

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแครงด้วยเทคนิค การขยายตัวอย่างรวดเร็วของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เหนือสภาวะวิกฤติ Synthesis of Nano-Calcium Carbonate from Cockle Shells using Supercritical Carbon Dioxide via Rapid Expansion of Supercritical Solution Technique

ปัตตะ ฮาแว^{1*}, พนิดา สุมานะตระกูล², ชัยรัตน์ ศิริพัธนะ³ และนิติธร ชุติศรี⁴
Patta Hawae^{1*}, Panita Sumanatrakul², Chairat Siripatana³ and Nittitorn Chusri⁴

บทคัดย่อ

การเตรียมแคลเซียมคาร์บอเนตขนาดนาโนเมตรจากเปลือกหอยแครงผ่านกระบวนการทางเคมี โดยละลายเปลือกหอยแครงด้วยกรดไฮโดรอกซิดริกที่อัตราส่วนกรดต่อเปลือกหอยแครง 2:1 เพื่อเตรียมเป็นสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ แล้วเปลี่ยนเป็นสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ด้วยการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่อัตราส่วนเบสต่อสารละลาย 2:1 จากนั้นสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตขนาดนาโนเมตร โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤติ ณ ความดัน 150 บาร์ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที พบว่าแคลเซียมคาร์บอเนตมีโครงสร้างผลึกแบบแคลไซต์ เมื่อทดสอบด้วยเทคนิคเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 2θ เท่ากับ 29.4° ซึ่งสอดคล้องกับผลการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในช่วงการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่เลขคลื่น 1389, 880 และ 713 cm^{-1} ซึ่งบ่งบอกถึงลักษณะจำเพาะของแคลไซต์ อีกทั้งภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดแสดงรูปทรงอนุภาคเป็นทรงลูกบาศก์ และมีค่าการกระจายขนาดอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตส่วนใหญ่ในช่วง 75 นาโนเมตร

คำสำคัญ : เปลือกหอยแครง คาร์บอนไดออกไซด์เหนือจุดวิกฤติ นาโนแคลเซียมคาร์บอเนต

¹ นิสิตปริญญาโท สาขาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ พัทลุง 93210

² อ.ดร., สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ พัทลุง 93210

³ ผศ.ดร., คณะวิศวกรรมศาสตร์และทรัพยากร มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์ นครศรีธรรมราช 80160

⁴ วิศวกร ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์ นครศรีธรรมราช 80160

* Corresponding author: e-mail: patta_tong@hotmail.com

Abstract

Preparation of nano-calcium carbonate from cockle shells was carried out through chemical reaction by dissolved cockle shell with hydrochloric acid at the ratio of acid per cockle shell as 2:1 to prepare a solution of calcium chloride. This solution was changed into calcium hydroxide by adding calcium hydroxide at the ratio of base per solution is 2:1 and then operated together with rapid expansion of supercritical solution process at 150 bar, 110°C for 30 minutes. Nano-calcium carbonate is identified as calcite structure by X-ray diffraction analysis that obtained in the 2θ position at 29.4° angle. This result was consistent with the spectra from Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy that shown in the transmittance range at 1389, 880 and 713 cm⁻¹ which indicated the characteristic of calcite. In addition, the morphology from SEM was observed in a square cubic which are considered to be a calcite crystal structure and the particle size distribution of nano-calcium carbonate was found in 75 nm.

Keywords: Cockle Shell, Supercritical Carbon Dioxide, Nano-Calcium Carbonate

บทนำ

การนำเศษขยะเหลือทิ้งกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ เป็นวิธีการหนึ่งที่สามารถลดผลกระทบด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมได้เป็นอย่างดี เนื่องจากสามารถลดปริมาณขยะ ลดการสูญเสียพลังงานในการกำจัดขยะ ลดผลกระทบจากสถานะเรือนกระจกอันเนื่องมาจากการเน่าเสียของขยะ อีกทั้งยังเป็นการเพิ่มมูลค่าให้แก่เศษขยะเหลือทิ้งได้อีกทางหนึ่ง [1] เช่น การเตรียมแคลเซียมคาร์บอเนตขนาดนาโนเมตรจากเปลือกหอยแครง โดยสามารถดึงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เป็นองค์ประกอบหลักในเปลือกหอยแครงซึ่งมีมากถึง 90% หรือคิดเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตประมาณ 4% ของโลก ซึ่งแคลเซียมคาร์บอเนตขนาดนาโนเมตรสามารถใช้เป็นสารผสมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและสร้างมูลค่าอย่างมากมายในอุตสาหกรรม ยา เครื่องสำอาง ยาสีฟัน พลาสติก สี กระจก เป็นต้น [2-3] อีกทั้งยังมีการนำเทคโนโลยีระดับนาโนเมตรมาประยุกต์ใช้ในงานด้านการเสริมแรง เช่น ใช้นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตในอุตสาหกรรมยางเพื่อเพิ่มสมบัติเชิงกล ทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึง ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกของยางคอมปาวด์สูงขึ้น [4]

