



FEAT JOURNAL

FARM ENGINEERING AND AUTOMATION TECHNOLOGY JOURNAL

วารสารวิศวกรรมฟาร์มและเทคโนโลยีการควบคุมอัตโนมัติ

## การศึกษาเปลือกไข่ไก่เพื่อสังเคราะห์วัสดุทางการแพทย์ศัลยกรรมกระดูก

## Study of Chicken Eggshells for the synthesis of Biomedical Materials in

## Orthopedic Surgery

ไกรสร หาริแสง<sup>1</sup> และ ธีรวัฒน์ เหล่านากุล<sup>1\*</sup>Kaison Harisaeng<sup>1</sup> and Teerawat Laonapakul<sup>1\*</sup><sup>1</sup>สาขาวิชาวิศวกรรมอุตสาหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น<sup>1</sup>Department of Industrial Engineering Faculty of Engineering, Khon Kean University

Received: 12 August 2024

Revised: 12 August 2024

Accepted: 6 November 2024

Available online: 26 December 2024

## บทคัดย่อ

เตตระแคลเซียมฟอสเฟต (Tetracalcium phosphate; TTCP) เป็นสารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตที่มีศักยภาพสูงสำหรับนำไปประยุกต์ใช้ในการทางการแพทย์ ในการศึกษาครั้งนี้ เปลือกไข่ไก่เหลือทิ้งจากร้านอาหารถูกนำมาผ่านกระบวนการให้ความร้อนที่อุณหภูมิแตกต่างกัน (200 300 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส) และทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและสัณฐานวิทยาของเปลือกไข่ไก่ ผลการทดลองพบว่าเปลือกไข่ไก่ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสมีความเหมาะสมที่สุดสำหรับใช้เป็นสารตั้งต้น เนื่องจากมีสีขาวน้ำตาลอ่อน และมีโครงสร้างผลึกเป็นแคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) ในรูปแบบแคลไซต์ (Calcite) จากนั้น  $\text{CaCO}_3$  ที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกไข่ไก่จะถูกผสมกับไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต (Dicalcium Phosphate Dihydrate; DCPD) เพื่อทำการสังเคราะห์ TTCP ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เพื่อทำการเปรียบเทียบกับการใช้  $\text{CaCO}_3$  เกรดการค้า จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ SEM พบว่า TTCP ที่สังเคราะห์ได้จากสารตั้งต้นทั้งสองแหล่งมีโครงสร้างผลึกและลักษณะสัณฐานวิทยาไม่แตกต่างกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเปลือกไข่ไก่สามารถถูก

นำมาใช้เป็นวัสดุทดแทนในการสังเคราะห์ TTCP สำหรับพัฒนาเป็นโครงสร้างกระดูกเทียม และซีเมนต์กระดูกที่ใช้ในทางการแพทย์ได้

**คำสำคัญ:** เตตระแคลเซียมฟอสเฟต เปลือกไข่ไก่ แคลเซียมคาร์บอเนต วัสดุทางการแพทย์

## Abstract

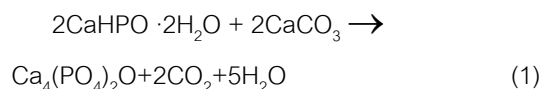
Tetracalcium phosphate (TTCP) is a calcium phosphate compound with considerable potential for medical applications. This study investigated the use of waste chicken eggshells from restaurants as a precursor for TTCP synthesis. The eggshells were subjected to heat treatment at various temperatures (200, 300, 400, 500, and 600 °C) and subsequently analyzed for their crystal structure and morphology. The findings indicated that eggshells heated at 200 °C were most suitable for this purpose, exhibiting a light brownish-white color and containing calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) in the form of calcite. The CaCO<sub>3</sub> derived from eggshells was then combined with dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) to synthesize TTCP via a solid-state reaction method. This synthesized TTCP was compared with TTCP produced from commercially available CaCO<sub>3</sub>. The results from XRD and SEM analysis revealed that the synthesized TTCP from both sources possessed similar crystal structures and morphologies. This demonstrates that eggshells can serve as a viable alternative material for TTCP synthesis. The potential applications of this synthesized TTCP include the development of artificial bone structures and bone cement for medical use.

