วิธีไฮโดรเทอร์มอลสำหรับการสังเคราะห์นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตจากแหล่งธรรมชาติ

Hydrothermal Process for Synthesis of Nanocalcium carbonate from Natural resource

นิชธิมา รุ่งปิ่น[1,4] สรพงษ์ ภวสุปรีย์[2] ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ[3,4] ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ[3,4]
[1]โปรแกรมวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330
[2]ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ปทุมธานี 12110
[3]ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330
[4]ศูนย์ความเป็นเลิศด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330
โทร 0-2218-7518 โทรสาร 0-2255-5831 E-mail: sirilux.p@chula.ac.th

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยเชอรี่ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล เพื่อเพิ่มมูลค่าให้แก่วัสดุเหลือใช้ รวมทั้งยังช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อม สารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ทำการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction, XRD) พบว่าโครงสร้างผลึกส่วนใหญ่ของเปลือกหอยเชอรี่อยู่ในรูปของอะราโกไนต์ (Aragonite) และหลังจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 60 และ 100 องศาเซลเซียส ขนาดของอนุภาคเท่ากับ 110 นาโนเมตร ถึง 1.97 ไมโครเมตร และ 0.61 ถึง 5.30 ไมโครเมตร ตามลำดับ นอกจากนี้พบว่าแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยเชอรี่ได้มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจากอะราโกไนต์เป็นแคลไซต์ (Calcite) วิธีการสังเคราะห์นี้เป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ใช้วัตถุดิบเหลือใช้ในประเทศด้วยชุดปฏิกรณ์ที่ออกแบบและสร้างเองในประเทศ

คำสำคัญ: แคลเซียมคาร์บอเนต, หอยเชอรี่, วิธีไฮโดรเทอร์มอล

1. บทนำ

การนำพอลิเมอร์ไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์เพื่อให้เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานนั้น จำเป็นต้องมีการปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์เสียก่อน โดยพอลิเมอร์จะถูกผสมร่วมกับสารเสริมแรง (Reinforcing filler) ในอัตราส่วนที่เหมาะสม สารเสริมแรงที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมพอลิเมอร์ได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium carbonate) คาร์บอนแบล็ก (Carbon black) และทัลค์ (Talc) เป็นต้น สารเสริมแรงดังกล่าวช่วยปรับปรุงสมบัติทั้งทางกายภาพและเชิงกล อาทิเช่น อิลาสติกมอดุลัส ความทนแรงอัด ความทนแรงดัดโค้ง ความแข็งเพิ่มขึ้น แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นสารเสริมแรงที่มีปริมาณการใช้มากที่สุด ทั้งในอุตสาหกรรมพลาสติก ยาง กระดาษและอุตสาหกรรมอื่นๆ เนื่องจากมีราคาถูก และสามารถหาได้ง่ายตามแหล่งธรรมชาติและสังเคราะห์ได้เอง นอกจากนี้แคลเซียมคาร์บอเนตยังมีความขาวสูงเหมาะกับการผสมกับแม่สีต่างๆ เพื่อผลิตผลิตภัณฑ์หลากหลายสี [1] ข้อดีของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากธรรมชาติ คือ มีราคาถูก ไม่มีสารเคมีตกค้าง ไม่เป็นพิษ และโครงสร้างผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนตโดยทั่วไปจะพบอยู่สองกลุ่มหลักๆ คือ แคลไซต์ และ อะราโกไนต์ ส่วนแคลเซียมคาร์บอเนตสังเคราะห์มีข้อดีคือ มีความบริสุทธิ์สูง มีความขาวสูง แต่อย่างไรก็ตามแคลเซียมคาร์บอเนตสังเคราะห์มีราคาแพง เนื่องจากอาศัยสารเคมีเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ [2] ในประเทศไทยพบว่าหอยเชอรี่ (Gloden apple snail) [3] หรือ หอยโข่งอเมริกาใต้ หรือหอยเป๋าฮื้อน้ำจืด ซึ่งมีชื่อทางวิทยาศาสตร์ คือ *Pomacea canaliculata* มีการเจริญเติบโตและขยายพันธุ์ได้อย่างรวดเร็วและหอยเชอรี่แพร่ระบาดมากในนาข้าว จึงได้มีการพยายามกำจัดหอยเชอรี่ด้วยวิธีต่างๆ เช่น นำหอยเชอรี่เป็นอาหารใช้เลี้ยงสัตว์ และนำไปทำเป็นปุ๋ยหมักชีวภาพ เปลือกหอยเชอรี่ซึ่งเป็นของเสียและมีปริมาณมากพอที่จะก่อให้เกิดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม ดังนั้นในงานวิจัยนี้มีแนวคิดที่จะนำเปลือกหอยเชอรี่ซึ่งเป็นวัสดุจากธรรมชาติมาเป็นวัตถุดิบตั้งต้นเพื่อสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนต

