



สำนักงานหอสมุด

สัญญาเลขที่ R2559C043

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์พื้นที่ผิวสูงจากเศษเปลือกไข่

อุตสาหกรรม

Synthesis of High Surface Area of Calcium Oxide from Industrial-Eggshell Wastes

| |
|----------------------------------|
| สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ |
| รับลงทะเบียน 5 มี.ค. 2564 |
| เลขทะเบียน 103979๗ |
| เลขเรียกหนังสือ ๑ ๑๐ 501 |

คณะผู้วิจัย

1. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อัจฉรา อิ่มคำ พุ่มคำ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์
2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อภิพงษ์ พุ่มคำ สาขาเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
3. นายทีปกร พรไชย สาขาเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
4. นายสมชาย ลาดหาญ สาขาเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

จ ๒51
๒559

สนับสนุนโดย

งบประมาณรายได้มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

ปีงบประมาณ 2559

สรุปโครงการวิจัย

การสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์พื้นที่ผิวสูงจากเศษเปลือกไข่อุตสาหกรรม Synthesis of High Surface Area of Calcium Oxide from Industrial-Eggshell Wastes

จากการวิจัยต้องการศึกษาถึงอิทธิพลของระยะเวลาในการแคลไซน์เปลือกไข่ไก่เหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมที่อุณหภูมิ 900 °C ที่มีผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

จากผลการศึกษาทำให้ทราบว่าระยะเวลาการแคลไซน์นั้นมีผลต่อลักษณะทางกายภาพของแคลเซียมออกไซด์ที่ได้รับ โดยระยะเวลาการแคลไซน์ที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ขนาดอนุภาค ขนาดรูพรุน และพื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์ลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าระยะเวลาการเผาจะทำให้ขนาดอนุภาคของแคลเซียมออกไซด์เกิดการหลอมรวมของโมเลกุลจนทำให้สูญเสียขนาดรูพรุน จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้พื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์ลดลง

จากผลการศึกษาลักษณะทางเคมีของแคลเซียมออกไซด์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าเศษเปลือกไข่ไก่ผ่านกระบวนการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C จะสามารถทำให้เปลือกไข่ไก่ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตเปลี่ยนเป็นผลึกแคลเซียมออกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ โดยที่ความบริสุทธิ์ของแคลเซียมออกไซด์ที่ได้รับจากระยะเวลาการแคลไซน์ 1 ถึง 4 ชั่วโมง มีความบริสุทธิ์อยู่ที่ 9.79 - 98 % จึงสรุปได้ว่าระยะเวลาในการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C ไม่มีผลต่อความบริสุทธิ์ของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

การวิเคราะห์ประเภทสารและพันธะเคมีด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) ของแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C ระยะเวลา 1, 2, 3 และ 4 ชั่วโมง ทั้งหมดมีหมู่ฟังก์ชันของ =C-H, C-O, C-H และ O-H เหมือนกันทั้งหมด

การวิเคราะห์ความแรงเบสด้วยวิธี Hammett indicators method โดยการเทียบสีของแคลเซียมออกไซด์ พบว่าแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C ระยะเวลา 1 ถึง 4 ชั่วโมง มีความแรงเบสทั้งหมดอยู่ในช่วง $15 < \text{pH} < 18$.

จากผลการวิเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับขั้น (Hierarchical Structure) พื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับขั้นโดยการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C ระยะเวลา 1 ชั่วโมง ได้เท่ากับ 15.9 m²/g

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้ ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยงบประมาณรายได้ มหาวิทยาลัยนเรศวร ประจำปีงบประมาณ 2559
อุดหนุนงบประมาณในการทำวิจัย โครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) ระดับปริญญาโท
ปีงบประมาณ 2557

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ได้ด้วยความกรุณาและความช่วยเหลืออย่างสูงยิ่งจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อภิ
พงษ์ พุฒคำ ผู้วิจัยร่วมและกรุณาให้คำปรึกษา รวมถึงนายทีปกร พรไชย และนายสมชาย ลาดหาร ผู้ช่วยนักวิจัย สาขา
เทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

ขอขอบพระคุณโรงผลิตลูกไก่เนื้อในเครือบริษัท ซีทีเอฟ (ประเทศไทย) จำกัด(มหาชน) ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการ
นำเปลือกไข่ไก่มาใช้เป็นวัตถุดิบหลักในงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณภาควิชาเคมี และศูนย์เครื่องมือปฏิบัติการกลาง คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร และสาขา
เทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ และคณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ที่ให้ความ
อนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์วิทยาศาสตร์

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณทุกท่านที่ให้ความเอื้อเฟื้อในด้านต่างๆ ตลอดงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

อัจฉรา อิมคำ พุฒคำ



ชื่อเรื่อง การสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์พื้นที่ผิวสูงจากเศษเปลือกไข่อุตสาหกรรม
ผู้วิจัย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อัญรา อิ่มคำ พุฒคำ
ปีงบประมาณ 2559
มหาวิทยาลัย มหาวิทยาลัยนเรศวร

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์จากเศษเปลือกไข่ไก่จากอุตสาหกรรมเพาะพันธุ์ไก่ไข่นำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสในสภาวะที่มีอากาศ ระยะเวลา 1 ถึง 4 ชั่วโมง โดยวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายและทางเคมีของแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากการแคลไซน์เศษเปลือกไข่ไก่ ผลจากการศึกษาโครงสร้างผลึกออกไซด์แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนจากไข่ไก่เป็นแคลเซียมออกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์จากระยะเวลาแคลไซน์ 1 ถึง 4 ชั่วโมง โดยมีความบริสุทธิ์ของแคลเซียมออกไซด์ที่ร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก การตรวจสอบลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากการแคลไซน์เปลือกไข่ไก่ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จะมีลักษณะพื้นผิวเป็นรูปทรงคล้ายแท่งคัมเบลล์ วิเคราะห์การกระจายตัวของอนุภาค และหาความแรงเบสของแคลเซียมออกไซด์โดยใช้วิธีแอมเมโทนดิเคเตอร์และการไทเทรต การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของแคลเซียมออกไซด์ด้วยการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่ -195 องศาเซลเซียสพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของแคลเซียมออกไซด์ลดลงเมื่อระยะเวลาแคลไซน์ที่นานขึ้น โดยมีพื้นที่ผิวจาก 7.18 ตารางเมตรต่อกรัม ลดลงเหลือเพียง 4.66 ตารางเมตรต่อกรัม จากระยะเวลาที่นานขึ้น 1 ถึง 4 ชั่วโมง พื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้น คือ 15.9 ตารางเมตรต่อกรัม ผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่าระยะเวลาการแคลไซน์เป็นหนึ่งในปัจจัยที่กำหนดคุณสมบัติทั้งทางกายภาพและทางเคมีของแคลเซียมออกไซด์ นอกจากนี้การศึกษานี้ยังเป็นสภาวะใหม่ที่เหมาะสมในการผลิตแคลเซียมออกไซด์จากเศษเปลือกไข่ไก่ซึ่งเป็นของเสียอุตสาหกรรมเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซลซึ่งมีคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่เปรียบได้กับแคลเซียมออกไซด์ทางการค้า อีกทั้งยังเป็นการเพิ่มมูลค่าของเหลือใช้ประเภทอินทรีย์อีกด้วย

คำสำคัญ: เปลือกไข่ไก่ แคลเซียมออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยา

Title Synthesis of High Surface Area of Calcium Oxide Catalyst from Industrial-Eggshell Wastes
Author Assistance Professor Dr. Ajchara Imkum Putkham
Year 2017
University Naresuan university

Abstract

In this study, eggshell wastes from hatchery industrial plant were carefully calcined under air-atmosphere at 900 °C in the ranges of 1 to 4 hour. Then both physical and chemical properties of calcium oxide derived from calcination of eggshell wastes. The X-Ray Fluorescence results, and the X-Ray Diffraction patterns indicate that all calcination times completely transformed the eggshell wastes to be a crystalline calcium oxide phase with about 98 % w/w purity of calcium oxide. The Scanning Electron Microscope characterization results indicate rod-like porous surface on the obtained calcium oxide and size of surface pore are slightly increased with increasing of calcination times, particle size analyzer for particle distribution and Hammett indicator with titration for basic strength of CaO catalyst analysis, also. The *Brunauer-Emmett-Teller Method* surface area of the obtained calcium oxides was determined by N₂ adsorption experiment at -195 °C. This experiment showed that surface area of the obtained calcium oxides is rapidly decreased from 7.18 to 4.66 m²/g with increasing of calcination times from 1 to 4 hours surface area of calcium oxide form Hierarchical Structure 15.9 m²/g. These results indicate that calcination time is one of the factors determining both physical and chemical properties of calcium oxide. Additionally, this present study provides a new optimum condition to produce calcium oxide from industrial-eggshell wastes for catalyst production in biodiesel reaction with both physical and chemical properties comparable to commercial calcium oxide and value to the inorganic waste, also.

Keywords: Eggshell, Calcium oxide, Catalyst

สารบัญ

| เรื่อง | หน้า |
|--|------|
| สรุปโครงการวิจัย | ก |
| กิตติกรรมประกาศ | ข |
| บทคัดย่อภาษาไทย | ค |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ | ง |
| สารบัญ | จ |
| สารบัญตาราง | ช |
| สารบัญรูป | ณ |
| <hr/> | |
| บทที่ 1 บทนำ | 1 |
| 1.1 ที่มาและความสำคัญในการทำวิจัย | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ | 2 |
| 1.3 ทฤษฎี สมมติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย | 2 |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ | 3 |
| 1.5 ขอบเขตการวิจัย | 3 |
| 1.6 ระเบียบการวิจัย | 3 |
| 1.7 ระยะเวลาทำวิจัย และแผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัย | 4 |
| 1.8 สถานที่ทำวิจัย | 4 |
| บทที่ 2 ทฤษฎีบทและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 5 |
| 2.1 ไข่ (Egg) | 5 |
| 2.1.1 องค์ประกอบของไข่และเปลือกไข่ | 5 |
| 2.1.2 เทคโนโลยีการใช้ประโยชน์เปลือกไข่ | 6 |
| 2.2 การผลิตไบโอดีเซล | 7 |
| 2.3 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซล | 9 |
| 2.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) | 10 |
| 2.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) | 10 |
| 2.3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเอนไซม์ (Enzyme based catalyst) | 10 |
| 2.4 แคลเซียมออกไซด์ (CaO) | 11 |
| 2.4.1 คุณสมบัติทั่วไปของแคลเซียมออกไซด์ | 11 |
| 2.4.2 การสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ | 13 |
| 2.4.3 ความแรงของเบส (Basic strength) | 13 |
| 2.5 เครื่องมือที่ใช้ในการตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของแคลเซียมออกไซด์ | 14 |
| 2.5.1 Thermogravimetric Analysis (TGA) | 14 |
| 2.5.2 Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) | 16 |
| 2.5.3 Brunauer Emmett Teller (BET) | 18 |

สารบัญ (ต่อ)

| เรื่อง | หน้า |
|--|-----------|
| 2.5.4 Scanning Electron Microscopy (SEM) | 20 |
| 2.5.5 Particle size Analyzer | 21 |
| 2.5.6 X-ray Diffraction (XRD) | 22 |
| 2.6 การปรับปรุงพื้นที่ผิวโดยวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้น (Hierarchical Structure) | 23 |
| 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 25 |
| บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย | 27 |
| 3.1 อุปกรณ์และเครื่องแก้ว | 27 |
| 3.2 เครื่องมือ | 27 |
| 3.3 วัสดุและสารเคมี | 28 |
| 3.4 การสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ | 28 |
| 3.4.1 การเตรียมเปลือกไข่ | 28 |
| 3.4.2 การศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนด้วยเทคนิค TGA | 28 |
| 3.4.3 การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาในการให้ความร้อน | 29 |
| 3.4.4 การหาผลผลิตร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ | 29 |
| 3.4.5 การศึกษาความแรงเบสของของแคลเซียมออกไซด์ | 30 |
| 3.5 การตรวจสอบคุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของแคลเซียมออกไซด์ | 32 |
| 3.5.1 การหาหมู่ฟังก์ชันของแคลเซียมออกไซด์ด้วยเครื่อง FT-IR | 32 |
| 3.5.2 การหาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของแคลเซียมออกไซด์ด้วยเทคนิค BET | 32 |
| 3.5.3 การถ่ายภาพลักษณะสัณฐานของแคลเซียมออกไซด์ด้วยเทคนิค SEM | 34 |
| 3.5.4 การหาการกระจายตัวอนุภาคของแคลเซียมออกไซด์ด้วยเครื่อง Particle size analyzer | 34 |
| 3.5.5 การศึกษาโครงสร้างผลึกออกไซด์ด้วยเทคนิค XRD | 35 |
| 3.6 การปรับปรุงพื้นที่ผิวโดยวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้น (Hierarchical structure) | 36 |
| บทที่ 4 ผลและอภิปรายการทดลอง | 38 |
| 4.1 ผลการศึกษาอิทธิพลของระยะเวลาในการแคลไซน์เศษเปลือกไข่ไก่ที่อุณหภูมิ 900 °C ต่อคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ | 39 |
| 4.1.1 ผลการศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนด้วยเทคนิค TGA | 39 |
| 4.1.2 ผลการหาผลผลิตร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ | 40 |
| 4.1.3 ผลการศึกษาความแรงเบสของของแคลเซียมออกไซด์ | 41 |
| 4.2 ผลการตรวจสอบคุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของแคลเซียมออกไซด์ | 46 |
| 4.2.1 ผลการหาหมู่ฟังก์ชันของแคลเซียมออกไซด์ด้วยเครื่อง FT-IR | 46 |
| 4.2.2 ผลการหาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของแคลเซียมออกไซด์ด้วยเทคนิค BET | 48 |

สารบัญ (ต่อ)

| เรื่อง | หน้า |
|---|---------------|
| 4.2.3 ผลการถ่ายภาพลักษณะสัณฐานของแคลเซียมออกไซด์ด้วยเทคนิค SEM | 51 |
| 4.2.4 ผลการหาการกระจายตัวอนุภาคของแคลเซียมออกไซด์ด้วยเครื่อง Particle size analyzer | 52 |
| 4.2.5 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกออกไซด์ด้วยเทคนิค XRD | 53 |
| 4.3 ผลการวิเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้น (Hierarchical structure) | 55 |
| บทที่ 5 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง | 56 |
| 5.1 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง | 56 |
| 5.2 ข้อเสนอแนะ | 57 |
| บรรณานุกรม | 58 |
| ภาคผนวก | 60 |



สารบัญตาราง

| ตารางที่ | หน้า |
|--|------|
| 2.1 คุณสมบัติทั่วไปของแคลเซียมออกไซด์ | 12 |
| 2.2 คุณสมบัติของสารประกอบแคลเซียม โดยใช้ตัวเร่งที่เป็นกรด-เบส | 13 |
| 4.1 น้ำหนักและผลผลิตร้อยละ (96yield) ของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง | 40 |
| 4.2 น้ำหนักและผลผลิตร้อยละ (96yield) ของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง | 40 |
| 4.3 น้ำหนักและผลผลิตร้อยละ (96yield) ของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 900 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง | 40 |
| 4.4 น้ำหนักและผลผลิตร้อยละ (96yield) ของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง | 41 |
| 4.5 น้ำหนักเฉลี่ยและผลผลิตร้อยละเฉลี่ยของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 900 °C ที่เวลาต่างๆ | 41 |
| 4.6 ค่าความแรงเบส (basic strength) และการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ | 41 |
| 4.7 ผลการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett Indicator โดยใช้เปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์ | 42 |
| 4.8 ผลการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett Indicator โดยใช้เปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง | 42 |
| 4.9 ผลการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett Indicator โดยใช้เปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง | 42 |
| 4.10 ผลการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett Indicator โดยใช้เปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง | 43 |
| 4.11 ผลการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett Indicator โดยใช้เปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง | 43 |
| 4.12 ผลการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett method โดยการไทเทรตกับกรดเบนโซอิก โดยใช้เปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์ | 44 |
| 4.13 ผลการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett method โดยการไทเทรตกับกรดเบนโซอิก โดยใช้เปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง | 44 |
| 4.14 ผลการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett method โดยการไทเทรตกับกรดเบนโซอิก โดยใช้เปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง | 44 |
| 4.15 ผลการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett method โดยการไทเทรตกับกรดเบนโซอิก โดยใช้เปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง | 45 |
| 4.16 ผลการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett method โดยการไทเทรตกับกรดเบนโซอิก โดยใช้เปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง | 45 |
| 4.17 ความเข้มข้นของ CaO จากการทดสอบโดย Hammett method โดยการไทเทรตกับ Benzoic acid | 46 |
| 4.18 สเปกตรัมของเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 900 °C ที่เวลาต่างๆ | 48 |
| 4.19 ค่าการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของ CaO ที่เวลาต่าง | 49 |
| 4.20 ค่าการกระจายของเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C ที่เวลาต่างๆ | 53 |
| 4.21 พีคหลักของเปลือกออกไซด์ของเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง และ CaO ทางการค้าด้วยเทคนิค XRD | 54 |

สารบัญรูป

| รูปที่ | หน้า |
|---|------|
| 2.1 โครงสร้างของไข่ | 5 |
| 2.2 เปลือกไข่และเยื่อหุ้มภายในเปลือกไข่ | 6 |
| 2.3 ขั้นตอนในการผลิตไบโอดีเซล | 8 |
| 2.4 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน | 8 |
| 2.5 ปฏิกิริยารวมทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันและปฏิกิริยาย่อยระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันกับแอลกอฮอล์ | 9 |
| 2.6 การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล | 9 |
| 2.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดและเบส | 11 |
| 2.8 เคมีที่ผิวโครงสร้างของโลหะออกไซด์ | 11 |
| 2.9 การเข้าทำปฏิกิริยาของ methoxide anion ทำให้ได้เมทิลเอสเทอร์และไดกลีเซอไรด์ | 12 |
| 2.10 กราฟ CO ₂ -TPD แสดงความแรงเบสแคลเซียมออกไซด์ | 14 |
| 2.11 ส่วนประกอบของเครื่อง TGA | 15 |
| 2.12 Infrared spectrum ของ Aniline | 16 |
| 2.13 ส่วนประกอบของเครื่อง FT-IR spectrometer | 17 |
| 2.14 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ | 18 |
| 2.15 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้นๆ | 18 |
| 2.16 ไอโซเทอมการดูดซับ | 19 |
| 2.17 หลักการทำงานของเครื่อง SEM | 21 |
| 2.18 หลักการทำงานของเครื่อง Particle size analyzer | 22 |
| 2.19 หลักการทำงานของเครื่อง XRD | 23 |
| 2.20 การปรับปรุงพื้นผิวของ MgO โดยวิธีการรวมตัวเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้น | 24 |
| 2.21 แผนผังการปรับปรุงพื้นผิวของ MgO โดยวิธีการรวมตัวเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้น | 24 |
| 3.1 ขั้นตอนการเตรียมเปลือกไข่ | 28 |
| 3.2 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA | 29 |
| 3.3 การเตรียมสารอินดิเคเตอร์ | 30 |
| 3.4 วิธีการทดสอบการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ | 30 |
| 3.5 วิธีการทดสอบการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์โดยการไทเทรต | 31 |
| 3.6 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR | 32 |
| 3.7 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง BET | 33 |
| 3.8 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM | 34 |
| 3.9 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Particle size analyzer | 35 |
| 3.10 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD | 35 |
| 3.11 แผนผังการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ด้วยวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้น | 37 |
| 4.1 ลักษณะของเศษเปลือกไข่ไวก่อนและหลังกระบวนการแยกเฉพาะเปลือกไข่ไวก่อน a) เศษเปลือกไข่ไวก่อนภายในโรงผลิตลูกไวก่อนทำความสะอาด b) เศษเปลือกไข่ไวก่อนที่ผ่านกระบวนการล้าง อบ และแยกเยื่อเปลือกไข่ออก | 38 |

สารบัญรูป (ต่อ)

| รูปที่ | หน้า |
|---|------|
| 4.2 ลักษณะของเศษเปลือกไข่ไก่ในกระบวนการบดและหลังจากการร่อนผ่านตะแกรง a) ลักษณะเศษเปลือกไข่ไก่ในกระบวนการบด b) ลักษณะเศษเปลือกไข่ไก่หลังจากการร่อนผ่านตะแกรง | 39 |
| 4.4 Thermogram ของเปลือกไข่ที่ยังไม่ผ่านการแคลไซน์ | 39 |
| 4.5 ผลการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett Indicator เริ่มต้น-สุดท้าย โดยใช้เปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์ | 43 |
| 4.6 ผลการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett method โดยการไทเทรตกับกรดเบนโซอิก โดยใช้เปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์ | 45 |
| 4.7 IR Spectrum ของเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์ | 47 |
| 4.8 IR Spectrum ของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง | 47 |
| 4.9 IR Spectrum ของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง | 47 |
| 4.10 IR Spectrum ของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง | 47 |
| 4.11 IR Spectrum ของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง | 47 |
| 4.12 ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไนโตรเจน ของเปลือกไข่ที่ยังไม่ผ่านการแคลไซน์ | 49 |
| 4.13 ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง | 49 |
| 4.14 ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง | 50 |
| 4.15 ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ 900 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง | 50 |
| 4.16 ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง | 50 |
| 4.17 ลักษณะพื้นผิวของเปลือกไข่ไม่ผ่านการแคลไซน์ | 51 |
| 4.18 ลักษณะพื้นผิวของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง | 51 |
| 4.19 ลักษณะพื้นผิวของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง | 51 |
| 4.20 ลักษณะพื้นผิวของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง | 52 |
| 4.21 ลักษณะพื้นผิวของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง | 52 |
| 4.22 ผลการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของแคลเซียมออกไซด์ที่สภาวะอุณหภูมิต่างๆ | 53 |
| 4.23 โครงสร้างผลึกออกไซด์ของเปลือกไข่ไม่ผ่านการแคลไซน์และที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง | 54 |
| 4.24 ภาพถ่าย SEM ของแคลเซียมออกไซด์จากวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้น (Hierarchical structure) กำลังขยาย 8,000 เท่า | 55 |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญในการวิจัย

ในกระบวนการผลิตสินค้ามักทำให้เกิดปัญหาเรื่องกากของเสียอุตสาหกรรมขึ้น การแก้ปัญหาของเสียอุตสาหกรรมนั้นมียุทธศาสตร์หลายวิธีการ แตกต่างกันไปขึ้นกับคุณสมบัติของของเสียที่เกิดขึ้น โดยทั่วไปแล้วการบำบัดและกำจัดของเสียมักถูกนำมาใช้ในการแก้ปัญหาของเสียที่เกิดขึ้น อย่างไรก็ตามวิธีการนี้ทำให้ต้องเสียค่าใช้จ่ายในการบำบัดและกำจัด ส่งผลให้ต้นทุนของการผลิตสินค้าสูงขึ้นด้วย ในปัจจุบันแนวทางในการลดของเสียจากแหล่งกำเนิด การแปรรูปของเสียเพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการอื่นๆ มักถูกนำมาใช้แทนหรือควบคู่กับกระบวนการบำบัดและกำจัดของเสียเนื่องจากการลดค่าใช้จ่ายในการบำบัด และบางครั้งยังสามารถใช้ประโยชน์จากการแปรรูปของเสียได้ด้วย ในส่วนของกระบวนการผลิตลูกไก่ จะมีเปลือกไข่ที่ถูกลูกไก่เจาะออกมา ในหนึ่งปีจะมีเปลือกไข่เกิดขึ้นประมาณ 660 ตัน ทำให้เสียค่าใช้จ่ายในการกำจัดโดยการฝังกลบประมาณ 8,000,000 บาทต่อปี นอกจากนี้ยังมีปัญหาในการหาพื้นที่ในการฝังกลบเพิ่มไม่ได้เนื่องจากเกิดการต่อต้านจากประชาชน อีกทั้งการฝังกลบก่อให้เกิดแก๊สมีเทนส่งผลให้ผลิตภัณฑ์จากไก่มีรอยเท้าคาร์บอนเกิดมากขึ้น ดังนั้นการหาแนวทางใหม่ในการจัดการปัญหาเศษเปลือกไข่ที่เกิดขึ้นจึงเป็นเรื่องเร่งด่วนและสำคัญ^[26]