**Keywords:** Tetracalcium phosphate: eggshells: calcium carbonate: medical materials

## 1. บทนำ

เตตระแคลเซียมฟอสเฟต (Tetracalcium phosphate; TTCP) เป็นสารประกอบกลุ่มแคลเซียมฟอสเฟตประเภทหนึ่งที่มีความสนใจอย่างแพร่หลายในทางการแพทย์ โดยมีคุณสมบัติใช้งานในการเชื่อมประสานกับเนื้อเยื่อกระดูก และส่งเสริมการเจริญเติบโตของเซลล์กระดูก TTCP เป็นวัสดุที่สามารถนำมาพัฒนาเป็นโครงสร้างกระดูกเทียมและซีเมนต์กระดูกที่ใช้ในทางการแพทย์ [1-3] TTCP

สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State reaction) โดยการใช้สารตั้งต้นแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO<sub>3</sub>) ผสมกับไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต (DCPD) ในอัตราส่วน 1:1 โมลาร์ จากนั้นนำเข้าสู่กระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 1,500 องศาเซลเซียส ดังแสดงในสมการที่ (1) [4-6]



เปลือกไข่ไก่เป็นของเสียที่เกิดขึ้นมากในกระบวนการผลิตอาหารและในครัวเรือน ในปี พ.ศ. 2561 พบว่าการผลิตไข่ไก่ทั่วโลก อยู่ที่ประมาณ 78 ล้านตัน ส่งผลให้เปลือกไข่ประมาณ 8.58 ล้านตัน ซึ่งส่วนใหญ่ถูกทิ้งเป็นขยะ [7] รวมถึงในประเทศไทยมีเปลือกไข่ไก่เหลือทิ้งประมาณ 90,000 ตันต่อปี [8] เมื่อไม่นานมานี้มีการนำเปลือกไข่ไก่ไปใช้ประโยชน์เป็นส่วนผสมในการผลิตปุ๋ย อาหารสัตว์ และการปรับสภาพดิน รวมไปถึงถูกพัฒนานำมาประยุกต์ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite; HAp) ซึ่งเป็นสารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตอีกหนึ่งประเภท [9, 10] ที่นำไปใช้ในทางการแพทย์ศัลยกรรมกระดูกและฟัน จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าเปลือกไข่ไก่เป็นวัสดุทางชีวภาพที่มี  $\text{CaCO}_3$  เป็นองค์ประกอบหลักประมาณ 94% [11-13] จึงทำให้เปลือกไข่ไก่เป็นวัสดุทางเลือกที่น่าสนใจในการนำมาศึกษา เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ TTCP อีกทั้งในปัจจุบันการค้นคว้าวัสดุทดแทนจากธรรมชาติที่มีคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์วัสดุทางการแพทย์เป็นเรื่องที่ได้รับความสนใจเพิ่มขึ้น รวมถึงการใช้วัสดุเหลือใช้จากธรรมชาติมาเป็นส่วนประกอบในการสังเคราะห์วัสดุใหม่ที่มีมูลค่าเพิ่ม และสามารถลดต้นทุนการผลิต รวมไปถึงการส่งเสริมการใช้ทรัพยากรอย่างยั่งยืนตามแนวคิด BCG Model [14] ที่ได้รับความสนใจอย่างมากในวงการวิทยาศาสตร์และอุตสาหกรรม

เพื่อเป็นการช่วยลดปัญหาขยะชีวภาพและการนำทรัพยากรที่มีอยู่แล้วมาใช้ให้เกิดประโยชน์และมูลค่าเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษา

การสังเคราะห์ TTCP โดยใช้  $\text{CaCO}_3$  ที่ได้จากเปลือกไข่ไก่ที่ถูกทิ้ง โดยทำการศึกษาสัณฐานวิทยาของเปลือกไข่ไก่ที่เหมาะสมหลังผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิแตกต่างกัน รวมไปถึงศึกษาความแตกต่างในด้านโครงสร้างผลึกของ TTCP ที่สังเคราะห์จาก  $\text{CaCO}_3$  ของเปลือกไข่ไก่เปรียบเทียบกับ  $\text{CaCO}_3$  เกรดการค้า

## 2. วัสดุและวิธีการดำเนินงาน

### 2.1. การเตรียมและการสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนต

ในการศึกษานี้ ได้ใช้เปลือกไข่ไก่ที่เหลือทิ้งจากร้านค้าภายในจังหวัดขอนแก่น เปลือกไข่ถูกทำความสะอาดอย่างพิถีพิถันด้วยน้ำประปาเพื่อลดสิ่งปนเปื้อน ต่อจากนั้น เปลือกไข่ถูกแช่ในสารละลายกรดอะซิติกความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ โดยใช้อัตราส่วน 62.5 กรัมของเปลือกไข่ต่อน้ำสารละลายกรด 1,000 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 28 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ซึ่งจะช่วยให้เยื่อเปลือกไข่สามารถแยกตัวออกจากเปลือกได้ง่ายขึ้น [15] หลังจากนั้นทำการแยกเยื่อหุ้มเปลือกไข่ออกจนหมดและล้างด้วยน้ำสะอาดจนหมดกลิ่นกรดอะซิติก เปลือกไข่ที่ทำความสะอาดแล้วถูกผึ่งลมให้แห้ง เนื่องจากเยื่อหุ้มเปลือกไข่จะสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า 200 องศาเซลเซียส [16] ในการศึกษานี้ ได้นำเปลือกไข่ไก่หลังการทำทำความสะอาดไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 300 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยควบคุมอัตราการทำความร้อนที่ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เพื่อทำการศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนต หลังจากนั้นเปลือกไข่