เพื่อเพิ่มมูลค่าให้แก่วัสดุเหลือใช้และยังช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อม เนื่องจากเมื่อนำเปลือกหอยเชอรี่มาวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีพบว่ามีองค์ประกอบของแคลเซียมเป็นส่วนประกอบอยู่สูงถึงร้อยละ 27.85 - 32.25

2. วิธีการทดลอง

2.1 วัสดุ

นำเปลือกหอยเชอรี่มาล้างด้วยน้ำเปล่าให้สะอาด จนกระทั่งไม่มีกลิ่นเหม็น และสิ่งเจือปนบนผิวหน้าของเปลือกหอย หลังจากนั้นนำเปลือกหอยไปตากให้แห้งแล้วมาบดให้ละเอียด และนำมาร่อนด้วยตะแกรงขนาด 200 เมช (75 ไมโครเมตร) จนกระทั่งได้เปลือกหอยที่มีขนาดอนุภาค 2 ถึง 5 ไมโครเมตร นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2.2 การสังเคราะห์นาโนแคลเซียมคาร์บอเนต

นำเปลือกหอยเชอรี่ที่ผ่านการบดเรียบร้อยแล้ว 80 กรัมมาผสมกับกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 2 โมล ปริมาตร 800 มิลลิลิตร และเติมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 1 โมล ปริมาตร 800 มิลลิลิตร และปั่นผสมเป็นเวลา 30 นาที สมการการเกิดปฏิกิริยาเคมีแสดงได้ดังสมการ (1) และ (2) ตามลำดับ

$$CaCO_{3(s)} + 2HCl_{(aq)} \longrightarrow CaCl_{2(aq)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \quad (1)$$

$$CaCl_{2(aq)} + Na_2CO_{3(aq)} \longrightarrow CaCO_{3(s)} + 2NaCl_{2(aq)} \quad (2)$$

หลังจากนั้นนำของผสมใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบควบคุมอุณหภูมิ (รูปที่ 1) ให้ความร้อนที่ 60 และ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง นำตะกอนที่ได้ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน จนกระทั่งไม่มีไอออนตกค้างโดยการวัดตรวจค่าความเป็นกรดด่าง แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ของแข็งที่ได้ถูกนำมาวิเคราะห์เพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์และลักษณะโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction, XRD) ตรวจวิเคราะห์หาปริมาณธาตุและองค์ประกอบ ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์ (X-ray fluorescence, XRF) และศึกษาขนาดของผงแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)

รูปที่ 1 เครื่องปฏิกรณ์แบบควบคุมอุณหภูมิ

3. ผลการทดลองและอธิบายผลการทดลอง

จากตารางที่ 1 แสดงผลการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณธาตุและองค์ประกอบของเปลือกหอยเชอรี่ ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์ พบว่าเปลือกหอยเชอรี่มีแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นองค์ประกอบหลัก ประมาณ 99.302 เปอร์เซ็นต์ โซเดียมออกไซด์ ประมาณ 0.307 เปอร์เซ็นต์ และซิลิกอนไดออกไซด์ ประมาณ 0.126 เปอร์เซ็นต์ ส่วนที่เหลือเป็นสารประกอบ

