

บทความวิจัย (Research Article)

การพัฒนาปุ๋ยไนโตรเจนปลดปล่อยช้าจากลิกนินที่สกัดจากน้ำดำร่วมกับ
โซเดียมอัลจิเนต

Development of Slow-Release Nitrogen Fertilizer from Lignin
Extracted from Black Liquor Combined with Sodium Alginate

วัชร ทงเสมอ¹, นุชนาพร พิจารณ², สุนทรี แสงจันทร์^{1*}

¹ สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาวิทยาศาสตร์กายภาพและวัสดุศาสตร์ คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน อำเภอกำแพงแสน จังหวัดนครปฐม 73140

² ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อำเภวารินชำราบ จังหวัดอุบลราชธานี 34190

Wadchara Thongsamer¹, Nuchanaporn Pijarn², Suntree Sangjan^{1*}

¹ Division of Physics, Department of Physical and Material Sciences, Faculty of Liberal Arts and Science, Kasetsart University Kamphaeng Saen Campus, Nakhon Pathom, 73140, Thailand

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University, Ubon Ratchathani, 34190, Thailand

* Corresponding author

E-mail address: faasstp@ku.ac.th

Received: 09/06/2025; Revised: 31/01/2026; Accepted: 12/02/2026

คำสำคัญ	บทคัดย่อ
ปุ๋ยปลดปล่อยช้า ปุ๋ยควบคุมการปลดปล่อย ลิกนิน อัลจิเนต ไฮโดรเจล น้ำยางดำ	งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาปุ๋ยไนโตรเจนปลดปล่อยช้าโดยประยุกต์ใช้วัสดุชีวภาพและวัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมเยื่อกระดาษ ได้แก่ ลิกนินที่สกัดจากน้ำดำ (black liquor) ร่วมกับโซเดียมอัลจิเนต เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการใส่ปุ๋ยและลดการสูญเสียไนโตรเจนสู่สิ่งแวดล้อม ลิกนินที่สกัดได้ถูกนำมาศึกษาสัณฐานวิทยา องค์ประกอบทางเคมี และโครงสร้างพันธะด้วยเทคนิค SEM, EDS และ FT-IR ตามลำดับ จากนั้นนำมาพัฒนาเป็นวัสดุเคลือบปุ๋ยยูเรียซึ่งมีปริมาณไนโตรเจนร้อยละ 46 โดยเตรียมปุ๋ยใน 3 รูปแบบ ได้แก่ ปุ๋ยที่ไม่ผ่านการเคลือบ ปุ๋ยเคลือบด้วยโซเดียมอัลจิเนต และปุ๋ยเคลือบด้วยสารเชิงประกอบโซเดียมอัลจิเนต/ลิกนิน (อัตราส่วน 1:1) แล้วศึกษาพฤติกรรมและจลนพลศาสตร์การปลดปล่อยไนโตรเจนด้วยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ 5 รูปแบบ ได้แก่ Zero-order, First-order, Higuchi, Korsmeyer–Peppas และ Hixson–Crowell ผลการศึกษาพบว่าชนิดของวัสดุเคลือบมีผลอย่างมีนัยสำคัญต่ออัตราและกลไกการปลดปล่อยไนโตรเจน โดยปุ๋ยที่เคลือบด้วยสารเชิงประกอบโซเดียมอัลจิเนต/ลิกนินแสดงอัตราการปลดปล่อยไนโตรเจนช้าที่สุด และมีความสอดคล้องกับแบบจำลอง Higuchi มากที่สุด โดยมีค่าคงที่การปลดปล่อยลดลงจาก $0.211 \text{ h}^{-1/2}$ ในสูตรที่ไม่เคลือบ เหลือ $0.1064 \text{ h}^{-1/2}$ ในสูตรที่

เคลือบด้วยลิกนิน/อัลจิเนต แสดงให้เห็นว่าวัสดุเคลือบดังกล่าวสามารถชะลอการแพร่ของไนโตรเจนได้อย่างมีประสิทธิภาพ งานวิจัยนี้สะท้อนถึงศักยภาพของการใช้วัสดุชีวภาพและของเสียจากอุตสาหกรรมในการพัฒนาปุ๋ยปลดปล่อยช้าที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและสอดคล้องกับแนวคิดเศรษฐกิจชีวภาพและเศรษฐกิจหมุนเวียนเพื่อการเกษตรอย่างยั่งยืน

KEYWORDS

Slow-release fertilizers
Controlled release
fertilizers
Lignin
Alginate
Hydrogel
Black liquor

ABSTRACT

This research aims to develop a slow-release nitrogen fertilizer by applying biobased materials and industrial residues from the pulp and paper industry, specifically lignin extracted from black liquor, in combination with sodium alginate, to enhance fertilizer use efficiency and reduce nitrogen losses to the environment. The extracted lignin was characterized in terms of morphology, chemical composition, and bonding structure using SEM, EDS, and FT-IR techniques, respectively. The lignin was then utilized to develop a coating material for urea fertilizer containing 46% nitrogen. Three fertilizer formulations were prepared: uncoated fertilizer, fertilizer coated with sodium alginate, and fertilizer coated with a sodium alginate/lignin composite (1:1 ratio). The nitrogen release behavior and kinetics were investigated using five mathematical models: Zero-order, First-order, Higuchi, Korsmeyer–Peppas, and Hixson–Crowell. The results demonstrated that the type of coating material significantly affected the nitrogen release rate and mechanism. The fertilizer coated with the sodium alginate/lignin composite exhibited the slowest nitrogen release and showed the best agreement with the Higuchi model, with the release constant decreasing from $0.211 \text{ h}^{-1/2}$ for the uncoated formulation to $0.1064 \text{ h}^{-1/2}$ for the lignin/alginate-coated formulation. This indicates that the composite coating effectively retarded nitrogen diffusion. Overall, this research highlights the potential of utilizing biobased materials and industrial waste in the development of environmentally friendly slow-release fertilizers, aligning with the principles of the bioeconomy and circular economy for sustainable agriculture.

1. บทนำ

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมที่มีการส่งออกผลผลิตทางการเกษตรอย่างมหาศาลและมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องในทุกปี โดยมีความจำเป็นในการใช้ปุ๋ยเคมีเพื่อเพิ่มทั้งปริมาณและรักษาคุณภาพของผลผลิตทางการเกษตรเหล่านี้อย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ ในปัจจุบันการใช้ปุ๋ยเคมีทางการเกษตรเป็นความจำเป็นที่เกษตรกรต้องใช้เพื่อเพิ่มผลผลิตและรักษาคุณภาพของผลผลิตให้เป็นไปตามความต้องการของตลาดที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ โดยทั่วไปพืชสามารถใช้ประโยชน์จากปุ๋ยไนโตรเจนได้เพียงประมาณ 30–40% เท่านั้น ส่งผลให้ไนโตรเจนมากกว่าร้อยละ 60–70 สูญเสียไปสู่สิ่งแวดล้อมผ่านกระบวนการชะล้าง การระเหย และการดีไนริฟิเคชัน (Duan et al., 2022) อีกทั้งปุ๋ยที่ถูกชะล้างลงสู่สิ่งแวดล้อมนั้นยังสามารถก่อให้เกิดมลพิษในสิ่งแวดล้อมและเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตในระบบนิเวศเหล่านั้น สุดท้ายแล้วก็จะกลับมาส่งผลต่อสุขภาพของประชาชนอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ ดังนั้นการสร้าง

นวัตกรรมที่สามารถนำปุ๋ยเคมีมาใช้อย่างคุ้มค่าและคุ้มค่ามากที่สุดจึงถูกคิดค้นขึ้น ปุ๋ยควบคุมการปลดปล่อยธาตุอาหาร (Controlled release fertilizers; CRFs) และปุ๋ยปลดปล่อยช้า (Slow release fertilizers; SRFs) จึงเป็นนวัตกรรมทางเลือกหนึ่งที่จะช่วยให้ปุ๋ยเคมีถูกนำมาใช้อย่างคุ้มค่า เพื่อให้การปลดปล่อยธาตุอาหารเกิดขึ้นอย่างค่อยเป็นค่อยไปทำให้พืชสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้มากที่สุด โดยปุ๋ยประเภท CRFs จะเป็นปุ๋ยที่สังเคราะห์ขึ้นให้มีความสามารถในการควบคุมระยะเวลาการปลดปล่อยธาตุอาหารให้กับพืชได้ตามระยะเวลาที่กำหนด ในขณะที่ปุ๋ยประเภท SRFs จะเป็นปุ๋ยที่สังเคราะห์ขึ้นเพื่อชะลอระยะเวลาในการปลดปล่อยธาตุอาหารได้ยาวนานขึ้น หากแต่ปุ๋ยชนิดนี้ยากแก่การควบคุมระยะเวลาการปลดปล่อยธาตุอาหารให้เป็นไปตามที่ต้องการได้ อย่างไรก็ตามการวิจัยและพัฒนาปุ๋ยทั้งสองชนิดที่กล่าวมานั้นมีจุดมุ่งหมายเดียวกันคือเพื่อให้พืชสามารถนำธาตุอาหารไปใช้ประโยชน์ได้สูงสุดนั่นเองและลดการปนเปื้อนของธาตุอาหารเหล่านี้ลงสู่สิ่งแวดล้อมอันจะก่อให้เกิดมลพิษต่าง ๆ ตามมานั่นเอง