เปลือกไข่ไก่เป็นเซรามิกคอมโพสิตทางชีวภาพ โครงสร้างของเปลือกไข่ไก่มีส่วนประกอบที่สำคัญคือ ผลึกแคลเซียมของแคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium carbonate) และสารอินทรีย์ในปริมาณเล็กน้อย เปลือกไข่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายรูปแบบ เช่น เปลือกไข่สามารถนำไปปรับสภาพและนำไปใช้ในงานอุตสาหกรรมเครื่องสำอางได้ เปลือกไข่ซึ่งมีแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นองค์ประกอบหลัก (98%) สามารถบดและนำไปผสมเป็นแหล่งแคลเซียมในอาหารสัตว์ และเมื่อนำเปลือกไข่ไปเผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะทำให้ได้ แคลเซียมออกไซด์เป็นผลผลิต สามารถนำไปใช้เป็นส่วนผสมในอุตสาหกรรมปูนซีเมนต์ และมีผู้นำแคลเซียมออกไซด์ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในปฏิกิริยาเคมีของกระบวนการผลิตไบโอดีเซล เป็นต้น ซึ่งข้อดีของการนำแคลเซียมออกไซด์ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซลมีหลายประการ เช่น สามารถนำตัวเร่งกลับมาใช้ใหม่ได้หลายครั้ง ลดปริมาณน้ำเสียที่เกิดจากการล้างแยกผลิตภัณฑ์ รวมถึงทำให้การแยกผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งได้ง่ายขึ้น อย่างไรก็ตามการนำแคลเซียมออกไซด์ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีข้อดีคือความเร็วในการทำปฏิกิริยาช้ากว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์เนื่องจากการกระจายตัวเพื่อเข้าทำปฏิกิริยาได้ไม่ดีเท่าตัวเร่งเอกพันธ์ ซึ่งวิธีการเพิ่มประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ อาจทำได้โดยการปรับปรุงหรือสังเคราะห์ให้มีขนาดอนุภาคระดับนาโน หรือ การเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีโซล-เจล (Sol-gel) หรือวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับขั้น (Hierarchical Structure) เป็นต้น

จากปัญหาของเศษเปลือกไข่ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการผลิตลูกไก่ข้างต้น ได้ก่อให้เกิดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม ความขัดแย้งทางชุมชน และอาจรวมถึงความสามารถในการแข่งขันของสินค้า ผู้วิจัยจึงมีแนวคิดในการแปรรูปเศษเปลือกไข่เพื่อเพิ่มมูลค่า หรือแปรรูปเพื่อให้นำไปใช้ในกระบวนการผลิตอื่นๆ ของโรงงาน เพื่อลดปัญหาจากกระบวนการผลิตที่เกิดขึ้นต่อไป^[26]

งานวิจัยนี้จึงมีการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์จากเปลือกไข่ที่อุณหภูมิ $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในระยะเวลาต่างๆ ศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนโดยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA) ศึกษาความแรงของเบสของแคลเซียมออกไซด์โดยการทดสอบกับอินดิเคเตอร์และการทดสอบโดยไทเทรตกับ Benzoic acid นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ซึ่งสามารถทำได้โดยการหาหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) หาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของแคลเซียมออกไซด์ด้วยเทคนิค

Brunauer Emmett Teller (BET) ศึกษาลักษณะพื้นฐานของแคลเซียมออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy : SEM) และศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคของแคลเซียมออกไซด์ด้วยเครื่อง Particle size analyzer และศึกษาการปรับปรุงพื้นที่ผิวโดยวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้น (Hierarchical Structure) เพื่อให้ได้แคลเซียมออกไซด์จากเปลือกไข่ที่มีประสิทธิภาพเพื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ อีกทั้งยังช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อมและเพิ่มมูลค่าของเปลือกไข่

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อศึกษาอิทธิพลของระยะเวลาในการแคลไซน์เศษเปลือกไข่ไก่ที่อุณหภูมิ 900 °C ต่อคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

1.2.3 เพื่อศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้น (Hierarchical Structure)

1.3 ทฤษฎี สมมติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

จากข้อมูลเบื้องต้นของบริษัทซีพีเอฟ (ประเทศไทย) จำกัด (มหาชน) พบว่าในกระบวนการผลิตลูกไก่ จะมีเปลือกไข่ที่ถูกลูกไก่ เจาะออกมา มีน้ำหนักเฉลี่ย 0.6 กรัมต่อฟอง ทำให้โรงฟักไข่แต่ละโรงจะมีปริมาณเปลือกไข่เกิดขึ้นเดือนละประมาณ 2 ตันต่อโรงฟักไข่ เปลือกไข่เหล่านี้เป็นของเสียที่ต้องนำไปกำจัดโดยการฝังกลบนอกโรงงาน โดยเสียค่าใช้จ่ายเดือนละ 24,000 บาทต่อโรงฟัก ในหนึ่งปีจะมีเปลือกไข่เกิดขึ้นประมาณ 660 ตัน ทำให้เสียค่าใช้จ่ายประมาณ 8,000,000 บาทต่อปี เกิดปัญหาข้อร้องเรียน นอกจากนี้การฝังกลบเปลือกไข่ยังก่อให้เกิดการระคายแพ้สรีรอนกระจกซึ่งส่งผลกระทบต่อปริมาณรอยเท้าคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ที่มาจากไก่อีกด้วย ทางผู้ประกอบการจึงต้องการให้มีการศึกษาวิจัยถึงแนวทางการนำเปลือกไข่มาแปรรูปเพื่อใช้ประโยชน์และเพิ่มมูลค่า และจากการสืบค้นของผู้ประกอบการ พบว่ามีการศึกษาโดยสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ได้ทำการวิจัยแล้วว่า เปลือกไข่ สามารถนำมาปรับปรุงเป็นให้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง เพื่อผลิตไบโอดีเซลได้ แต่ยังไม่มียุทธศาสตร์ใด นำเปลือกไข่มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันที่เหลือจากการทอดไก่ ถือเป็นความใหม่ที่ยังไม่เคยมีใช้ในธุรกิจเกษตรอุตสาหกรรม นอกจากนี้ตัวเร่งที่ สวทช. ผลิตได้มีพื้นที่ผิวไม่สูงมาก ทำให้ประสิทธิภาพการผลิตไบโอดีเซลมีน้อยกว่าการใช้ตัวเร่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ หลังจากได้แลกเปลี่ยนความคิดเห็น ผู้วิจัยและผู้บริหารได้สรุปแนวทางที่เป็ไปได้ร่วมกันคือ ต้องการทราบแนวทางในการแปรรูป(สังเคราะห์) ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกไข่ที่ให้ประสิทธิภาพในการผลิตไบโอดีเซลสูง โดยคาดหวังจะเพิ่มมูลค่าให้เปลือกไข่ซึ่งเป็นของเสีย และจะนำไปใช้ทดแทนโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริเคชัน เพื่อผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันทอดไก่ของโรงงานในเครือบริษัท ในเบื้องต้นทางผู้ประกอบการมีเตาเผาอุตสาหกรรมเดิมที่สามารถดัดแปลงใช้ในการเผาเปลือกไข่เพื่อผลิตเป็นแคลเซียมออกไซด์ ดังนั้นทางบริษัทจึงต้องการทราบสถานะที่เหมาะสมของการแปรรูปตั้งแต่ อุณหภูมิในการเผาแปรรูปเปลือกไข่ รวมถึงการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น เพื่อที่ทางผู้ประกอบการจักได้นำไปออกแบบทดลองพัฒนาเครื่องจักรต้นแบบใช้ในกระบวนการผลิตต่อไป ทั้งนี้ผู้ประกอบการมีความประสงค์อุดหนุนทุนวิจัยเป็นจำนวนเงิน 20,000 บาท

สมมติฐาน: อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการแคลไซน์เปลือกไข่ไก่มีอิทธิพลต่อคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของแคลเซียมออกไซด์ ที่อุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมจะทำให้คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีดีขึ้น

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 ทราบถึงอิทธิพลของระยะเวลาต่อคุณสมบัติขนาดอนุภาค และพื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกไข่ไก่ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส
- 1.4.2 ทราบถึงคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้น (Hierarchical Structure)
- 1.4.3 สามารถนำเปลือกไข่ที่เป็นวัสดุเหลือทิ้งสังเคราะห์เป็นแคลเซียมออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพและนำไปใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุด

1.5 ขอบเขตการวิจัย

- 1.5.1 เปลือกไข่ไก่นำมาจากบริษัท ซีพีเอฟ (ประเทศไทย) จำกัด (มหาชน) อำเภอโชคชัย จังหวัดนครราชสีมา
- 1.5.2 ระยะเวลาในการแคลไซน์เศษเปลือกไข่ไก่ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ได้แก่ 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง
- 1.5.3 ใช้แคลเซียมออกไซด์ที่ได้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์โดยวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้น (Hierarchical Structure)
- 1.5.4 วิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมีโดยมีรายละเอียดดังนี้
 - 1.5.4.1 คุณลักษณะทางกายภาพ
 - 1) วิเคราะห์คุณสมบัติทางความร้อนของเปลือกไข่ไก่ด้วยเครื่องศึกษาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร โดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis; TGA)
 - 2) การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา (Morphology) โดยใช้เครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)
 - 3) ขนาดอนุภาคและการกระจายตัวด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาค (Laser Diffraction Particle Size Analyzer)
 - 4) วิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจนและคำนวณด้วยวิธี Brunauer-Emmett-Teller Method (BET)
 - 1.5.4.2 คุณลักษณะทางเคมี
 - 1) วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction; XRD)
 - 2) วิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectro-photometer; FTIR)
 - 3) วิเคราะห์ความแรงเบสด้วยวิธี Hammett indicators method

1.6 ระเบียบการวิจัย

- 1.6.1 ศึกษาค้นคว้าข้อมูลของเปลือกไข่ และวิธีการเตรียมเปลือกไข่
- 1.6.2 ศึกษาคุณลักษณะทางเคมีและทางกายภาพของแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกไข่

1.7 ระยะเวลาทำการวิจัย และแผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัย

| กิจกรรม | เดือนที่ | | | | | | | | | | | | |
|---|----------|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|--|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | |
| 1. จัดซื้อสารเคมี และเตรียมวัสดุอุปกรณ์ | ← | → | | | | | | | | | | | |
| 2. ศึกษาหาข้อมูลเกี่ยวกับกระบวนการฟักไข่ ปริมาณที่เกิดขึ้น และเตรียมตัวอย่างเปลือกไข่ | | | ← | → | | | | | | | | | |
| 3. การสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ด้วยวิธีการต่างๆ ตามขั้นตอน | | | | | ← | → | | | | | | | |
| 4. ตรวจสอบและวิเคราะห์ตัวอย่างทางกายภาพและทางเคมี | | | | | | | ← | → | | | | | |
| 5. วิเคราะห์ข้อมูลและสรุปผลการวิจัย | | | | | | | | | | ← | → | | |
| 6. เขียนรายงานการวิจัยและเตรียมเอกสารเพื่อตีพิมพ์ | | | | | | | | | | | ← | → | |

1.8 สถานที่ทำวิจัย

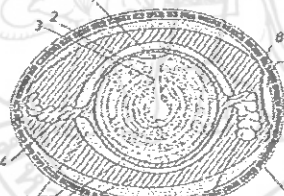
1. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร
2. สาขาเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

บทที่ 2 ทฤษฎีบทและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไข่ (Egg)

ไข่เป็นวัตถุดิบที่สำคัญในกระบวนการผลิตอาหารทั้งในระดับครัวเรือนและในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากไข่มีราคาถูกกว่าเนื้อสัตว์และอุดมไปด้วยสารอาหาร ได้แก่ โปรตีน 16.68% ไขมัน 13.26% เกลือแร่ 1.09% วิตามินบี 0.58% รวมทั้งวิตามินอี เอ และดี นอกจากนี้ไข่ยังสามารถนำมาปรุงอาหารเพื่อใช้บริโภคโดยตรงได้หลายชนิดหรือใช้เป็นวัตถุดิบร่วมกับวัตถุดิบอื่นๆ ในการผลิตขนมไทย ในบรรดาไข่ชนิดต่างๆ ไข่ไก่เป็นที่นิยมนำมาบริโภคมากกว่าไข่ชนิดอื่นๆ ประเทศไทยมีการผลิตไข่ไก่เพื่อป้อนให้กับผู้บริโภคและอุตสาหกรรมอาหารสูงและมากกว่า 10,024.5 ล้านฟอง ซึ่งเป็นสาเหตุให้ในแต่ละปีมีเปลือกไข่ถูกทิ้งเป็นจำนวนมากและถูกกำจัดโดยการทิ้งให้เทศบาลนำไปฝังกลบ นอกจากนี้ไม่ได้ใช้ประโยชน์จากเปลือกไข่แล้วยังต้องเสียค่าใช้จ่ายในการจัดการขนส่งและอาจก่อให้เกิดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมตามมาอีกด้วย การใช้ประโยชน์จากเปลือกไข่ในรูปเปลือกไข่ตากแห้งบดละเอียดเป็นวิธีหนึ่งที่ยั่งยืนต่อการนำไปใช้ แต่เปลือกไข่บดนำไปใช้ประโยชน์ได้ไม่มากนักจึงจำเป็นต้องอาศัยเทคโนโลยีการแปรรูปเปลือกไข่วิธีอื่นมาช่วยเพื่อให้สามารถใช้ประโยชน์จากเปลือกไข่ได้มากขึ้น ^[1]

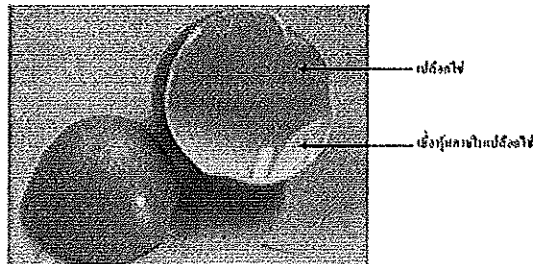
2.1.1 องค์ประกอบของไข่และเปลือกไข่



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของไข่ ^[1]

- (1) จุดเจริญ (germinal disc), (2) เยื่อหุ้มไข่แดง (yolk membrane), (3) ไข่แดง (egg yolk), (4) ขั้วไข่ (chalaza), (5) ไข่ขาวชั้นนอกและชั้นใน (albumen thin gel), (6) ไข่ขาว (albumen thick gel), (7) ช่องอากาศ (air cell), (8) เยื่อเปลือกไข่ (shell membrane), (9) เปลือกไข่ (eggshell)

ไข่ถูกห่อหุ้มด้วยเปลือกที่มีความหนาประมาณ 0.2 - 0.4 มิลลิเมตร สีของเปลือกไข่จะแตกต่างกันขึ้นกับชนิดและสายพันธุ์ของสัตว์ปีก โดยทั่วไปไข่ไก่จะมีเปลือกสีเหลือง ไข่เป็ดจะมีสีขาวและไข่ขนส่วนใหญ่จะมีจุดบนเปลือกไข่ ภายในไข่จะมีเยื่อเปลือกไข่ที่หุ้มไข่แดงและไข่ขาวอยู่ภายใน เปลือกไข่ของสัตว์ปีกโดยทั่วไปประกอบด้วย 2 ส่วนหลักๆ คือ ส่วนที่เป็นเปลือกไข่และเยื่อหุ้มภายใน โครงสร้างส่วนใหญ่ของเปลือกไข่ของสัตว์ปีกเป็นผลึกแคลเซียมคาร์บอเนต (98.2% ของน้ำหนักเปลือกไข่) แมกนีเซียมคาร์บอเนต (0.9%) แคลเซียมฟอสเฟต (0.9%) ที่เหลือเป็นแร่ธาตุต่างๆ รวมทั้งโปรตีนและน้ำ ซึ่งโครงสร้างเหล่านี้อาจแตกต่างกันไปตามชนิดของสัตว์ปีก ส่วนเยื่อหุ้มภายในเปลือกไข่มีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นโปรตีนประมาณ 69.2% ไขมัน 2.7% ส่วนที่เหลือส่วนใหญ่เป็นไกลโคโปรตีนรวมทั้งยังมีวิตามิน เอ บี ซี และอีอยู่ด้วย ^[1]



รูปที่ 2.2 เปลือกไข่และเยื่อหุ้มภายในเปลือกไข่ ^[1]

2.1.2 เทคโนโลยีการใช้ประโยชน์เปลือกไข่

เทคโนโลยีที่ใช้ในการเปลี่ยนแปลงเปลือกไข่เหลือทิ้งให้อยู่ในรูปที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ แบ่งออกเป็นกลุ่มใหญ่ๆ ได้ดังนี้ ^[1]

1. แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO₃)

แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นองค์ประกอบที่มีอยู่แล้วในเปลือกไข่ (98.2% ของน้ำหนักเปลือกไข่) การนำไปใช้อาศัยเพียงเทคโนโลยีชาวบ้านคือ การตากแห้งแล้วนำเปลือกไข่ไปบด เปลือกไข่บดยังคงมีธาตุอาหารอยู่หลายชนิดจึงสามารถใช้ทำปุ๋ยหรือใช้ใส่เมล็ด เนื่องจากมีธาตุกำมะถันเป็นองค์ประกอบ เปลือกไข่บดมีแคลเซียมสูงสามารถใช้ปรับสภาพดินที่เป็นกรดให้เป็นกลางมากขึ้นได้ นอกจากนี้ยังมีรายงานการใช้เปลือกไข่บดเป็นตัวดูดซับโลหะหนักบางชนิด เช่น แคดเมียม (Cd) และตะกั่ว (Pb) ที่ปนเปื้อนอยู่ในดินหรือดูดซับตะกั่วจากน้ำเสียของโรงงานผลิตแบตเตอรี่ ใช้ปรับพีเอชของน้ำเสีย แหนการใช้ปูนขาวและใช้เป็นสารช่วยทำให้เกิดการตกตะกอนในระบบบำบัดน้ำเสีย ในทางโภชนาการเปลือกไข่บดใช้ผสมในอาหารเพื่อเสริมแคลเซียม เช่น ผสมเปลือกไข่บดในผลิตภัณฑ์นมอบกรอบและใช้เป็นแหล่งแคลเซียมเสริมในอาหารสัตว์ ^[1]

2. แคลเซียมออกไซด์ (CaO)

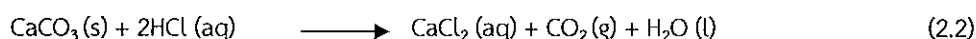
แคลเซียมออกไซด์ได้จากการใช้เทคโนโลยีการเผาเปลือกไข่ที่อุณหภูมิสูงในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจนเรียกว่าระบบไพโรไลซิส (pyrolysis) ทำให้เกิดปฏิกิริยาที่เรียกว่ากระบวนการแคลไซน์ชั่น (calcination) ดังสมการ



แคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากเปลือกไข่มีคุณสมบัติเหมือนกับแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาหินปูนหรือที่รู้จักกันในชื่อปูนขาว (lime) ที่มีจำหน่ายทั่วไป จึงสามารถนำไปใช้ปรับสภาพของดินและน้ำที่เป็นกรด ใช้ในการผลิตโซดาไฟและสารฟอกขาวและเป็นส่วนผสมของปูนฉาบ นอกจากนี้ยังสามารถใช้เป็นสารดูดความชื้นและสารเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ในการผลิตไบโอดีเซลได้อีกด้วย ^[1]

3. แคลเซียมคลอไรด์ (CaCl₂)

การผลิตแคลเซียมคลอไรด์จากเปลือกไข่ต้องอาศัยเทคโนโลยีการสกัดด้วยกรด โดยแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่จะทำปฏิกิริยากับกรดเกลือ (HCl) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแคลเซียมคลอไรด์โดยมีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังสมการ



แคลเซียมคลอไรด์ใช้ประโยชน์ได้หลายอย่าง เช่น ใช้เป็นสารเพิ่มความแน่นเนื้อในผลไม้ เช่น แคนตาลูปและฝรั่ง ผสมในไอศกรีมเพื่อทำให้เนื้อสัมผัสดีขึ้น นอกจากนี้ในด้านสิ่งแวดล้อมแคลเซียมคลอไรด์ยังมีความสามารถในการจับโลหะหนักได้ดีอีกด้วย เช่น การชะล้างแคลเซียมที่ปนเปื้อนในดิน ^[1]

4. คอลลาเจน (Collagen)

คอลลาเจนเป็นโปรตีนชนิดหนึ่งที่พบมากในร่างกายของสัตว์เลี้ยงลูกด้วยน้ำนม (ประมาณ 25% ของปริมาณโปรตีนทั้งหมดในร่างกาย) คอลลาเจนทำหน้าที่เป็นเส้นใยเชื่อมโยงและพยุงเนื้อเยื่อต่างๆ เช่น ผิวหนัง เส้นเอ็น กล้ามเนื้อ กระดูกและฟัน ด้วยประโยชน์ที่มากมายส่งผลให้คอลลาเจนเป็นที่ต้องการของอุตสาหกรรมยาและเครื่องสำอาง เยื่อหุ้มภายในเปลือกไข่มีคอลลาเจนเป็นองค์ประกอบอยู่สูงถึง 10% จึงเป็นแหล่งวัตถุดิบที่น่าสนใจในการผลิตคอลลาเจนราคาถูก การผลิตคอลลาเจนจากเยื่อหุ้มภายในเปลือกไข่ด้วยเทคโนโลยีการสกัดโดยการใช้กรดและเอนไซม์ (acid-pepsin digestion) จากนั้นจึงแยกคอลลาเจนออกมาโดยการตกตะกอนด้วยเกลือ ^[1]

2.2 การผลิตไบโอดีเซล

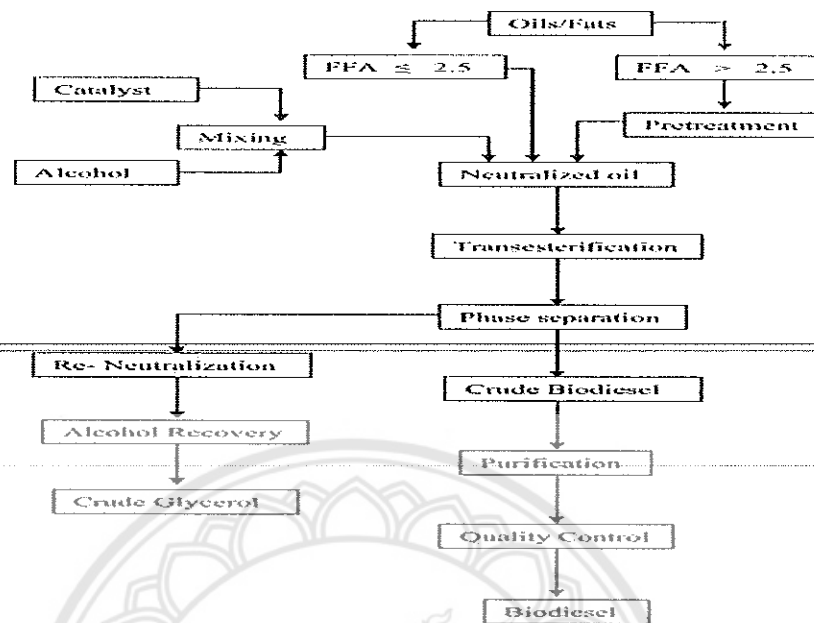
ไบโอดีเซล (Biodiesel) หมายถึง เชื้อเพลิงทดแทนประเภทดีเซลจากธรรมชาติ โดยการนำเอาน้ำมันจากพืชหรือสัตว์ ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ประเภทไตรกลีเซอไรด์มาผ่านกระบวนการทางเคมีที่เรียกว่า ทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (Transesterification) โดยทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์และมีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) จะได้ผลิตผลเป็นเอสเทอร์ (Ester) และผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้กลีเซอรอล (Glycerol) ซึ่งจะเรียกชนิดของไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์นี้ตามชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ไบโอดีเซลชนิดเอสเทอร์นี้มีคุณสมบัติที่เหมือนกับน้ำมันดีเซลมากที่สุดเพราะไม่มีปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์

ปัจจุบันมีเทคโนโลยีผลิตไบโอดีเซล (Ethyl ester, Methyl ester) ที่นิยมใช้ 3 วิธีคือ 1) ผลิตโดยใช้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Acid Catalyzed Esterification) 2) ผลิตโดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้เบสหรือกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Base/Acid Catalyzed Transesterification) และ 3) ผลิตโดยใช้ปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอน (Two steps production) ซึ่งใช้ทั้งกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันร่วมกัน

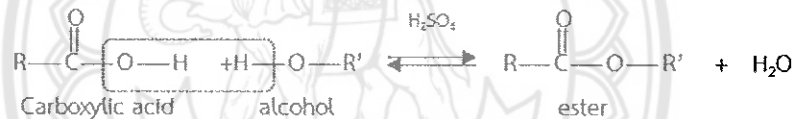
การพิจารณาเลือกปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซล อาจพิจารณาได้จากปริมาณกรดไขมันอิสระ (Free Fatty Acid : FFA) ที่เป็นองค์ประกอบในสารตั้งต้นที่จะนำมาผลิต เนื่องจากต้องการเลี่ยงปฏิกิริยาการเกิดสบู่ (Saponification) ซึ่งจะทำได้ปริมาณไบโอดีเซลลดลง หาก FFA ในสารตั้งต้นมากกว่า 2.5% มักใช้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันในการผลิต หรืออาจใช้เป็นปฏิกิริยาเพื่อปรับสภาพให้ปริมาณ FFA ลดลงต่ำกว่า 2.5% แล้วนำมาผลิตต่อด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน เมื่อได้ผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นจะต้องนำมาแยกส่วนที่เป็นน้ำมันไบโอดีเซลออกจากผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอื่นๆ เช่น กรีเซอรอล เป็นต้น ^[2] แสดงดังรูปที่ 2.3

2.2.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอสเทอร์สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างกรดอินทรีย์ในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เรียกปฏิกิริยาการเตรียมเอสเทอร์นี้ว่า เอสเทอร์ริฟิเคชัน (Esterification) -OH จากส่วนของกรดอินทรีย์ และ -H จากส่วนของแอลกอฮอล์จะรวมกันกลายเป็นน้ำและส่วนที่เหลือของกรดและแอลกอฮอล์จะรวมกันกลายเป็นเอสเทอร์ เขียนเป็นสมการได้ดังรูปที่ 2.4 ^[4]



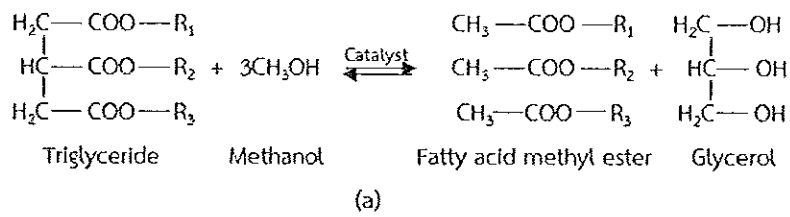
รูปที่ 2.3 ขั้นตอนในการผลิตไบโอดีเซล [4]



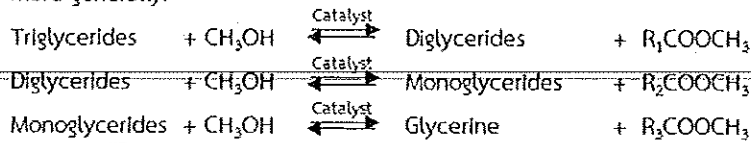
รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน [4]

2.2.2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เบสหรือกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันคือ ปฏิกิริยาละลายพันธะของเอสเทอร์ด้วยแอลกอฮอล์โดยมีเบสหรือกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผลิตภัณฑ์ที่ได้คือเอสเทอร์และกลีเซอรอล เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ ดังนั้นในทางทฤษฎีจะต้องใช้อัตราส่วนโดยมวลของแอลกอฮอล์มากกว่าน้ำมันเพื่อที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ขึ้น ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันนั้นประกอบด้วยปฏิกิริยา 3 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกน้ำมันพืชหรือไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับเมทานอล (CH₃OH) เกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลกับไดกลีเซอไรด์ จากนั้นไดกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยาต่อกับเมทานอลเกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์กับโมโนกลีเซอไรด์ ในขั้นตอนสุดท้ายโมโนกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยาต่อกับเมทานอลเกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์กับกลีเซอรอล ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจำเป็นต้องเติมสารเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดระยะเวลาการผลิตและส่งเสริมให้ได้ผลิตภัณฑ์มากขึ้น [4]



More generally.