จะถูกนำไปบดด้วยโม่บดยา (Mortar and Pestle) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วร่อนผ่านตะแกรงลวดขนาด 200 เมช

## 2.2. การสังเคราะห์เตตระแคลเซียมฟอสเฟต

แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) ที่เหมาะสมที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกไข่ถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์เตตระแคลเซียมฟอสเฟต (TTCP) ร่วมกับไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต (DCPD,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Sigma - Aldrich) ตามสมการที่ 1 และทำการสังเคราะห์เปรียบเทียบกับ  $\text{CaCO}_3$  เกรดการค้า ( $\text{CaCO}_3$ , Loba Chemie Pvt. Ltd.) การสังเคราะห์ TTCP ดำเนินการด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) โดยให้ความร้อนที่ 1,500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยควบคุมอัตราการเพิ่มความร้อนที่ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที และปล่อยให้เย็นตัวนอกเตา หลังจากนั้นนำไปบดด้วยโม่บดยา เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วร่อนผ่านตะแกรงลวดขนาด 200 เมช จากนั้นเก็บตัวอย่างในถุงซิปลและเก็บในโถดูดความชื้น (Desiccator)

## 2.3. การตรวจสอบคุณลักษณะ

การตรวจสอบโครงสร้างผลึกของวัสดุที่ทำการสังเคราะห์ทำโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสี (X-ray diffractometer, XRD, Brand Analytical model EMPYREAN) โดยมีรังสี  $\text{CuK}\alpha$  ที่ 45 kV และ 40 mA ที่อัตราการสแกน  $2.4^\circ 2\theta$  ต่อนาที การตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาทำได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM, Tescan Model Mira 3) ที่แรงดันไฟฟ้าเร่ง 5 kV และทำการตรวจสอบขนาดอนุภาคด้วยเครื่อง Zetasizer Nano (Malvern, England, Model)

## 3. ผลการทดลองและอภิปรายผล

3.1. การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของเปลือกไข่ไก่ การเปลี่ยนแปลงสีของเปลือกไข่ไก่หลังจากผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 200 ถึง 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 1 ผลลัพธ์ที่ได้เผยให้เห็นสีที่โดดเด่นของเปลือกไข่หลังจากได้รับความร้อนได้แก่ ก) สีขาวน้ำตาลอ่อน ข) สีน้ำตาลเข้ม ค) สีน้ำตาลดำ ง) สีเทาดำ และ จ) สีดำสนิท ที่อุณหภูมิ 200 300 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

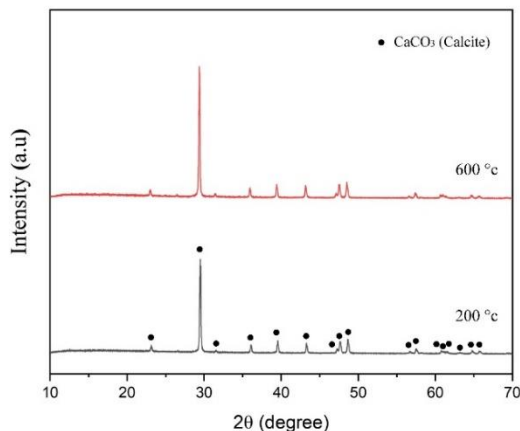


รูปที่ 1 สีของเปลือกไข่ไก่หลังให้ความร้อนที่อุณหภูมิ ก) 200 ข) 300 ค) 400 ง) 500 และ จ) 600 องศาเซลเซียส

การเปลี่ยนแปลงสีของเปลือกไข่ไก่หลังจากให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ สามารถสรุปผลได้ดังนี้ ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส (รูป ก) สีของเปลือกไข่ยังคงเป็นสีน้ำตาลอ่อนคล้ายกับสีธรรมชาติของเปลือกไข่ไก่ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 300 องศาเซลเซียส (รูป ข) และ 400 องศาเซลเซียส (รูป ค) สีของเปลือกไข่เริ่มเข้มขึ้นเป็นสีน้ำตาลดำ แสดงถึงการเริ่มต้นของกระบวนการคาร์บอนไนซ์ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 500 องศาเซลเซียส (รูป ง) สีของเปลือกไข่เปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเข้มเกือบดำ และเมื่ออุณหภูมิสูงสุดที่ 600 องศาเซลเซียส (รูป จ) สีของเปลือกไข่เปลี่ยนเป็นสีดำสนิทและมีกลิ่นของเขม่าควัน การเปลี่ยนแปลงของสีบ่งชี้ได้ว่าที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น เกิดกระบวนการคาร์บอนไนซ์จากการสลายตัวของ