ปุ๋ยไนโตรเจนเป็นปุ๋ยที่นำมาใช้ในภาคการเกษตรอย่างสูงสุดอีกทั้งเป็นปุ๋ยที่ง่ายต่อการถูกชะล้างลงสู่สิ่งแวดล้อมได้เร็วด้วย ดังนั้นจึงมีการวิจัยและพัฒนาปุ๋ยไนโตรเจนปลดปล่อยช้าด้วยการสังเคราะห์ในหลากหลายเทคนิคด้วยกัน อาทิ การใช้ปฏิกิริยาทางเคมี การปรับเปลี่ยนลักษณะทางกายภาพ การเติมสารเติมแต่ง และการเคลือบ เป็นต้น วัสดุที่ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์ปุ๋ยปลดปล่อยมีด้วยกันหลายประเภทโดยส่วนใหญ่จะเป็นพอลิเมอร์ที่ได้จากกระบวนการผลิตปิโตรเคมีภัณฑ์ อย่างไรก็ตามพบว่าการใช้พอลิเมอร์ที่ได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเลียมนั้นก็ก่อให้เกิดปัญหามลพิษตามมาในภายหลังเนื่องจากพอลิเมอร์เหล่านี้มีระยะเวลาในการสลายตัวที่ยาวนาน ดังนั้นการวิจัยและพัฒนาปุ๋ยละลายช้าในปัจจุบันจึงมุ่งเน้นการใช้วัสดุจากธรรมชาติที่สามารถย่อยสลายได้ง่ายและไม่ก่อให้เกิดมลพิษในสิ่งแวดล้อมตามมาอีกด้วย โดยกระบวนการวิจัยและพัฒนาปุ๋ยปลดปล่อยช้าในปัจจุบันมีหลายรูปแบบด้วยกัน อาทิ การสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาทางเคมี การบรรจุธาตุอาหารลงในวัสดุที่ทำหน้าที่เป็นพาหนะในการปลดปล่อยโดยวัสดุเหล่านี้จะต้องมีโครงสร้างเป็นวัสดุที่มีรูพรุนหรือมีโครงสร้างแบบชั้นเพื่อที่จะสามารถบรรจุโมเลกุลของปุ๋ยเข้าไปในโครงสร้างได้มากที่สุด การเคลือบปุ๋ยด้วยวัสดุที่ไม่สลายตัว การประยุกต์ใช้พอลิเมอร์ที่สลายตัวได้ในธรรมชาติมาเป็นวัสดุในการบรรจุโมเลกุลของปุ๋ยและการเก็บกักปุ๋ยในรูปแบบของวัสดุไฮโดรเจล เช่น แป้งมันสำปะหลัง ลิกนิน เซลลูโลส ไคโตซาน อัลจิเนต และวัสดุเชิงประกอบในระดับนาโน (Zhou et al., 2017; Chen et al., 2022) เป็นต้น

โซเดียมอัลจิเนตและลิกนินถูกเลือกใช้เป็นวัสดุเคลือบปุ๋ยปลดปล่อยช้าเนื่องจากมีสมบัติที่เหมาะสมและเสริมประสิทธิภาพซึ่งกันและกันอย่างชัดเจน โดยโซเดียมอัลจิเนตเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพในกลุ่มพอลิแซ็กคาไรด์ที่มีหมู่คาร์บอกซิลและไฮดรอกซิลจำนวนมาก สามารถเกิดการเชื่อมขวางกับไอออนแคลเซียมทำให้เกิดโครงสร้างไฮโดรเจลสามมิติที่มีรูพรุน ส่งผลให้สามารถกักเก็บยูเรียและควบคุมการแพร่ของไนโตรเจนออกสู่สภาพแวดล้อมได้อย่างมีประสิทธิภาพ อีกทั้งยังมีความสามารถในการอุ้มน้ำสูง ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ไม่เป็นพิษ และมีต้นทุนต่ำ เหมาะต่อการประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ อาทิ สารเพิ่มความหนืด สารก่อเจล บรรจุภัณฑ์ วัสดุการแพทย์ และวัสดุทางการแพทย์ (Zhang & Chen, 2023; Kenawy et al., 2017; Duan et al., 2022) ในขณะที่ลิกนินเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติในกลุ่มพอลิฟีนอลที่มีโครงสร้างอะโรมาติกซับซ้อนและมีหมู่ฟังก์ชัน เช่น หมู่ฟีนอลิกไฮดรอกซิลและคาร์บอกซิล ซึ่งสามารถเกิดแรงยึดเหนี่ยวกับไอออนแอมโมเนียมและไนเตรต ช่วยตรึงไนโตรเจนไว้ภายในโครงสร้างเม็ดปุ๋ย อีกทั้งโครงสร้างที่หนาแน่นของลิกนินยังทำหน้าที่เป็นแนวกันการแพร่ ลดการซึมผ่านของน้ำและชะลอการปลดปล่อยธาตุอาหารได้อย่างมีประสิทธิภาพ (Ariyanta et al., 2023) การใช้สารเชิงประกอบระหว่างโซเดียมอัลจิเนตและลิกนินจึงช่วยผสานข้อดีของการเป็นเมทริกซ์ไฮโดรเจลที่ควบคุมการบวมตัวเข้ากับคุณสมบัติการเป็น diffusion barrier ของลิกนิน ส่งผลให้ระบบเคลือบสามารถควบคุมการปลดปล่อยไนโตรเจนได้ดีขึ้น ลดการสูญเสียปุ๋ย และสอดคล้องกับแนวคิดการใช้วัสดุชีวภาพและวัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมเพื่อการเกษตรอย่างยั่งยืน

ลิกนินเป็นสารประกอบพอลิฟีนอลที่มีโครงสร้างเป็นออสซิลอนซึ่งเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเอนไซม์ดีไฮโดรจีเนทีฟของโมโนเมอร์ฟีนิลโพรพานอยด์สามชนิดคือ โคนิเฟอร์ิลแอลกอฮอล์ ซิแนฟิลแอลกอฮอล์ และพี-คูมาริลแอลกอฮอล์ ลิกนินเป็นองค์ประกอบในของเสียจากกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษ อย่างไรก็ตามปัจจุบันมีการวิจัยในการประยุกต์ใช้ลิกนินในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น วัสดุการเกษตร (Liu, et al., 2021; Lu et al., 2021; Ariyanta et al., 2023) การนำลิกนินมาเป็นวัสดุผสมเนื้อในการผลิตคอนกรีต (Binh et al., 2009) และการนำมาใช้ทดแทนผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่ได้จากกระบวนการปิโตรเลียม

(Cazacu et al., 2004) ลิกนินมีอยู่ในผนังเซลล์ของพืชที่มีท่อลำเลียงและในลำต้นที่แข็งและอ่อนไม้ เช่น เส้นใยไม้ ภาชนะ และหลอดลม ซึ่งมีลิกนินอยู่ประมาณ 20–30 โดยน้ำหนัก (Bonini et al., 2005) ปัจจุบันพบว่าอัตราการใช้กระดาษต่อประชากรในประเทศไทยมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากกระดาษถูกนำมาประยุกต์ในด้านต่างๆ มากมาย ส่งผลให้อัตราการบริโภคกระดาษของคนไทยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในทุก ๆ ปี สอดคล้องกับการรายงานภาวะการผลิตเยื่อกระดาษและกระดาษของสำนักเศรษฐกิจและอุตสาหกรรมที่แสดงให้เห็นถึงแนวโน้มการผลิตกระดาษที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง เมื่ออัตราการผลิตกระดาษเพิ่มมากขึ้นจึงเป็นเหตุให้ของเสียที่เกิดจากการผลิตก็มีปริมาณเพิ่มขึ้นเช่นกัน น้ำดำ (Black liquor) คือของเสียที่เกิดจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมการผลิตกระดาษซึ่งเป็นสาเหตุให้เกิดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมและเพิ่มความยุ่งยากให้กับระบบบำบัดน้ำเสีย น้ำดำมีลิกนินเป็นองค์ประกอบอยู่ประมาณ 12 – 20% ถือเป็นปริมาณที่ไม่มากแต่เมื่อเทียบกับปริมาณน้ำดำที่เกิดจาก กระบวนการผลิตโดยรวมแล้วถือว่าเป็นปริมาณที่มีนัยสำคัญ ลิกนินเป็นสารประกอบในวัตถุดิบชีวมวลที่อุตสาหกรรมกระดาษจำเป็นต้องกำจัดออก เพราะเป็นสารที่ส่งผลต่อคุณภาพของผลิตภัณฑ์กระดาษ ทั้งด้านสี ผิวสัมผัส และการทนทานต่อความชื้น ซึ่งสารปริมาณมหาศาลนี้มักนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับผลิตไฟฟ้าเพื่อลดต้นทุนด้านพลังงานเท่านั้น