มีการนำเสนอวิธีการอย่างง่ายสำหรับเตรียมอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตขนาดนาโนเมตรจากเปลือกหอยแครง โดยการนำผงเปลือกหอยแครงขนาดไมโครเมตรมาผ่านกระบวนการลดขนาดร่วมกับการใช้สารลดแรงตึงผิวโซเดียมโดเดซิลบิเทน (dodecyl dimethyl betaine) ทำให้ได้อนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีรูปร่างแบบอะราโกไนต์ และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 ± 5 นาโนเมตร [5] แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์ไม่สูงนัก นอกจากนี้ มีการเตรียมอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแครงได้จากการใช้เทคโนโลยีสะอาด เช่น เทคโนโลยีของไหลเหนือวิกฤติ โดยใช้เทคนิคการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือสถานะวิกฤติ (Rapid Expansion of Supercritical Solution, RESS) เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ที่สถานะเหนือวิกฤติ ($T_c = 304.1$ K, $P_c = 72.9$ atm) [6] ซึ่งเป็นวิธีการหนึ่งที่จะสามารถควบคุมการผลิตนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตให้ได้ความบริสุทธิ์สูงและสามารถควบคุมขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรได้ [7] โดยไม่ก่อให้เกิดปัญหาสารเคมีตกค้าง จึงไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม [8] ซึ่งการสังเคราะห์นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือจุดวิกฤติมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีตามสมการดังนี้



ด้วยเหตุนี้ ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะนำเปลือกหอยแครงซึ่งเป็นขยะเหลือทิ้งมาผ่านกระบวนการทางเคมีร่วมกับการใช้เทคโนโลยีของไหลเหนือวิกฤต ที่เป็นวิธีการด้านเทคโนโลยีสะอาด เพื่อเตรียมแคลเซียมคาร์บอเนตขนาดนาโนเมตร และวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแครงที่สามารถใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวาง และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

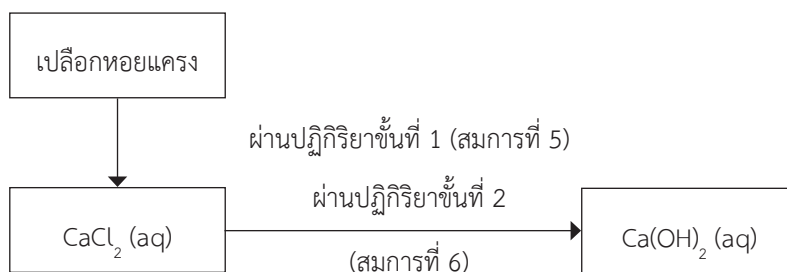
วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีดำเนินการ

วัสดุ

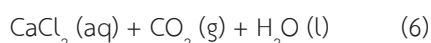
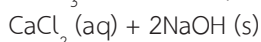
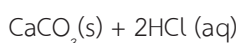
เปลือกหอยแครงจากตลาดป่าพะยอม จังหวัดพัทลุง, กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ เกรดวิเคราะห์จากบริษัท Sigma-Aldrich, คาร์บอนไดออกไซด์เหลว จากบริษัท Thai industrial gas

การเตรียมสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์จากเปลือกหอยแครง

นำเปลือกหอยแครงปริมาณ 1 กิโลกรัม มาล้างด้วยน้ำเปล่าให้สะอาด จนกระทั่งไม่มีกลิ่นเหม็นและสิ่งปนเปื้อน นำไปต้มด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 6 โมลาร์ เป็นเวลา 30 นาที เพื่อกำจัดคราบสิ่งปนเปื้อนอีกครั้ง และปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้องแล้วทิ้งไว้ 1 คืน จากนั้นนำมาล้างน้ำจนกระทั่งน้ำล้างมีค่าความเป็นกรด-ด่างเป็นกลาง แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้น แล้วนำตัวอย่างไปหาค่าเปอร์เซ็นต์แคลเซียมด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDX) พบว่ามีแคลเซียมถึง ร้อยละ 74.35 ซึ่งน้ำหนักเปลือกหอย 100 กรัม ลงในบีกเกอร์ขนาด 2 ลิตร จากนั้นเติมกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร ปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร โดยค่อยๆ เทกรดลงไปจนหมด และปั่นกวนพร้อมกับให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำบางส่วนออกไป จากนั้นรอจนกระทั่งเปลือกหอยแครงละลายจนเป็นเนื้อเดียวกัน และปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ได้สารละลายแคลเซียมคลอไรด์ ดังสมการที่ 5 หลังจากนั้นเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ น้ำหนัก 80 กรัม ลงไปทำปฏิกิริยากับสารในขั้นต้น ดังสมการที่ 6 และปั่นกวนด้วยความเร็ว 1,000 รอบต่อนาที จนโซเดียมไฮดรอกไซด์ละลายหมด ได้เป็นสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 1 โมลาร์ จากนั้นก่อกำจัดสารละลายโซเดียมคลอไรด์ด้วยน้ำกลั่น สรุปลักษณะการเตรียมสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ Ca(OH)_2 ดังภาพที่ 1

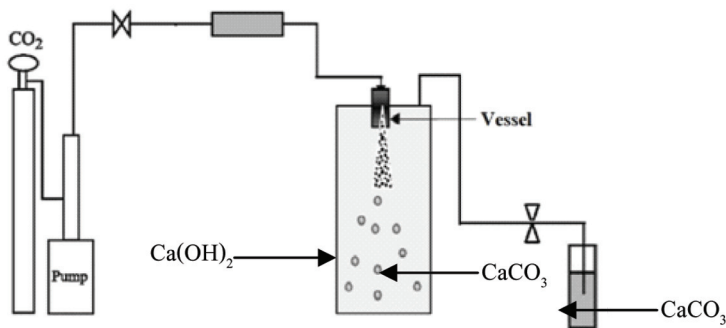


ภาพที่ 1 การเตรียมแคลเซียมไฮดรอกไซด์ Ca(OH)_2 ผ่านปฏิกิริยาเคมี 2 ขั้นตอน ดังนี้



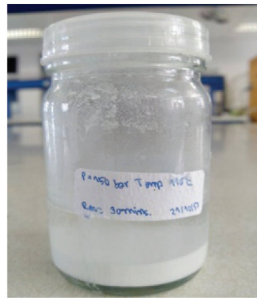
การสังเคราะห์นาโนแคลเซียมคาร์บอเนต ด้วยเทคนิค Rapid Expansion of Supercritical Solutions (RESS)

นำสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมล/ลิตร เทใส่ลงในภาชนะบรรจุทรงกระบอก (Vessel) ขนาด 100 มิลลิลิตร และปิดฝาภาชนะให้แน่นสนิท ตามแผนผังการทดลองในภาพที่ 2 ตั้งค่าอุณหภูมิของปฏิกรณ์ 110 องศาเซลเซียส ความดัน 150 บาร์ และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้วปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ที่อยู่ในภาชนะจนกระทั่งความดันในภาชนะเท่ากับความดันในถัง จากนั้นเก็บตัวอย่างนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตเพื่อวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสงของคลื่นรังสีอินฟราเรด, วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



ภาพที่ 2 ชุดอุปกรณ์สำหรับการทดลองด้วยเทคนิคการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือสถานะวิกฤติ (RESS)

ผลการวิจัยและอภิปรายผล ลักษณะทางกายภาพของแคลเซียมคาร์บอเนต



ก



ข

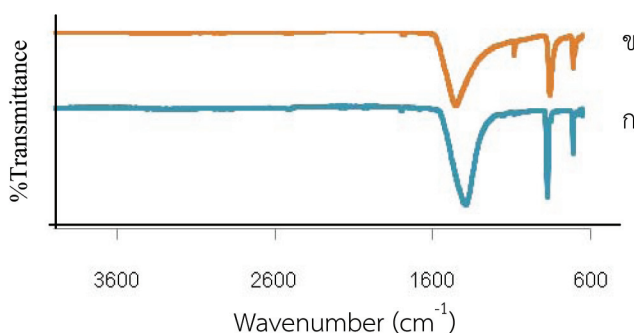
ภาพที่ 3 ลักษณะทางกายภาพของ (ก) สารละลายแคลเซียมคาร์บอเนต และ (ข) ผงแคลเซียมคาร์บอเนต
ที่สภาวะ ความดัน 150 บาร์ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส และระยะเวลาทำปฏิกิริยา 30 นาที

แคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากเปลือกหอยแครงที่ผ่านกระบวนการทางเคมีโดยละลายเปลือกหอยแครงด้วยกรดไฮโดรอกซิดริกที่อัตราส่วนกรดต่อเปลือกหอยแครง 2:1 เพื่อเตรียมเป็นสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ แล้วเปลี่ยนเป็นสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ด้วยการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่อัตราส่วนเบสต่อสารละลาย 2:1 จากนั้นสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตขนาดนาโนเมตร โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ณ ความดัน 150 บาร์ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ผลที่ได้เกิดการแยกชั้นน้ำและชั้นของแคลเซียมคาร์บอเนต ดังภาพที่ 3(ก) และเมื่อนำตะกอนสีขาวที่แยกชั้นไปกรองแบบลดความดันด้วยเมมเบรน แล้วนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ผงมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว ดังภาพที่ 3(ข) ซึ่งอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูงถึง 99.99% โดยตรวจสอบผ่านเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุด้วยเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนต์สเปกโตรสโกปีแบบกระจายพลังงาน

การวิเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตด้วยเทคนิค ATR-FTIR

เมื่อนำผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ได้ ไปวิเคราะห์การดูดกลืนแสงอินฟราเรด เพื่อศึกษาหมู่ฟังก์ชันของนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแครง ที่ความดัน 150 บาร์ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที พบว่า การดูดกลืนแสงรังสีอินฟราเรด ดังภาพที่ 4 ปรากฏพีกของหมู่ฟังก์ชันที่เกิดจากการสั่นของโมเลกุลในแคลเซียมคาร์บอเนต โดยตำแหน่งการงอของหมู่ฟังก์ชันของ CO_3^{2-} แคลไซด์ ปรากฏในช่วง 1389, 880 และ 713 cm^{-1} (calcite in plane bending, ν_4 : 713 cm^{-1} ; calcite out of plane bending, ν_2 : 880 cm^{-1}) และตำแหน่งการยืดของหมู่ฟังก์ชันของ CO_3^{2-} ของ แคลไซด์ปรากฏในช่วง 1389 cm^{-1} ซึ่งเห็นได้ว่าตำแหน่งการยืดของหมู่ฟังก์ชันของ CO_3^{2-} ของแคลไซด์จะมีความแข็งแรงมากกว่าพีกการงอของหมู่ฟังก์ชันของ CO_3^{2-} ของแคลไซด์ เนื่องจากพีกการยืดของหมู่ฟังก์ชันของ CO_3^{2-} ของแคลไซด์จะเห็นได้เด่นชัดในช่วงดังกล่าวมากกว่า ในขณะที่แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแครงปรากฏพีกที่แตกต่างกันในช่วง คือ 1083 และ 857 cm^{-1} บ่งบอกได้อย่างชัดเจนว่าเป็นหมู่ฟังก์ชันของอะราโกไนต์ อีกทั้ง ปรากฏตำแหน่งการยืดของหมู่ฟังก์ชันของ CO_3^{2-} ในช่วง 1452 cm^{-1} เป็นของหมู่ฟังก์ชันอะราโกไนต์