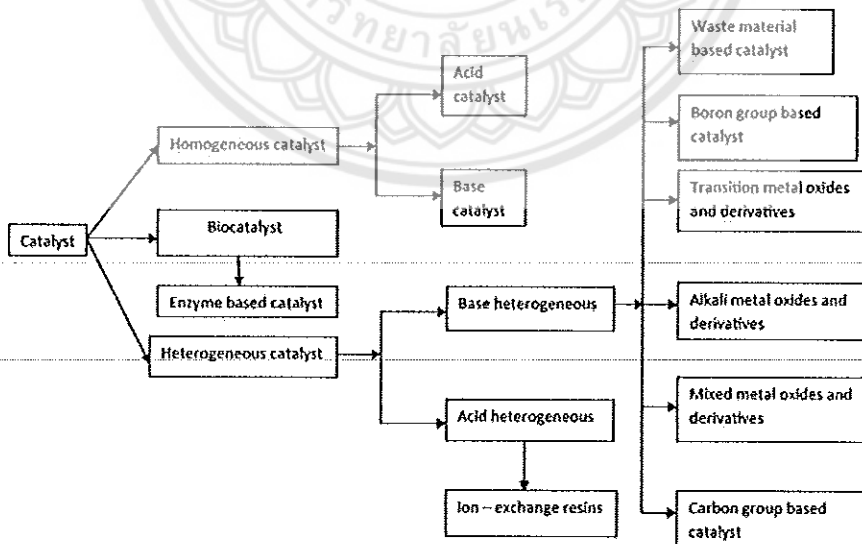
Where, R₁, R₂ and R₃ are the alkyl group

(b)

รูปที่ 2.5 (a) ปฏิกิริยารวมทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน, (b) ปฏิกิริยาย่อยระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันกับแอลกอฮอล์^[4]

2.3 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระจำเป็นต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดระยะเวลาในการผลิต ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้นำมาใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแบ่งเป็น 3 ประเภทใหญ่ๆ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous Catalysis) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalysis) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเอนไซม์ (Enzyme based catalyst)^[4]



รูปที่ 2.6 การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล^[4]

2.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous Catalyst)

หมายถึง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาค (Phase) เดียวกันกับทั้งสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมีทั้งที่เป็นกรด ได้แก่ กรดซัลฟิวริก (Sulfuric Acid) กรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid) กรดไฮโดรคลอริกหรือกรดเกลือ (Hydrochloric Acid) และกรดซัลโฟนิก (Sulfonic Acid) เป็นต้น แต่ที่นิยมใช้มากที่สุดคือกรดซัลฟิวริก เนื่องจากมีราคาถูกและหาง่ายสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิไม่สูงมากและความดันต่ำ อีกทั้งเกิดผลผลิตที่ได้ (Yield) ของผลิตภัณฑ์มากและใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่สมบรูณ์น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยากรดชนิดอื่น ในส่วนตัวเร่งที่เป็นเบส ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โซเดียมและโพแทสเซียมอัลคอกไซด์ (R-Na, R-K) เป็นต้น ^[3]

ปฏิกิริยาเอกพันธ์มีสองชนิดคือ

1) **ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์แบบกรด** การใช้ตัวเร่งที่เป็นกรดมีข้อเสียคือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาค่อนข้างช้ามากเวลาที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลจึงใช้เวลานาน กรดเป็นตัวเร่งที่ราคาถูกและสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเปลี่ยนเป็นกรดไขมันอิสระที่มีมากในน้ำมันที่ผ่านการปรุงอาหารแล้วให้เป็นเอสเทอร์ได้ แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งน้ำจะทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดลดลงอย่างมากทำให้เอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันลดลง ^[4]

2) **ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์แบบเบส** การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์แบบเบสเป็นระบบที่ได้รับความนิยมที่สุด เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดให้ปริมาณไบโอดีเซลสูงในระยะเวลาอันสั้น มีราคาถูกและเป็นตัวเร่งที่ให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เร็ว แต่ข้อจำกัดคือ ปฏิกิริยาจะมีความไวต่อน้ำและกรดไขมันอิสระ โดยน้ำจะทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงขณะที่กรดไขมันอิสระจะทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสทำให้เกิดสบู่ซึ่งสิ้นเปลืองตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้และการเกิดสบู่ยังทำให้เกิดคอลลอยด์ ทำให้การเพิ่มความบริสุทธิ์ให้กับไบโอดีเซลทำได้ยากขึ้น ดังนั้นก่อนที่จะนำน้ำมันพืชและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสมาใช้เป็นวัตถุดิบควรที่จะไล่น้ำออกก่อน ^[4]

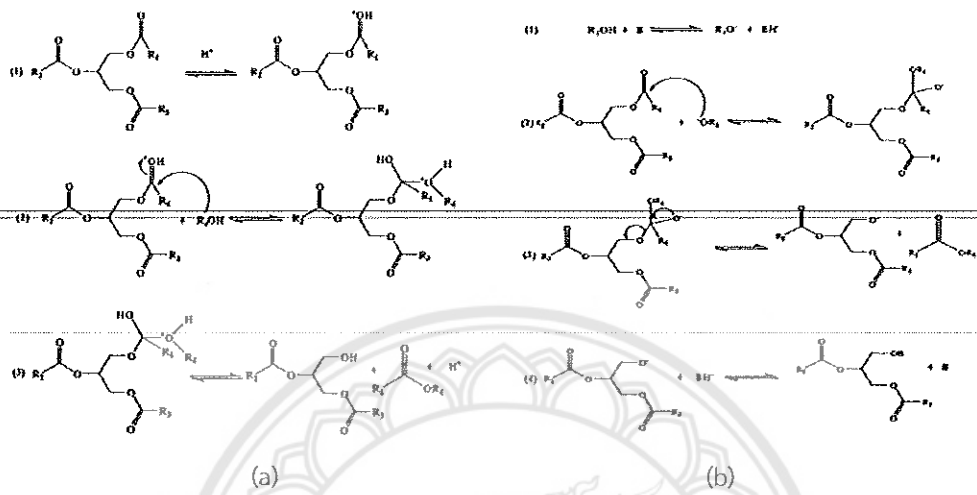
2.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalysts)

หมายถึง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาค (Phase) ต่างกับทั้งสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ข้อดีของของตัวเร่งที่มีวัฏภาคที่ต่างจากสารตั้งต้นนี้ ทำให้ความเร็วในการทำปฏิกิริยาช้ากว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ เนื่องจากการกระจายตัวเพื่อเข้าทำปฏิกิริยาได้ไม่ดีเท่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ ข้อเด่นของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ คือ ตัวเร่งสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้หลายครั้ง ลดปริมาณน้ำเสียที่เกิดจากการล้างแยกผลิตภัณฑ์ การแยกผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งทำได้ง่ายขึ้นสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ในสภาวะความดันและอุณหภูมิที่ไม่สูง ข้อเด่นข้างต้นจะมีผลทำให้การผลิตไบโอดีเซลมีต้นทุนลดต่ำลง ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมักอยู่ในรูปของโลหะไฮดรอกไซด์ (Metal Hydroxide) โลหะออกไซด์ (Metal Oxide) สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ (Metal Complex) ได้แก่ MgO, CaO, ZrO₂, Li-Ca, SnO₂, SO₄²⁻/SnO₂, SO₄²⁻/ZrO₂, Zeolite และ KNO₃/ZrO₂ โดยทั่วไปแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์นี้จะมีโครงสร้างของไอออนบวกของโลหะออกไซด์ซึ่งทำหน้าที่เป็นกรดลิวอิส (Lewis Acid) ขณะที่ออกซิเจนไอออนลบทำหน้าที่เป็นเบสเบรินสเตด (Bronsted Base) ^[4]

2.3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเอนไซม์ (Enzyme Based Catalyst)

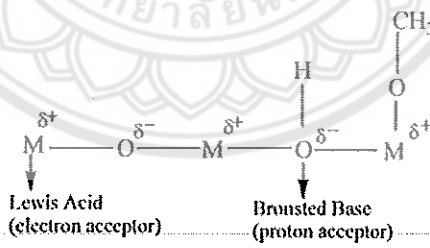
เป็นเอนไซม์จำพวกไฮโดรไลติกเอนไซม์ (Hydrolytic Enzyme) เช่น เอนไซม์ลิเพส (Lipase Enzyme) ผลิตได้จากจุลินทรีย์และพืช ข้อดีของการใช้เอนไซม์คือ สามารถใช้กับน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ที่มีกรดไขมันอิสระ (FFA) ได้ใน

ช่วงกว้างตั้งแต่ร้อยละ 0.5–80 โดยไม่ต้องมีกระบวนการปรับปรุงคุณภาพเบื้องต้นเพื่อลดปริมาณ FFA เหมือนตัวเร่งแบบอื่นๆ อย่างไรก็ตามตัวเร่งเอนไซม์ยังอยู่ในขั้นการทดลองเพื่อให้ได้ผลดีในห้องปฏิบัติการยังไม่มีการนำไปใช้ในการผลิตทางอุตสาหกรรม เนื่องจากราคาต้นทุนการผลิตเอนไซม์ยังสูง ปริมาณผลผลิตที่ได้ยังน้อย (ร้อยละ 60-78) และระยะเวลาในการหาปฏิกิริยายังช้ากว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส^[4]



B : base catalyst
 $R_1R_2R_3$: Carbon chain of the fatty acids
 R_4 : alkyl group of the alcohol

รูปที่ 2.7 (a) กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดและ (b) กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส^[4]



รูปที่ 2.8 เคมีที่ผิวโครงสร้างของโลหะออกไซด์^[4]

2.4 แคลเซียมออกไซด์

2.4.1 คุณสมบัติของแคลเซียมออกไซด์

แคลเซียมออกไซด์ (CaO) สามารถสังเคราะห์ได้โดยการสลายตัวทางความร้อนของแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO₃) โดยการเผา ซึ่งจะทำให้โมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์หลุดออกเกิดเป็นแคลเซียมออกไซด์ ปฏิกิริยานี้สามารถย้อนกลับได้โดยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) จะรวมตัวกับ CaO แล้วกลับไปเป็น CaCO₃ ได้ เนื่องจากความดันที่ได้จากแก๊ส CO₂ ที่อยู่ในสมดุลระหว่าง CaO กับ CaCO₃ นั้นเอง ซึ่งความดันแปรผันตรงกับอุณหภูมิ ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความดันจะเพิ่มสูงขึ้นด้วย^[6]

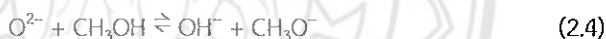
ปัจจุบันในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแคลเซียมออกไซด์ได้ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ เนื่องจากมีความแรงเบสที่สูง ให้ผลผลิตไบโอดีเซลได้สูงถึง 95% และยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ๆ ได้ถึง 20 รอบ และแคลเซียมออกไซด์นั้นยังละลายในเมทานอลได้น้อยมาก ทำให้ง่ายต่อการแยกผลิตภัณฑ์และยังทำให้ปริมาณการสูญเสียตัวเร่งหลังการแยกผลิตภัณฑ์น้อยลงตามไปด้วย ^[6]

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติทั่วไปของแคลเซียมออกไซด์ ^[6]

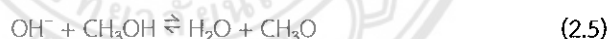
| คุณสมบัติ | |
|-------------------------------|------------------------|
| สูตรโมเลกุล | CaO |
| น้ำหนักโมเลกุล | 56.077 g/mol |
| ลักษณะทางกายภาพ | ผงสีขาวหรือเหลืองอ่อน |
| ความหนาแน่น | 3.35 g/cm ³ |
| จุดหลอมเหลว | 2572 °C (2845 K) |
| จุดเดือด | 2850 °C (3123 K) |
| ความสามารถในการละลายกลีเซอรอล | ละลายได้ดี |

กลไกการเข้าทำเร่งปฏิกิริยาของแคลเซียมออกไซด์ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันอาจแบ่งได้เป็น 4 ขั้นตอน ดังนี้ คือ

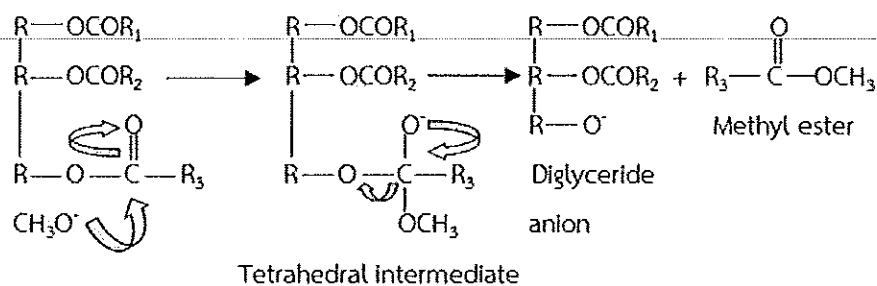
ขั้นที่ 1 : เมื่อเติม CaO ลงใน CH₃OH จะทำให้เกิดการแตกตัวของ CaO และ CH₃OH ดังสมการที่ (2.3) และ (2.4)



ขั้นที่ 2 : CH₃OH และไฮดรอกไซด์ไอออนทำปฏิกิริยาเกิดเป็น methoxide anion ดังสมการที่ (2.5)



ขั้นที่ 3: methoxide anion ที่เกิดจากขั้นที่ 2 จะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl) ของไตรกลีเซอไรด์ ทำให้เกิดสารตัวกลาง (Intermediate) ซึ่งสารตัวกลางนี้จะมีการเปลี่ยนรูปเป็นเมทิลเอสเทอร์และไดกลีเซอไรด์ (methyl ester and diglyceride) ดังรูปที่ 2.9

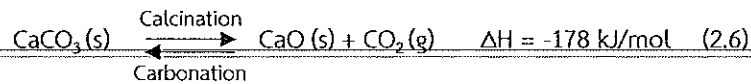


รูปที่ 2.9 การเข้าทำปฏิกิริยาของ methoxide anion ทำให้ได้เมทิลเอสเทอร์และไดกลีเซอไรด์ ^[4]

ขั้นที่ 4 : methoxide anion จะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl) ของไตรเออร์ไรด์ ทำให้เกิดเป็น เมทิลเอสเทอร์และโมโนกลีเซอไรด์และหลังจาก methoxide anion เข้าทำปฏิกิริยาหมด ทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ (2.3) เปลี่ยนเป็นแคลเซียมออกไซด์อีกครั้ง

2.4.2 การสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์

แคลเซียมออกไซด์ได้จากการใช้เทคโนโลยีการเผาเปลือกไขที่อุณหภูมิสูงในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจนเรียกว่า ระบบไพโรไลซิส (Pyrolysis) ทำให้เกิดปฏิกิริยาที่เรียกว่า กระบวนการแคลไซน์ชัน (Calcinations) ดังสมการ



แคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากเปลือกไขมีคุณสมบัติเหมือนกับแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาหินปูนหรือที่รู้จักกันในชื่อปูนขาว (Lime) จึงสามารถนำไปใช้ปรับสภาพของดินและน้ำที่เป็นกรด ใช้ในการผลิตโซดาไฟและสารฟอกขาวและเป็น ส่วนผสมของปูนฉาบ นอกจากนี้ยังสามารถใช้เป็นสารดูดความชื้นและสารเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ในการผลิตไบโอดีเซล ได้อีกด้วย ^[1]

2.4.3 ความแรงของเบส (Basic strength)

ค่า Basic strength ของตัวเร่งสามารถหาได้โดยใช้ Hammett indicator method ซึ่งเป็นการหาค่าความแรง ของเบส โดยใช้ Hammett indicator เช่น Bromothymol Blue ($H_- = 7.2$), Phenolphthalein ($H_- = 9.3$), 2,4-Dinitroaniline ($H_- = 15.0$) และ 4-Nitroanilin ($H_- = 18.4$) ^[13] ซึ่งค่าความแรงพื้นฐานจะแสดงออกมาในรูป ฟังก์ชันความเป็นกรดที่กำหนดไว้ดังสมการ ^[14]

$$H_- = pK_a + \log [B]/[BH] \quad (2.7)$$

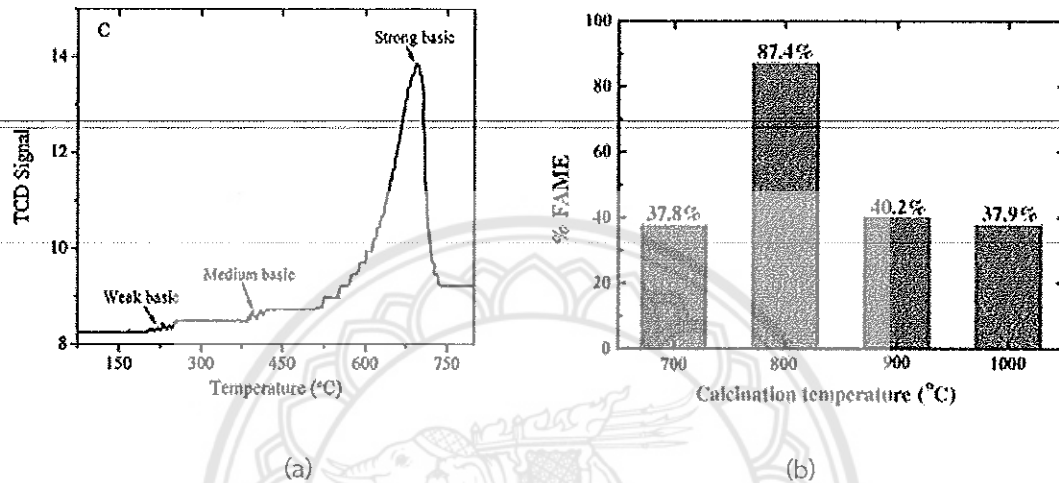
- โดย pK_a คือ logarithm ของค่าคงที่การแตกตัวของ indicator
 $[B]$ คือ ความเข้มข้นของ conjugate base
 $[BH]$ คือ ความเข้มข้นของ indicator ที่ใช้

จากงานวิจัยของ Masato K. ^[14] ได้มีการทดลองเปรียบเทียบค่า Basic strength ของสารประกอบแคลเซียม โดยใช้ตัวเร่งที่เป็นกรด-เบส ได้ผลดังตารางที่ 2.2 ซึ่งแคลเซียมออกไซด์มีช่วงของ basic strength ที่มากแต่มีค่าของพื้นที่ผิวน้อย

ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติของสารประกอบแคลเซียม โดยใช้ตัวเร่งที่เป็นกรด-เบส ^[14]

| | Basic sites | | |
|---------------------|----------------------------------|------------------------------|-----------------|
| | Surface area (m ² /g) | Strength (H ₋) | Amount (mmol/g) |
| CaO | 13 | 15.0 < H ₋ < 18.4 | 0.12 |
| Ca(OH) ₂ | 16 | 9.3 < H ₋ < 15.0 | 0.10 |
| CaCO ₃ | 10 | 7.2 < H ₋ < 9.3 | 0.00 |
| CaO-Air | 13 | 9.3 < H ₋ < 15.0 | 0.03 |

ในส่วนความแรงเบส (Basic Strength) จากการวิเคราะห์ด้วย CO₂-TPD พบว่าการเผาเปลือกไข่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 °C จะทำให้แคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีความแรงเบสสูง (รูปที่ 2.10 (a)) ขณะที่มียารงานการวิจัยพบว่าเปลือกไข่ที่เผาให้ความร้อนที่ 800 °C ให้ร้อยละของผลผลิตเอสเทอร์สูงกว่าที่อุณหภูมิอื่นๆ แสดงให้เห็นว่าแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ที่ 800 °C มีความไวในการทำปฏิกิริยามากที่สุด (รูปที่ 2.10 (b))



รูปที่ 2.10 (a) กราฟ CO₂-TPD แสดงความแรงเบสแคลเซียมออกไซด์สูงเมื่อสังเคราะห์ที่ 700 °C
(b) เปลือกไข่ที่เผาให้ความร้อนที่ 800 °C ให้ร้อยละของผลผลิตเอสเทอร์สูงกว่าที่อุณหภูมิอื่นๆ^[4]

ความไวในการเข้าทำปฏิกิริยาของตัวแคลเซียมออกไซด์นั้นนอกจากจะเกิดจากความแรงเบสแล้ว ยังเกิดจากพื้นที่ผิวของของแคลเซียมออกไซด์ด้วย โดยเมื่อพื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็นการเพิ่มพื้นที่ในการสัมผัสกับสารตั้งต้นในปฏิกิริยาทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น

2.5 เครื่องมือที่ใช้ในการตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของแคลเซียมออกไซด์

2.5.1 Thermogravimetric Analysis (TGA)

เป็นเทคนิคของการวิเคราะห์โดยอาศัยหลักความร้อน (Thermal analysis) นำมาใช้ประโยชน์มาก โดยเฉพาะการหาความทนทานต่อความร้อน (Thermal stability) และหาค่าประกอบทางเคมีของสารตัวอย่าง เครื่อง TGA เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงเมื่อได้รับความร้อนเทียบกับเวลาหรืออุณหภูมิที่

เครื่อง TGA เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงเมื่อได้รับความร้อนเทียบกับเวลาหรืออุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น

ถ้าทราบปฏิกิริยาการสลายตัวของสารจะสามารถคำนวณเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของสารที่สูญหายไป (%weight loss) ได้ ซึ่งจะตรงกับค่าที่อ่านได้จากเทอร์โมแกรม ดังนั้นจึงสามารถคำนวณหาโมเลกุลของสารที่สูญหายไปได้จากสมการดังต่อไปนี้^[22]

$$\text{มวลโมเลกุลของสารที่สูญหายไป} = \frac{\%X}{100} \times MW_s \quad (2.8)$$

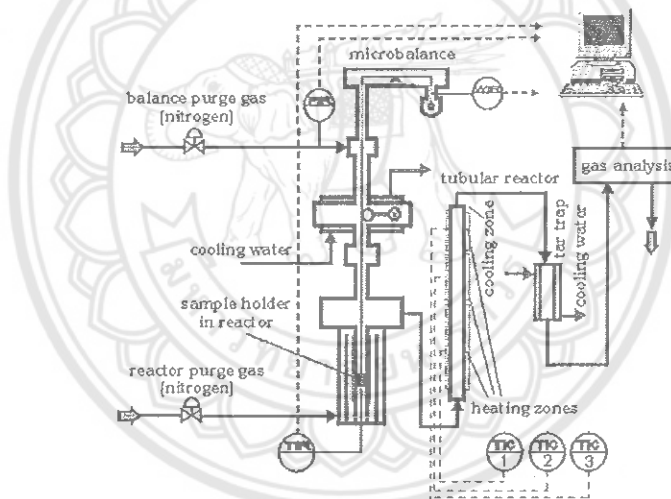
เมื่อ $%X$ คือ %น้ำหนักของสารที่สูญหายไป (%weight loss)
 MW_s คือ มวลโมเลกุลของสารตัวอย่าง