งานวิจัยนี้มีการประยุกต์ใช้วัสดุเหลือทิ้งทางอุตสาหกรรมกระดาษและวัสดุชีวภาพมาประยุกต์ใช้ในการผลิตปุ๋ยละลายช้า โครงการวิจัยนี้จะเน้นการสังเคราะห์และศึกษาปุ๋ยไนโตรเจนละลายช้าด้วยการใช้ลิกนินที่สกัดจากของเสียจากอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษ เพื่อลดปริมาณของเสียที่จะปล่อยลงสู่สิ่งแวดล้อมและเพิ่มมูลค่าให้กับวัสดุเหลือทิ้งที่เกิดจากกระบวนการผลิตในภาคอุตสาหกรรม หลังจากนั้นนำมาเตรียมเป็นปุ๋ยไนโตรเจนละลายช้าร่วมกับพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติคือโซเดียมอัลจิเนต แล้วนำมาศึกษาจากจลนพลศาสตร์การปลดปล่อยไนโตรเจนต่อไป โดยมีเป้าประสงค์ในการใช้องค์ความรู้ทางวิทยาศาสตร์เทคโนโลยีสมัยใหม่ และความคิดสร้างสรรค์ เพื่อสร้างมูลค่าเพิ่มทางเศรษฐกิจให้กับวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เพื่อให้ตอบรับกับหลักการของแผนพัฒนาฯ ฉบับที่ 13 คือ การพัฒนาเศรษฐกิจชีวภาพ เศรษฐกิจหมุนเวียน เศรษฐกิจสีเขียว เพื่อพัฒนาไปสู่เศรษฐกิจที่ยั่งยืนต่อไป

2. วัตถุประสงค์และวิธีการ

2.1 การสกัดลิกนินจากน้ำดำซึ่งเป็นของเสียจากโรงงานผลิตเยื่อกระดาษ

การสกัดลิกนินจากน้ำดำของโรงงานผลิตเยื่อกระดาษ เริ่มต้นจากการนำน้ำดำมาอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมาเตรียมเป็นของผสมในน้ำกลั่นที่มีความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยมวล ปริมาตร 1000 mL หลังจากนั้นนำไปผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 30 นาที ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ซึ่งจะทำให้ค่า pH ของน้ำดำลดลงจากเดิมที่ประมาณ pH 12 เป็น pH 9 ซึ่งจะทำให้สารผสมเปลี่ยนที่จากสีดำเป็นสีเหลืองเข้ม หลังจากนั้นนำกรดอินทรีย์ความเข้มข้น 0.2 M ปริมาตร 5000 mL เติมลงไป ในของผสมน้ำดำแล้วกวนให้เข้ากันอย่างต่อเนื่องซึ่งจะทำให้ค่า pH ของของผสมมีค่าประมาณ 4 หลังจากนั้นวางทิ้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จึงนำมาปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนลิกนินออกมาแล้วนำไปล้างด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้ง หลังจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 48 ชั่วโมง จะได้ผงลิกนินที่สกัดจากน้ำดำซึ่งเป็นน้ำทิ้งจากโรงงานผลิตเยื่อกระดาษซึ่งจะนำไปใช้เป็นวัสดุในปุ๋ยปลดปล่อยช้าต่อไป (Luong, et al., 2011; Mennani et al., 2022; Jabli, 2023)

2.2 ศึกษาโครงสร้างและสัณฐานวิทยาของสารสกัดลิกนิน

ศึกษาโครงสร้างพันธะทางเคมีด้วย Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) ยี่ห้อ BRUKER รุ่น Alpha-E เพื่อวิเคราะห์หาหมู่ functional โดยศึกษาจากการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในเม็ดปุ๋ย

ศึกษาสัณฐานวิทยาของลิกนินด้วย Scanning electron microscopy (SEM) และ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) ยี่ห้อ Tescan รุ่น Mira 3

2.3 การสังเคราะห์ปุ๋ยไนโตรเจนละลายช้าจากพอลิเมอร์ชีวภาพโซเดียมอัลจิเนต

2.3.1 การขึ้นรูปเม็ดปุ๋ยไนโตรเจนปลดปล่อยช้า

ปุ๋ยไนโตรเจนที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ ปุ๋ยยูเรีย (Urea) ซึ่งมีสูตรเคมีเป็น $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ และมีปริมาณไนโตรเจนคิดเป็น ร้อยละ 46 โดยน้ำหนัก (46% N) โดยในกระบวนการเตรียมเม็ดปุ๋ยได้ใช้ยูเรียในปริมาณเท่ากันในทุกสูตรทดลอง ได้แก่ สูตรไม่เคลือบ (uncoat) สูตรเคลือบด้วยโซเดียมอัลจิเนต (SA coat) และสูตรเคลือบด้วยสารเชิงประกอบโซเดียมอัลจิเนต/ลิกนิน (Lignin/SA coat) เพื่อควบคุมให้ปริมาณไนโตรเจนเริ่มต้นในระบบมีค่าเท่ากันทุกกรณี การควบคุมดังกล่าวทำให้การเปรียบเทียบพฤติกรรมการปลดปล่อยไนโตรเจนและการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของปุ๋ยแต่ละสูตรมีความถูกต้องและน่าเชื่อถือ โดยผลที่แตกต่างกันที่พบจึงเกิดจากผลของวัสดุเคลือบและโครงสร้างเมทริกซ์พอลิเมอร์เป็นหลัก ไม่ใช่จากความแตกต่างของปริมาณไนโตรเจนเริ่มต้น

การขึ้นรูปเม็ดปุ๋ยไนโตรเจนปลดปล่อยช้ามีกระบวนการดังต่อไปนี้ นำโซเดียมอัลจิเนต 4 กรัม ละลายในน้ำ 50 mL ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จนเป็นเนื้อเดียวกัน หลังจากนั้นทำให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง นำปุ๋ยยูเรีย 20 กรัม ผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันกับอัลจิเนต นำไปปั่นขึ้นรูป แล้วนำไปเคลือบด้วยสารเคลือบที่เตรียมไว้ แล้วนำไปแช่ในสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ 6 wt% หลังจากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำกลั่น นำไปอบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ปุ๋ยไนโตรเจนปลดปล่อยช้าที่ปราศจากการเคลือบ (Uncoat)

2.3.2 การเคลือบเม็ดปุ๋ยไนโตรเจนปลดปล่อยช้า

a. การเตรียมสารเคลือบโซเดียมอัลจิเนต ด้วยการนำโซเดียมอัลจิเนต 2 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 100 mL กวนจนเป็นเนื้อเดียวกัน หลังจากนั้นนำมาเคลือบเม็ดปุ๋ยไนโตรเจนปลดปล่อยช้าที่เตรียมไว้ปริมาณ 50 กรัม ด้วยกระบวนการจุ่มเคลือบ (Dip Coating) แล้วนำไปแช่ในสารละลาย CaCl_2 6 wt% หลังจากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำกลั่น นำไปอบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง จะได้ปุ๋ยไนโตรเจนปลดปล่อยช้าที่เคลือบด้วยอัลจิเนต (SA Coat)

b. การเตรียมสารเคลือบลิกนินร่วมกับโซเดียมอัลจิเนต ด้วยการนำลิกนิน 2 กรัม และ โซเดียมอัลจิเนต 2 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 100 mL กวนจนเป็นเนื้อเดียวกัน หลังจากนั้นนำมาเคลือบเม็ดปุ๋ยไนโตรเจนปลดปล่อยช้าที่เตรียมไว้ปริมาณ 50 กรัม ด้วยกระบวนการจุ่มเคลือบ (Dip Coating) แล้วนำไปแช่ในสารละลาย CaCl_2 6 wt% หลังจากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำกลั่น นำไปอบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง จะได้ปุ๋ยไนโตรเจนปลดปล่อยช้าที่เคลือบด้วยลิกนินร่วมกับโซเดียมอัลจิเนต (Lignin/SA Coat)