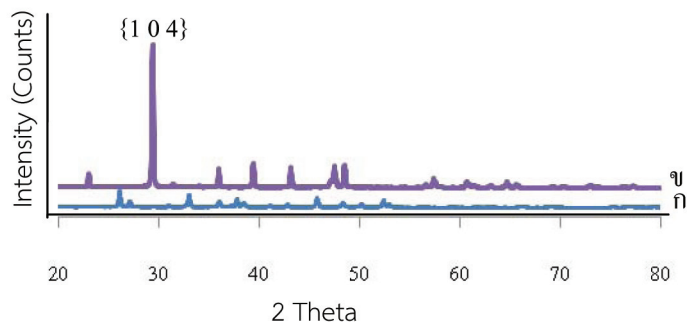
เช่นเดียวกัน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Islam, et al. [5] ส่วนหมู่ฟังก์ชันของแคลเซียมคาร์บอเนตเชิงพาณิชย์ ปรากฏตำแหน่งของพีคที่คล้ายคลึงกับผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ได้ซึ่งเป็นเฟสของแคลไซต์เช่นเดียวกัน [5] เนื่องจากลักษณะทางสัณฐานวิทยาและสมบัติทางเคมี-กายภาพ ขึ้นอยู่กับแต่ละอัญรูป (polymorph) ที่ถูกควบคุมโดย กระบวนการตกผลึกของ CaCO_3 ด้วยเหตุนี้ ความแตกต่างของลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ CaCO_3 จะขึ้นอยู่กับตัวแปรต่าง ๆ เช่น (1) ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย (2) อุณหภูมิ (3) ความดัน (4) อัตราการป้อนสารตั้งต้น (5) องค์ประกอบของสารละลาย (6) ชนิดและความเข้มข้นของสารเติมแต่งหรือสารผสม ซึ่งพารามิเตอร์เหล่านี้มีความสัมพันธ์กันและมีปฏิสัมพันธ์กับแต่ละอัญรูปที่เกิดขึ้นในระหว่างการตกผลึกด้วย นอกจากนี้ คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือวิกฤติ มีผลต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ CaCO_3 ทำให้มีอัญรูปที่แตกต่างกัน อีกทั้ง CaCO_3 ที่ตกผลึกจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง Ca(OH)_2 กับคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือวิกฤติในสารแขวนลอยในน้ำจะส่งผลให้ค่าความเป็น กรด-ด่างของสารละลายลดลง ทำให้อัญรูปของผลึก CaCO_3 เปลี่ยนแปลงจากอะราโกไนต์เฟสเป็นแคลไซต์เฟส [9]



ภาพที่ 4 อินฟราเรดสเปกตรัมของ (ก) แคลเซียมคาร์บอเนตได้จากการใช้ที่ความดัน 150 บาร์ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ระยะการทำปฏิกิริยาที่ 30 นาที และ (ข) นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตมาตรฐาน

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและวัฏภาคของนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

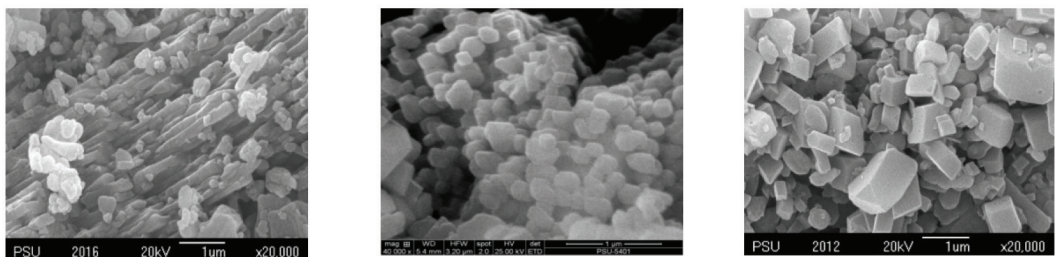
จากการศึกษาความเป็นระเบียบและความเป็นผลึกของนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่ผ่านเทคนิค RESS พบว่า มีความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนสูงสุดที่มุม 2θ เท่ากับ 22.9° , 29.4° และ 31.8° ที่ระนาบ {0 1 2}, {1 0 4} และ {0 0 6} ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของแคลเซียมคาร์บอเนตในเฟสแคลไซต์ ดังภาพที่ 5 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wu, et al. [10] ที่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีลักษณะที่คล้ายคลึงกัน [10] และยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ Lopez-Periago, et al. [10] ที่มีรูปโครงสร้างผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นแบบทรงสี่หน้า (Rhombohedral) ปรากฏที่ระนาบ {1 0 4} [11]



ภาพที่ 5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ (ก) แคลเซียมคาร์บอเนตที่ความดัน 150 บาร์ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ระยะในการทำปฏิกิริยา 30 นาที และ (ข) แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแครง

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคของนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยเทคนิค SEM