นั่นคือ ผลจากเทอร์โมแกรมทำให้ทราบปฏิกิริยาการสลายตัวของสาร ความสามารถในการทนทานต่อความร้อน องค์ประกอบหรือสิ่งเจือปนต่างๆ ที่มีอยู่ในสารนั้นได้และสามารถคำนวณหาปริมาณหรือร้อยละของสารที่มีองค์ประกอบหรือสิ่งเจือปนอยู่ได้ตามสมการ

ให้ A เป็นองค์ประกอบชนิดหนึ่งของสารผสม

$$\%W_{AM} = \frac{\%W_M}{\%W_A} \quad (2.9)$$

เมื่อ $\%W_{AM}$ คือ เปอร์เซ็นต์น้ำหนักขององค์ประกอบ A
 $\%W_M$ คือ เปอร์เซ็นต์น้ำหนักของสารผสมที่เปลี่ยนแปลง
 $\%W_A$ คือ เปอร์เซ็นต์น้ำหนักของสาร A บริสุทธิ์ที่เปลี่ยนแปลง



รูปที่ 2.11 ส่วนประกอบของเครื่อง TGA [22]

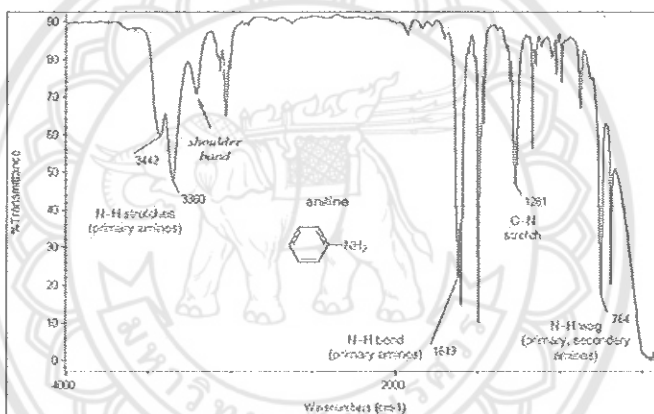
เครื่อง TGA ประกอบด้วยส่วนสำคัญ 3 ส่วน ดังนี้ [22]

1. ส่วนของเครื่อง TGA ซึ่งประกอบด้วย ระบบที่ให้ความร้อนแก่สารตัวอย่าง ภาชนะสำหรับใส่สารตัวอย่างทำด้วยแพลทินัม เครื่องตรวจวัดความร้อน และเครื่องชั่งน้ำหนัก
2. ส่วนควบคุมหรือโปรแกรมอุณหภูมิพร้อมจอแสดงผล ส่วนนี้จะเชื่อมต่อกับส่วนที่ 1 อุณหภูมิหรือความร้อนที่เตาได้รับจะถูกควบคุมด้วยการโปรแกรมอุณหภูมิโดยทั่วไปทำได้ 2 แบบ คือ
 - Isothermal program เป็นการให้ความร้อนเพิ่มขึ้นด้วยอัตราส่วนคงที่ตลอด เช่น $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ วิธีนี้ใช้ศึกษาความทนทานต่อความร้อน หรือความทนทานต่อการออกซิไดซ์ของสาร
 - Multi-state temperature program เป็นการโปรแกรมให้ความร้อนเป็นช่วงๆ
3. ส่วนบันทึกข้อมูลหรือแสดงผล เป็นตัวบันทึกน้ำหนักของสารเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิโดยแกน x เป็นอุณหภูมิ และแกน y เป็นร้อยละโดยน้ำหนักของสารตัวอย่าง

2.5.2 Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR)

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ ตรวจสอบโครงสร้างของสารโดยการวัดการดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วงอินฟราเรดที่อยู่ในช่วงเลขคลื่น (Wavenumber) ประมาณ $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้ง ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส

ช่วงของรังสีอินฟราเรดที่ใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ทางเคมีได้แก่ช่วง Middle IR ($4000-200 \text{ cm}^{-1}$) เนื่องจากรังสีอินฟราเรดมีพลังงานค่อนข้างต่ำ เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเข้าไปจะทำให้พันธะในโมเลกุลเกิดการสั่นและการหมุน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล การที่โมเลกุลจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้นั้นความถี่ของรังสีอินฟราเรดต้องเท่ากับค่าความถี่การสั่นของโมเลกุลของสารนั้นๆ ซึ่งสารอินทรีย์แต่ละชนิดจะมีค่าความถี่ของการสั่นที่จำเพาะและแตกต่างกันไป ทำให้สามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างและชนิดของสารอินทรีย์ได้ การแสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่าง Wavenumber กับ Transmittance ซึ่งเรียกว่า Infrared spectrum [7]



รูปที่ 2.12 Infrared spectrum ของ Aniline [7]

หลักการทำงานของเครื่อง FT-IR

1. แหล่งกำเนิดรังสีอินฟราเรดจะทำการผลิตรังสีอินฟราเรดในช่วงความยาวคลื่นหรือเลขคลื่นที่จะใช้ในการวิเคราะห์

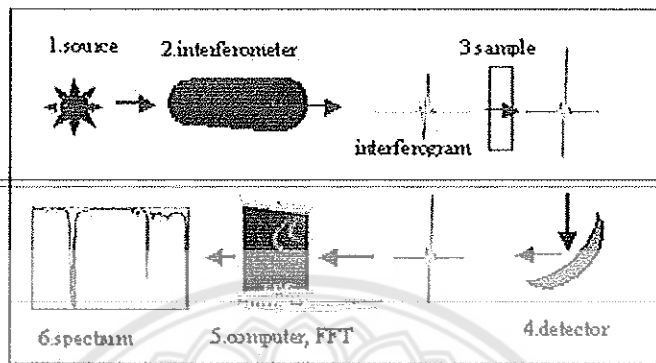
2. Beam Splitter ซึ่ง Beam Splitter จะปล่อยให้ทะลุผ่านไป Fixed Mirror 50% และสะท้อนกลับมาที่ Mobile Mirror 50%

3. Fixed Mirror จะสะท้อนกลับมาที่ Beam Splitter

4. Mobile Mirror จะสะท้อนกลับมาที่ Beam Splitter

5. อินฟราเรดที่สะท้อนมาจากทั้ง Mobile Mirror และ Fixed Mirror จะมารวมกันและเกิดการแทรกสอดกัน ขึ้นแต่จากการที่ Mobile Mirror สามารถเคลื่อนที่ได้โดยการควบคุมระยะการเคลื่อนที่โดย Laser เมื่อ Mobile Mirror เคลื่อนที่ก็จะทำให้ระยะทางการสะท้อนกลับของรังสีอินฟราเรดของ Mobile Mirror และ Fixed Mirror ไม่เท่ากัน ซึ่งก็จะส่งผลให้รังสีอินฟราเรดที่ได้มีความยาวคลื่นเปลี่ยนไป เกิดจากการแทรกสอดแบบเสริมกันหรือหักล้างกันเรียกว่า Interferogram

6. อินฟราเรดที่ความยาวคลื่นต่างๆจะสะท้อนไปที่ Sample Compartment ผ่าน Sample ซึ่งจะมีการดูดกลืนอินฟราเรดเอาไว้บางส่วน ในบางความยาวคลื่นส่วนอินฟราเรดที่ไม่ถูกดูดกลืนก็จะผ่านเข้าสู่ Detector สัญญาณที่ได้คอมพิวเตอร์จะทำการแปลงสัญญาณ Interferogram ด้วยสมการ Fourier Transform ผลที่ได้จะเป็นสเปกตรัมการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของสารที่มีความยาวคลื่นต่างๆ^[7]



รูปที่ 2.13 ส่วนประกอบของเครื่อง FT-IR spectrometer^[7]

ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง FT-IR คือ

1. แหล่งกำเนิด Laser เพื่อใช้แสง Laser ในการปรับระยะของ Mobile Mirror
2. Mobile Mirror เป็นกระจกเงาที่สามารถสะท้อน รังสีอินฟราเรดและสามารถที่จะเคลื่อนที่ได้
3. Fixed Mirror เป็นกระจกเงาที่สามารถสะท้อนรังสีอินฟราเรดเช่นเดียวกับ Mobile Mirror แต่ไม่สามารถที่จะเคลื่อนที่ได้
4. Beam Splitter เป็นส่วนที่จะทำการแยกอินฟราเรดที่ผ่านเข้ามาให้เป็นสองส่วนคือสามารถให้แสงทะลุผ่านได้ 50% และจะสะท้อนกลับ 50%
5. เป็นกระจกเงาที่สามารถสะท้อนรังสีอินฟราเรดใช้ในการบังคับทิศทางการเดินทางของรังสีอินฟราเรดให้ไปตามทิศทางที่ต้องการ
6. Sample Compartment เป็นส่วนที่จะใช้ในการบรรจุ Sample เข้าไปเพื่อการวิเคราะห์
7. Detector ใช้วัดความเข้มแสงที่เหลือจากการดูดกลืนของตัวอย่าง

การใช้เครื่อง FT-IR spectrometer วิเคราะห์ตัวอย่าง ใช้เวลาน้อยและไม่สิ้นเปลืองสารเคมีจึงนิยมนำมาใช้เพื่อการตรวจสอบสารในเชิงคุณภาพหรือเพื่อยืนยันสูตรโครงสร้างของตัวอย่าง เช่น วิเคราะห์ชนิดของสารเคลือบผิวภาชนะบรรจุอาหาร ตัวอย่างสารสกัดจากพืช ตัวอย่างโพลิเมอร์ เป็นต้น^[7]

ข้อดี-ข้อจำกัด

FT-IR ให้ผลการวิเคราะห์ที่รวดเร็วและมีความไวสูง (ส่วนใหญ่จะใช้เวลาในการวิเคราะห์ประมาณ 1-5 นาที) เนื่องจากสามารถตรวจวัดพลังงานของทุกความยาวคลื่นแสงได้ในเวลาเดียวกันโดยมีอัตราส่วนของสัญญาณต่อสัญญาณรบกวน (signal-to-noise; S/N) ต่ำ อัตรา S/N จะแปรผันกับรากที่สองของปริมาณสัญญาณที่ตรวจวัดได้ทั้งหมด ความไวของเครื่องตรวจวัดสามารถเพิ่มขึ้นได้ด้วยการเพิ่ม S/N ร่วมกับการเพิ่มจำนวนรอบของสแกนมีการ

ใช้ Circular optical aperture แทน Entrance slit ทำให้ลำรังสีมีขนาดมากกว่าแบบ Dispersive 75-100 เท่า และมีกำลังแสงสูงขึ้นเหมาะสำหรับตัวอย่างหรือเทคนิคบางเทคนิคที่มีข้อจำกัดของกำลังแสง

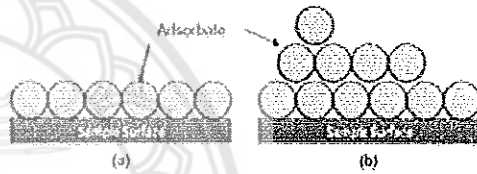
นอกจากนี้ FT-IR ยังให้ประสิทธิภาพในการแยกสเปกตรัมที่มีความถูกต้องไม่ต่ำกว่า 0.01 cm^{-1} มีกลไกการทำงานที่ง่าย แต่ FT-IR มีข้อจำกัดในการเตรียมตัวอย่างบางเทคนิคที่ต้องใช้สารละลายที่ยินยอมให้รังสีทะลุผ่านและตัวอย่างจะต้อง Active ในช่วงอินฟราเรดอีกทั้งเครื่องมือที่ใช้มีราคาค่อนข้างสูงและมีค่าใช้จ่ายในการบำรุงรักษาสูง^[7]

2.5.3 Brunauer Emmett Teller (BET)

เป็นเทคนิคการวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิว (Surface area) ของสารที่ต้องการวิเคราะห์โดยอาศัยเทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิวหรือรูพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจน บรูเนอร์ เอ็มเมทท์และเทลเลอร์ (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller) ได้ศึกษาการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทั้งบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ ดังรูปที่ 2.14 พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียวจนเต็มพื้นที่ผิวก่อน จากนั้นแก๊สไนโตรเจนที่เหลือแพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น ดังรูปที่ 2.15^[8]



รูปที่ 2.14 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ^[8]



รูปที่ 2.15 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้นๆ^[8]

ซึ่งจากผลการศึกษาสามารถเขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับ (W) กับความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ของวัสดุที่เพิ่มขึ้นเป็นสมการที่เรียกว่า “สมการของ BET” ได้ดังนี้

$$\frac{1}{W \left[\frac{P_0}{P} - 1 \right]} = \frac{1}{W_m C} - \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.10)$$

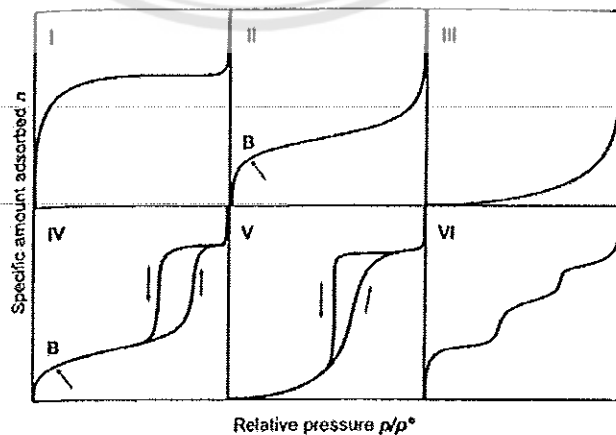
- โดย W = ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดัน P/P_0
- W_m = ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับเคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว
- P = ความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในขณะที่ทำการทดลอง (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)
- P_0 = ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)
- C = ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับการทำงานที่ใช้ในการดูดซับ

หลักการการทำงานของเครื่อง BET

ในการทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนจะใช้เซลล์สำหรับใส่ตัวอย่าง (sample cell) จำนวน 2 เซลล์ เซลล์หนึ่งบรรจุวัสดุตัวอย่างที่ต้องการทดสอบพื้นที่ผิวจำเพาะส่วนอีกเซลล์ไม่ใส่วัสดุตัวอย่างแต่ทำหน้าที่เป็นเซลล์อ้างอิง ก่อนการทดสอบต้องให้ความร้อนแก่เซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างเพื่อไล่ความชื้นและโมเลกุลของสารถูกดูดซับชนิดอื่นให้ออกจากผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง จากนั้นทำให้เซลล์ทั้งสองเป็นสุญญากาศเพื่อให้ภายในเซลล์ไม่มีโมเลกุลของแก๊สชนิดอื่น ก่อนจุ่มเซลล์ทั้ง 2 ลงในภาชนะที่บรรจุไนโตรเจนเหลวเพื่อให้เซลล์ทั้งสองอยู่ในภาวะอุณหภูมิต่ำ จากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้ามาในเซลล์ทั้ง 2 โดยแก๊สไนโตรเจนที่เข้ามาในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างจะถูกดูดซับบนผิวของวัสดุทำให้ความดันภายในเซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างลดลงจนกระทั่งคงที่ (P) ในขณะที่เซลล์ที่ไม่มีวัสดุตัวอย่างความดันของแก๊สไนโตรเจนจะคงที่ (P_0) ข้อมูลที่เครื่องบันทึกผลคือค่าความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (W) โดยวัสดุตัวอย่าง จากนั้นเครื่องจะปล่อยแก๊สไนโตรเจนเข้ามาอีกเช่นเดียวกับครั้งแรกและแก๊สไนโตรเจนถูกดูดซับจนความดันคงที่อีกเป็นเช่นนี้จนกระทั่งความดันภายในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างไม่ลดลง (P/P_0) แสดงว่าไม่เกิดการดูดซับแก๊สไนโตรเจนอีกแล้ว จากข้อมูลค่าความดันสัมพัทธ์และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ได้เครื่องทำการประมวลผลโดยใช้โปรแกรมตามสมการของ BET แสดงผลออกมาเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุน ^[8]

ไอโซเทอมการดูดซับ

การดูดซับเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนป้อนที่มีผลต่อการดูดซับคือ ความดันหรือความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับ อุณหภูมิ ชนิดของสารถูกดูดซับ ดังนั้นในการดูดซับจะต้องคำนึงถึงปัจจัยเหล่านี้ด้วยโดยทั่วไปมักจะควบคุมให้อุณหภูมิของการดูดซับให้คงที่ และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของตัวถูกดูดซับโดยเส้นกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ดังกล่าวเรียกว่า ไอโซเทอม (Isotherm) ซึ่งเป็นคำจำแนกไอโซเทอมการดูดซับแก๊สตามระบบ IUPAC โดยไอโซเทอม 5 ชนิดแรก (Type I ถึง Type V) ได้ถูกจำแนกไว้ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1940 โดยนักวิทยาศาสตร์ 4 ท่าน ได้แก่ S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deiming and E. Teller (Rouquerol, Rouquerol and Sing, 1999) หรืออาจเรียกการจำแนกไอโซเทอม 5 ชนิดแรกว่าเป็นการจำแนกตามแบบของ BDDT ^[17]



รูปที่ 2.16 ไอโซเทอมการดูดซับ ^[17]

Type I เป็นไอโซเทอมสำหรับการดูดซับที่เป็นแบบชั้นเดียว (Monolayer Adsorption) หรือเรียกว่าแบบแลงเมียร์ (Langmuir) เป็นแบบที่ง่ายที่สุดเป็นปรากฏการณ์การดูดซับของสารที่ไม่มีความพรุน หรือมีรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก เช่น เหมาดำหรือซิลิเกตพบทั้งในการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ ซึ่งปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ความดันสัมพัทธ์ (Relative pressure) ต่ำๆ และที่ความดันสัมพัทธ์สูงเข้าใกล้ 1 จะมีการดูดซับเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย

Type II เป็นไอโซเทอมรูปตัวเอส (s-shaped isotherm) มักจะเกิดกับวัสดุที่ไม่มีความพรุนเป็นหรือมีความพรุนขนาดใหญ่ (Macro-porous) ที่จุดเปลี่ยนกราฟ (Inflection point or knee of isotherm) เป็นตำแหน่งที่ผิวหน้าถูกคลุมแบบชั้นเดียวเกือบสมบูรณ์แล้ว เมื่อเพิ่มความดันจะทำให้การดูดซับเกิดขึ้นมากกว่าหนึ่งชั้น ดังนั้นจึงเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น (Multilayer Adsorption)

Type III เป็นไอโซเทอมที่ไม่มีจุดเปลี่ยนกราฟ มีรูปร่างคล้ายกระจกเงา ไอโซเทอมแบบนี้ไม่ค่อยพบมากนักทำให้เกิดการดูดซับที่ไม่แข็งแรง เป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นกับของแข็งที่ไม่มีความพรุน (Nonporous solid) และของแข็งที่มีความพรุนขนาดเล็กเป็นส่วนใหญ่ แต่เป็นพวกที่มีแรงดึงดูดระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับที่ไม่แข็งแรงทำให้ดูดซับได้น้อย เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ แต่เมื่อเกิดการดูดซับแบบหลายชั้นจะเกิดแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับด้วยกันเอง ทำให้ดูดซับได้มากขึ้นที่ความดันสัมพัทธ์ที่มีค่าสูง

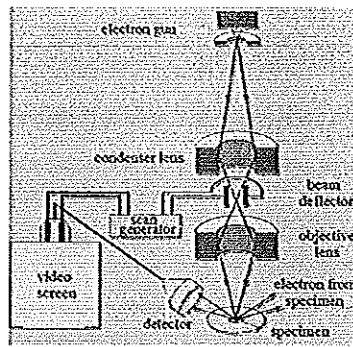
Type IV เป็นไอโซเทอมที่พบมากในวัสดุที่มีความพรุนส่วนใหญ่เป็นรูพรุนขนาดกลาง (ขนาดรูพรุนระหว่าง 2-50 นาโนเมตร) ในช่วงแรกมีค่าความดันสัมพัทธ์ต่ำเส้นไอโซเทอมจะเหมือนกับไอโซเทอม Type II จากนั้นการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อความดันสัมพัทธ์สูงขึ้น เนื่องจากเกิดการควบแน่นแคปิลารี (Capillary condensation) ขึ้นในรูพรุนซึ่งทำให้เกิด Hysteresis loop ในช่วง Desorption ซึ่งข้อมูลของการเกิดการควบแน่นในช่วงแคปิลารีสามารถนำมาคำนวณหาการกระจายขนาดของรูพรุน (Pore size distribution) ในของแข็งที่มีความพรุนขนาดกลางได้ การควบแน่นแคปิลารีทำให้ช่วง Desorption มีปริมาณดูดซับที่สูงกว่าการเกิดการดูดซับที่ความดันเท่ากัน

Type V เป็นไอโซเทอมชนิด Type IV ต่างกันเพียงเกิดการควบแน่นในรูพรุน (มี Hysteresis loop) ไอโซเทอมแบบนี้จะพบไม่บ่อยนัก

Type VI เป็นไอโซเทอมแบบขั้นบันได (Stepped isotherm) ไอโซเทอมแบบนี้จะพบไม่บ่อยนัก โดยมากพบในระบบที่เป็นการดูดซับแบบขั้นต่อขั้นบนพื้นที่ผิวที่ค่อนข้างคล้ายกัน (Uniform) โดยรูปร่างของไอโซเทอมจะขึ้นอยู่กับระบบและอุณหภูมิในการดูดซับ^[17]

2.5.4 Electron Microscope (SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ electron เป็นแหล่งกำเนิดแสงเป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาลักษณะพื้นฐานของวัสดุในระดับจุลภาค ซึ่งเป็นรายละเอียดที่เล็กมากและเนื่องจากข้อจำกัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงที่มีความยาวคลื่นแสงขนาดใหญ่กว่าลักษณะพื้นฐานบางชนิดที่ต้องการศึกษาและกำลังความสามารถในการแยกชัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงธรรมดาที่มีค่าใช้ดูวัตถุเล็กสุดประมาณ 0.2 ไมโครเมตร และให้กำลังขยายสูงสุดไม่เกิน 3,000 เท่า ซึ่งไม่สามารถตรวจสอบรายละเอียดของวัตถุที่มีขนาดเล็กมากๆ ได้จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงมีความสามารถในการแยกชัดดี เนื่องจากมีความยาวคลื่นสั้นเพื่อช่วยในการวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานของวัสดุ โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีกำลังขยายมากกว่า 3,000 เท่า จนถึงระดับมากกว่า 100,000 เท่า และสามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพซึ่งขึ้นกับลักษณะตัวอย่างได้ตั้งแต่ 3 ถึง 100 นาโนเมตร^[9]



รูปที่ 2.17 หลักการทำงานของเครื่อง SEM ^[9]

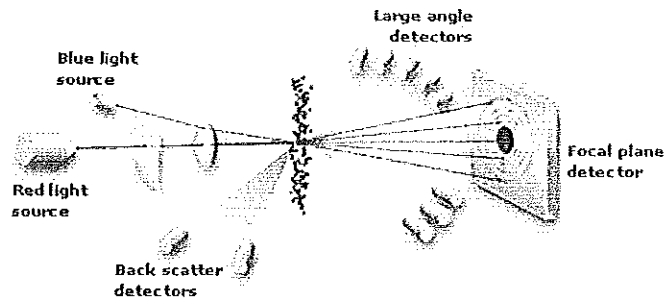
หลักการการทำงานของเครื่อง SEM

เครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึกและแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไปและสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้เลย ^[9]

ข้อดีของเครื่อง SEM คือ ภาพโครงสร้างที่เห็นจากเครื่อง SEM จะเป็นภาพลักษณะ 3 มิติ อีกทั้งวิธีการใช้งานเครื่อง SEM จะมีความรวดเร็วและใช้งานง่าย ^[9]

2.5.5 Particle size analyzer

เครื่องวัดการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (Particle size analyzer) เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของสารตัวอย่าง โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของเลเซอร์ (Laser Diffraction) จากแหล่งกำเนิดเลเซอร์ชนิดแก๊สฮีเลียม-นีออน (He-Ne Laser) ซึ่งเป็นแสงสีแดงมีความยาวคลื่น 632.82 นาโนเมตร ลำแสงจะถูกขยายขนาดโดย Beam expander แล้วส่องผ่านไปยังอนุภาคที่เป็นสารแขวนลอย (Emulsion) อยู่ในตัวกลางที่เป็นของเหลว มีความโปร่งใสและมีค่าดัชนีหักเหแตกต่างจากอนุภาคจนเกิดการกระเจิงของแสงที่บริเวณผิวของอนุภาคได้และไม่ทำปฏิกิริยากับอนุภาคของสารที่ต้องการวิเคราะห์ นอกจากนี้ปริมาณความเข้มข้นของอนุภาคจะต้องสูงพอที่จะได้ข้อมูลเชิงสถิติที่ดี (โดยจากเครื่อง Master size 2000 กำหนดไว้ที่ความเข้มข้น 10-20% สำหรับการทดสอบแบบเปียกและความเข้มข้น 2-6% สำหรับการทดสอบแบบแห้ง) แต่ต้องไม่เข้มข้นเกินไปจนเกิดการกระเจิงซ้ำกันหลายครั้ง (Multiple scattering) ^[12]