2.4 การศึกษาจลนศาสตร์การปลดปล่อยของปุ๋ยไนโตรเจนละลายช้า

โดยนำเม็ดปุ๋ย 5 กรัม ใส่ลงในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร หลังจากนั้นเก็บตัวอย่างน้ำที่เวลา 24 ชั่วโมง นำไปวัดปริมาณยูเรียด้วยวิธี Trichloroacetic acid (TCA)–4-Dimethylaminobenzaldehyde (DMAB) colorimetric assay เป็นการวิเคราะห์เชิงสีที่อาศัยการสร้างสารเชิงซ้อนที่มีสีเพื่อนำไปวัดด้วยเครื่อง UV–Visible spectrophotometer โดยเริ่มจากการนำ สารตัวอย่างหรือสารมาตรฐานยูเรียปริมาตร 1.0 mL เติม Trichloroacetic acid (TCA) ความเข้มข้น 10% (w/v) ปริมาตร 1.0 mL เพื่อทำให้โปรตีนและสารรบกวนตกตะกอน จากนั้นพักไว้ประมาณ 10 นาทีและแยกเอาส่วนใสด้วยการปั่นเหวี่ยงหรือกรอง นำสารใสปริมาตร 1.0 mL มาทำปฏิกิริยากับ DMAB reagent ปริมาตร 1.0 mL ซึ่งเตรียมจาก 4-Dimethylaminobenzaldehyde 1.6 g ละลายในเอทานอล 100 mL และเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 10 mL เพื่อสร้างสภาวะกรดที่เหมาะสม เมื่อผสมแล้วบ่มปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 15–20 นาที จะเกิดสารเชิงซ้อนสีเหลืองถึงเหลืองอมส้ม ซึ่งมีความเข้มของสีแปรผันตรงกับความเข้มข้นของยูเรีย จากนั้นวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 435 นาโนเมตร โดยใช้สาร Blank ที่ประกอบด้วย TCA และ DMAB และนำค่า Absorbance ที่ได้ไปเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานยูเรียเพื่อคำนวณปริมาณยูเรียในตัวอย่างการวัดปริมาณยูเรียด้วยวิธี Trichloroacetic acid (TCA)–4-Dimethylaminobenzaldehyde (DMAB) colorimetric assay เป็นการวิเคราะห์เชิงสีที่อาศัยการสร้างสารเชิงซ้อนที่มีสีเพื่อนำไปวัดด้วยเครื่อง UV–Visible spectrophotometer โดยเริ่มจากการนำ สารตัวอย่างหรือสารมาตรฐานยูเรียปริมาตร 1.0 mL เติม Trichloroacetic acid (TCA) ความเข้มข้น 10% (w/v) ปริมาตร 1.0 mL เพื่อทำให้โปรตีนและสารรบกวนตกตะกอน จากนั้นพักไว้ประมาณ 10 นาทีและแยกเอาส่วนใสด้วยการปั่นเหวี่ยงหรือกรอง นำสารใสปริมาตร 1.0 mL มาทำปฏิกิริยากับ DMAB reagent ปริมาตร 1.0 mL ซึ่งเตรียมจาก 4-Dimethylaminobenzaldehyde 1.6 g ละลายในเอทานอล 100 mL และเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 10 mL เพื่อสร้างสภาวะกรดที่เหมาะสม เมื่อผสมแล้วบ่มปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 15–20 นาที จะเกิดสารเชิงซ้อนสี

เหลือถึงเหลืออมส้ม ซึ่งมีความเข้มข้นของสีแปรผันตรงกับความเข้มข้นของยูเรีย จากนั้นวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 435 นาโนเมตร โดยใช้สาร Blank ที่ประกอบด้วย TCA และ DMAB และนำค่า Absorbance ที่ได้ไปเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานยูเรีย เพื่อคำนวณปริมาณยูเรียในตัวอย่าง หลังจากนั้นนำมาศึกษาจลนศาสตร์การปลดปล่อยในรูปแบบต่างๆดังต่อไปนี้ (Duan et al., 2022)

2.4.1 จลนพลศาสตร์การปลดปล่อยลำดับที่ศูนย์ (Zero-order model)

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_0 t \quad (1)$$

เมื่อ M_t คือ มวลของปุ๋ยยูเรียที่ปล่อยออกมาที่เวลา t ใดๆ, M_∞ คือ มวลของปุ๋ยยูเรียที่ปล่อยออกมาที่เวลาสุดท้าย และ k_0 คือ ค่าคงที่จลนพลศาสตร์การปลดปล่อยลำดับที่ศูนย์

2.4.2 จลนพลศาสตร์การปลดปล่อยลำดับที่หนึ่ง (First-order model)

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - e^{-k_1 t} \quad (2)$$

เมื่อ M_t คือ มวลของปุ๋ยยูเรียที่ปล่อยออกมาที่เวลา t ใดๆ, M_∞ คือ มวลของปุ๋ยยูเรียที่ปล่อยออกมาที่เวลาสุดท้าย และ k_1 คือ ค่าคงที่จลนพลศาสตร์การปลดปล่อยลำดับที่หนึ่ง

2.4.3 จลนพลศาสตร์การปลดปล่อยฮิกูชิ (Higuchi model)

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_H t^{1/2} \quad (3)$$

เมื่อ M_t คือ มวลของปุ๋ยยูเรียที่ปล่อยออกมาที่เวลา t ใดๆ, M_∞ คือ มวลของปุ๋ยยูเรียที่ปล่อยออกมาที่เวลาสุดท้าย และ k_H คือ ค่าคงที่จลนพลศาสตร์การปลดปล่อยฮิกูชิ

2.4.4 จลนพลศาสตร์การปลดปล่อยคอสมeyer – เพบพาส (Korsmeyer-Peppas model)

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_{KP} t^n \quad (4)$$

เมื่อ M_t คือ มวลของปุ๋ยยูเรียที่ปล่อยออกมาที่เวลา t ใดๆ, M_∞ คือ มวลของปุ๋ยยูเรียที่ปล่อยออกมาที่เวลาสุดท้าย และ k_{KP} คือ ค่าคงที่จลนพลศาสตร์การปลดปล่อยคอสมeyer – เพบพาส

2.4.5 จลนพลศาสตร์การปลดปล่อยฮิกสัน ไครเวลล์ (Hixson Crowell model)

$$M_0^{1/3} - M_t^{1/3} = k_{HC} t \quad (5)$$

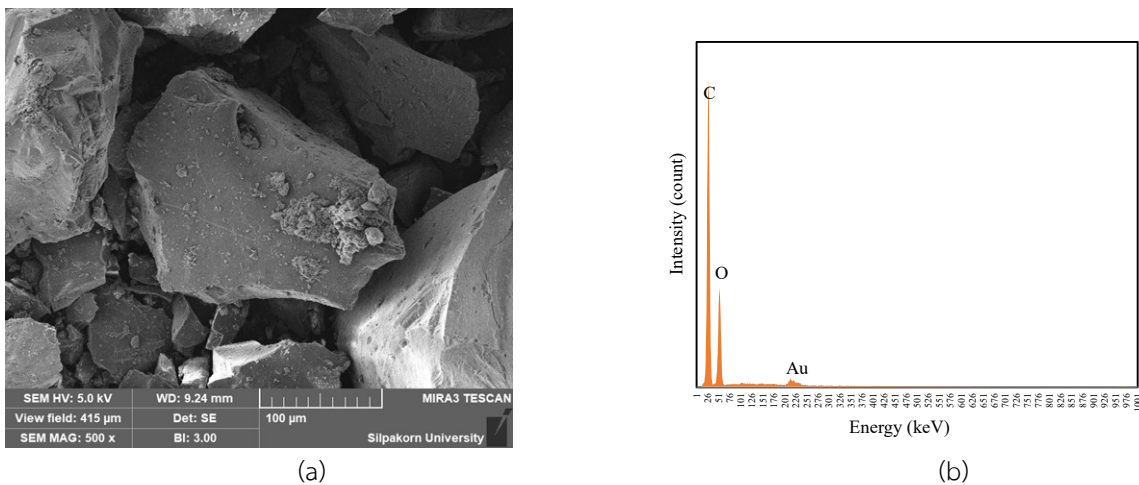
เมื่อ M_0 คือ มวลของปุ๋ยยูเรียที่เวลาเริ่มต้น, M_t คือ มวลของปุ๋ยยูเรียที่เหลืออยู่ในเม็ดปุ๋ย และ k_{HC} คือ ค่าคงที่จลนพลศาสตร์การปลดปล่อยฮิกสัน ไครเวลล์

3. ผลและวิเคราะห์ผลการทดลอง

จากการศึกษาสัณฐานวิทยาของลิกนินด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด SEM แสดงดังภาพที่ 1 พบว่า ลิกนินมีลักษณะเป็นแผ่นและมีขนาดค่อนข้างแตกต่างกัน จากผลการทดลองพบว่าลิกนินมีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน จากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของลิกนินที่สังเคราะห์จากน้ำยางดำที่เป็นวัสดุเหลือทิ้งจากกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษ แสดงดังภาพที่ 1(a) แสดงสัณฐานวิทยาของลิกนินที่สกัดจากน้ำดำซึ่งถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยเน้นการแสดงลักษณะพื้นผิวและโครงสร้างทางกายภาพของอนุภาคลิกนิน พบว่าลิกนินมีลักษณะเป็นแผ่นหรือเกล็ด (flake-like structure) ที่มีรูปร่างไม่สม่ำเสมอ ขนาดของอนุภาคแตกต่างกัน และมีผิวค่อนข้างหยาบ ซึ่งสะท้อนถึงธรรมชาติของลิกนินที่เป็นพอลิเมอร์อสัณฐานและเกิดจากกระบวนการตกตะกอนด้วยการปรับค่า pH โครงสร้างดังกล่าวเอื้อต่อการเกิดพื้นที่ผิวสูงและการยึดเกาะกับพอลิเมอร์ชีวภาพเมื่อถูกนำไปใช้เป็นวัสดุผสมหรือวัสดุเคลือบปุ๋ยปลดปล่อยช้า