ออกไซด์ประเภทต่างๆ ประมาณ 0.265 เปอร์เซ็นต์

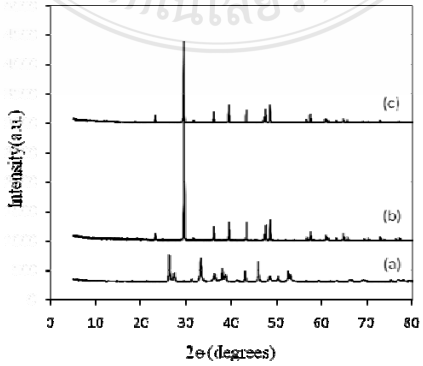
ตารางที่ 1 ปริมาณธาตุและองค์ประกอบของเปลือกหอยเชอรี่ ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์ (X-ray fluorescence)

องค์ประกอบ	ปริมาณธาตุของเปลือกหอยเชอรี่ (เปอร์เซ็นต์)
$CaCO_3$	99.302
Na_2O	0.307
Al_2O_3	0.033
SiO_2	0.126
P_2O_5	0.021
SO_3	0.044
K_2O	0.022
MnO_2	0.069
Fe_2O_3	0.05

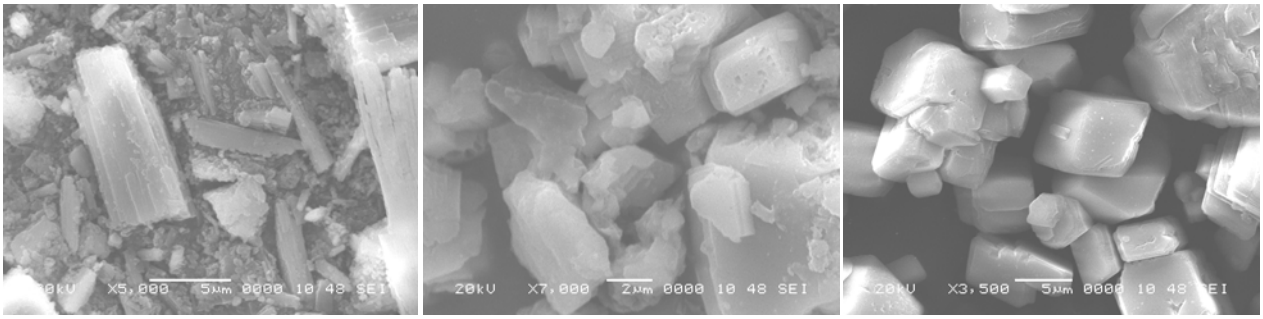
รูปที่ 2 แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกของเปลือกหอยเชอรี่ก่อนและหลังสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 60 และ 100 องศาเซลเซียส พบว่าหลังทำการสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 60 และ 100 องศาเซลเซียส โครงสร้างผลึกของเปลือกหอยเชอรี่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากอะราโกไนต์เป็นแคลไซต์ เนื่องจากอาราโกไนต์เป็นโครงสร้างที่มีน้อยในธรรมชาติและเป็นโครงสร้างผลึกมีความเสถียรน้อยกว่าแคลไซต์ ในขณะที่แคลไซต์ที่อุณหภูมิห้องมีรูปร่างสามเหลี่ยมแบนราบ (Trigonal) มีความสมมาตรและความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกมากที่สุด [4-6]

ดังนั้นจากผลการทดลองพบว่า เมื่อทำการสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 60 และ 100 องศาเซลเซียส เปลือกหอยเชอรี่สามารถเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากอะราโกไนต์เป็นแคลไซต์ ซึ่งโดยปกติแล้วการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจากอะราโกไนต์เป็นแคลไซต์จะต้องทำการเผาที่อุณหภูมิสูง 450 ถึง 500 องศาเซลเซียส จึงจะได้โครงสร้างผลึกแคลไซต์ที่บริสุทธิ์ [3]

เมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างวิธีไฮโดรเทอร์มอลและการเผาที่อุณหภูมิสูง (High temperature incineration) ประมาณ 500 องศาเซลเซียส พบว่าวิธีไฮโดรเทอร์มอลสามารถทำให้โครงสร้างผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนตเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างได้ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่าการเผาที่อุณหภูมิสูงมากและได้โครงสร้างผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแคลไซต์นิยมใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิกมากกว่าแบบอะราโกไนต์ ซึ่งแตกต่างการเผาผลิตภัณฑ์ที่ช่วงอุณหภูมิ 800 ถึง 900 องศาเซลเซียส จะทำให้เกิดตำหนิประเภทรูพรุนที่ผิวผลิตภัณฑ์ เนื่องจากโครงสร้างผลึกอะราโกไนต์เกิดการเปลี่ยนแปลงทำให้มีช่องว่างในเนื้อผิว