รูปที่ 2.18 หลักการทำงานของเครื่อง Particle size analyzer ^[12]

หลักการทํางานของเครื่อง Particle size

เมื่อแสงเลเซอร์เดินทางผ่านอนุภาคที่เป็นสารแขวนลอยจะเกิดปรากฏการณ์กระเจิงของแสง โดยแสงที่กระเจิงจากอนุภาคจะมีรูปแบบของความเข้มที่มุมต่างกันขึ้นกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค แต่ละมุมของการกระเจิงจะมีสัดส่วนผกผันกับขนาดของอนุภาคซึ่งสมบัติการกระเจิงของแสงจากอนุภาคนี้สามารถใช้ในการคำนวณหาการกระจายตัวของขนาดอนุภาคได้ โดยลำแสงที่กระเจิงจากอนุภาคจะถูกส่งผ่านไปยังเลนส์รวมแสง (Condenser lens) ทำให้เกิดภาพปรากฏเป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนแบบฟาร์ฟิลด์ (Far field diffraction pattern) ที่ Photocell detector ซึ่งวางอยู่บนระนาบที่ตั้งฉากกับเส้นทางเดินของแสงเลเซอร์ที่จุดโฟกัสของการเลี้ยวเบนจะมีลักษณะเป็นวงมืด-สว่างสัมพันธ์กับการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเลนส์รวมแสงได้ถูกออกแบบให้มีคุณสมบัติพิเศษคือ ไม่ว่าอนุภาคจะก่อให้เกิดการกระเจิงที่บริเวณใดในลำแสงเลเซอร์ก็ตามรูปแบบการเลี้ยวเบนจะไม่เคลื่อนไหวและมีจุดศูนย์กลางอยู่บนแกนออปติกของเลนส์เสมอ จากการกระเจิงของแสงที่ได้สามารถคำนวณหาขนาดอนุภาคได้ตามทฤษฎีของมี (Mie theory) โดยใช้ค่าดัชนีหักเห (Refractive index) และค่าการดูดซับแสง (Absorption index) ของอนุภาคและตัวกลางรวมด้วย ^[12]

โดยมุมของการเลี้ยวเบนจะขึ้นกับขนาดอนุภาค ความสัมพันธ์ดังนี้

$$\sin \theta = \frac{1.22\lambda}{t} \quad (2.11)$$

| | | |
|-----|-----------|-----------------------------------|
| โดย | θ | คือ มุมของการเลี้ยวเบน |
| | t | คือ ขนาดอนุภาค |
| | λ | คือ ความยาวคลื่นแสงที่กระทบอนุภาค |

หากพิจารณาที่มุมการเลี้ยวเบนน้อยๆ จะได้

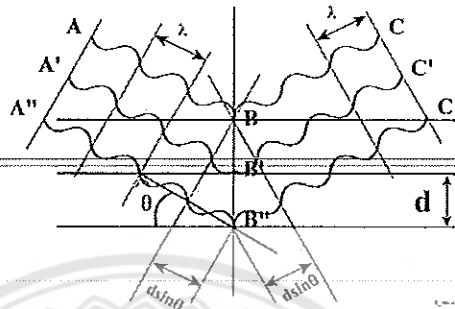
$$\theta = \frac{1.22\lambda}{t} \quad (2.12)$$

2.5.6 X-ray Diffraction (XRD)

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์หรือ X-ray Diffractometer (XRD) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้อีกด้วย ในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิดจะมีขนาดของ Unit Cell ที่ไม่เท่ากัน ทำให้ Pattern ของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ออกมาไม่เท่ากันสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆ กับ Pattern การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ ซึ่งจะช่วยให้ทราบว่าในตัวอย่างนั้นๆ มีสารประกอบอะไรอยู่บ้างสามารถคำนวณหาปริมาณขององค์ประกอบต่างๆ ที่อยู่ในตัวอย่าง คำนวณหาขนาดอนุภาคของแต่ละ Unit cell

ความเครียดของตัวอย่าง ค่าความเป็นผลึกของตัวอย่างได้อีกด้วย นอกจากนี้ยังสามารถทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของฟิล์มบางและคำนวณค่าความหนาของชั้นฟิล์มบางได้^[16]

เครื่อง XRD เป็นเครื่องมือวิเคราะห์เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในผลึกของตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการของ Bragg's law หรือ $2d \sin\theta = n\lambda$ ในการคำนวณค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ยังผ่านชั้นผลึกที่อยู่ในตัวอย่าง โดยจะใช้ Detector รับความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนในมุมต่างๆ ของการทดสอบ^[16]

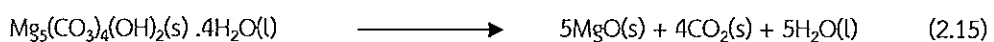
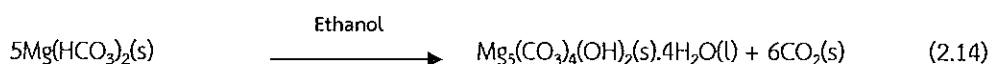
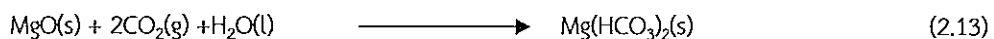


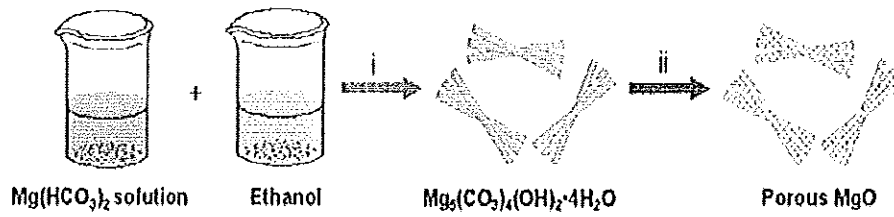
รูปที่ 2.19 หลักการทำงานของเครื่อง XRD^[16]

ข้อจำกัดของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ก็คือ ไม่สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่างเพื่อหาปริมาณหรือหาองค์ประกอบตัวอย่างที่เป็น Amorphous ได้ เนื่องจากตัวอย่างกลุ่มนี้จะไม่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แต่เราอาจสามารถให้ XRD คำนวณหาปริมาณของส่วนที่เป็น Amorphous ในตัวอย่างว่ามีสัดส่วนที่ % ได้โดยใช้การเปรียบเทียบกับปริมาณของสารมาตรฐานที่ทราบค่าแน่นอน^[16]

2.6 การปรับปรุงพื้นที่ผิวโดยวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้น (Hierarchical Structure)

จากงานวิจัยของ Peng (2013) ได้ศึกษาปรับปรุงพื้นที่ผิวของ MgO โดยทำให้เกิดการรวมตัวเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้น (Hierarchical Structure) มีขั้นตอนดังนี้ เติมก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลงไปในพื้นที่ที่มี MgO ที่เป็นแขวนลอยอยู่จะทำให้ได้ $Mg(HCO_3)_2$ จากนั้นเติมเอทานอลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 °C พร้อมกวนระยะเวลา 5 นาที จากนั้นหยุดกวนและให้ความร้อนต่อเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำให้ได้ $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ซึ่งสามารถจัดวางโมเลกุลให้เป็นระเบียบเกิดเป็นโครงสร้างลำดับชั้น (Hierarchical Structure) ดังสมการ 2.13 ถึง 2.15 และรูปที่ 2.20 เมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า 350 °C จะทำให้ $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ สลายตัวและเปลี่ยนรูปเป็น MgO เพื่อง่ายต่อการศึกษาวีธีจึงแสดงเป็นแผนผังดังรูปที่ 2.21 ผลของ MgO โดยวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้นให้พื้นที่ผิวสูงถึง $148 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ จึงเป็นที่น่าสนใจที่จะนำกระบวนการนี้มาดัดแปลงเพื่อพัฒนาพื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ต่อไป





รูปที่ 2.20 การปรับปรุงพื้นผิวของ MgO โดยวิธีการรวมตัวเป็นโครงสร้างแบบลำดับขั้น (ที่มา: Peng และคณะ (2013))



รูปที่ 2.21 แผนผังการปรับปรุงพื้นผิวของ MgO โดยวิธีการรวมตัวเป็นโครงสร้างแบบลำดับขั้น



10 39735 5 2564 สำนักพิมพ์

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากงานวิจัยของ Ajchara Imkum Putkham และคณะ^[4] ได้ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งจัดว่าเป็นกระบวนการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์โดยทั่วไปจะละลายในตัวทำปฏิกิริยาได้น้อย ทำให้สามารถแยกไบโอดีเซลออกมาได้ง่ายและยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้หลายครั้ง นอกจากนี้หลังกระบวนการไม่จำเป็นต้องมีระบบปรับสภาพหรือทำให้ไบโอดีเซลเป็นกลางจึงไม่เกิดน้ำเสียขึ้น ส่งผลให้ระบบการผลิตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ไม่ซับซ้อนเมื่อเทียบกับการผลิตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ แคลเซียมออกไซด์สามารถผลิตได้จากวัสดุธรรมชาติและของเสียอุตสาหกรรมทำให้หาได้ง่ายและราคาไม่แพง นอกจากนี้ยังมีคุณสมบัติความแรงของเบสค่อนข้างสูง

จากงานวิจัยของ Anil Kumar และคณะ^[20] ได้ทำการวิจัยการปรับสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันในการผลิต FAME มีการดำเนินการโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเนื้อเดียวกันอย่างไรก็ตามการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเนื้อเดียวกันมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอย่างรุนแรงจึงได้มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเนื้อแตกต่างกัน ซึ่งเป็นกลุ่มอัลคาไลเอิร์ทและพบว่า CaO มีความเหมาะสมมากที่สุดเพราะใช้และจัดการได้ง่าย จากการศึกษาประสิทธิภาพของ CaO ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ FAME พบว่า CaO และ Nano CaO มีจำนวนที่สำคัญของไฮดรอกซิล คาร์บอเนตและที่นำไปสู่กิจกรรมที่ช้ามาก ทำการเผา CaO เพื่อกำจัดไฮดรอกซิลและคาร์บอเนตโดยเผา CaO ที่ 500 700 800 และ 900°C ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ผ่าน XRD ผลการวิจัยพบว่าปริมาณของไฮดรอกซิลและคาร์บอเนตจะลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้นและการเผาที่อุณหภูมิ 800°C ตัวอย่างข้างต้นส่วนใหญ่ประกอบด้วยแคลเซียมออกไซด์ ทำการออกซิไดซ์ตัวเร่งอีกครั้งหลังจากนั้นก็เผาแคลเซียมไฮดรอกไซด์จะเกิดการแปลงกลับมาในรูปของออกไซด์

งานวิจัยของ Jozef L และคณะ^[21] ได้ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของ Triacylglycerols (TAG) เพื่อผลิตเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAME) โดยเมทานอลจะช่วยให้การแยกส่วนผสมของปฏิกิริยาและกลีเซอรอลง่ายขึ้น งานวิจัยนี้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ได้รับจากทั้งสองตัวอย่างที่มี CaO ผลิตภัณฑ์แตกต่างกัน การทดสอบครั้งแรก CaO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการแปลงสูง >97% ของ TAG ไปสู่ FAME ในขณะที่การทดสอบที่สอง CaO มีการแปลงต่ำเพียง 20% เท่านั้น ในกรณีที่มีการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยา CaO เนื้อหาของกลีเซอรอลในชั่วที่สูงกว่า 97% แต่ส่วนของสบู่แคลเซียมต่ำและยังคงอยู่ในขั้นตอนการเอสเทอร์

งานวิจัยของกิตติศักดิ์ชัย นามจันทร์และคณะ^[23] ได้ทำการศึกษาเปลือกไข่เป็ดที่บดเป็นผงและเผาที่อุณหภูมิตั้งแต่ 200-900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตัวอย่างถูกศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าตัวอย่างที่อุณหภูมิห้องและตัวอย่างที่เผาจนถึงอุณหภูมิ 600 °C มีเฟสเป็นแคลไซด์ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 700 °C เฟสของแคลไซด์ลดลงในขณะที่มีเฟสใหม่ของแคลเซียมออกไซด์เกิดขึ้น เฟสของแคลเซียมออกไซด์สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 700-900 °C ที่อุณหภูมิ 900 °C นั้น ตัวอย่างมีลักษณะเป็นรูพรุนและเปราะ มีสีขาวแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากเปลือกไข่เป็ดจะไวต่อความชื้นและเปลี่ยนเฟสเป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งการเปลี่ยนเฟสนี้ได้ยืนยันด้วยวิธีการเรียทเวลดและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกไข่เป็ดสามารถใช้เป็นตัวดูดความชื้นเชิงพาณิชย์ได้

งานวิจัยของศิริวัฒนา หัทสนธ์และคณะ^[24] มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของ CaO จากเปลือกหอยแครงและเปลือกปูทะเลในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ เพื่อนำไปผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของเมทานอลและน้ำมันมะพร้าว โดยแปรปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 2 และ 3 พบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุด คือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่ร้อยละ 3 โดยน้ำหนักต่อปริมาณเมทานอล สัดส่วนโมลของเมทานอลกับน้ำมันที่ 12:1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์มากกว่า 99% โดยตัวเร่ง CaO ที่ผลิตจากเปลือกปู

ทะเลให้ปริมาณร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่มากกว่า CaO ที่ผลิตจากเปลือกหอยแครงเล็กน้อย จากการทดสอบการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าสามารถนำกลับมาใช้งานซ้ำได้ 1 ครั้ง ให้ปริมาณของเมทิลเอสเทอร์มากกว่า 88% จากการศึกษาสมบัติต่างๆ ของน้ำมันไบโอดีเซล ได้แก่ ค่าสะaponิฟิเคชัน ค่าไอโอดีน ค่าความร้อน ค่าความหนืดและค่าซีเทน พบว่ามีค่าเท่ากับ 230.94, 12.98, 38.78 MJ/kg, 3.30 cSt และ 67.01 ตามลำดับ โดยเมทิลเอสเทอร์ที่ได้มีสมบัติผ่านมาตรฐานของ ASTM D6751 และ EN 14214

จากงานวิจัยของสุภกร บุญยืนและคณะ^[25] ได้ศึกษาการใช้ประโยชน์จากเถ้าเปลือกหอยแมลงภู่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับผลิตน้ำมันไบโอดีเซล แคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งเป็นสารประกอบที่พบมากที่สุดในเปลือกหอยเมื่อเปลือกหอยถูกเผาแคลเซียมคาร์บอเนตจะเปลี่ยนเป็นแคลเซียมออกไซด์ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยในงานวิจัยได้ทำการศึกษการเผาเปลือกหอยเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 300 500 700 และ 900 °C เปลือกหอยที่เผาอุณหภูมิลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการกระจายของรังสีเอกซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) และวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วย Brunauer Emmett Teller (BET) ผลการทดลองแสดงแคลเซียมออกไซด์จะเกิดขึ้นเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 900 °C การผลิตน้ำมันไบโอดีเซล โดยใช้แคลเซียมออกไซด์ดังกล่าวเปลี่ยนไปเป็นน้ำมันปาล์มไบโอดีเซลร้อยละ 91 ที่ อุณหภูมิ 80 °C ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยมวล และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 9:1 สภาวะเดียวกันนี้จะถูกใช้กับน้ำมันพืชอื่นๆ (น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันมะกอก น้ำมันมะพร้าว และน้ำมันใช้แล้ว) นอกจากนี้การใช้เปลือกหอยเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำให้คืนสภาพโดยการล้างด้วยเมทานอลและเฮกเซนก่อนแล้ว จึงนำมาใช้ซ้ำได้อีกครั้ง พบว่ายังคงให้ร้อยละการเปลี่ยนไปเป็นน้ำมันไบโอดีเซลที่สูง

บทที่ 3
วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 อุปกรณ์และเครื่องแก้ว

1. ชามระเหย (Evaporating dish)
2. ช้อนตักสาร (Spatula)
3. หลอดทดลอง (Test tube)
4. ที่วางหลอดทดลอง (Rack)
5. ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 100 และ 250 mL
6. ขวดรูปชมพู่ (Erlenmeyer flask) ขนาด 250 mL
7. ปิเปต (Pipette) ขนาด 1 และ 10 mL
8. บิวเรต (Burette) ขนาด 50 mL
9. ขวด 3 คอ (Three neck flask)
10. ขวดเก็บตัวอย่างพลาสติกขนาด 100 มิลลิลิตร (Reagent bottle 100 ml)
11. เตาเผาเบืองทนความร้อนสูงพร้อมฝา (Crucible porcelain)
12. ตะแกรงร่อนขนาดต่างๆ (Sieve)
13. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)
14. เครื่องกรองสุญญากาศ (Vacuum Pump)
15. โถดูดความชื้น แบบสุญญากาศ (Desiccator)
16. เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง OHAUS, รุ่น : Adventurer, USA
17. เครื่องให้ความร้อน (Hot Plate) ยี่ห้อ Yellow line รุ่น yellow MAG HS 7
18. เตาอบลมร้อน (Hot air oven)
19. เตาเผาความร้อนสูง (Muffle Furnace) Nabertherm, รุ่น : B180, Germany
20. เครื่องปั่นยี่ห้อ Panasonic รุ่น MX-AC400
21. ชุดปรับอัตราการไหลของแก๊ส (Rotameter)
22. เครื่องวัดพีเอช (pH Meter)
23. เครื่องล้างความถี่สูง (Ultrasonic Cleaner) ยี่ห้อ Kunos รุ่น HP Series 53kHz
24. เครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuge) ยี่ห้อ Centurion Scientific รุ่น K2080

3.2 เครื่องมือ

1. Thermogravimetric Analysis (TGA), METTLER TOLEDO, USA
2. Fourier Transform Infrared Spectrometer : (FTIR), Perkin Elmer, รุ่น : Spectrum GX, USA
3. Brunauer Emmett Teller (BET), Micromeritics รุ่น : Flow Prop 060, USA
4. Scanning Electron Microscope (SEM), Angstrom scientific, รุ่น : LEO 1455VP, USA
5. Particle size analyzer, Beckman Coulter, USA
6. X-ray Diffraction (XRD)

3.3 วัสดุและสารเคมี

1. เปลือกไข่ (Egg shell)
2. Bromothymol Blue ($C_{19}H_{10}Br_4O_5S$), MW = 669.99 g/mol, AR/ACS, Lobal Chemie
3. Phenolphthalein ($C_{20}H_{14}O_4$), MW = 318.33 g/mol, Lobal Chemie
4. 2,4-Dinitroaniline ($C_6H_8N_2O_4$), 98%, MW = 183.12 g/mol, Alorich
5. 4-Nitroaniline ($C_6H_6N_2O_4$), 99%, MW = 138.12 g/mol, Alorich
6. Benzoic acid ($C_7H_6O_2$), 99.9%, MW = 122.12 g/mol
7. Methanol (CH_3OH), 99.9%, MW = 32 g/mol, AR, RCI Labscan
8. Ethanol (C_2H_5OH) 99.9%, MW = 46 g/mol, AR, RCI Labscan
9. Carbon dioxide gas (CO_2) 99.8% บริษัท กชิตีศ เทรดติ้ง จำกัด
10. น้ำกลั่น (H_2O)

3.4 การสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์

3.4.1 การเตรียมเปลือกไข่

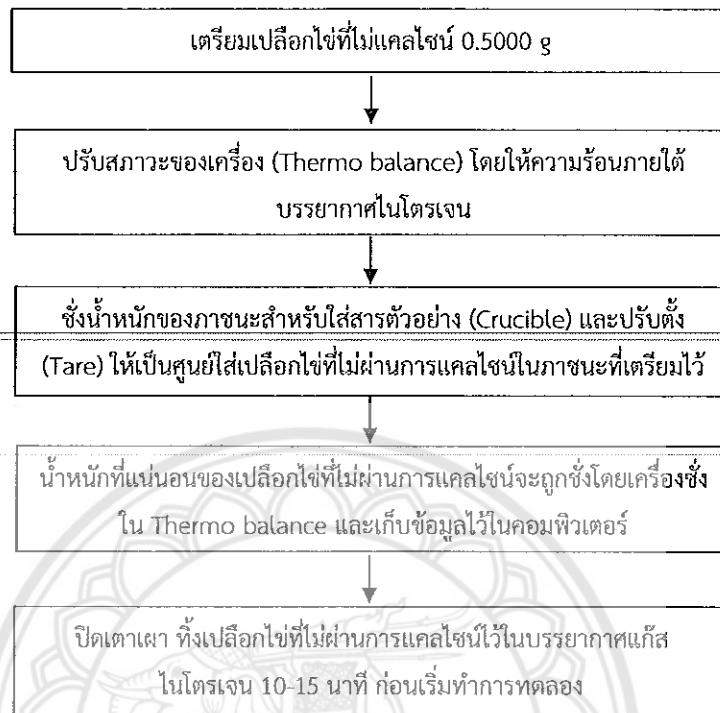


รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียมเปลือกไข่ [26]

3.4.2 การศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนโดยเทคนิค TGA

ในกระบวนการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์วัตถุดิบที่เป็นสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) จำเป็นต้องผ่านกระบวนการทำให้สลายตัวด้วยความร้อน (Thermal decomposition) เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนต่างๆที่ไม่ต้องการและเกิดการสลายตัวเป็นแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ดังนั้นการใช้อุณหภูมิที่เหมาะสมจึงต้องมีการศึกษาอุณหภูมิในการให้ความร้อนเพื่อเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของแคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) ให้เปลี่ยนเป็นแคลเซียมออกไซด์ (CaO) [26]

การเตรียมตัวอย่าง



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA

3.4.3 ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาในการให้ความร้อน

อุณหภูมิและระยะเวลาในการให้ความร้อนเป็นปัจจัยสำคัญที่จะส่งผลถึงคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ โดยพื้นที่ผิวเป็นปัจจัยสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ เนื่องจากต้องอาศัยพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาทำให้ขนาดและพื้นที่ผิวเป็นปัจจัยส่วนหนึ่งที่จะส่งผลต่อปริมาณการผลิตไบโอดีเซล จึงมีการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและระยะเวลาในการให้ความร้อน โดยจากการวิจัยของ Yanqing Zhu et al. (2011) ได้ศึกษากระบวนการทำให้สลายตัวด้วยความร้อน (Thermal decomposition) เพื่อให้แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) สลายตัวเป็นแคลเซียมออกไซด์ (CaO) พบว่าขนาดของอนุภาคแคลเซียมออกไซด์จะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและระยะเวลาในการให้ความร้อน และระยะเวลาในการให้ความร้อนที่สั้นจะทำให้แคลเซียมออกไซด์มีพื้นที่ผิวที่สูงกว่าการให้ความร้อนที่ระยะเวลานานกว่า

[26]

3.4.4 การหาผลผลิตร้อยละของแคลเซียมออกไซด์

การหาผลผลิตร้อยละ (% yield) ของแคลเซียมออกไซด์สามารถหาได้จากสมการ

$$\% \text{yield} = \frac{\text{ผลผลิตจริง}}{\text{ผลผลิตตามทฤษฎี}} \times 100 \quad (2.1)$$

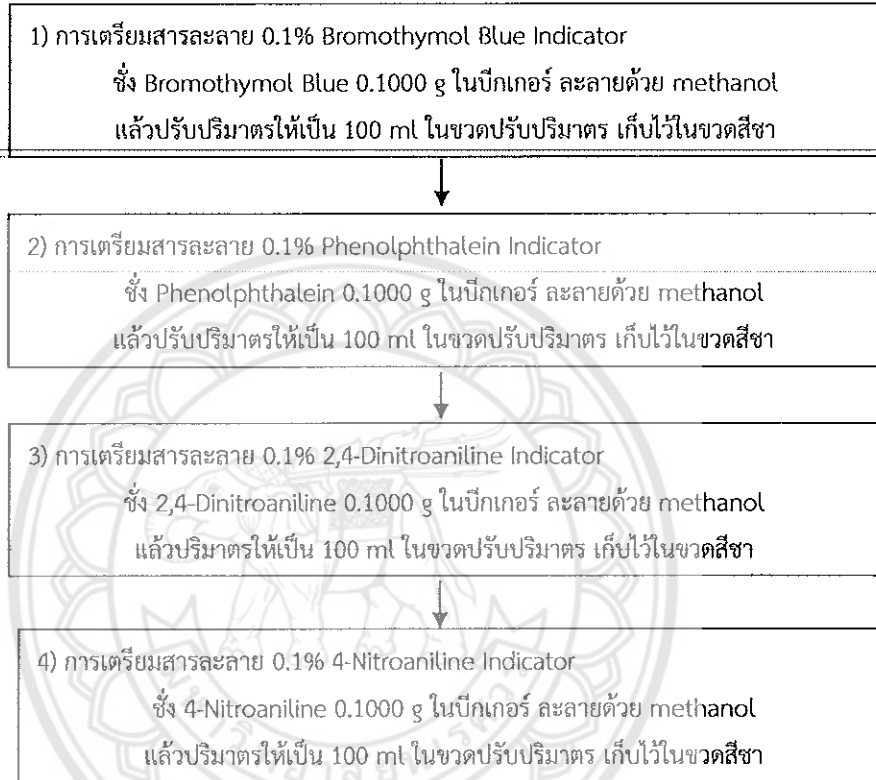
โดย ผลผลิตจริง คือ น้ำหนักของเปลือกไข่หลังผ่านการแคลไซน์
ผลผลิตตามทฤษฎี คือ น้ำหนักของเปลือกไข่ก่อนผ่านการแคลไซน์

