดยในงานของ Abdehagh *et al.* [7] ที่มีการเปรียบเทียบวัสดุดูดซับทั้งถ่านกัมมันต์และซีโอไลต์รวม 5 ชนิด ต่างก็มีความสามารถในการดูดซับที่จำกัด โดยถ่านกัมมันต์ชนิด F-400 ดูดซับได้ดีที่สุด โดยมีค่าความสามารถในการดูดซับประมาณ 300 มิลลิกรัมต่อกรัม ที่ความ

เข้มข้นของบิวทานอลประมาณ 20 กรัมต่อลิตร ที่สมดุล โดยเริ่มอิ่มตัวตั้งแต่ความเข้มข้นประมาณ 15 กรัมต่อลิตร ซึ่งต่างจาก PP2 ในงานวิจัยนี้ที่ความสามารถในการดูดซับยังมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง (รูปที่ 4) นอกจากนี้วัสดุประเภทถ่านกัมมันต์และซีโอไลต์แล้ว วัสดุประเภทเรซินที่มีรูพรุนระดับมาโครก็มีผู้ศึกษาเช่นเดียวกัน และมีความสอดคล้องกับสมการการดูดซับแบบแลงเมียร์มากกว่าสมการการดูดซับแบบฟรุนดลิช [8]

อย่างไรก็ตามความเข้มข้นของสารละลายที่เกิดการดูดซับเป็นสิ่งที่ต้องพิจารณา เช่น ในงานของ Eom *et al.* [20] พบว่าเมื่อนำกราฟแสดงความสามารถในการดูดซับไปอธิบายโดยใช้สมการการดูดซับแบบแลงเมียร์ ในสารละลายที่มีความเข้มข้นน้อยในกระบวนการผลิตไบโอบิวทานอลอย่างเอทานอลหรือกรดแอสติก (3-6 กรัมต่อลิตร) พบว่ากราฟค่อนข้างเป็นเส้นตรงซึ่งแสดงถึงความสามารถในการดูดซับที่ยังไม่ถึงช่วงอิ่มตัว ดังนั้นในการพิจารณาการดูดซับที่เกิดขึ้นว่าเป็นไปตามไอโซเทอมใดอาจต้องศึกษาที่ความเข้มข้นสูงมากกว่า 6 กรัมต่อลิตร เพื่อเป็นการยืนยันว่าไอโซเทอมของการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นชนิดใดและเป็นประโยชน์ในกรณีที่ต้องการนำวัสดุดูดซับไปศึกษาการดูดซับสารนั้น



รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซับบิวทานอลบน PP2 กับความเข้มข้นของสารละลายบิวทานอลที่สมดุล



รูปที่ 5 ความสัมพันธ์จากสมการการดูดซับแบบแลงเมียร์ (a) และฟรุนดลิช (b)

เมื่อพิจารณาให้ผลการทดลองสอดคล้องกับสมการการดูดซับของแลงเมียร์แล้วสามารถใช้ปัจจัยของการแยก (R_L) ในการคำนวณเพื่อบอกความสอดคล้องระหว่างรูปร่างของไอโซเทอมกับการดูดซับได้ [21] โดยพบว่าค่า R_L จากการทดลองมีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 แสดงให้เห็นว่ารูปร่างของไอโซเทอมมีความสอดคล้องกับการดูดซับที่เกิดขึ้น

เมื่อเทียบความสามารถการดูดซับบิวทานอลของ PP2 กับวัสดุอื่น โดยใช้ค่า q_m และ K_L ซึ่งเป็นค่าคงที่ที่ได้จากการทดลองในการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 5 พบว่า PP2 มีความสามารถในการ

การดูดซับบิวทานอลน้อยที่สุด โดยมีค่าใกล้เคียงกับซีโอไลต์ ZSM-5 ในขณะที่วัสดุชนิดอื่นที่มีการวิจัยเพื่อใช้ในการดูดซับบิวทานอลไม่มีการรายงานผลของค่าคงที่ที่ได้จากสมการแลงเมียร์ ทำให้ไม่สามารถเปรียบเทียบโดยตรงได้ อย่างไรก็ตามความสามารถในการดูดซับบิวทานอลนั้นขึ้นอยู่กับความเป็น Hydrophobic, พื้นที่ผิวของวัสดุ รวมถึงค่า pH ในขณะที่เกิดการดูดซับนั้น [6, 22] การพัฒนาคุณภาพของ PP2 จึงยังสามารถปรับปรุงได้อีกโดยอาจเปลี่ยนวิธีการสกัดแยกกลินินเพื่อให้ได้สัดส่วนของกลินินและพื้นที่ผิวที่สูงขึ้น