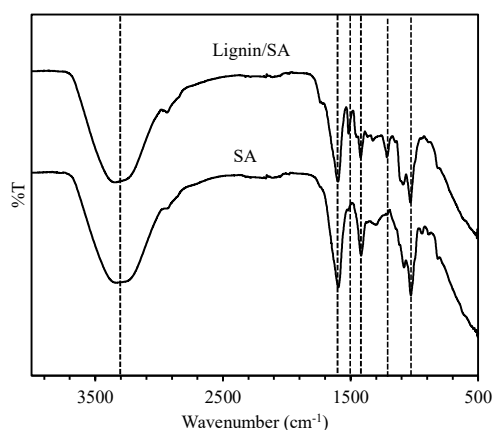
ในขณะที่ ภาพที่ 1(b) เป็นผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของลิกนินในบริเวณเดียวกันด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) ซึ่งแสดงสเปกตรัมและสัดส่วนธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักของลิกนิน ผลการวิเคราะห์พบว่า

ลิกนินประกอบด้วยธาตุคาร์บอนและออกซิเจนเป็นหลัก โดยมีคาร์บอนประมาณร้อยละ 70 และออกซิเจนประมาณร้อยละ 30 ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างทางเคมีของลิกนินที่เป็นพอลิฟีนอลจากชีวมวลพืช และยืนยันว่าลิกนินที่สกัดได้มีความบริสุทธิ์ในระดับที่เหมาะสมสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุชีวภาพ”



ภาพที่ 1 สันฐานวิทยาของลิกนินด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด SEM องค์ประกอบทางเคมีของลิกนินที่สังเคราะห์จากน้ำยางดำที่เป็นวัสดุเหลือทิ้งจากกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษ

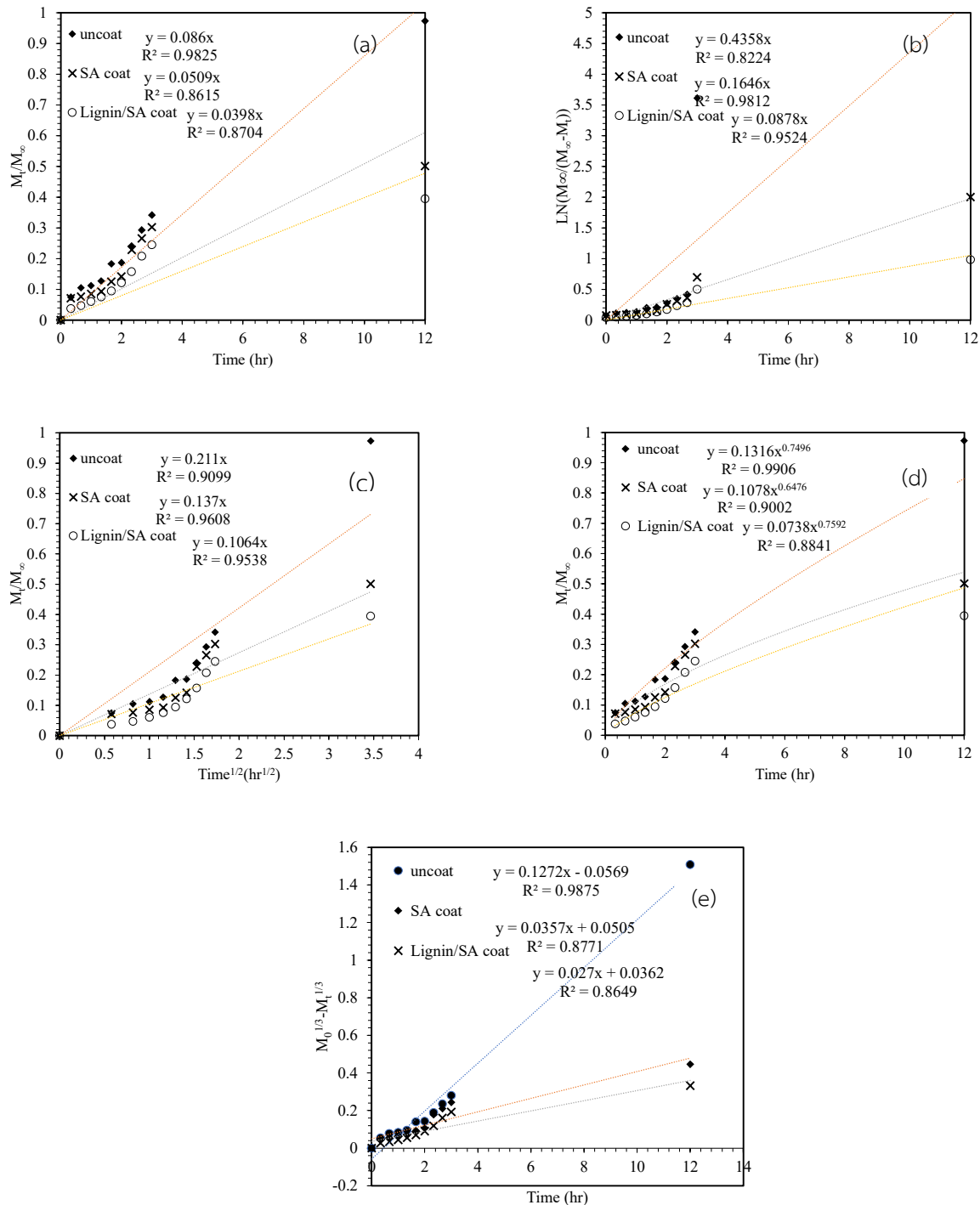
จากการศึกษาโครงสร้างพันธะทางเคมีของอัลจิเนตที่ใช้ในการเคลือบปุ๋ยไนโตรเจนปลดปล่อยช้าด้วยกระบวนการ FTIR แสดงดังภาพที่ 2 ปรากฏพีคการสั่นที่เลขคลื่น 1030 cm^{-1} แสดงพันธะ primary alcohol (C-O) เลขคลื่น 1083 cm^{-1} แสดงพันธะ primary alcohol (C-O) เลขคลื่นที่ 1300 cm^{-1} แสดงพันธะ carboxyl (C-O) เลขคลื่นที่ 1417 cm^{-1} แสดงพันธะ (C=O) เลขคลื่น 1597 และที่เลขคลื่น 3356 cm^{-1} แสดงโครงสร้างพันธะ O-H จากโครงสร้างพันธะเคมีดังแสดงในกราฟ FTIR ข้างต้น สอดคล้องกับโครงสร้างพันธะทางเคมีของอัลจิเนต (วัชร, 2565) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นโคพอลิเมอร์ (copolymer) ซึ่งประกอบด้วยโมเลกุลของ manuronate และ guluronate หรือแสดงองค์ประกอบทางด้านเคมีเป็นไปตามสูตร $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7)_n$ สำหรับลิกนินจะสังเกตพีค aromatic C=C skeletal ที่ $\sim 1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ และพีค C-O / C-H ที่ช่วง $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ (Hatakeyama & Hatakeyama, 2009; Belattmania et al., 2020)



ภาพที่ 2 โครงสร้างพันธะทางเคมีด้วยการวิเคราะห์ด้วยกระบวนการ FTIR ของอัลจิเนต(SA) และสารเชิงประกอบลิกนินร่วมกับอัลจิเนต (Lignin/SA) ในอัตราส่วนโดยมวลของโซเดียมอัลจิเนตและลิกนินในอัตราส่วน 1: 1

การวิเคราะห์ด้วยกระบวนการ FTIR ของสารเชิงประกอบระหว่างอัลจิเนตและลิกนิน ในอัตราส่วนโดยมวลของโซเดียมอัลจิเนตและลิกนินในอัตราส่วน 1:1 พบว่า ปรากฏพีคการสั่นที่เลขคลื่น 1031 cm^{-1} แสดงพันธะอีเทอร์ (C-O) การสั่นที่เลขคลื่น 1306 cm^{-1} แสดงพันธะ carboxylic acid (C-O) การสั่นที่เลขคลื่น 1418 cm^{-1} แสดงพันธะ carboxylic acid (C=O) การสั่นที่เลขคลื่น

1595 cm^{-1} แสดงพันธะ amine และการสั่นที่เลขคลื่น 3357 cm^{-1} แสดงการสั่นของพันธะไฮดรอกซิล (O-H) กล่าวโดยสรุปได้ว่า ลิกนินมีโครงสร้างแบบอะโรมาติก (Aromatic structures) ประกอบด้วยมอนอเมอร์หลายชนิด ได้แก่ coniferyl, sinapyl และ p-coumaryl alcohols ที่เชื่อมต่อกันจนทำให้เกิดโมเลกุลชีวภาพขนาดใหญ่ที่ซับซ้อน จากการวิเคราะห์โครงสร้างพันธะทางเคมีของ โซเดียมอัลจิเนตและสารเชิงประกอบโซเดียมอัลจิเนตและลิกนิน พบว่า มีโครงสร้างพันธะทางเคมีในรูปแบบเดียวกัน ทั้งนี้เนื่องจาก อัลจิเนตและลิกนินเป็นสารในกลุ่ม polysaccharide เช่นเดียวกัน ซึ่งสารประเภทนี้มีโครงสร้างพันธะไกลโคไซด์เช่นเดียวกันนั่นเอง