3.4.5 การศึกษาความแรงเบสของแคลเซียมออกไซด์

3.4.5.1 Hammett Indicator

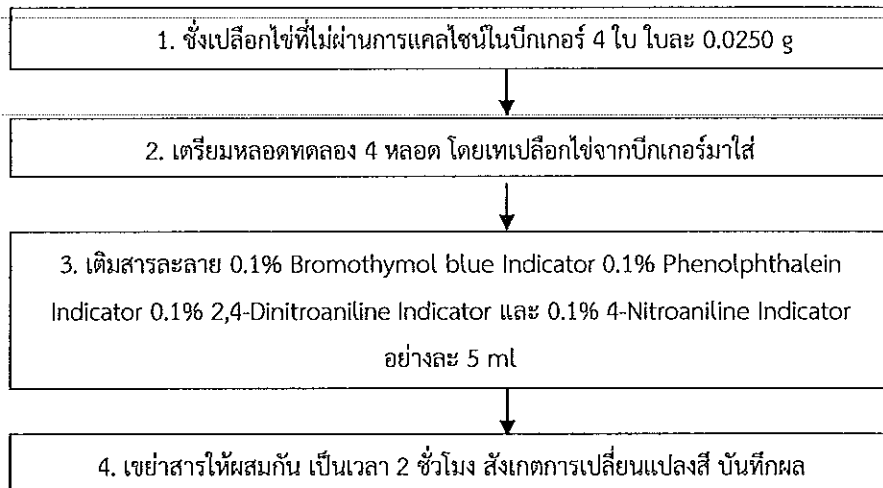
อินดิเคเตอร์ที่ใช้ คือ Bromothymol blue, Phenolphthalein, 2,4-Dinitroaniline และ 4-Nitroaniline มีการเตรียมสารละลายดังรูปที่ 3.3 ซึ่งมีการเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ได้ดังตารางที่ 2.2

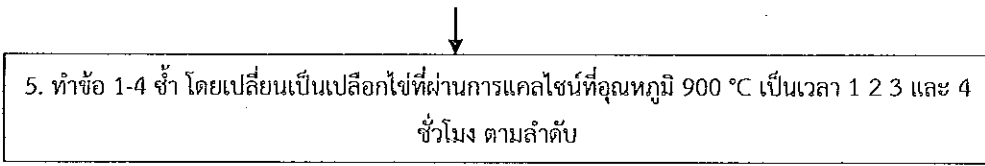
การเตรียมสารละลาย



รูปที่ 3.3 การเตรียมสารอินดิเคเตอร์

วิธีการทดสอบ





รูปที่ 3.4 วิธีการทดสอบการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์

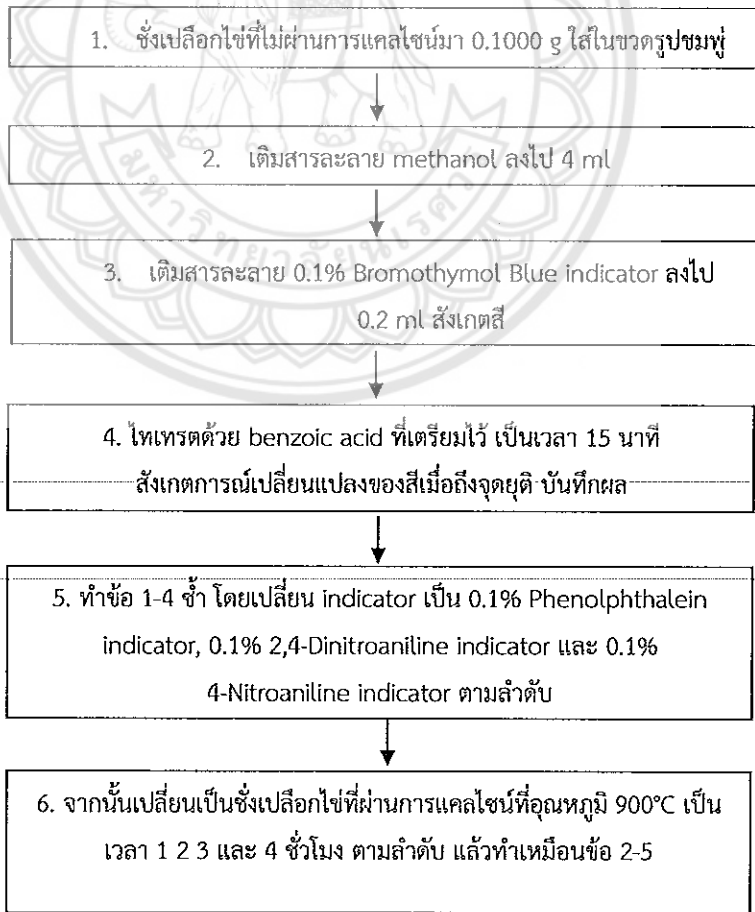
3.4.5.2 Hammett method โดยการไทเทรตกับ Benzoic acid

อินดิเคเตอร์ที่ใช้ คือ Bromothymol blue, Phenolphthalein, 2,4-Dinitroaniline และ 4-Nitroaniline การคำนวณเตรียมสารละลาย benzoic acid ดังรูปที่ 3.5 และมีการเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ได้ดังตารางที่ 2.2

การเตรียมสารละลาย

- benzoic acid ($C_7H_6O_2$) ความเข้มข้น 0.1 N
- ชั่ง benzoic acid 1.2212 g ละลายด้วย methanol ปรับให้เป็น 100 ml ในขวดปรับปริมาตร

วิธีการไทเทรต



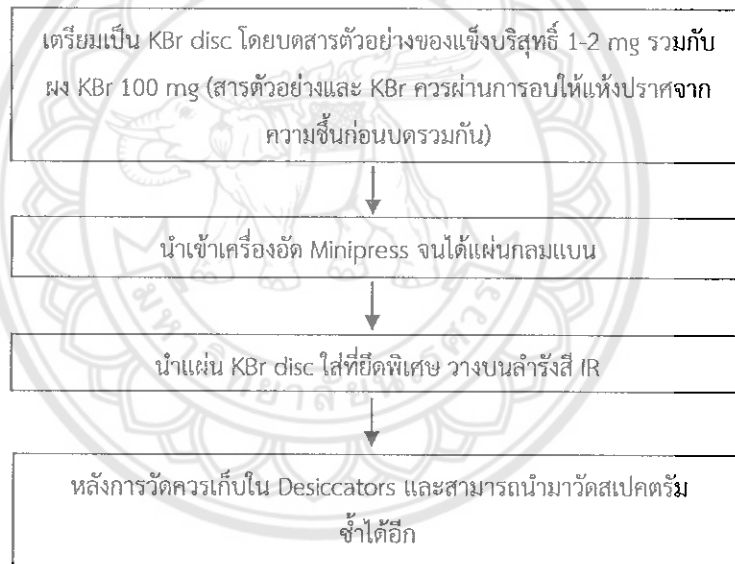
รูปที่ 3.5 วิธีการทดสอบการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์โดยการไทเทรต

3.5 การตรวจสอบคุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของแคลเซียมออกไซด์

3.5.1 การหาหมู่ฟังก์ชันของแคลเซียมออกไซด์ด้วยเครื่อง FT-IR

เป็นการวิเคราะห์ตรวจสอบโครงสร้างของสารโดยการวัดการดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วงอินฟราเรดที่อยู่ในช่วงเลขคลื่น (Wavenumber) ประมาณ $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้งของแข็ง ของเหลวและแก๊ส โดยแต่ละแถบการดูดกลืนจะสามารถบอกลักษณะเฉพาะซึ่งพันธะแต่ละแบบจะมีพีคที่แตกต่างกันออกไป เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเข้าไปจะทำให้พันธะในโมเลกุลเกิดการสั่นและการหมุนทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล การที่โมเลกุลจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้นั้นความถี่ของรังสีอินฟราเรดต้องเท่ากับความถี่การสั่นของโมเลกุลของสารนั้นๆ ซึ่งสารอินทรีย์แต่ละชนิดจะมีค่าความถี่ของการสั่นที่จำเพาะและแตกต่างกันไป โดยงานวิจัยนี้จะศึกษาหาหมู่ฟังก์ชันของเปลือกไข่ที่เผาและไม่เผาเพื่อตรวจสอบลักษณะโครงสร้างของสาร การแสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่าง Wavenumber กับ Transmittance ซึ่งเรียกว่า Infrared spectrum

การเตรียมตัวอย่าง

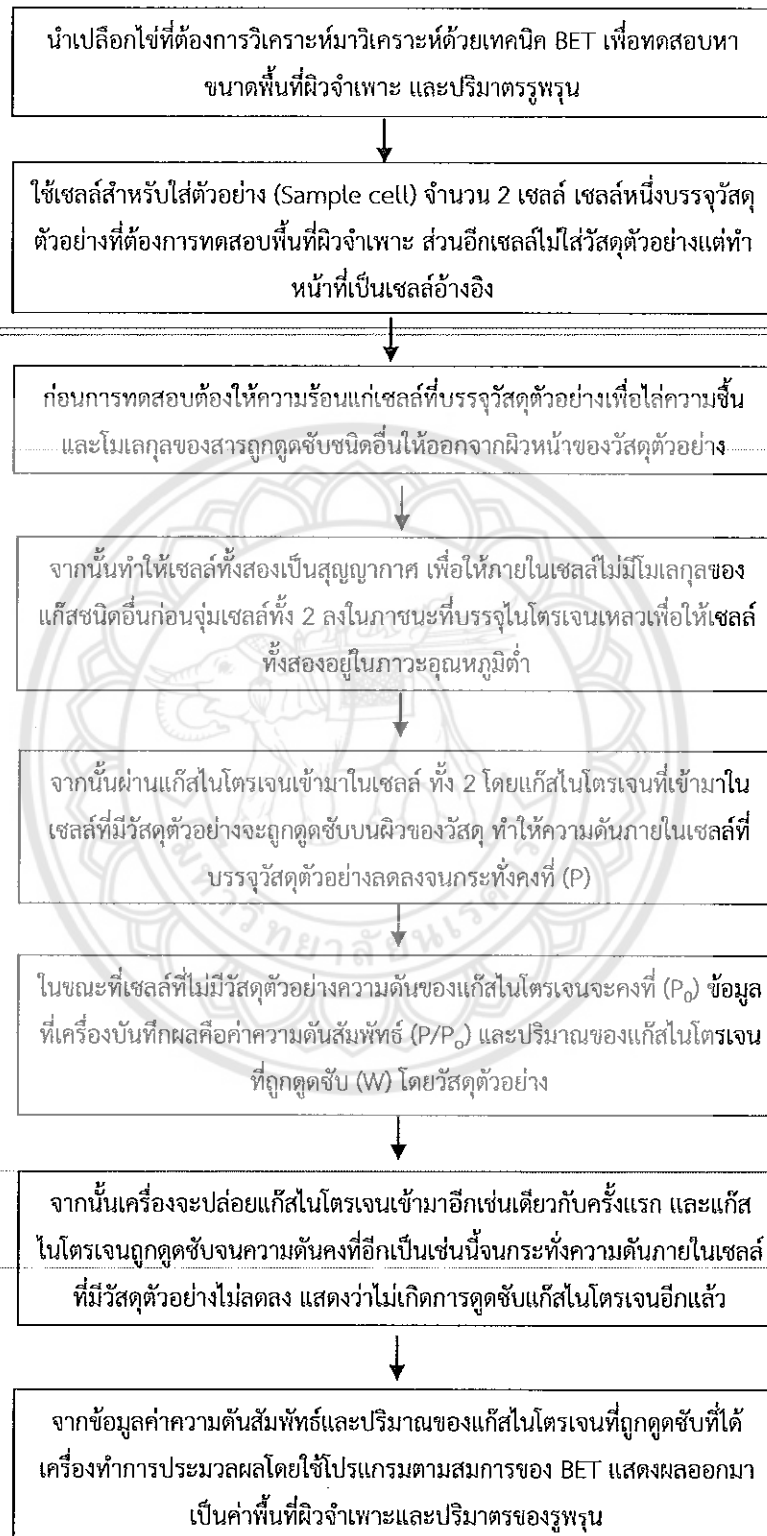


รูปที่ 3.6 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ^[28]

3.5.2 การหาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของแคลเซียมออกไซด์ด้วยเทคนิค BET

เป็นการวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิว (Surface area) ของสารที่ต้องการวิเคราะห์ โดยอาศัยเทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิวหรือรูพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจน บรูน่าวอร์ เอ็มเมทท์และเทลเลอร์ (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller) ได้ศึกษาการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทั้งบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียวจนเต็มพื้นที่ผิวก่อน จากนั้นแก๊สไนโตรเจนที่เหลือแพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น โดยงานวิจัยนี้จะศึกษาหาพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนในการดูดซับของเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และที่ผ่านการแคลไซน์เพื่อหาคุณลักษณะที่เหมาะสม

การเตรียมตัวอย่าง



รูปที่ 3.7 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง BET ^[8]

3.5.3 การถ่ายภาพลักษณะสัณฐานวิทยาของแคลเซียมออกไซด์ด้วยเทคนิค SEM

เป็นการศึกษาลักษณะสัณฐานของวัสดุในระดับจุลภาค ซึ่งเป็นรายละเอียดที่เล็กมากและเนื่องจากข้อจำกัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงที่มีความยาวคลื่นแสงขนาดใหญ่กว่าลักษณะสัณฐานบางชนิด จึงมีความจำเป็นที่จะต้องใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงมีความสามารถในการแยกชัดดี โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีกำลังขยายมากกว่า 3000 เท่า จนถึงระดับมากกว่า 100000 เท่า และสามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพซึ่งขึ้นกับลักษณะตัวอย่างได้ตั้งแต่ 3 ถึง 100 นาโนเมตร โดยในงานวิจัยนี้จะศึกษาลักษณะสัณฐานของเปลือกไข่ที่เผาและไม่เผา ที่กำลังขยาย 5000 และ 8000 เท่า

การเตรียมตัวอย่าง

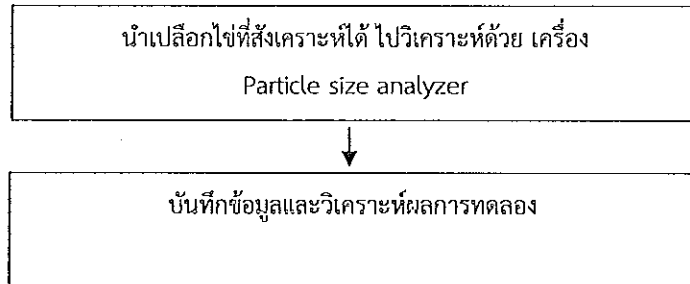


รูปที่ 3.8 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM

3.5.4 การหาการกระจายตัวของอนุภาคของแคลเซียมออกไซด์ด้วยเครื่อง Particle size analyzer

ศึกษาการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของสารตัวอย่างโดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของเลเซอร์ (LASER Diffraction) จากแหล่งกำเนิดเลเซอร์ชนิดแก๊สฮีเลียม-นีออน (He-Ne Laser) ซึ่งเป็นแสงสีแดงมีความยาวคลื่น 632.82 นาโนเมตร ลำแสงจะถูกขยายขนาดโดย Beam expander แล้วส่องผ่านไปยังอนุภาค โดยงานวิจัยนี้เป็นการทดสอบแบบแห้งคือใช้เปลือกไข่ที่เผาและไม่เผา โดยจะใช้ลมเป็นตัวกลางนำสารตัวอย่างเคลื่อนที่ผ่าน cell window สำหรับตัวอย่างที่ไม่สามารถกระจายตัวในของเหลวได้แต่การทดสอบแบบแห้งนี้จะมีการกระจายตัวของตัวอย่างได้ไม่ค่อนดีเท่าแบบเปียก และ cell window กว้างทำให้อนุภาคใหญ่มีโอกาสบังอนุภาคเล็กได้ขณะเคลื่อนที่ผ่าน cell window ได้^[12]

การเตรียมตัวอย่าง

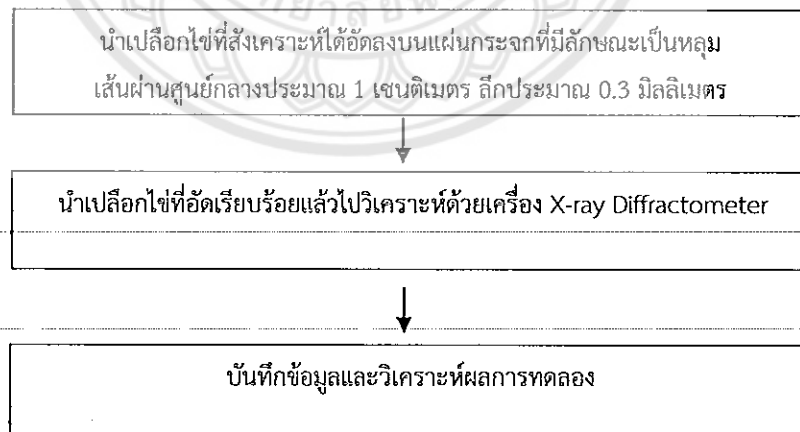


รูปที่ 3.9 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Particle size analyzer

3.5.5 การศึกษาโครงสร้างผลึกออกไซด์ด้วยเทคนิค XRD

แคลเซียมออกไซด์สามารถสังเคราะห์ได้จากวัตถุดิบที่มีแคลเซียมเป็นองค์ประกอบ เช่น เปลือกไข่ จะมีการเปลี่ยนแปลงจาก CaCO_3 อยู่ในรูปของ CaO เมื่อใช้อุณหภูมิสูงในการเผา โดยใช้การวิเคราะห์สมบัติของวัสดุโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งสามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้อีกด้วยเทคนิค XRD เป็นเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในผลึกของตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการของ Bragg's law หรือ $2d \sin \theta = n\lambda$ ในการคำนวณค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ยังผ่านชั้นผลึกที่อยู่ในตัวอย่าง โดยจะใช้ Detector รับความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนในมุมต่างๆ ของการทดสอบ ในงานวิจัยนี้จะศึกษาโครงสร้างผลึกออกไซด์ของเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และที่ผ่านการแคลไซน์ ^[6]

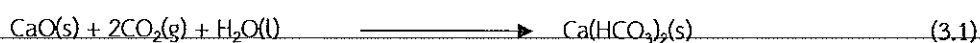
การเตรียมตัวอย่าง



รูปที่ 3.10 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD

3.6 การศึกษาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้น (Hierarchical structure)

ขั้นตอนนี้เป็นการเตรียมแคลเซียมออกไซด์ให้อยู่ในรูป $\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ โดยดัดแปลงมาจากรายงานวิจัยของ Tian และคณะ (2013) ซึ่งได้ใช้แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) เป็นสารตั้งต้นในวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้น (Hierarchical Structure) ทางผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะใช้แคลเซียมออกไซด์ (CaO) ซึ่งเป็นโลหะออกไซด์เช่นเดียวกับแมกนีเซียมออกไซด์นำมาเป็นสารตั้งต้น โดยมีสมการดังนี้

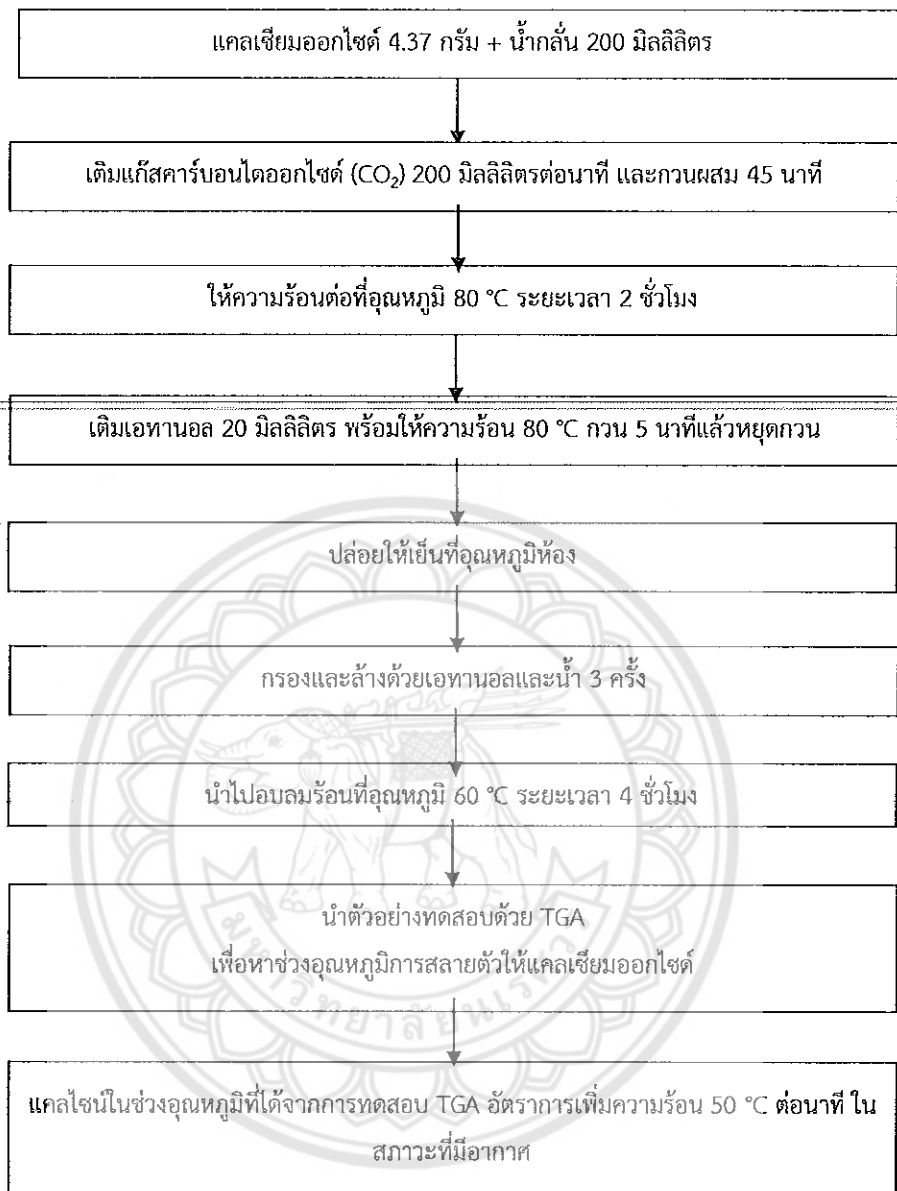


โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

- 1) เตรียมสารแขวนลอย 200 มิลลิลิตร โดยมีความเข้มข้นของแคลเซียมออกไซด์ 4.37 กรัมต่อน้ำกลั่น 200 มิลลิลิตรในขวด 3 คอ
- 2) จากนั้นเติมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยอัตรา 200 มิลลิลิตรต่อนาทีลงไปในน้ำที่มีแคลเซียมออกไซด์แขวนลอยอยู่และกวนผสมเป็นระยะเวลา 45 นาที
- 3) หลังจากนั้นเติมเอทานอลปริมาตร 20 มิลลิลิตร ลงไปเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและให้ความร้อนที่ 80 °C กวนต่อเป็นเวลา 5 นาที
- 4) จากนั้นหยุดกวนแต่ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 900 °C ต่อเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- 5) ปลอ่ยให้เย็นและหลังจากนั้นทำการกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ (Vacuum Pump) โดยล้างด้วยน้ำและเอทานอล 3 ครั้ง
- 6) นำไปอบลมร้อนที่ 60 °C เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง
- 7) นำตัวอย่างที่ได้ไปเก็บไว้ในโถดูดความชื้นแบบสุญญากาศเพื่อวิเคราะห์คุณลักษณะต่อไป

3.6.1 การวิเคราะห์ช่วงอุณหภูมิในการแคลไซน์

นำตัวอย่างในโถดูดความชื้นแบบสุญญากาศไปตรวจการสลายตัวด้วยความร้อน ด้วยเครื่อง Thermogravimetric analysis (TGA) ผลการวิเคราะห์จะทำให้ทราบอุณหภูมิขั้นต่ำที่ $\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ สลายตัวและเปลี่ยนรูปเป็นแคลเซียมออกไซด์ และเป็นช่วงอุณหภูมิที่จะใช้ในการแคลไซน์เพื่อเปลี่ยนเป็นแคลเซียมออกไซด์ต่อไป



รูปที่ 3.11 แผนผังการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ด้วยวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับขั้น