ตารางที่ 5 ค่าความสามารถในการดูดซับบิวทานอลสูงสุดที่เกิดขึ้นแบบขั้นเดียวตามสมมติฐานของสมการแลงเมียร์ในวัสดุดูดซับที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ค่าคงที่ที่ได้จากการทดลองนั้น

| วัสดุดูดซับ | ความสามารถในการดูดซับบิวทานอล (มิลลิกรัมต่อกรัม) | อ้างอิง |
|-------------------------------|---|-------------|
| PP2 | 65.44 | งานวิจัยนี้ |
| ถ่านกัมมันต์ Norit ROW 0.8 | 479.98 | [23] |
| ซีโอไลต์ MFI | 120.00 | [24] |
| เรซิน KA-I | 170.72 | [8] |
| ซีโอไลต์ ZSM-5 | 85.37 | [25] |
| ซีโอไลต์ CBV28014 | 118.00 | [26] |

4. สรุปผลการวิจัย

จากผลการทดลองเมื่อนำซังข้าวโพดและเปลือกสับประดไปใช้เป็นวัสดุในการดูดซับสารละลาย อะซีโตน-บิวทานอล-เอทานอล พบว่าชีวมวลทั้งสองชนิดสามารถเลือกดูดซับบิวทานอลได้ดีเมื่อเปรียบเทียบกับอะซีโตนและเอทานอล โดยเมื่อนำชีวมวลดังกล่าวไปปรับสภาพด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และกรดไฮโดรคลอริก และการสกัดแยกกลีซินด้วยกรด พบว่าวิธีแรกให้ผลการดูดซับที่ลดลง ในขณะที่วิธีที่สองให้ผลการดูดซับที่ดีขึ้น โดยเปลือกสับประดที่ผ่านการปรับสภาพด้วยวิธีที่ 2 ให้ผลการดูดซับที่ดีที่สุด ผู้วิจัยจึงเลือกนำมาศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับและไอโซเทอม พบว่าการดูดซับบิวทานอลในสารละลายทวิภาคของเปลือกสับประดที่ผ่านการปรับสภาพด้วยวิธีที่ 2 สอดคล้อง

กับสมการ Pseudo-second Order โดยเป็นการดูดซับทางกายภาพเนื่องจากความสามารถในการดูดซับขึ้นกับความเป็น Hydrophobic ของวัสดุดูดซับนั้น ในขณะที่ไอโซเทอมของการดูดซับสอดคล้องกับสมการของแลงเมียร์เนื่องจากมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์มากกว่าไอโซเทอมแบบฟลูนคลิช และเมื่อนำค่าคงที่ที่ได้จากสมการแลงเมียร์มาคำนวณความสามารถในการดูดซับบิวทานอลเทียบกับวัสดุชนิดอื่น พบว่า มีค่าความสามารถในการดูดซับใกล้เคียงกับซีโอไลต์ ZSM-5 ในงานวิจัยครั้งต่อไป จึงควรศึกษาวิธีการสกัดแยกกลีซินด้วยวิธีอื่น ๆ ที่ทำให้ได้กลีซินที่มีความบริสุทธิ์สูง เช่น การสกัดด้วยวิธี Organosolv Pulping หรือ Ionic Liquid Pulping โดยอาจเพิ่มความเป็น Hydrophobic ให้แก่ชีวมวลได้

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
เงินรายได้คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรี-
นครินทรวิโรฒ ประจำปีงบประมาณ 2558

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Jones D.T., Woods, D.R. Acetone-butanol fermentation revisited. *Microbiol. Rev.* 1986. 50(4): 484-524.
- [2] Green E.M. Fermentative production of butanol - the industrial perspective. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2011. 22(3): 337-343.
- [3] Liu S.Q., Qureshi, N. How microbes tolerate ethanol and butanol. *New Biotechnol.* 2009. 26(3-4): 117-121.
- [4] Qureshi N., Hughes, S., Maddox, I.S., Cotta, M.A. Energy-efficient recovery of butanol from model solutions and fermentation broth by adsorption. *Bioproc. Biosyst. Eng.* 2005. 27(4): 215-222.
- [5] Abdehagh N., Tezel, F.H., Thibault, J. Separation techniques in butanol production: Challenges and developments. *Biomass Bioenerg.* 2014. 60: 222-246.
- [6] Nielsen D.R., Prather, K.J. In Situ Product Recovery of n-Butanol Using Polymeric Resins. *Biotechnol. Bioeng.* 2009. 102(3): 811-821.
- [7] Abdehagh N., Tezel, F.H., Thibault, J. Adsorbent screening for biobutanol separation by adsorption: kinetics, isotherms and competitive effect of other compounds. *Adsorption.* 2013. 19(6): 1263-1272.
- [8] Lin X.Q., Wu, J.L., Fan, J.S., Qian, W.B., Zhou, X.Q., Qian, C., Jin, X.H., Wang, L.L., Bai, J.X., Ying, H.J. Adsorption of butanol from aqueous solution onto a new type of macroporous adsorption resin: Studies of adsorption isotherms and kinetics simulation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2012. 87(7): 924-931.
- [9] Ye J.H., Jin, J., Liang, H.L., Lu, J.L., Du, Y.Y., Zheng, X.Q., Liang, Y.R. Using tea stalk lignocellulose as an adsorbent for separating decaffeinated tea catechins. *Bioresour. Technol.* 2009. 100(2): 622-628.
- [10] Liang F.B., Song, Y.L., Huang, C.P., Zhang, J., Chen, B.H. Preparation and performance evaluation of a lignin-based solid acid from acid hydrolysis lignin. *Catal. Commun.* 2013. 40: 93-97.
- [11] Yao S., Wu, G.F., Xing, M., Zhou, S.K., Pu, J.W. Determination of Lignin Content in *Acacia* Spp. Using near-Infrared Reflectance Spectroscopy. *Bioresources.* 2010. 5(2): 556-562.
- [12] Park S., Kim, S.H., Kim, J.H., Yu, H., Kim, H.J., Yang, Y.H., Kim, H., Kim, Y.H., Ha, S.H., Lee, S.H. Application of cellulose/lignin hydrogel beads as novel supports for immobilizing lipase. *J. Mol. Catal. B-Enzym.* 2015. 119: 33-39.