สารอินทรีย์ที่หลงเหลือในเปลือกไข่ แม้ว่าจะมีการกำจัดเชื้อเปลือกไข่ไก่ออกไปแล้ว แต่ยังคงมีสารอินทรีย์อื่นๆ ที่สามารถพบในเปลือกไข่ไก่ เช่น ไขมัน และโปรตีน [17] กระบวนการคาร์บอนไนซ์ดังกล่าวจะนำไปสู่การสูญเสียมวลเพียงเล็กน้อยประมาณร้อยละ 1 ซึ่งเกิดจากการระเหยของน้ำและสารอินทรีย์ [18] กระบวนการนี้เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 600 องศาเซลเซียส

เปลือกไข่ไก่หลังจากผ่านกระบวนการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 300 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่ามีโครงสร้างผลึกไม่แตกต่างกัน เพื่อให้เห็นพิกที่มีค่าความเข้ม (Intensity) ที่ชัดเจนขึ้น จึงเลือกอุณหภูมิต่ำที่สุด 200 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิสูงที่สุด 600 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 2 ผลการวิเคราะห์พบว่าเปลือกไข่ไก่หลังจากการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 และ 600 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นโครงสร้างผลึกของ  $\text{CaCO}_3$  อย่างชัดเจน โดยมีพิกหลักที่ปรากฏขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ประมาณ  $29.4^\circ$   $36.0^\circ$   $39.4^\circ$   $43.2^\circ$   $47.5^\circ$   $48.5^\circ$  และ  $57.5^\circ$  ซึ่งไม่แตกต่างกัน ตำแหน่งพิกเหล่านี้ตรงกับตำแหน่งพิกของผลึก  $\text{CaCO}_3$  ตามเลขมาตรฐาน ICDD 85-1105 ของ  $\text{CaCO}_3$  ประเภทแคลไซต์ (Calcite) และไม่มีพิกของสารประกอบอื่น ๆ เข้ามาผสม โครงสร้างผลึกแคลไซต์ของ  $\text{CaCO}_3$  มีความเสถียรภาพทางความร้อนที่ดี และเป็นที่ยอมรับใช้งานอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลาย [19, 20]

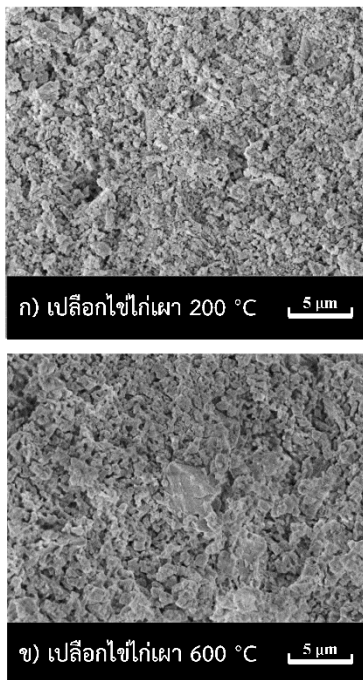


รูปที่ 2 รูปแบบ XRD ของเปลือกไข่ไก่ที่อุณหภูมิ 200 และ 600 องศาเซลเซียส

รูปที่ 3 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเปลือกไข่ไก่หลังการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และ 600 องศาเซลเซียส ผลการศึกษาผ่านกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าเปลือกไข่ไก่ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นลักษณะพื้นผิวละเอียด มีรูพรุนจำนวนมาก ในทางกลับกัน เปลือกไข่ไก่ที่ถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นลักษณะพื้นผิวหยาบขึ้น ซึ่งอาจเกิดจากการเปลี่ยนแปลงจากการให้ความร้อนเกิดกระบวนการคาร์บอนไนซ์เกิดขึ้น จึงทำให้พื้นผิวมีลักษณะที่หยาบขึ้น

ในการศึกษาครั้งนี้ได้เลือกใช้เปลือกไข่ไก่ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ TTCP โดยเปรียบเทียบกับ  $\text{CaCO}_3$  เกรดการค้า เนื่องจากเปลือกไข่ไก่ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส มีลักษณะทางกายภาพภายนอกเป็นสีขาวน้ำตาลอ่อน ซึ่งเป็นสีที่เหมาะสมที่นำมาใช้ในงานศิลปกรรมกระดุก โดยแตกต่างจากสีของเปลือก