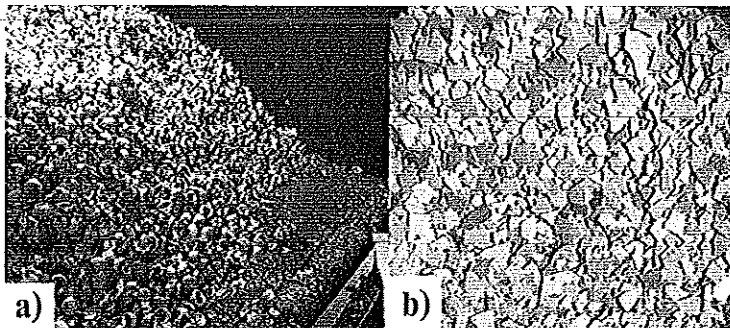
บทที่ 4

ผลและอภิปรายผลการทดลอง

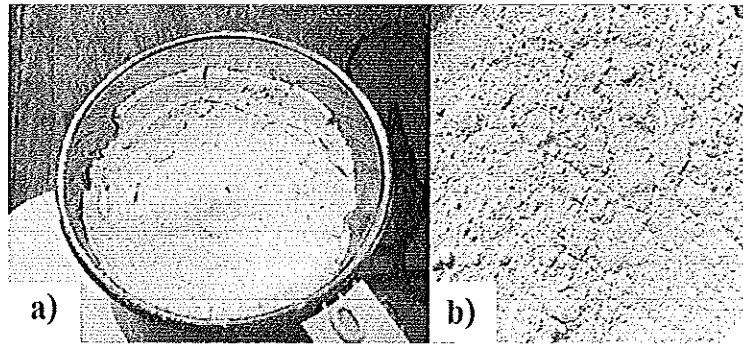
งานวิจัยนี้เป็นศึกษาการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์จากเศษเปลือกไข่ไก่จากอุตสาหกรรมเพาะพันธุ์ไก่ไข่ โดยเตรียมเศษเปลือกไข่ไก่ให้มีขนาดไม่น้อยกว่า 420 ไมโครเมตร แล้วนำมาวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมี จากนั้นนำเศษเปลือกไข่ไก่เข้าสู่กระบวนการเผาที่อุณหภูมิ 900 °C ด้วยอัตราการเพิ่มความร้อน 50 °C ต่อนาที ในสภาวะมีอากาศ ระยะเวลาให้ความร้อนเป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง จากนั้นวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของแคลเซียมออกไซด์ที่ได้ทั้ง 4 ชั่วโมง เพื่อคัดเลือกสภาวะที่เหมาะสมในการเผาเพื่อให้ได้แคลเซียมออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์และมีพื้นที่ผิวสูง ก่อนจะนำไปเป็นสารตั้งต้นที่ใช้ในการศึกษาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้น (Hierarchical structure) โดยแต่ละขั้นตอนได้มีการศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมี ดังนี้ 1) การวิเคราะห์เชิงความร้อน (Thermo Gravimetric Analysis : TGA) 2) การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา (Morphology) 3) การวิเคราะห์ขนาดอนุภาคและการกระจายตัวด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาค (Laser Diffraction Particle Size Analyzer) 4) การศึกษาพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller Method (BET) 5) การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิค X-Ray Diffraction (XRD) 6) การศึกษาความแรงของเบสด้วยวิธี Hammett indicators method 7) การวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลทางเคมีด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) โดยมีผลการศึกษาแต่ละขั้นตอนดังต่อไปนี้

การเตรียมเศษเปลือกไข่

เศษเปลือกไข่ไก่ที่ศึกษาจากการฟักตัวของไก่ภายในโรงผลิตลูกไก่เนื้อในเครือบริษัท ซีพีเอฟ (ประเทศไทย) จำกัด (มหาชน) ม.6 ถ.สีคิ้ว-โชคชัย ต.พลับพลา อ.โชคชัย จ.นครราชสีมา โดยลักษณะของเศษเปลือกไข่ไก่ที่ได้มานั้นมีลักษณะที่เป็นเปลือกไข่ติดกับเยื่อเปลือกไข่และมีสิ่งปนเปื้อนอยู่ เช่น มูลไก่ ขนไก่ เป็นต้น จึงต้องนำมาทำความสะอาดโดยการล้างด้วยน้ำและอบให้แห้งในเตาอบลมร้อนที่ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.1 จากนั้นทำการแยกเยื่อเปลือกไข่ออกจากเปลือกไข่ ก่อนนำเพียงเปลือกไข่ไปบดให้เป็นเนื้อเดียวกันด้วยเครื่องบดที่ความเร็ว 19,000 รอบต่อนาที หลังจากนั้นเป็นการร่อนผ่านตะแกรงร่อนให้ได้ขนาดน้อยกว่า 420 ไมโครเมตร ซึ่งเศษเปลือกไข่ไก่ที่ได้จะมีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาวอมน้ำตาลอ่อน ดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.1 ลักษณะของเศษเปลือกไข่ไก่ก่อนและหลังกระบวนการแยกเฉพาะเปลือกไข่ไก่ a) เศษเปลือกไข่ไก่ภายในโรงผลิตลูกไก่เนื้อก่อนทำความสะอาด b) เศษเปลือกไข่ไก่ที่ผ่านกระบวนการล้าง อบ และแยกเยื่อเปลือกไข่ออก

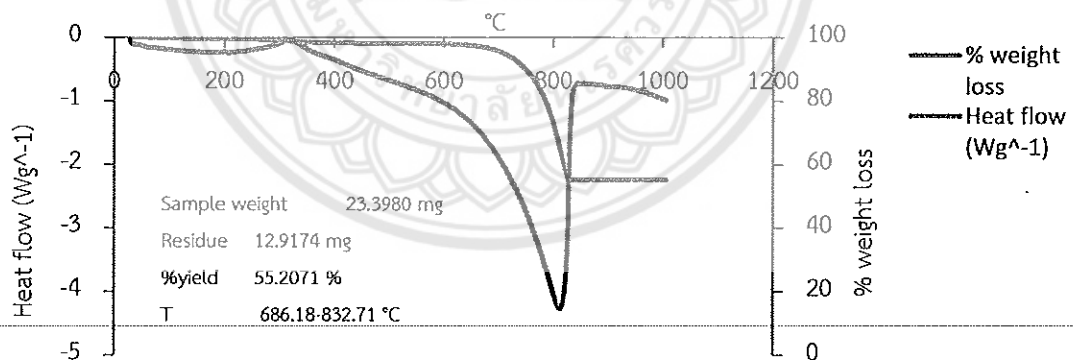


รูปที่ 4.2 ลักษณะของเศษเปลือกไข่ไก่ในกระบวนการบดและหลังจากการร่อนผ่านตะแกรง a) ลักษณะเศษเปลือกไข่ไก่ในกระบวนการบด b) ลักษณะเศษเปลือกไข่ไก่หลังจากการร่อนผ่านตะแกรง

4.1 ผลการศึกษาอิทธิพลของระยะเวลาในการแคลไซน์เศษเปลือกไข่ไก่ที่อุณหภูมิ 900 °C ต่อคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

4.1.1 ผลการศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนโดยเทคนิค TGA

เมื่อนำเปลือกไข่ซึ่งเป็นวัสดุดิบที่ประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) มาผ่านกระบวนการสลายตัวด้วยความร้อน เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนต่างๆที่ไม่ต้องการและสลายตัวเป็นแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ดังนั้น จึงต้องศึกษาอุณหภูมิในการให้ความร้อนเพื่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ให้เปลี่ยนเป็นแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ใช้อุณหภูมิ 25-1000 °C จากการเตรียมตัวอย่างในข้อ 2.3.2 ได้ผลดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 Thermogram ของเปลือกไข่ที่ยังไม่ผ่านการเผา

จากผลการศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนโดยเทคนิค TGA ซึ่งจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อได้รับความร้อนและเกิดการสลายพันะเทียบกับเวลาหรืออุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น พบว่า เปลือกไข่จะมีการสูญเสียน้ำหนัก 50% คือ จากเปลือกไข่เริ่มต้น 23.4 mg เหลือ 12.9 mg ที่อุณหภูมิสูงกว่า 700-830 °C จากนั้นจะเริ่มคงที่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 820 °C ซึ่งตรงกับงานวิจัยที่กล่าวว่า ที่อุณหภูมิที่สูงกว่า 700 °C CaO จะเกิดการสลายตัวโดยใช้ความร้อน (Calcinations) ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาที่อุณหภูมิ 900 °C

4.1.2 ผลผลิตร้อยละของแคลเซียมออกไซด์

การหาผลผลิตร้อยละของ CaO ทำได้จากการนำเปลือกไข่ไปผ่านการแคลไซน์ที่สภาวะต่างๆ ดังนี้

1) การแคลไซน์เปลือกไข่ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

การหาผลผลิตร้อยละของ CaO ที่ได้จากเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สามารถหาได้จากสมการในข้อ 2.3.4 ได้น้ำหนักของ CaO และ %yield ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 น้ำหนักและผลผลิตร้อยละ (%yield) ของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

| ครั้งที่ | 1 | 2 | 3 | ค่าเฉลี่ย | SD | %RSD |
|----------------------|--------|--------|--------|-----------|------|-------|
| น้ำหนักเปลือกไข่ (g) | 2.0003 | 2.0003 | 2.0002 | 2.0003 | 0.00 | 0.00 |
| น้ำหนัก CaO (g) | 1.1365 | 1.3503 | 1.3709 | 1.2859 | 0.13 | 10.09 |
| %yield | 56.82 | 67.50 | 68.54 | 64.29 | 6.49 | 10.09 |

2) การแคลไซน์เปลือกไข่ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

การหาผลผลิตร้อยละของ CaO ที่ได้จากเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สามารถหาได้จากสมการในข้อ 2.3.4 ได้น้ำหนักของ CaO และ %yield ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 น้ำหนักและผลผลิตร้อยละ (%yield) ของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

| ครั้งที่ | 1 | 2 | 3 | ค่าเฉลี่ย | SD | %RSD |
|----------------------|--------|--------|--------|-----------|------|------|
| น้ำหนักเปลือกไข่ (g) | 2.0003 | 2.0004 | 2.0004 | 2.0004 | 0.00 | 0.00 |
| น้ำหนัก CaO (g) | 1.1116 | 1.1003 | 1.0992 | 1.1037 | 0.01 | 0.62 |
| % yield | 55.57 | 55.00 | 54.95 | 55.17 | 0.34 | 0.62 |

3) การแคลไซน์เปลือกไข่ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

การหาผลผลิตร้อยละของ CaO ที่ได้จากเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง สามารถหาได้จากสมการในข้อ 2.3.4 ได้น้ำหนักของ CaO และ %yield ดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 น้ำหนักและผลผลิตร้อยละ (%yield) ของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 900 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

| ครั้งที่ | 1 | 2 | 3 | ค่าเฉลี่ย | SD | %RSD |
|----------------------|--------|--------|--------|-----------|-------|-------|
| น้ำหนักเปลือกไข่ (g) | 2.0003 | 2.0004 | 2.0001 | 2.0003 | 0.00 | 0.01 |
| น้ำหนัก CaO (g) | 0.8928 | 1.2215 | 1.3172 | 1.1438 | 0.22 | 19.46 |
| % yield | 44.63 | 61.06 | 65.86 | 57.18 | 11.13 | 19.47 |

4) การแคลไซน์เปลือกไข่ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

การหาผลผลิตร้อยละของ CaO ที่ได้จากเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สามารถหาได้จากสมการในข้อ 2.3.4 ได้น้ำหนักของ CaO และ %yield ดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 น้ำหนักและผลผลิตร้อยละ (%yield) ของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

| ครั้งที่ | 1 | 2 | 3 | ค่าเฉลี่ย | SD | %RSD |
|----------------------|--------|--------|--------|-----------|------|------|
| น้ำหนักเปลือกไข่ (g) | 2.0001 | 2.0003 | 2.0002 | 2.0002 | 0.00 | 0.00 |
| น้ำหนัก CaO (g) | 1.1076 | 1.1090 | 1.0997 | 1.1054 | 0.01 | 0.45 |
| % yield | 55.38 | 55.44 | 54.98 | 55.27 | 0.25 | 0.45 |

จากการหาผลผลิตร้อยละเฉลี่ยของ CaO ที่ได้จากเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C ที่เวลาต่างๆ สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 น้ำหนักเฉลี่ยและผลผลิตร้อยละเฉลี่ยของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 900 °C ที่เวลาต่างๆ

| เวลา (ชั่วโมง) | 1 | 2 | 3 | 4 | ค่าเฉลี่ย | SD | %RSD |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|-----------|------|------|
| น้ำหนักเปลือกไข่ (g) | 2.0003 | 2.0002 | 2.0002 | 2.0002 | 2.0002 | 0.00 | 0.00 |
| น้ำหนัก CaO (g) | 1.0469 | 1.0790 | 1.0515 | 1.1054 | 1.0707 | 0.02 | 2.19 |
| % yield | 64.29 | 55.17 | 57.18 | 55.27 | 57.98 | 3.73 | 6.44 |

จากการหาผลผลิตร้อยละของ CaO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง พบว่า น้ำหนัก CaO ไม่ต่างกัน อยู่ในช่วง 1.07 ± 0.02 และได้ผลผลิตร้อยละใกล้เคียงกันคือ 57.98 ± 3.73 มีค่า %RSD เท่ากับ 6.44 ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ อย่างไรก็ตาม การเผาที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ค่าผลผลิตร้อยละสูงสุดคือ 64.89 ± 6.49 จึงใช้เวลาในการแคลไซน์ 1 ชั่วโมงในการศึกษาต่อไป

4.1.3 ผลการศึกษาความแรงของเบสของแคลเซียมออกไซด์

4.1.3.1 วิธี Hammett Indicator

เป็นการทดสอบค่าความแรงของเบสโดยสังเกตจากการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ โดยการทดสอบอินดิเคเตอร์ที่ได้จากการเตรียมในข้อ 2.3.5 (1) และทำการเทียบสีจากอินดิเคเตอร์ที่มีค่า H_{ind} ดังตารางที่ 4.6 กับเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง โดยใช้อินดิเคเตอร์ที่ต่างกัน ได้ผลการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ดังตารางที่ 4.7-4.11 และรูปที่ 4.4

ตารางที่ 4.6 ค่าความแรงเบส (Basic strength) และการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์^[13]

| อินดิเคเตอร์ | ค่าความแรงเบส | การเปลี่ยนแปลงของสี |
|--------------------|-------------------------|-----------------------|
| Neutral red | $6.8 < H_{ind} < 7.2$ | สีแดง - สีเหลือง |
| Bromothymol blue | $7.2 < H_{ind} < 9.3$ | สีเหลือง - สีนํ้าเงิน |
| Phenolphthalein | $9.3 < H_{ind} < 15.0$ | ไม่มีสี - สีชมพู |
| 2,4-Dinitroaniline | $15.0 < H_{ind} < 18.4$ | สีเหลือง - สีม่วง |
| 4-Nitroaniline | $18.4 < H_{ind} < 26.5$ | ไม่มีสี - สีส้ม |
| 4-Chloroaniline | Over 26.5 | ไม่มีสี - สีชมพู |

ตารางที่ 4.7 ผลการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett Indicator โดยใช้เปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์

| อินดิเคเตอร์ (5 mL) | ครั้งที่ 1 | | ครั้งที่ 2 | |
|------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| | น้ำหนัก เปลือกไข่ (g) | การเปลี่ยนแปลงสีของ อินดิเคเตอร์ | น้ำหนัก เปลือกไข่ (g) | การเปลี่ยนแปลงสีของ อินดิเคเตอร์ |
| Bromothymol Blue | 0.0255 | สีส้ม - สีนํ้าตาล | 0.0253 | สีส้ม - สีนํ้าตาล |
| Phenolphthalein | 0.0256 | ใสไม่มีสี - สีขาว | 0.0254 | ใสไม่มีสี - สีขาว |
| 2,4-Dinitroaniline | 0.0250 | สีเหลือง - สีเหลือง | 0.0250 | สีเหลือง - สีเหลือง |
| 4-Nitroaniline | 0.0254 | สีเหลือง - สีเหลือง | 0.0251 | สีเหลือง - สีเหลือง |

ตารางที่ 4.8 ผลการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett Indicator โดยใช้เปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

| อินดิเคเตอร์ (5 mL) | ครั้งที่ 1 | | ครั้งที่ 2 | |
|------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| | น้ำหนัก เปลือกไข่ (g) | การเปลี่ยนแปลงสีของ อินดิเคเตอร์ | น้ำหนัก เปลือกไข่ (g) | การเปลี่ยนแปลงสีของ อินดิเคเตอร์ |
| Bromothymol Blue | 0.0250 | สีส้ม - สีนํ้าเงิน | 0.0257 | สีส้ม - สีนํ้าเงิน |
| Phenolphthalein | 0.0253 | ใสไม่มีสี - สีชมพูเข้ม | 0.0258 | ใสไม่มีสี - สีชมพูเข้ม |
| 2,4-Dinitroaniline | 0.0252 | สีเหลือง - สีเหลืองเข้ม | 0.0252 | สีเหลือง - สีเหลืองเข้ม |
| 4-Nitroaniline | 0.0252 | สีเหลือง - สีเหลือง | 0.0256 | สีเหลือง - สีเหลือง |

ตารางที่ 4.9 ผลการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett Indicator โดยใช้เปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

| อินดิเคเตอร์ (5 mL) | ครั้งที่ 1 | | ครั้งที่ 2 | |
|------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| | น้ำหนัก เปลือกไข่ (g) | การเปลี่ยนแปลงสีของ อินดิเคเตอร์ | น้ำหนัก เปลือกไข่ (g) | การเปลี่ยนแปลงสีของ อินดิเคเตอร์ |
| Bromothymol Blue | 0.0250 | สีส้ม - สีนํ้าเงิน | 0.0254 | สีส้ม - สีนํ้าเงิน |
| Phenolphthalein | 0.0256 | ใสไม่มีสี - สีชมพูเข้ม | 0.0252 | ใสไม่มีสี - สีชมพูเข้ม |
| 2,4-Dinitroaniline | 0.0253 | สีเหลือง - สีเหลืองเข้ม | 0.0254 | สีเหลือง - สีเหลืองเข้ม |
| 4-Nitroaniline | 0.0250 | สีเหลือง - สีเหลือง | 0.0255 | สีเหลือง - สีเหลือง |

ตารางที่ 4.10 ผลการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett Indicator โดยใช้เปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

| อินดิเคเตอร์ (5 mL) | ครั้งที่ 1 | | ครั้งที่ 2 | |
|------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| | น้ำหนัก เปลือกไข่ (g) | การเปลี่ยนแปลงสีของ อินดิเคเตอร์ | น้ำหนัก เปลือกไข่ (g) | การเปลี่ยนแปลงสีของ อินดิเคเตอร์ |
| Bromothymol Blue | 0.0250 | สีส้ม - สีนํ้าเงิน | 0.0250 | สีส้ม - สีนํ้าเงิน |
| Phenolphthalein | 0.0251 | ใสไม่มีสี - สีมชมพูเข้ม | 0.0250 | ใสไม่มีสี - สีมชมพูเข้ม |
| 2,4-Dinitroaniline | 0.0250 | สีเหลือง - สีเหลืองเข้ม | 0.0253 | สีเหลือง - สีเหลืองเข้ม |
| 4-Nitroaniline | 0.0254 | สีเหลือง - สีเหลือง | 0.0253 | สีเหลือง - สีเหลือง |

ตารางที่ 4.11 ผลการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett Indicator โดยใช้เปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

| อินดิเคเตอร์ (5 mL) | ครั้งที่ 1 | | ครั้งที่ 2 | |
|------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| | น้ำหนัก เปลือกไข่ (g) | การเปลี่ยนแปลงสีของ อินดิเคเตอร์ | น้ำหนัก เปลือกไข่ (g) | การเปลี่ยนแปลงสีของ อินดิเคเตอร์ |
| Bromothymol Blue | 0.0250 | สีส้ม - สีนํ้าเงิน | 0.0250 | สีส้ม - สีนํ้าเงิน |
| Phenolphthalein | 0.0253 | ใสไม่มีสี - สีมชมพูเข้ม | 0.0251 | ใสไม่มีสี - สีมชมพูเข้ม |
| 2,4-Dinitroaniline | 0.0250 | สีเหลือง - สีเหลืองเข้ม | 0.0256 | สีเหลือง - สีเหลืองเข้ม |
| 4-Nitroaniline | 0.0252 | สีเหลือง - สีเหลือง | 0.0254 | สีเหลือง - สีเหลือง |



รูปที่ 4.4 ผลการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett Indicator เริ่มต้น-สุดท้าย โดยใช้เปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์ โดยที่ A = Bromothymol Blue, B = Phenolphthalein, C = 2,4-Dinitroaniline และ D = 4-Nitroaniline

จากการศึกษาความแรงเบสโดยใช้เทคนิค Hammett Indicator ดูการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ที่ทดสอบกับเปลือกไข่ โดยทำการเปรียบเทียบกับความแรงเบส (Basic strength) ดังตารางที่ 3.6 พบว่าเปลือกไข่ที่ยังไม่ผ่านการแคลไซน์จะมีการเปลี่ยนแปลงสีอินดิเคเตอร์ที่ความแรงเบสอยู่ในช่วง $7.2 < H_+ < 9.3$ แต่หลังจากที่นำเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ที่ให้ค่าความแรงเบสอยู่ในช่วง $15.0 < H_+ < 18.4$ ซึ่งถือว่าค่อนข้างสูง เพราะ $CaCO_3$ มีการสลายตัวเป็น CaO และ CO_2 ออกมาซึ่ง CaO มีค่าความเป็นเบสที่สูงอยู่แล้วและสอดคล้องกับการทดสอบโดยใช้เครื่องมือ TPD

4.1.3.2 วิธี Hammett method โดยการไทเทรตกับ Benzoic acid

เป็นการทดสอบค่าความแรงของเบสโดยสังเกตจากการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ โดยการไทเทรตกับสารละลายกรดเบนโซอิก (Benzoic acid) ทดสอบโดยใช้อินดิเคเตอร์ที่ได้จากการเตรียมในข้อ 2.3.5 (1) กับเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง ได้ผลการทดสอบดังตารางที่ 4.12-4.16 และรูปที่ 4.5

ตารางที่ 4.12 ผลการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett method โดยการไทเทรตกับกรดเบนโซอิก โดยใช้เปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์

| เปลือกไข่ (g) | เมทานอล (mL) | อินดิเคเตอร์ (0.2 mL) | กรดเบนโซอิกที่ใช้ (mL) | การเปลี่ยนแปลงที่จุดยุติ |
|---------------|--------------|-----------------------|------------------------|---------------------------|
| 0.1020 | 4.00 | Bromothymol Blue | 11.40 | สีเขียวเข้ม - สีเขียวอ่อน |
| 0.1019 | 4.00 | Phenolphthalein | 0.90 | สีขาวใสไม่เปลี่ยนแปลง |
| 0.1022 | 4.00 | 2,4-Dinitroaniline | 6.30 | สีเหลืองใสไม่เปลี่ยนแปลง |
| 0.1015 | 4.00 | 4-Nitroaniline | 6.20 | สีเหลืองใสไม่เปลี่ยนแปลง |

ตารางที่ 4.13 ผลการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett method โดยการไทเทรตกับกรดเบนโซอิก โดยใช้เปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

| เปลือกไข่ (g) | เมทานอล (mL) | อินดิเคเตอร์ (0.2 mL) | กรดเบนโซอิกที่ใช้ (mL) | การเปลี่ยนแปลงที่จุดยุติ |
|---------------|--------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|
| 0.1015 | 4.00 | Bromothymol Blue | 63.40 | สีน้ำเงิน - สีเขียว |
| 0.1012 | 4.00 | Phenolphthalein | 17.50 | สีชมพู - ใสไม่มีสี |
| 0.1001 | 4.00 | 2,4-Dinitroaniline | 21.50 | สีเหลือง - สีเหลืองอ่อน |
| 0.1011 | 4.00 | 4-Nitroaniline | 24.60 | สีเหลือง - สีเหลืองอ่อน |

ตารางที่ 4.14 ผลการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett method โดยการไทเทรตกับกรดเบนโซอิก โดยใช้เปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

| เปลือกไข่ (g) | เมทานอล (mL) | อินดิเคเตอร์ (0.2 mL) | กรดเบนโซอิกที่ใช้ (mL) | การเปลี่ยนแปลงที่จุดยุติ |
|---------------|--------------|-----------------------|------------------------|---------------------------|
| 0.1022 | 4.00 | Bromothymol Blue | 35.30 | สีน้ำเงิน - สีเขียวเหลือง |
| 0.1006 | 4.00 | Phenolphthalein | 15.90 | สีชมพู - ใสไม่มีสี |
| 0.1004 | 4.00 | 2,4-Dinitroaniline | 21.10 | สีเหลือง - สีเหลืองอ่อน |
| 0.1014 | 4.00 | 4-Nitroaniline | 24.70 | สีเหลือง - สีเหลืองอ่อน |