ภาพที่ 3 จลนพลศาสตร์การปลดปล่อยไนโตรเจนของปุ๋ยไนโตรเจนปลดปล่อยช้าที่ปราศจากการเคลือบผิว (uncoat) ปุ๋ยไนโตรเจนปลดปล่อยช้าที่ผ่านกระบวนการเคลือบผิวด้วยอัลจิเนต (SA) และ ลิกนินร่วมอัลอัลจิเนต (Lignin/SA) ด้วยรูปแบบของ (a) Zero-order (b) First-order (c) Higuchi (d) Korsmeyer-Peppas และ (e) Hixson Crowell model

จากภาพที่ 3(a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลาในการปลดปล่อยไนโตรเจนและอัตราส่วนมวลของไนโตรเจนที่ถูกปลดปล่อยต่อมวลไนโตรเจนที่ตำแหน่งสมดุล โดยสามารถคำนวณค่าคงที่จลนพลศาสตร์การปลดปล่อยลำดับที่ศูนย์ (k_0) ได้จากค่าความชันของกราฟ พบว่า ค่าคงที่การปลดปล่อยลำดับที่ศูนย์ของปุ๋ยไนโตรเจนปลดปล่อยช้าที่ปราศจากการเคลือบ ปุ๋ยไนโตรเจนที่เคลือบด้วยอัลจิเนต และปุ๋ยไนโตรเจนที่เคลือบด้วยอัลจิเนตและลิกนินในอัตรา 1:1 พบว่ามีค่าคงที่อัตราการปลดปล่อยลำดับที่ศูนย์เป็น 0.086, 0.0509 และ 0.0398 ต่อชั่วโมง ตามลำดับ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปุ๋ยปลดปล่อยช้าที่สังเคราะห์ขึ้นมีการปล่อยธาตุอาหารอย่างสม่ำเสมอในระยะเวลาอันยาวนานและมีอัตราการปลดปล่อยที่คงที่

จากการศึกษาจลนพลศาสตร์การปลดปล่อยลำดับที่ 1 แสดงการหาค่าคงที่การปลดปล่อยจากค่าความชันของกราฟ ภาพที่ 3(b) พบว่า ค่าคงที่การปลดปล่อยลำดับที่หนึ่งของปุ๋ยไนโตรเจนปลดปล่อยช้าที่ปราศจากการเคลือบ ปุ๋ยไนโตรเจนที่เคลือบด้วยอัลจิเนต และปุ๋ยไนโตรเจนที่เคลือบด้วยอัลจิเนตและลิกนินในอัตรา 1:1 พบว่ามีค่าคงที่อัตราการปลดปล่อยลำดับที่หนึ่งเป็น 0.4358, 0.1646 และ 0.0878 ต่อชั่วโมง ตามลำดับ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอัตราการปลดปล่อยไนโตรเจนของปุ๋ยปลดปล่อยช้าที่เคลือบด้วยวัสดุผสมระหว่างอัลจิเนตและลิกนินมีอัตราการปลดปล่อยที่ช้าที่สุด เนื่องจากปริมาณปุ๋ยไนโตรเจนที่เหลืออยู่ในปุ๋ยปลดปล่อยช้ามีปริมาณสูงที่สุดนั่นเอง

จากการศึกษาจลนพลศาสตร์การปลดปล่อยของ Higuchi โดยสามารถคำนวณค่าคงที่จลนพลศาสตร์การปลดปล่อยของ Higuchi (k_h) ได้จากค่าความชันของกราฟภาพที่ 3(c) พบว่า ค่าคงที่การปลดปล่อยการปลดปล่อยของ Higuchi ของปุ๋ยไนโตรเจนปลดปล่อยช้าที่ปราศจากการเคลือบ ปุ๋ยไนโตรเจนที่เคลือบด้วยอัลจิเนต และปุ๋ยไนโตรเจนที่เคลือบด้วยอัลจิเนตและลิกนินในอัตรา 1:1 พบว่ามีค่าคงที่อัตราการปลดปล่อยของ Higuchi (k_h) เป็น 0.211, 0.137 และ 0.1064 ต่อชั่วโมง ตามลำดับ สำหรับรูปแบบการปลดปล่อยการปลดปล่อยของ Higuchi เป็นรูปแบบทางคณิตศาสตร์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการอธิบาย การปลดปล่อยของสารออกฤทธิ์จากวัสดุที่มีลักษณะเป็นเมทริกซ์ (matrix) เช่น พิล์ม เจล หรือเม็ดยา โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่กระบวนการควบคุมการปลดปล่อยเป็น การแพร่ (diffusion-controlled release)

จากการศึกษาจลนพลศาสตร์การปลดปล่อยไนโตรเจนของปุ๋ยไนโตรเจนปลดปล่อยช้าที่ผ่านกระบวนการเคลือบผิวด้วยอัลจิเนตและลิกนินด้วยรูปแบบของจลนพลศาสตร์การปลดปล่อยของ Korsmeyer-Peppas แสดงดังภาพที่ 3(d) สามารถคำนวณค่าคงที่จลนพลศาสตร์การปลดปล่อยของ Korsmeyer-Peppas ได้จากค่ากราฟ exponential พบว่า ค่าคงที่การปลดปล่อยการปลดปล่อยของ Korsmeyer-Peppas ของปุ๋ยไนโตรเจนปลดปล่อยช้าที่ปราศจากการเคลือบ ปุ๋ยไนโตรเจนที่เคลือบด้วยอัลจิเนต และปุ๋ยไนโตรเจนที่เคลือบด้วยอัลจิเนตและลิกนินในอัตรา 1:1 พบว่ามีค่าคงที่อัตราการปลดปล่อยของ Korsmeyer-Peppas เป็น 0.1316, 0.1078 และ 0.0738 ต่อชั่วโมง ตามลำดับ นอกจากนี้พบว่าค่าคงที่ n ในสมการของ Korsmeyer-Peppas มีค่าเป็น 0.7496, 0.6472 และ 0.7592 ตามลำดับ โดยตามทฤษฎีค่า n ที่มีค่าระหว่าง 0.5 – 1.0 แสดงถึงการปลดปล่อยเป็นแบบ non-fickian diffusion จากข้อมูลข้างต้นแสดงให้เห็นว่าปุ๋ยไนโตรเจนที่สังเคราะห์ร่วมกับอัลจิเนตโดยที่ปราศจากการเคลือบผิวนั้นมีการแพร่ฝ่ายของธาตุอาหารไนโตรเจนเป็นไปตามลักษณะการแพร่แบบ fickian diffusion กล่าวคือ ธาตุอาหารไนโตรเจนเคลื่อนที่ของโมเลกุลจากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำ โดยอาศัยกฎการแพร่ของฟิค (Fick's Laws of Diffusion) ส่วนปุ๋ยไนโตรเจนที่เคลือบด้วยอัลจิเนต และปุ๋ยไนโตรเจนที่เคลือบด้วยอัลจิเนตและลิกนินในอัตรา 1:1 แสดงถึงการปลดปล่อยเป็นแบบ non-fickian diffusion คือการแพร่ของโมเลกุลที่ไม่เป็นไปตามกฎของฟิค กล่าวคือ อัตราการแพร่และรูปแบบการเคลื่อนที่ของโมเลกุลไม่สามารถอธิบายได้ด้วยกฎของ Fickian diffusion ทั้งหมด ซึ่งมักเกิดขึ้นในระบบที่ซับซ้อนหรือมีข้อจำกัดบางอย่าง ทำให้การแพร่ในระบบเหล่านี้มีพฤติกรรมที่ซับซ้อนกว่า โดยเฉพาะในวัสดุพอลิเมอร์ ของแข็งที่มีรูพรุน หรือสารที่มีโครงสร้างที่ซับซ้อน ซึ่งอาจเกิดจากปัจจัยต่าง ๆ เช่น ความเครียดหรือการบวมตัวที่เกิดขึ้นในโครงสร้างของโพลิเมอร์ โดยอาจเกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างภายในของสารเมื่อทำการแพร่

โดยเม็ดปุ๋ยไนโตรเจนที่ใช้ในงานวิจัยนี้ถูกเตรียมโดยการปั้นขึ้นรูปด้วยมือก่อนนำไปผ่านกระบวนการเคลือบและการเชื่อมขวางด้วยแคลเซียมคลอไรด์ ส่งผลให้เม็ดปุ๋ยมีลักษณะใกล้เคียง ทรงกลม (spherical shape) โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วงประมาณ 2–4 มิลลิเมตร ทั้งนี้แม้รูปร่างของเม็ดปุ๋ยจะไม่ใช่ทรงกลมสมบูรณ์แบบทางเรขาคณิต แต่สามารถพิจารณาเป็นทรงกลม