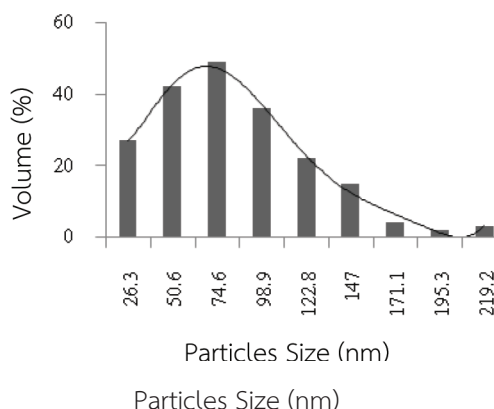
ผลจากการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่กำลังขยาย 40,000 เท่า แสดงดังภาพที่ 6



ภาพที่ 6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของ (ก) แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแครง (ข) แคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากความดัน 150 บาร์อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ระยะในการทำปฏิกิริยา 30 นาที และ (ค) แคลเซียมคาร์บอเนตจากเชิงการค้า

ภาพที่ 6ก และ 6ข แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแครงและแคลเซียมคาร์บอเนตหลังการสังเคราะห์ด้วยของไหลเหนือจุดวิกฤตโดยเทคนิคการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือสภาวะวิกฤติที่ 110 องศาเซลเซียส ความดัน 150 บาร์ เป็นเวลา 30 นาที พบว่า ลักษณะสัณฐานของแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแครงมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากแบบแท่งไปเป็นลักษณะทรงลูกบาศก์ ดังภาพที่ 6ข ซึ่งเป็นรูปร่างเดียวกับอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าดังภาพที่ 6ค โดยมีการกระจายของขนาดอนุภาคทั้งใหญ่และเล็กปะปนกัน สืบเนื่องมาจากพฤติกรรมการตกผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนต [8]

การคำนวณการกระจายขนาดอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนต เป็นการนำผลการทดลองจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมาทำการวิเคราะห์หาการกระจายของขนาดอนุภาคด้วยโปรแกรมทางคอมพิวเตอร์ (Image J) โดยการวัดการกระจายของขนาดอนุภาคที่ผิวหน้าของแคลเซียมคาร์บอเนต จำนวน 200 อนุภาค จากนั้น นำค่าที่ได้มาคำนวณหาการกระจายตัวของขนาดอนุภาค ซึ่งแสดงผลการคำนวณดังภาพที่ 7



ภาพที่ 7 การกระจายขนาดอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนต ที่ได้จากสภาวะความดัน 150 บาร์ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส และระยะเวลาทำปฏิกิริยา 30 นาที

จากภาพที่ 7 แสดงการกระจายขนาดอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนต ที่สภาวะความดัน 150 บาร์ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ระยะเวลาการทำปฏิกิริยา 30 นาที พบว่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาคในสภาวะการทดลองนี้เป็นสภาวะที่มีการกระจายตัวของอนุภาคค่อนข้างกว้าง และค่าการกระจายอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตส่วนใหญ่ประมาณ 75 นาโนเมตร ซึ่งจัดว่าเป็นอนุภาคนาโนเมตรได้ โดยเปรียบเทียบกับความนิยามของวัสดุนาโนเมตร คือ วัสดุที่มีขนาดช่วงสเกลการวัดเส้นผ่านศูนย์กลางตั้งแต่ 0-100 นาโนเมตร [12] ดังนั้นจึงสามารถนำแคลเซียมคาร์บอเนตขนาดนาโนเมตรที่เตรียมได้ไปใช้งานได้หลากหลายด้านทั้งในการเสริมแรงหรือด้านอื่น ๆ ตามต้องการ

สรุปผลการวิจัย

การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของแคลเซียมคาร์บอเนตขนาดนาโนเมตรจากเปลือกหอยแครงโดยผ่านปฏิกิริยาเคมี และกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารที่สภาวะของไหลเหนือจุดวิกฤติ ณ ความดัน 150 บาร์ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส และระยะในการทำปฏิกิริยา 30 นาที เพื่อให้แคลเซียมไฮดรอกไซด์ตกผลึกเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีอนุภาคนาโนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร จากนั้น วิเคราะห์ลักษณะจำเพาะของแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสงอินฟราเรด พบว่า ปรากฏตำแหน่งหมู่ฟังก์ชันคาร์บอเนต ซึ่งบ่งบอกว่าเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีรูปแบบโครงสร้างผลึกเป็นแคลไซต์ และสามารถยืนยันด้วยผลการทดสอบจากเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ทำให้ทราบถึงโครงสร้างผลึกภายในของแคลเซียมคาร์บอเนตที่แสดงลักษณะเฉพาะของเฟสแคลไซต์ออกมาในช่วง 2θ มุม 22.9°, 29.4° และ 31.8° เช่นกัน อีกทั้ง ผลของสัณฐานวิทยาที่แสดงให้เห็นว่าพื้นผิวของแคลเซียมมีลักษณะเป็นทรงลูกบาศก์ ซึ่งคล้ายคลึงกับสัณฐานวิทยาของแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าที่มีรูปทรงแบบลูกบาศก์นอกจากนี้ อนุภาคที่เตรียมได้มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตส่วนใหญ่ประมาณ 75 นาโนเมตร