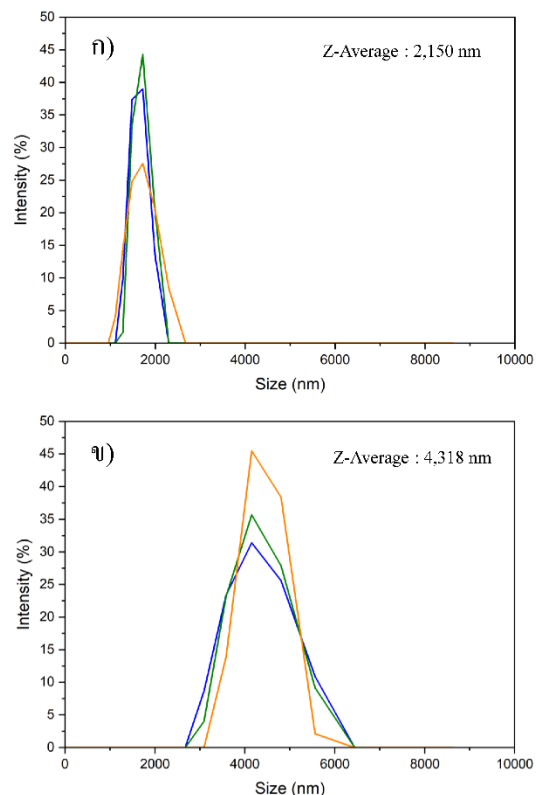
ไขไก่ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ที่มีสีดำสนิทและมีกลิ่นเหม็นคาวนั้น นอกจากนี้ ยังมีโครงสร้างผลึกเป็น  $\text{CaCO}_3$  ในแบบแคลไซต์ ที่สอดคล้องกับ  $\text{CaCO}_3$  เกิดการค้ำ ดังนั้น การใช้เปลือกไขไก่ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส จึงมีความเหมาะสมอย่างยิ่งในการเป็นสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์ TTCP



รูปที่ 3 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเปลือกไขไก่หลังผ่านกระบวนการทางความร้อน ก) เปลือกไขไก่เผา 200 และ ข) เปลือกไขไก่เผา 600 องศาเซลเซียส

$\text{CaCO}_3$  ที่สังเคราะห์จากเปลือกไขไก่ผ่านกระบวนการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และบดด้วยโม่บดยาเป็นเวลา 1 ชั่วโมงถูกนำมาวิเคราะห์ขนาดอนุภาคเพื่อเปรียบเทียบกับ  $\text{CaCO}_3$  เกิดการค้ำ โดยดำเนินการตรวจสอบซ้ำจำนวน 3 ครั้ง ผลการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคของ

$\text{CaCO}_3$  แสดงในรูปที่ 4 ก) และ ข) โดยพบว่าการกระจายของขนาดอนุภาค  $\text{CaCO}_3$  เกิดการค้ำ อยู่ในช่วง 955 – 2,670 นาโนเมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย (Z-Average) 2,150 นาโนเมตร ในขณะที่การกระจายตัวของขนาดอนุภาค  $\text{CaCO}_3$  จากเปลือกไขไก่ อยู่ในช่วง 2,670 – 6,440 นาโนเมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย (Z-Average) 4,318 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่า  $\text{CaCO}_3$  เกิดการค้ำ

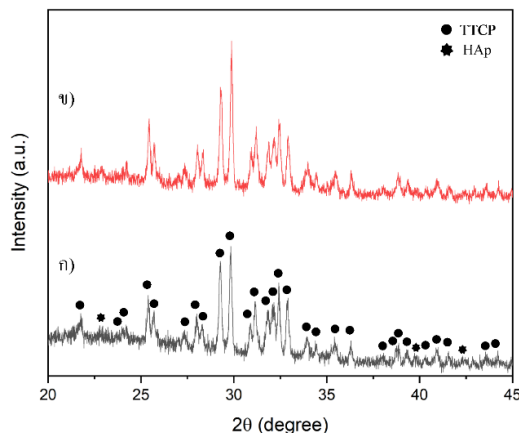


รูปที่ 4 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของ  $\text{CaCO}_3$  จาก ก) เกิดการค้ำ และ ข) เปลือกไขไก่

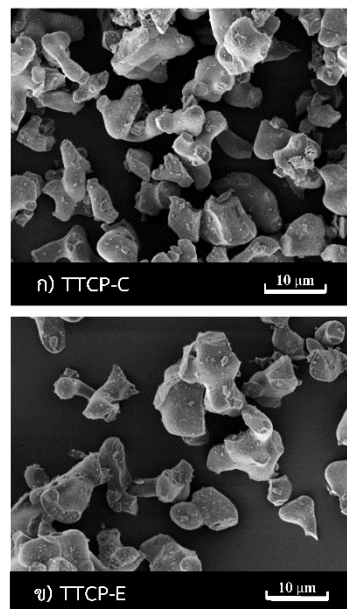
### 3.2. ผลการสังเคราะห์เตตระแคลเซียมฟอสเฟต