- [13] Wyman C., Decker, S., Himmel, M., Brady, J., Skopec, C., Viikari, L.: Hydrolysis of Cellulose and Hemicellulose. In: Polysaccharides. CRC Press, (2004)
- [14] Hu F., Jung, S., Ragauskas, A. Pseudo-lignin formation and its impact on enzymatic hydrolysis. *Bioresour. Technol.* 2012. 117: 7-12.
- [15] Rana R., Langenfeld-Heysler, R., Finkeldey, R., Polle, A. FTIR spectroscopy, chemical and histochemical characterisation of wood and lignin of five tropical timber wood species of the family of Dipterocarpaceae. *Wood Sci. Technol.* 2010. 44(2): 225-242.
- [16] Fan M., Dai, D., Huang, B. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres. *Fourier Transform - Materials Analysis.* 2012.
- [17] Li C., Knierim, B., Manisseri, C., Arora, R., Scheller, H.V., Auer, M., Vogel, K.P., Simmons, B.A., Singh, S. Comparison of dilute acid and ionic liquid pretreatment of switchgrass: Biomass recalcitrance, delignification and enzymatic saccharification. *Bioresour. Technol.* 2010. 101(13): 4900-4906.
- [18] Rosa M.F., Medeiros, E.S., Malmonge, J.A., Gregorski, K.S., Wood, D.F., Mattoso, L.H.C., Glenn, G., Orts, W.J., Imam, S.H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydr. Polym.* 2010. 81(1): 83-92.
- [19] Wang C., Gu, L., Liu, X., Zhang, X., Cao, L., Hu, X. Sorption behavior of Cr(VI) on pineapple-peel-derived biochar and the influence of coexisting pyrene. *Int. Biodeter. Biodegr.* 2016. 111: 78-84.
- [20] Eom M.-H., Kim, W., Lee, J., Lee, J.H., Park, S. Kinetic Studies on Biobutanol Recovery Process Using Adsorbent Resin. *IFAC Proceedings Volumes.* 2012. 45(15): 125-130.
- [21] Elmorsi T.M., Mohamed, Z.H., Shopak, W., Ismaiel, A.M. Kinetic and Equilibrium Isotherms Studies of Adsorption of Pb(II) from Water onto Natural Adsorbent. *Journal of Environmental Protection.* 2014. 5(5): 1667-1681.
- [22] Nielsen L., Larsson, M., Holst, O., Mattiasson, B. Adsorbents for extractive bioconversion applied to the acetone-butanol fermentation. *Appl. Microbiol. Biot.* 1988. 28(4): 335-339.
- [23] Xue C., Liu, F.F., Xu, M.M., Tang, I.C., Zhao, J.B., Bai, F.W., Yang, S.T. Butanol production in acetone-butanol-ethanol fermentation with in situ product recovery by adsorption. *Bioresour. Technol.* 2016. 219: 158-168.
- [24] Faisal A., Zarebska, A., Saremi, P., Korelskiy, D., Ohlin, L., Rova, U., Hedlund, J., Grahm, M. MFI zeolite as adsorbent for selective recovery of hydrocarbons from ABE fermentation broths. *Adsorption.* 2014. 20(2-3): 465-470.

-
- [25] Saravanan V., Waijers, D.A., Ziari, M., Noordermeer, M.A. Recovery of 1-butanol from aqueous solutions using zeolite ZSM-5 with a high Si/Al ratio; suitability of a column process for industrial applications. *Biochem. Eng. J.* 2010. 49(1): 33-39.
- [26] Oudshoorn A., van der Wielen, L.A.M., Straathof, A.J.J. Adsorption equilibria of bio-based butanol solutions using zeolite. *Biochem. Eng. J.* 2009. 48(1): 99-103.