เอกสารอ้างอิง

- [1] นิธิมา รุ่งปิ่น สรพงษ์ ภาสุปรีย์ ภัทรพรรณ ประศาสนสารกิจ และศิริลักษณ์ พุ่มประดับ. (2553). วิธีไฮโดรเทอร์มอลสำหรับการสังเคราะห์นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตจากแหล่งธรรมชาติ, ใน **การประชุมสัมมนาเชิงวิชาการรูปแบบพลังงานทดแทนสู่ชุมชนแห่งประเทศไทย**, 185-189. วันที่ 15 - 17 ธันวาคม 2553 ณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี.
- [2] Boey, P.L., Maniam, G.P., Hamid, S.A. and Ali, D.M. (2011). "Utilization of waste cockle shell (*Anadara granosa*) in biodiesel production from palm olein: Optimization using response surface Methodology", **Fuel**. 90, 2353-2358.
- [3] Poompradub, S., Ikeda, Y., Kokubo, Y. and Shiono, T. (2008). "Cuttlebone as reinforcing filler for natural rubber", **European Polymer Journal**. 44, 4157-4164.
- [4] เกศินี โกศลเมธี. (2552). **การเตรียมและสมบัติเชิงกลของยางคอมโพสิตเตรียมจากยางธรรมชาติเทอร์โมพลาสติกผสมเส้นใยปอกระเจา**. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต. มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี.
- [5] Islam, K.N., Bakar, M.Z.B.A., Ali, M.E., Hussein, M.Z.B., Rahman, M.Z.B.A., Noordin M.M., Loqman, M.Y., Miah, G., Wahid, H. and Hashim, U. (2013). "A novel method for the synthesis of calcium carbonate (aragonite) nanoparticles from cockle shell", **Powder Technology**. 235, 70-75.
- [6] Brennecke, J.F. and Eckert, C.A. (1989). "Phase Equilibria for Supercritical Fluid Process Design", **AIChE Journal**. 35, 1409-1427.
- [7] Turk, M., Hils, P., Helfgen, B., Schaber, K., Martin, H.J. and Wahl, M.A. (2002). "Micronization of pharmaceutical substances by the Rapid Expansion of Supercritical Solutions (RESS) : a promising method to improve bioavailability of poorly soluble pharmaceutical agents", **Journal of Supercritical Fluids**. 22, 75-84.
- [8] Hwang, D.J., Ryu, J.Y., Yu, Y.H., Cho, J.W.A., Han, C. and Lee, J.D. (2014). "Characteristics of precipitated calcium carbonate by hydrothermal and carbonation processes with mega-crystalline calcite using rotary microwave kiln", **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. 20, 2727-2734.
- [9] Masakazu, M., Fukunaga, T., and Onoe, K. (2010). "Polymorph control of calcium carbonate by reactive crystallization using microbubble technique", **Chemical Engineering Research and Design**. 88, 1624-1630.
- [10] Wu, G., Wang, Y., Zhu, S., and Wang, J. (2007). "Preparation of ultrafine calcium carbonate particles with micropore dispersion method", **Powder Technology**. 172, 82-88.
- [11] López-Periago, A.M., Pacciani, R., García-González, C., Vega, L.F. and Domingo, C. (2010). "A breakthrough technique for the preparation of high-yield precipitated calcium carbonate", **Journal of Supercritical Fluid**. 52, 298-305.
- [12] ศุภกร ภูเกิด อุดม ทิพราช และทิพวรรณ สายพิน. (2549). "วัสดุนาโน", **วารสารวิชาการ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี**. 8, 27-40.