การสังเคราะห์ TTCP โดยใช้แหล่ง  $\text{CaCO}_3$  ที่แตกต่างกัน แบ่งเป็น TTCP-C (จาก  $\text{CaCO}_3$  เกิด

การคั่ว) และ TTCP-E (จาก  $\text{CaCO}_3$  เปลือกไข่ไก่) ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวอย่างทั้งสองชนิดแสดงลักษณะพีคที่คล้ายคลึงกันอย่างชัดเจน พีคหลักของ TTCP ซึ่งระบุได้จากวงกลมสีดำในรูปที่ 5 ปรากฏอยู่ที่ค่า  $2\theta$  ประมาณ  $25.4^\circ$   $29.3^\circ$   $29.8^\circ$  และ  $32.4^\circ$  ซึ่งสอดคล้องกับมาตรฐานการเลี้ยวเบนของ TTCP (ICDD NO. 70-1379) ทำให้สามารถสรุปได้ว่าตัวอย่าง TTCP-C และ TTCP-E ที่สังเคราะห์ขึ้นมีโครงสร้างผลึกตรงกับมาตรฐาน TTCP นอกจากนี้ยังพบพีครองที่อาจเกิดจากการมีอยู่ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ (HAp) (ICDD NO. 9-432) ซึ่งระบุได้จากสัญลักษณ์รูปดาวสีดำในรูปที่ 5 พีคนี้บ่งชี้ถึงการมีอยู่ของ HAp ในตัวอย่างทั้งสองชนิด แม้ว่าจะใช้แหล่งแคลเซียมคาร์บอเนต และขนาดอนุภาคที่ต่างกัน (รูปที่ 4) การปรากฏของพีค HAp อาจเกิดจากการเปลี่ยนแปลงระหว่างกระบวนการเย็นตัวของ TTCP [21] อย่างไรก็ตาม HAp ซึ่งเป็นสารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตอีกหนึ่งประเภทที่ใช้งานในทางการแพทย์ ข้อมูลจากการศึกษานี้เป็นข้อมูลสำคัญในการเปรียบเทียบแหล่งแคลเซียมคาร์บอเนตในการสังเคราะห์ TTCP ดังนั้น การใช้  $\text{CaCO}_3$  จากเปลือกไข่ไก่ (TTCP-E) สามารถใช้เป็นสารตั้งต้นได้ดีเทียบเท่ากับ  $\text{CaCO}_3$  เกรดการค้า (TTCP-C) ในกระบวนการสังเคราะห์ TTCP



รูปที่ 5 ผล XRD ของ TTCP ก) TTCP-C และ TTCP-E



รูปที่ 6 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผง TTCP จาก ก) TTCP-C ข) TTCP-E

รูปที่ 6 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาค TTCP หลังจากการบดด้วยโม่บดยาเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์ผล SEM ของผง TTCP-C (รูป ก) พบว่าอนุภาคมีลักษณะสัณฐานวิทยาที่

หลากหลาย โดยมีรูปร่างที่ไม่แน่นอน ใ้มน พื้นผิวเรียบ และการกระจายขนาดอนุภาคที่ค่อนข้างสม่ำเสมอ ในทำนองเดียวกัน TTCP-E (รูป ข) แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาที่คล้ายคลึงกับ TTCP-C โดยทั้งสองตัวอย่างมีรูปร่าง ขนาด และพื้นผิวที่คล้ายกัน การลดขนาดอนุภาคของ TTCP-C และ TTCP-E ส่งผลให้พื้นผิวของอนุภาคมีพื้นที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อสมบัติของ TTCP โดยพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นจะช่วยให้ปฏิกิริยาเคมีเกิดได้เร็วขึ้น สามารถเพิ่มความแข็งแรงของวัสดุ และอัตราการแข็งตัวได้เร็วขึ้น [22]

จากการศึกษานี้แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการนำเปลือกไข่ไก่ที่เป็นของเสีย ผลิตเป็นสารตั้งต้นเพื่อสังเคราะห์เป็นสารประกอบ TTCP ที่สามารถนำมาพัฒนาเป็นโครงสร้างกระดูกเทียมและซีเมนต์กระดูกที่ใช้ในการแพทย์

#### 4. สรุป

การศึกษานี้มุ่งเน้นการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของเปลือกไข่ไก่หลังผ่านกระบวนการให้ความร้อน และการสังเคราะห์ TTCP ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยใช้สารตั้งต้น  $\text{CaCO}_3$  จากเปลือกไข่ไก่เปรียบเทียบกับ  $\text{CaCO}_3$  เกรดการค้า ข้อสรุปของการศึกษานี้มีดังต่อไปนี้

1. การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและสัณฐานวิทยาของเปลือกไข่ไก่ที่ผ่านการให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 600 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงของสีอย่างชัดเจน จากสีขาวน้ำตาลอ่อนที่ 200 องศาเซลเซียส ไปจนถึงสีดำสนิทที่ 600 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตาม โครงสร้างผลึกของเปลือกไข่

ยังคงเป็นแคลไซต์ (Calcite) ในทุกช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา การวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาพบว่าเปลือกไข่ไก่ที่ผ่านความร้อนที่ 200 องศาเซลเซียส มีลักษณะพื้นผิวละเอียดและมีรูพรุนจำนวนมาก ในขณะที่เปลือกไข่ที่ผ่านการให้ความร้อนที่ 600 องศาเซลเซียสพบว่าพื้นผิวที่หยาบมากขึ้น ดังนั้น เปลือกไข่ไก่ที่ผ่านการให้ความร้อนที่ 200 องศาเซลเซียส จึงมีความเหมาะสมต่อการนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ TTCP เนื่องจากมีลักษณะสีขาวน้ำตาลอ่อน ซึ่งเป็นสีที่เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้ในงานศัลยกรรมกระดูก นอกจากนี้ ยังมีโครงสร้างผลึก  $\text{CaCO}_3$  ในรูปแบบแคลไซต์ที่สอดคล้องกับ  $\text{CaCO}_3$  เกรดการค้า

2. การสังเคราะห์ TTCP ได้ทำการสังเคราะห์จาก  $\text{CaCO}_3$  ที่ได้จากเปลือกไข่ไก่ ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 4,318 นาโนเมตร และ  $\text{CaCO}_3$  เกรดการค้า ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 2,150 นาโนเมตร เป็นสารตั้งต้น จากการศึกษาพบว่า TTCP ที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคแตกต่างกัน ไม่มีความแตกต่างในด้านโครงสร้างผลึก โดยเป็นไปตามมาตรฐานของ TTCP นอกจากนี้ การวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาพบว่า TTCP จาก  $\text{CaCO}_3$  เปลือกไข่ไก่มีลักษณะรูปร่างไม่แน่นอนและพื้นผิวเรียบ ซึ่งมีความคล้ายคลึงกับ TTCP ที่สังเคราะห์จาก  $\text{CaCO}_3$  เกรดการค้า

3. เปลือกไข่ไก่ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสสามารถสังเคราะห์  $\text{CaCO}_3$  ในรูปแบบแคลไซต์ (Calcite) ที่มีความเสถียรและเหมาะสมต่อการใช้งานในกระบวนการสังเคราะห์ TTCP ทั้งนี้ผลการเปรียบเทียบกับ  $\text{CaCO}_3$  เกรด

การคำชี้ให้เห็นว่า TTCP ที่ได้จากทั้งสองแหล่งมีโครงสร้างผลึกและลักษณะฐานวิทยาไม่แตกต่างกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเปลือกไข่ไก่สามารถเป็นแหล่งวัตถุดิบทดแทนได้ นอกจากนี้ ยังช่วยลดปริมาณขยะชีวภาพและส่งเสริมการใช้ทรัพยากรธรรมชาติอย่างยั่งยืน

## 5. กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณมหาวิทยาลัยขอนแก่นที่ให้อาจารย์ที่ปรึกษาสำหรับคำแนะนำ และสาขาวิศวกรรมอุตสาหการสำหรับการอำนวยความสะดวกในการทดลองและวิเคราะห์ข้อมูล

## 6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Otsuka M, Matsuda Y, Suwa Y, Fox JL, Higuchi WI. A novel skeletal drug delivery system using a self-setting calcium phosphate cement. 5. Drug release behavior from a heterogeneous drug-loaded cement containing an anticancer drug. J Pharm Sci. 1994; 83(11): 1565–8.
- [2] Sugawara A, Fujikawa K, Kusama K, Nishiyama M, Murai S, Takagi S, et al. Histopathologic reaction of a calcium phosphate cement for alveolar ridge augmentation. J Biomed Mater Res. 2002; 61(1): 47–52.
- [3] Ambard AJ, Mueninghoff L. Calcium phosphate cement: Review of

mechanical and biological properties. J Prosthodont. 2006; 15(5): 321–8.

- [4] Jeon C, Chun S, Lim S, and Kim S. Synthesis and Characterization of TTCP for Calcium Phosphate Bone Cement, Biomater. Res., vol. 15, no. 1, pp. 1–6, 2011.
- [5] Moseke C, Gbureck U. Tetracalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications, Acta Biomater., vol. 6, no. 10, pp. 3815–3823, 2010, doi: 10.1016/j.actbio.2010.04.020.
- [6] Komath M, Varma H.K, Sivakumar R. On the development of an apatitic calcium phosphate bone cement, Bull. Mater. Sci., vol. 23, no. 2, pp. 135–140, 2000, doi: 10.1007/BF02706555.
- [7] Waheed M. et al., Channelling eggshell waste to valuable and utilizable products: A comprehensive review, Trends Food Sci. Technol., vol. 106, no. October, pp. 78–90, 2020, doi: 10.1016/j.tifs.2020.10.009.
- [8] Laohavisuti N, Boonchom B, Boonmee W, Chaiseeda K, Seesanong S. Simple recycling of biowaste eggshells to various calcium phosphates for specific industries, Sci. Rep., vol. 11, no. 1, pp. 1–11, 2021, doi: 10.1038/s41598-021-94643-1.