เชิงประมาณ (quasi-spherical geometry) ได้อย่างเหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์การปลดปล่อย ภายใต้สมมติฐานของเรขาคณิตแบบทรงกลม ค่า n จากแบบจำลอง Korsmeyer–Peppas ที่มีค่าต่ำกว่า 0.43 แสดงถึงการแพร่แบบ Fickian diffusion ในขณะที่ ค่า n อยู่ในช่วง 0.43–0.85 บ่งชี้ถึงการปลดปล่อยแบบ non-Fickian หรือ anomalous transport ซึ่งเป็นผลจากการผสมผสานระหว่างกระบวนการแพร่ของสารและการบวมตัวหรือการคลายตัวของเมทริกซ์พอลิเมอร์ จากผลการทดลองพบว่าสูตรที่ไม่ผ่านการเคลือบ (uncoat) มีค่า n เท่ากับ 0.7496 ซึ่งอยู่ในช่วงของ non-Fickian diffusion อย่างชัดเจน แสดงให้เห็นว่ากลไกการปลดปล่อยในโตรเจนของสูตรดังกล่าวไม่ได้ถูกควบคุมด้วยการแพร่เพียงอย่างเดียว แต่ยังได้รับอิทธิพลจากการบวมตัวและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเมทริกซ์อัลจินตในระหว่างการปลดปล่อย

จากการศึกษาการปลดปล่อยการปลดปล่อยของ Hixson Crowell โดยสามารถคำนวณค่าคงที่จลนพลศาสตร์การปลดปล่อยของ Hixson Crowell ได้จากค่าความชันของกราฟภาพที่ 3(e) พบว่า ค่าคงที่การปลดปล่อยการปลดปล่อยของ Hixson Crowell ของปุ๋ยไนโตรเจนปลดปล่อยช้าที่ปราศจากการเคลือบ ปุ๋ยไนโตรเจนที่เคลือบด้วยอัลจินต และปุ๋ยไนโตรเจนที่เคลือบด้วยอัลจินตและลิกนินในอัตรา 1:1 พบว่ามีค่าคงที่อัตราการปลดปล่อยของ Hixson Crowell เป็น 0.1272, 0.0357 และ 0.027 $\text{g}^{-1/3} \text{hr}^{-1}$ ตามลำดับ สำหรับรูปแบบการปลดปล่อยการปลดปล่อยของ Hixson–Crowell ใช้สำหรับอธิบาย การปลดปล่อยสารออกฤทธิ์จากวัสดุที่มีการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิว เช่น ในกรณีที่วัสดุพาหะที่เกิดการสลายตัวไปเรื่อย ๆ (erosion) หรือหุดตัว/ยุบตัวขณะปลดปล่อยสาร เช่น เม็ดยาละลาย ปุ๋ยเม็ด หรือฟิล์มที่เสื่อมโครงสร้าง

ตารางที่ 1 จลนพลศาสตร์การปลดปล่อยไนโตรเจนของปุ๋ยไนโตรเจนปลดปล่อยช้าที่ปราศจากการเคลือบผิว (uncoat) ปุ๋ยไนโตรเจนปลดปล่อยช้าที่ผ่านกระบวนการเคลือบผิวด้วยอัลจินต (SA) และ ลิกนินร่วมอัลอัลจินต (Lignin/SA) ด้วยรูปแบบของ (a) Zero-order (b) First-order (c) Higuchi (d) Korsmeyer–Peppas และ (e) Hixson Crowell model

Sample	k_0 (hr^{-1})	R^2	k_1 (hr^{-1})	R^2	k_H ($\text{hr}^{-1/2}$)	R^2	k_K (hr^{-n})	n	R^2	k_{HC} ($\text{g}^{-1/3}\text{hr}^{-1}$)	R^2
uncoat	0.086	0.9825	0.4358	0.8224	0.211	0.9099	0.1316	0.7496	0.9906	0.1272	0.9875
SA coat	0.0509	0.8615	0.1646	0.9812	0.137	0.9608	0.1078	0.6472	0.9002	0.0357	0.8771
Lignin/ SA coat	0.0398	0.8704	0.0878	0.9524	0.1064	0.9538	0.0738	0.7592	0.8841	0.027	0.8649

เมื่อพิจารณาค่าคงที่จลนพลศาสตร์การปลดปล่อย (k) ที่แสดงในตารางที่ 1 ในเชิงแนวโน้ม (trend) พบว่าค่า k ที่ลดลงอย่างมีนัยสำคัญหลังการเคลือบปุ๋ยด้วยโซเดียมอัลจินต และลดลงมากที่สุดเมื่อเคลือบด้วยสารเชิงประกอบโซเดียมอัลจินต/ลิกนิน มีความสอดคล้องกับรายงานในวรรณกรรมที่ระบุว่า การเพิ่มขึ้นเคลือบจากพอลิเมอร์ชีวภาพหรือการใช้วัสดุเชิงประกอบจะช่วยให้เพิ่มความสามารถในการแพร่ของธาตุอาหารและทำให้อัตราการปลดปล่อยลดลง งานวิจัยของ Kenawy et al. (2017) และ Chen et al. (2022) รายงานว่าปุ๋ยยูเรียที่ถูกกักเก็บในโครงสร้างไฮโดรเจลอัลจินตหรือพอลิเมอร์ชีวภาพอื่น ๆ ให้ค่าคงที่การปลดปล่อยตามแบบจำลอง Higuchi และ First-order ต่ำกว่าปุ๋ยที่ไม่ผ่านการปรับสภาพอย่างชัดเจน ในขณะที่งานทบทวนของ Duan et al. (2022) ชี้ให้เห็นว่าปุ๋ยที่มีโครงสร้างเป็นเมทริกซ์พอลิเมอร์หรือมีชั้นเคลือบหลายองค์ประกอบมักแสดงค่า k ต่ำกว่า และมีพฤติกรรมการปลดปล่อยแบบ diffusion-controlled release ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองในงานวิจัยนี้ โดยเฉพาะสูตรที่เคลือบด้วยสารเชิงประกอบโซเดียมอัลจินต/ลิกนินที่ให้ค่า k ต่ำที่สุดในทุกแบบจำลองที่ศึกษา

จากการศึกษาจลนพลศาสตร์การปลดปล่อยปุ๋ยไนโตรเจนปลดปล่อยช้าที่ปราศจากการเคลือบ ปุ๋ยไนโตรเจนที่เคลือบด้วยอัลจินต และปุ๋ยไนโตรเจนที่เคลือบด้วยอัลจินตและลิกนินในอัตรา 1:1 พบว่า รูปแบบทางคณิตศาสตร์ที่สอดคล้องกับผลการทดลองมากที่สุดคือจลนพลศาสตร์การปลดปล่อยของ Higuchi แสดงให้เห็นว่ากระบวนการควบคุมการปลดปล่อยเป็นรูปแบบของการแพร่ (diffusion-controlled release) อีกทั้งปุ๋ยไนโตรเจนที่เคลือบด้วยอัลจินตและลิกนินพบว่ามีอัตราการปลดปล่อยไนโตรเจนช้าที่สุดหรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือมีความสามารถในการชะลอการปลดปล่อยไนโตรเจนได้นานที่สุดนั่นเอง ทั้งนี้เนื่องมาจากลิกนินมีโครงสร้าง

แบบอะโรมาติก (Aromatic structures) ประกอบด้วยมอนอเมอร์หลายชนิด ได้แก่ coniferyl, sinapyl และ p-coumaryl alcohols ที่เชื่อมต่อกันจนทำให้เกิดโมเลกุลชีวภาพขนาดใหญ่ที่ซับซ้อน โครงสร้างพันธะทางเคมีมีองค์ประกอบของหมู่ไฮดรอกซิลส่งผลให้มีความสามารถในการสร้างพันธะกับแอมโมเนียมไอออน อีกทั้งหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลสามารถสร้างพันธะยึดเหนี่ยวกับไนโตรเจนได้อีกทางหนึ่งด้วย ส่งผลให้สามารถตรึงไนโตรเจนไว้ในโครงสร้างของปุ๋ยปล่อยช้าได้ดีและเพิ่มระยะเวลาในการปลดปล่อยปุ๋ยไนโตรเจนได้นานขึ้นเหมาะแก่การนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเคลือบปุ๋ยปลดปล่อยช้าเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการปลดปล่อยธาตุอาหารแก่พืชได้อย่างคุ้มค่ามากที่สุด