รูปที่ 2 พิสูจน์เอกลักษณ์และลักษณะโครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction) ของ (a) เปลือกหอยเชอรี่ (b) หลังทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 60 และ (c) 100 องศาเซลเซียส ตามลำดับ



(a) (b) (c)

รูปที่ 3 ภาพจากเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy) ของ (a) เปลือกหอยเชอรี่ (b) หลังทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 60 และ (c) 100 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

รูปที่ 3 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของเปลือกหอยเชอรี่ก่อนและหลังทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 60 และ 100 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบว่าเปลือกหอยเชอรี่มีรูปร่างเป็นแท่ง และมีขนาดอนุภาคอยู่ระหว่าง 190 นาโนเมตร ถึง 4.87 ไมโครเมตร (รูปที่ 3 (a)) แต่หลังจากผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 60 และ 100 องศาเซลเซียส เปลือกหอยเชอรี่เปลี่ยนรูปร่างจากแท่งเป็นลูกบาศก์ และขนาดอนุภาคลดลงเหลือ 110 นาโนเมตร ถึง 1.97 ไมโครเมตร และ 0.61 ถึง 5.30 ไมโครเมตร ตามลำดับ (รูปที่ 3 (b) และ (c))

จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสของการทำไฮโดรเทอร์มอล ให้ขนาดของอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนตเล็กกว่าที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เนื่องจากที่อุณหภูมิสูง ส่งผลให้โครงสร้างผลึกเกิดการอัดตัวกันแน่นขึ้น เพราะความชื้นหรือตัวทำละลายที่ใช้เกิดการระเหยออกได้ง่าย อนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนตจะเกิดการจับตัวกันเป็นก้อนแบบ micrometric aggregates หรือ agglomerates จะทำให้ขนาดของ grain ใหญ่ขึ้น (<1 ไมโครเมตร) [4-6]

4. สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่ำ (ประมาณ 60-100 องศาเซลเซียส) โดยสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ให้ได้นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตคือที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง จะได้ขนาดของอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนต 110 นาโนเมตร ถึง 1.97 ไมโครเมตร ในขณะที่เพิ่มอุณหภูมิเป็น 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ขนาดของอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตเท่ากับ 0.61 ถึง 5.30 ไมโครเมตร นอกจากนี้พบว่าการสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอสามารถเปลี่ยนโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนตจากอะราโกไนต์เป็นแคลไซต์ได้

5. กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณโปรแกรมวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ศูนย์ความเป็นเลิศด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยที่ช่วยสนับสนุนงานวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง

[1] อโนดาษ์ รัชเวทย์, พอลิเมอร์ polymer, พิมพ์ครั้งที่ 1, กรุงเทพฯ:ดวงกมลพับซิ่ง, 2552.

[2] อรอุษา สรวารี, สารเติมแต่งพอลิเมอร์ เล่ม 1, พิมพ์ครั้งที่ 1, กรุงเทพฯ:โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2546.

[3] Udomkan, N. and Limsuwan, P., “Temperature effect on freshwater snail shells: *Pomacea canaliculata* Lamarck as investigated by XRD, EDX, SEM and FTIR techniques,” Journal of Materials Science and Engineering C 28, pp. 316-319, 2008.

[4] Feng, B., Yong, A. K. and An H., “Effect of various factors on the particle size of calcium carbonate formed in precipitation process,” Journal of Materials Science and Engineering A 445-446, pp. 170-179, 2007.

[5] Hernandez, G. M., Martinez, A. F., Charlet, L., Tisserand, D. and Renard, F., “Textural properties of synthetic nano-calcite produced by hydrothermal carbonation of calcium hydroxide,” Journal of Crystal Growth 310, pp. 2946-2953, 2008.

[6] Hernandez, G. M., Renard, F., Geoffroy, N., Charlet, L. and Pironon, J., “Calcite precipitation from CO_2-H_2O-$Ca(OH)_2$ slurry under high pressure of CO_2,” Journal of Crystal Growth 308, pp. 228-236, 2007.