- [9] Quina M.J, Soares M.A.R, Quinta-Ferreira R. Applications of industrial eggshell as a valuable anthropogenic resource, *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 123, pp. 176–186, 2017, doi: 10.1016/j.resconrec.2016.09.027.
- [10] Lee S.W, Kim S.G, Balázs C, Chae W.S, Lee H.O. Comparative study of hydroxyapatite from eggshells and synthetic hydroxyapatite for bone regeneration, *Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol.*, vol. 113, no. 3, pp. 348–355, 2012, doi: 10.1016/j.tripleo.2011.03.033.
- [11] Dwivedi S.P, Sharma S, Mishra R.K. Characterization of waste eggshells and CaCO<sub>3</sub> reinforced AA2014 green metal matrix composites: A green approach in the synthesis of composites, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, vol. 17, no. 10, pp. 1383–1393, 2016, doi: 10.1007/s12541-016-0164-z.
- [12] Murakami F.S, Rodrigues P.O, De Campos C.M.T, Silva M.A.S. Physicochemical study of CaCO<sub>3</sub> from egg shells, *Cienc. e Tecnol. Aliment.*, vol. 27, no. 3, pp. 658–662, 2007, doi: 10.1590/S0101-20612007000300035.
- [13] Siva Rama Krishna D, Siddharthan A, Seshadri S.K, Sampath Kumar T.S. A novel route for synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from eggshell waste, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 18, no. 9, pp. 1735–1743, 2007, doi: 10.1007/s10856-007-3069-7.
- [14] Edyvean R.G.J, Apiwatanapiwat W, Vaithanomsat P, Boondaeng A, Janchai P, Sophonthammaphat S. The Bio-Circular Green Economy model in Thailand – A comparative review, *Agric. Nat. Resour.*, vol. 57, no. 1, pp. 51–64, 2023, doi: 10.34044/j.anres.2023.57.1.06.
- [15] Pikul D, Garnjanagoonchorn W, Thanachasai S. The development of eggshell membrane hydrolysate; 2014.
- [16] Liang X, Cong H, Jiang G, Rao R.P, He H, Ramakrishna S. Eggshell membrane: Structure, purification, properties and multifunctional applications, *Food Biosci.*, vol. 60, no. March, p. 104487, 2024, doi: 10.1016/j.fbio.2024.104487.
- [17] Mensah R.A, Salim K, Peszko K, Diop S, Wong T.H, Chau D.Y. The chicken eggshell membrane: a versatile, sustainable, biological material for translational biomedical applications, *Biomed. Mater.*, vol. 18, no. 4, 2023, doi:

- 10.1088/1748-605X/acd316.
- [18] Kristl M, Jurak S, Brus M, Sem V, Kristl J. Evaluation of calcium carbonate in eggshells using thermal analysis, J. Therm. Anal. Calorim., vol. 138, no. 4, pp. 2751–2758, 2019, doi: 10.1007/s10973-019-08678-8.
- [19] Jimoh O.A, Ariffin K.S, Bin Hussin H, Temitope A.E. Synthesis of precipitated calcium carbonate: a review, Carbonates and Evaporites, vol. 33, no. 2, pp. 331–346, 2018, doi: 10.1007/s13146-017-0341-x.
- [20] Maleki Dizaj S, Barzegar-Jalali M, Zarrintan M.H, Adibkia K, Lotfipour F. Calcium carbonate nanoparticles as cancer drug delivery system, Expert Opin. Drug Deliv., vol. 12, no. 10, pp. 1649–1660, 2015, doi: 10.1517/17425247.2015.1049530.
- [21] Guo D, Xu K, Han Y. Influence of cooling modes on purity of solid-state synthesized tetracalcium phosphate, Mater. Sci. Eng. B, vol. 116, no. 2, pp. 175–181, 2005, doi: 10.1016/j.mseb.2004.09.032.
- [22] Ishikawa K, Takagi S, Chow L.C, Suzuki K. Reaction of calcium phosphate cements with different amounts of tetracalcium phosphate and dicalcium phosphate anhydrous, J. Biomed. Mater. Res., vol. 46, no. 4, pp. 504–510, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1097-4636(19990915)46:4<504::AID-JBM8>3.0.CO;2-H.