งานวิจัยนี้มีความแตกต่างและความก้าวหน้าทางวิชาการจากงานวิจัยที่มีอยู่เดิมอย่างชัดเจน ทั้งในด้านแหล่งวัตถุดิบ แนวคิดการออกแบบวัสดุ และการอธิบายกลไกการปลดปล่อยไนโตรเจน โดยงานวิจัยก่อนหน้านี้ส่วนใหญ่เกี่ยวกับปุ๋ยปลดปล่อยช้ามักใช้พอลิเมอร์สังเคราะห์หรือไฮโดรเจลจากวัสดุชีวภาพเพียงชนิดเดียว เช่น แป้ง เซลลูโลส หรืออัลจิเนต เพื่อควบคุมการแพร่ของธาตุอาหารเป็นหลัก (Azeem et al., 2014; Chen et al., 2022; Duan et al., 2022) เพื่อควบคุมการแพร่ของธาตุอาหารเป็นหลัก ในขณะที่งานวิจัยนี้นำลิกนินที่สกัดจากน้ำดำซึ่งเป็นของเสียจากอุตสาหกรรมเยื่อกระดาษมาใช้ร่วมกับโซเดียมอัลจิเนตในรูปของสารเชิงประกอบเป็นวัสดุเคลือบปุ๋ย ซึ่งไม่เพียงแต่ทำหน้าที่เป็นเมทริกซ์ควบคุมการแพร่ แต่ยังมีส่วนในการตรึงไนโตรเจนผ่านแรงยึดเหนี่ยวทางเคมีจากหมู่ฟังก์ชันของลิกนิน ส่งผลให้กลไกการปลดปล่อยเปลี่ยนจากการแพร่แบบง่ายไปสู่การควบคุมการปลดปล่อยที่ซับซ้อนมากขึ้น นอกจากนี้ งานวิจัยนี้ยังแสดงให้เห็นความเชื่อมโยงอย่างเป็นระบบระหว่างชนิดของวัสดุเคลือบกับพฤติกรรมปลดปล่อยไนโตรเจนผ่านการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์หลายแบบ ซึ่งชี้ให้เห็นว่าการผสมลิกนินกับอัลจิเนตสามารถลดอัตราการปลดปล่อยไนโตรเจนได้อย่างมีนัยสำคัญและสอดคล้องกับแบบจำลอง Higuchi มากที่สุด ความโดดเด่นดังกล่าวสะท้อนให้เห็นถึงศักยภาพของการใช้วัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมร่วมกับพอลิเมอร์ชีวภาพในการพัฒนาปุ๋ยปลดปล่อยช้าที่มีประสิทธิภาพสูง เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และสอดคล้องกับแนวคิดเศรษฐกิจชีวภาพและเศรษฐกิจหมุนเวียน ซึ่งถือเป็นการต่อยอดองค์ความรู้และเพิ่มคุณค่าทางวิชาการจากงานวิจัยที่มีอยู่เดิมอย่างชัดเจน

4. บทสรุป

งานวิจัยฉบับนี้มุ่งพัฒนาปุ๋ยไนโตรเจนปลดปล่อยช้าโดยใช้วัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมเยื่อกระดาษอย่างน้ำดำ (Black liquor) ซึ่งมีลิกนินเป็นองค์ประกอบหลัก โดยนำลิกนินที่สกัดได้มาผสมกับโซเดียมอัลจิเนตเพื่อสร้างเม็ดปุ๋ยในรูปแบบไฮโดรเจล จากนั้นนำเม็ดปุ๋ยไปเคลือบใน 3 รูปแบบ คือ ไม่เคลือบ เคลือบด้วยอัลจิเนต และเคลือบด้วยอัลจิเนตร่วมลิกนิน (1:1) แล้วศึกษาจลนพลศาสตร์การปลดปล่อยไนโตรเจนด้วยโมเดลทางคณิตศาสตร์ 5 แบบ ได้แก่ Zero-order, First-order, Higuchi, Korsmeyer-Peppas และ Hixson-Crowell พบว่าปุ๋ยที่เคลือบด้วยอัลจิเนตร่วมลิกนินสามารถควบคุมการปลดปล่อยไนโตรเจนได้ดีที่สุด โดยสอดคล้องกับโมเดล Higuchi มากที่สุด ส่งผลให้ธาตุอาหารไนโตรเจนปลดปล่อยช้าลงอย่างมีประสิทธิภาพ สะท้อนถึงศักยภาพของวัสดุชีวภาพในการเพิ่มมูลค่าของเสีย ลดการสูญเสียปุ๋ยและลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เหมาะกับแนวทางการพัฒนาเศรษฐกิจชีวภาพและหมุนเวียนเพื่อความยั่งยืน

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สามารถดำเนินการจนประสบความสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับการสนับสนุนจาก สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาวิทยาศาสตร์กายภาพและวัสดุศาสตร์ และศูนย์ส่งเสริมการวิจัยและถ่ายทอดเทคโนโลยี คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์ และ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน

เอกสารอ้างอิง

วัชร ทอสมอ และสุนทรี แสงจันทร์. (2565). จลนพลศาสตร์การปลดปล่อยไนโตรเจนของปุ๋ยปลดปล่อยช้าด้วยวัสดุผสมอัลจิเนต-ทัลคัมในรูปแบบแอโรเจล. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน, 11(2), 34-45.

- Ariyanta, H. A., Sari, F. P., Sohail, A., Restu, W. K., Septiyanti, M., Aryana, N., Fatriasari, W., & Kumar, A. (2023). Current roles of lignin for the agroindustry: Applications, challenges, and opportunities. *International Journal of Biological Macromolecules*, 240, 124523. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124523>
- Azeem, B., KuShaari, K., Man, Z. B., Basit, A., & Thanh, T. H. (2014). Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *Journal of Controlled Release*, 181, 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.02.020>
- Belattmania, Z., Kaidi, S., El Atouani, S., Katif, C., Bentiss, F., Jama, C., Reani, A., Sabour, B., & Vasconcelos, V. (2020). Isolation and FTIR-ATR and ¹H NMR Characterization of Alginates from the Main Alginophyte Species of the Atlantic Coast of Morocco. *Molecules* (Basel, Switzerland), 25(18), 4335. <https://doi.org/10.3390/molecules25184335>
- Binh, N. T. T., Luong, N. D., Kim, D. O., Lee, S. H., Kim, B. J., Lee, Y. S., & Nam, J. D. (2009). Synthesis of lignin-based thermoplastic copolyester using kraft lignin as a macromonomer. *Compos Interfaces*, 16(7–9), 923–935.
- Bonini, C., D’Auria, M., Emanuele, L., Ferri, R., Pucciariello, R., & Sabia, A. R. (2005). Polyurethanes and polyesters from lignin. *Journal of Applied Polymer Science*, 98(3), 1451–1456. <https://doi.org/10.1002/app.22277>
- Cazacu, G., Pascu, M. C., Profire, L., Kowarski, A. I., Mihaes, M., & Wasile, C. (2004) Lignin role in a complex polyolefin blend. *Industrial Crops and Products*, 20, 261–273.
- Chen, F., Miao, C., Duan, Q., Jiang, S., Liu, H., Ma, L., Li, Z., Bao, X., Lan, B., Chen, L., & Yu, L. (2022). Developing slow release fertilizer through in-situ radiation-synthesis of urea-embedded starch-based hydrogels. *Industrial Crops and Products*, 191, 115971. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115971>
- Duan, Q., Jiang, S., Chen, F., Li, Z., Ma, L., Song, Y., Yu, X., Chen, Y., Liu, H., & Yu, L. (2022). Fabrication, evaluation methodologies and models of slow-release fertilizers: A review. *Industrial Crops and Products*, 192, 116075. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.116075>
- Hatakeyama, H., & Hatakeyama, T. (2009). Lignin Structure, Properties, and Applications. *Advances in Polymer Science*, 232, 1-63.
- Jabli, M. (2023). Preparation of alkali lignin extracted from ligno-cellulosic populus tremula fibers: Application to copper oxide nanoparticles synthesis, characterization, and methylene blue biosorption study. *International Journal of Biological Macromolecules*, 226, 956–964. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.12.097>
- Kenawy, E., Azaam, M. M., & El-Nshar, E. M. (2017). Sodium alginate-g-poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate)/montmorillonite superabsorbent composite: Preparation, swelling investigation and its application as a slow-release fertilizer. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(6), 847–856. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.10.013>
- Liu, X., Li, Y., Meng, Y., Lu, J., Cheng, Y., Tao, Y., & Wang, H. (2021). Pulping black liquor-based polymer hydrogel as water retention material and slow-release fertilizer. *Industrial Crops and Products*, 165, 113445. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113445>
- Lu, J., Cheng, M., Zhao, C., Li, B., Peng, H., Zhang, Y., Shao, Q., & Hassan, M. (2021). Application of lignin in preparation of slow-release fertilizer: Current status and future perspectives. *Industrial Crops and Products*, 176, 114267. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114267>

- Luong, N. D., Binh, N. T. T., Duong, L. D., Kim, D. O., Kim, D., Lee, S. H., Kim, B. J., Lee, Y. S., & Nam, J. (2011). An eco-friendly and efficient route of lignin extraction from black liquor and a lignin-based copolyester synthesis. *Polymer Bulletin*, 68(3), 879–890. <https://doi.org/10.1007/s00289-011-0658-x>
- Mennani, M., Benhamou, A. A., Kasbaji, M., Boussetta, A., Ablouh, E., Kassab, Z., Achaby, M. E., Boussetta, N., Grimi, N., & Moubarik, A. (2022). Insights on the physico-chemical properties of alkali lignins from different agro-industrial residues and their use in phenol-formaldehyde wood adhesive formulation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 221, 149–162. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.08.191>
- Zhang, M., & Chen, H. (2023). Development and characterization of starch-sodium alginate-montmorillonite biodegradable antibacterial films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 233, 123462. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123462>
- Zhou, T., Wang, Y., Huang, S., & Zhao, Y. (2017). Synthesis composite hydrogels from inorganic-organic hybrids based on leftover rice for environment-friendly controlled-release urea fertilizers. *The Science of the Total Environment*, 615, 422–430. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.084>