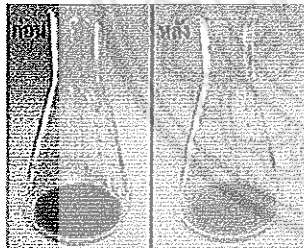
ตารางที่ 4.15 ผลการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett method โดยการไทเทรตกับกรดเบนโซอิก โดยใช้เปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

| เปลือกไข่ (g) | เมทานอล (mL) | อินดิเคเตอร์ (0.2 mL) | กรดเบนโซอิกที่ใช้ (mL) | การเปลี่ยนแปลงที่จุดยุติ |
|---------------|--------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|
| 0.1012 | 4.00 | Bromothymol Blue | 29.90 | สีน้ำเงิน - สีเขียวอ่อน |
| 0.1010 | 4.00 | Phenolphthalein | 4.40 | สีชมพู - ใสไม่มีสี |
| 0.1015 | 4.00 | 2,4-Dinitroaniline | 10.60 | สีเหลือง - สีเหลืองอ่อน |
| 0.1015 | 4.00 | 4-Nitroaniline | 12.60 | สีเหลือง - เหลืองอ่อน |

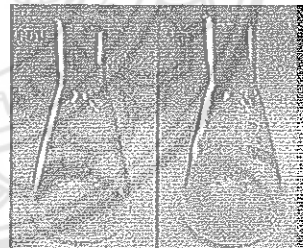
ตารางที่ 4.16 ผลการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett method โดยการไทเทรตกับกรดเบนโซอิก โดยใช้เปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

| เปลือกไข่ (g) | เมทานอล (mL) | อินดิเคเตอร์ (0.2 mL) | กรดเบนโซอิกที่ใช้ (mL) | การเปลี่ยนแปลงที่จุดยุติ |
|---------------|--------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|
| 0.1016 | 4.00 | Bromothymol Blue | 15.00 | สีน้ำเงิน - เหลือง |
| 0.1016 | 4.00 | Phenolphthalein | 0.40 | สีชมพู - ไม่มีสี |
| 0.1012 | 4.00 | 2,4-Dinitroaniline | 10.00 | สีเหลือง - เหลืองอ่อน |
| 0.1011 | 4.00 | 4-Nitroaniline | 9.00 | สีเหลือง - สีเหลืองอ่อน |

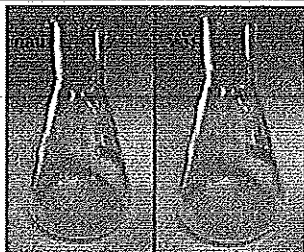
(a)



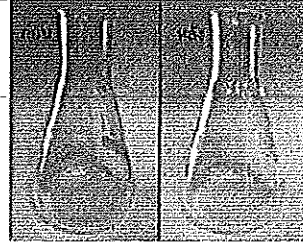
(b)



(c)



(d)



รูปที่ 4.5 ผลการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett method โดยการไทเทรตกับกรดเบนโซอิก โดยใช้เปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์ โดยที่ (a) Bromothymol Blue, (b) Phenolphthalein, (c) 2,4-Dinitroaniline และ (d) 4-Nitroaniline

จากการศึกษาความแรงเบสที่ใช้ Hammett method โดยการไทเทรตกับ Benzoic acid ดูค่าความแรงเบสโดยสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ที่ทดสอบกับเปลือกไข่ จะเห็นว่าเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์ความแรงเบสจะอยู่ในช่วง $7.2 < H_+ < 9.3$ แต่เมื่อทดสอบกับเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง จะมีความแรงเบสอยู่ในช่วง $15.0 < H_+ < 18.4$

จากการทดสอบโดย Hammett method โดยการไทเทรตกับ Benzoic acid นำมาหาความเข้มข้นของ CaO ได้จากการคำนวณโดยใช้ข้อมูลจากตาราง 4.12-4.16 และจะได้ผลดังตาราง 4.17

ตารางที่ 4.17 ความเข้มข้นของ CaO จากการทดสอบโดย Hammett method โดยการไทเทรตกับ Benzoic acid

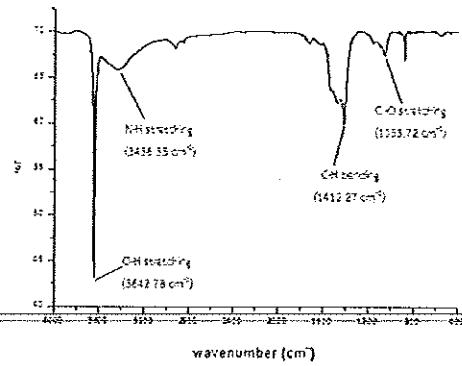
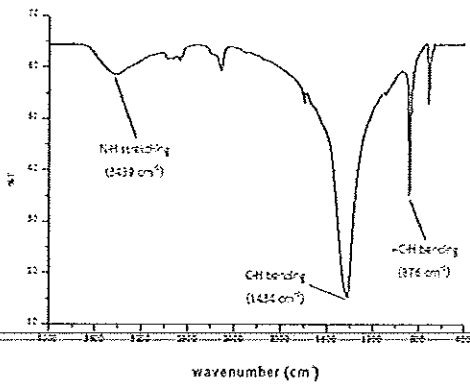
| อินดิเคเตอร์ | ความเข้มข้น CaO (mmol/g) | | | | |
|--------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | ไม่ผ่านการแคลไซน์ | แคลไซน์ 1 ชั่วโมง | แคลไซน์ 2 ชั่วโมง | แคลไซน์ 3 ชั่วโมง | แคลไซน์ 4 ชั่วโมง |
| Bromothymol Blue | 0.0156 | 0.0086 | 0.0074 | 0.0037 | 0.0028 |
| Phenolphthalein | 0.0043 | 0.0040 | 0.0011 | 0.0001 | 0.0002 |
| 2,4-Dinitroaniline | 0.0054 | 0.0053 | 0.0026 | 0.0025 | 0.0015 |
| 4-Nitroaniline | 0.0061 | 0.0061 | 0.0031 | 0.0022 | 0.0015 |

จากการหาความเข้มข้นของ CaO ด้วยการไทเทรตด้วย Hammett method โดยการไทเทรตกับ Benzoic acid จะเห็นว่าเมื่อทำการไทเทรตปริมาณของ Benzoic acid ที่ใช้จะไม่เท่ากันขึ้นอยู่กับอินดิเคเตอร์แต่ละชนิด จะสังเกตได้ว่าเมื่อใช้ปริมาณ Benzoic acid มากความเข้มข้นของ CaO ก็จะมากขึ้นด้วย โดยอินดิเคเตอร์ที่มีความเข้มข้นของ CaO มากที่สุดคือ Bromothymol Blue อย่างไรก็ตาม จากการทดสอบพบว่าปริมาณของ CaO ที่ได้จากการไทเทรตครั้งนี้ยังมีค่าน้อยมากซึ่งอาจเกิดจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ CaO หรือเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น เกิดความชื้นขึ้น ดังนั้นจึงยังคงต้องศึกษาต่อไป

4.2 ผลการตรวจสอบคุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของแคลเซียมออกไซด์

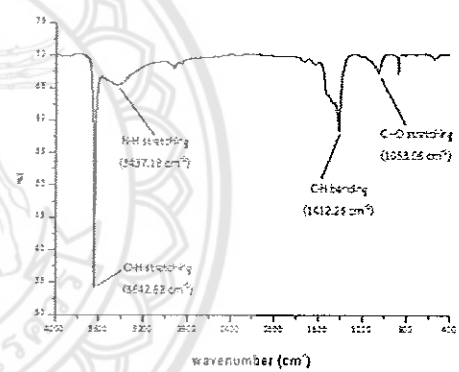
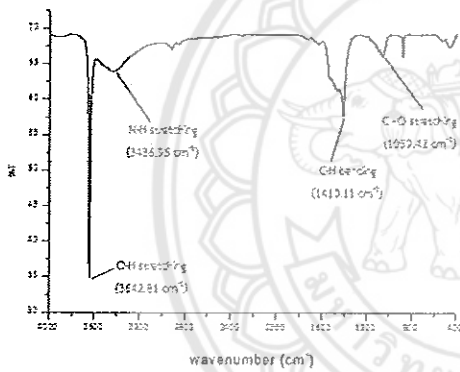
4.2.3 ผลการหาหมู่ฟังก์ชันของ CaO ด้วยเครื่อง FT-IR

เป็นการหาหมู่ฟังก์ชันของ CaO โดยวิเคราะห์คลื่นความถี่ด้วยเครื่อง FT-IR ที่จะสามารถทราบถึงคุณสมบัติของสารตัวอย่างจากการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง จากการเตรียมตัวอย่างในข้อ 2.4.1 ได้ผลดังรูปที่ 4.6-4.10



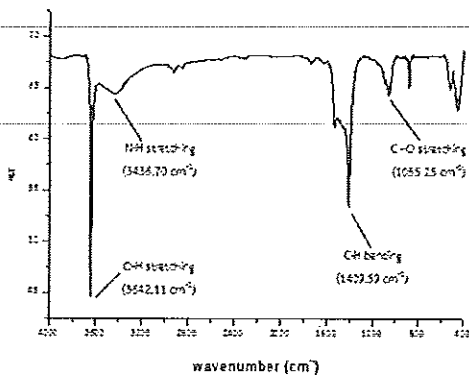
รูปที่ 4.6 IR Spectrum ของเปลือกไม้ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์

รูปที่ 4.7 IR Spectrum ของเปลือกไม้ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 4.8 IR Spectrum ของเปลือกไม้ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

รูปที่ 4.9 IR Spectrum ของเปลือกไม้ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 4.10 IR Spectrum ของเปลือกไม้ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากการหาหมู่ฟังก์ชันของ CaO โดยวิเคราะห์คลื่นความถี่ด้วยเครื่อง FT-IR จากการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง จะเห็นได้ว่าเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C แล้วพีกจะปรากฏในตำแหน่งที่ใกล้เคียงกัน แต่มีพีกของหมู่ O-H stretching ปรากฏขึ้นด้วย เนื่องจากเปลือกไข่ที่ใช้วิเคราะห์มีความชื้นเกิดขึ้น และเปลือกไข่ที่ไม่ได้ผ่านการแคลไซน์ จะสังเกตได้ว่าไม่ปรากฏพีกของหมู่ O-H stretching แต่จะปรากฏพีกของหมู่ C-H bending ที่ชัดเจนซึ่งจะแสดงหมู่ฟังก์ชันที่พบในแต่ละสภาวะดังตารางที่ 4.18

ตาราง 4.18 สเปกตรัมของเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 900 °C ที่เวลาต่างๆ

| เวลา (ชั่วโมง) | ช่วงความถี่ของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (cm ⁻¹) ^[27] | ช่วงความถี่ที่พบ (cm ⁻¹) | หมู่ฟังก์ชันที่พบ ^[27] |
|----------------|--|--------------------------------------|-----------------------------------|
| ไม่เผา | 890 | 876 | =C-H bending |
| | 1465 | 1434 | C-H bending |
| | 3500-3100 | 3439 | N-H stretching |
| 1 | 1050 | 1053.72 | C-O stretching |
| | 1465 | 1412.27 | C-H bending |
| | 3500-3100 | 3436.35 | N-H stretching |
| | 3650-3600 | 3642.78 | O-H stretching |
| 2 | 1050 | 1059.42 | C-O stretching |
| | 1465 | 1410.11 | C-H bending |
| | 3500-3100 | 3436.95 | N-H stretching |
| | 3650-3600 | 3642.81 | O-H stretching |
| 3 | 1050 | 1053.06 | C-O stretching |
| | 1465 | 1412.26 | C-H bending |
| | 3500-3100 | 3437.18 | N-H stretching |
| | 3650-3600 | 3642.82 | O-H stretching |
| 4 | 1050 | 1055.25 | C-O stretching |
| | 1465 | 1409.59 | C-H bending |
| | 3500-3100 | 3436.70 | N-H stretching |
| | 3650-3600 | 3642.11 | O-H stretching |

4.2.2 ผลการหาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของแคลเซียมออกไซด์ด้วยเทคนิค BET

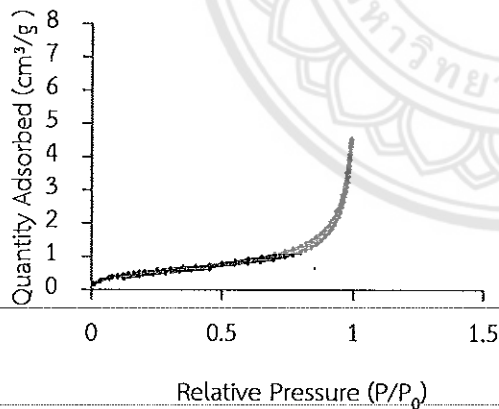
เป็นเทคนิคการวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของเปลือกไข่ โดยอาศัยการแทนที่พื้นที่ผิวหรือรูพรุนด้วยการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -195 °C ของเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง จากการเตรียมตัวอย่างในข้อ 2.4.2 ซึ่งได้ผลดังตารางที่ 4.19

ตารางที่ 4.19 ค่าการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของ CaO ที่เวลาต่างๆ

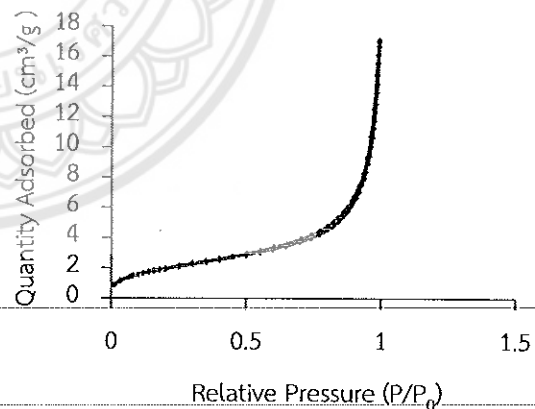
| เวลา (ชั่วโมง) | พื้นที่ผิว (m^2/g) | ปริมาตรรูพรุน (cm^3/g) | ขนาดรูพรุน (\AA) |
|----------------|------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| ไม่เผา | 2.03 | 0.006077 | 119.3593 |
| 1 | 7.18 | 0.022844 | 127.2571 |
| 2 | 4.65 | 0.01396 | 120.0799 |
| 3 | 4.04 | 0.011665 | 115.4943 |
| 4 | 4.66 | 0.012333 | 105.8953 |

จากการวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของเปลือกไข่ โดยอาศัยการแทนที่พื้นที่ผิวหรือรูพรุนด้วยการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง พบว่า เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นทำให้พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นจาก 2.03 เป็น $7.18\text{ }m^2/g$ ซึ่งทำให้ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนเพิ่มขึ้นตาม เนื่องจากถ้ามีพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนที่มากจะทำให้มีการดูดซับแก๊สไนโตรเจนได้ดี ดังนั้นที่เวลา 1 ชั่วโมง มีพื้นที่ผิวสูงสุด คือ $7.18\text{ }m^2/g$ จึงใช้ในการศึกษาต่อไป

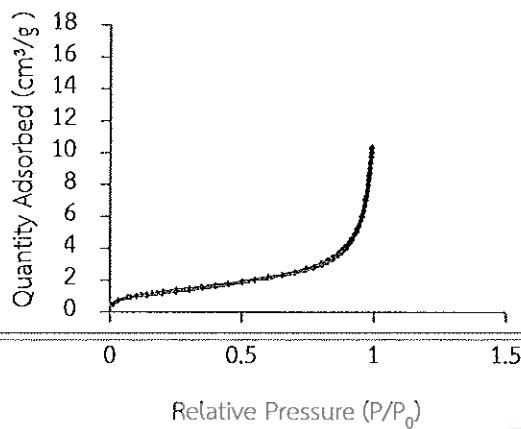
การดูดซับเป็นปฏิกิริยาการคายความร้อน ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับคือ ความดันหรือความเข้มข้นของตัวดูดซับ อุณหภูมิ ชนิดของสารถูกดูดซับโดยทั่วไปมักจะควบคุมอุณหภูมิของการดูดซับให้คงที่ ซึ่งจะแสดงออกมาเป็นกราฟความสัมพันธ์ เรียกว่า ไอโซเทอมการดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ตั้งแต่ 0-1 mmHg แสดงได้ดังรูปที่ 4.11-4.15



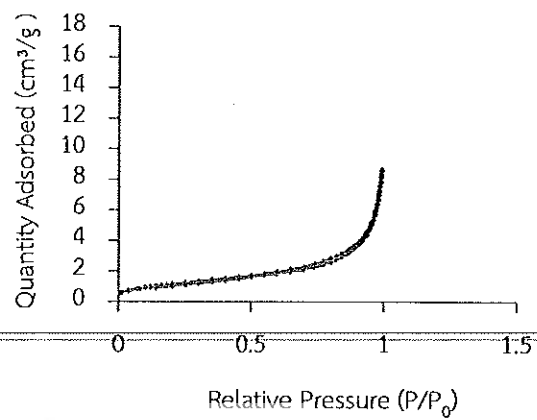
รูปที่ 4.11 ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของเปลือกไข่ที่ยังไม่ผ่านการแคลไซน์



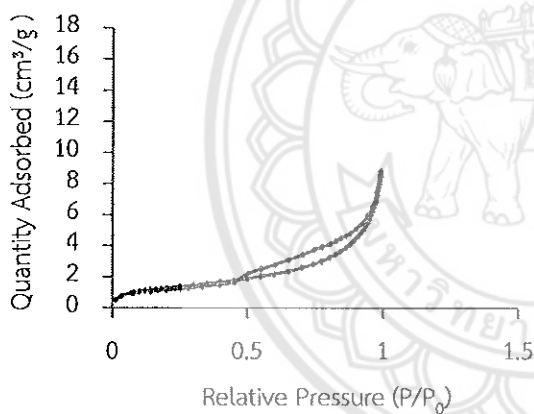
รูปที่ 4.12 ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 4.13 ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของเปลือกไข่ผ่านการแคลไซน์ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.14 ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของเปลือกไข่ผ่านการแคลไซน์ 900 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

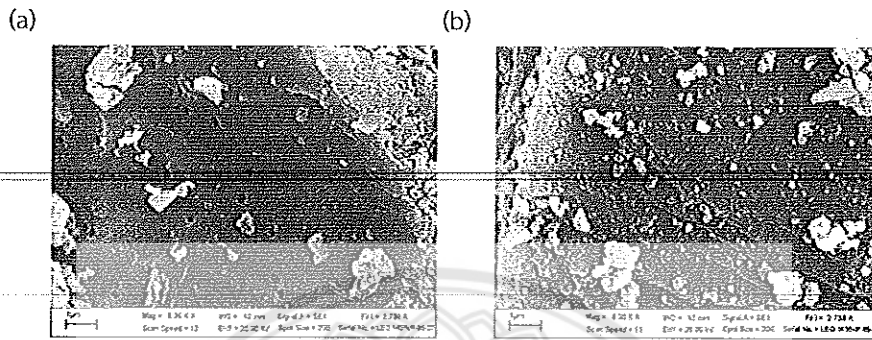


รูปที่ 4.15 ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

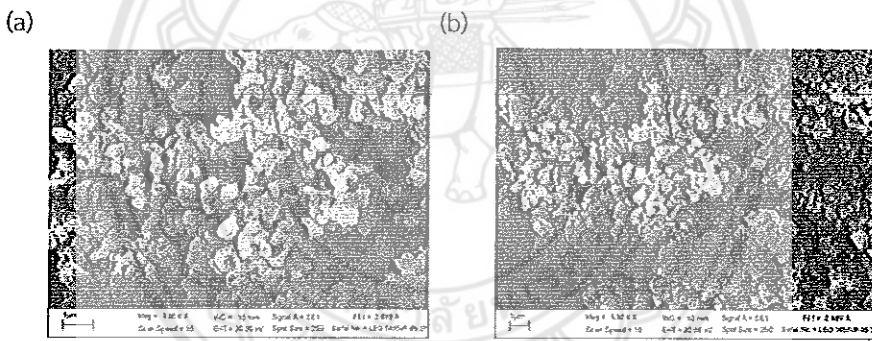
จากกราฟความสัมพันธ์ของปริมาณการดูดซับกับความดันสัมพันธ์ของเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 2 และ 3 ชั่วโมง จะเป็นไอโซเทอมชนิดที่ 2 รูปตัวเอส มักจะเกิดกับวัสดุที่ไม่มีพรุนหรือมีความเป็นรูพรุนขนาดใหญ่ ที่จุดเปลี่ยนกราฟเป็นตำแหน่งที่ผิวหน้าถูกคลุมแบบชั้นเดียว (Monolayer) เกือบสมบูรณ์แล้ว เมื่อเพิ่มความดันจะทำให้การดูดซับเกิดขึ้นมากกว่าหนึ่งชั้น (Multilayer) ดังนั้นจึงเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น ส่วนเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะเป็นไอโซเทอมชนิดที่ 4 เป็นไอโซเทอมที่พบมากในวัสดุที่มีรูพรุนส่วนใหญ่เป็นรูพรุนขนาดกลาง มีทั้งการดูดซับ (Adsorption) และการคายการดูดซับ (Desorption) จากกราฟจะสังเกตเห็นว่าเหมือนกราฟชนิดที่ 2 แต่เมื่อความดันสัมพันธ์สูงขึ้นการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากเกิดการควบแน่นแคปิลารีขึ้นในรูพรุนทำให้ช่วง Desorption มีปริมาณดูดซับที่สูงกว่าการเกิดการดูดซับที่ความดันเท่ากัน

4.2.3 ผลการถ่ายภาพลักษณะสัณฐานของแคลเซียมออกไซด์ด้วยเทคนิค SEM

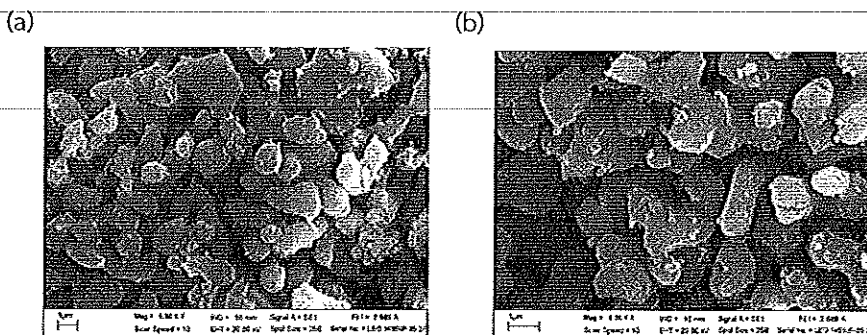
การศึกษาลักษณะสัณฐานของ CaO โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ซึ่งทำการศึกษาเปลือกไข้ไม่ผ่านการแคลไซน์และที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 5,000 และ 8,000 เท่า จากการเตรียมตัวอย่างในข้อ 2.4.3 ได้ผลดังรูปที่ 4.16-4.20



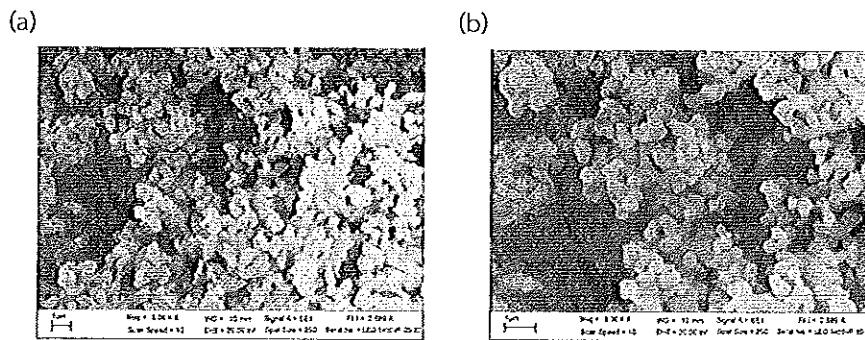
รูปที่ 4.16 ลักษณะพื้นผิวของเปลือกไข้ไม่ผ่านการแคลไซน์ที่กำลังขยาย (a) 5,000 และ (b) 8,000 เท่า



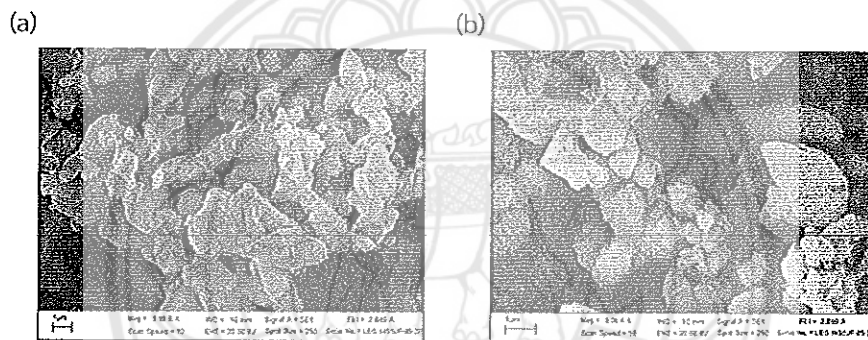
รูปที่ 4.17 ลักษณะพื้นผิวของเปลือกไข้ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย (a) 5,000 และ (b) 8,000



รูปที่ 4.18 แสดงลักษณะพื้นผิวของเปลือกไข้ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย (a) 5,000 และ (b) 8,000



รูปที่ 4.19 แสดงลักษณะพื้นผิวของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย (a) 5,000 และ (b) 8,000



รูปที่ 4.20 แสดงลักษณะพื้นผิวของเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย (a) 5,000 และ (b) 8,000 เท่า

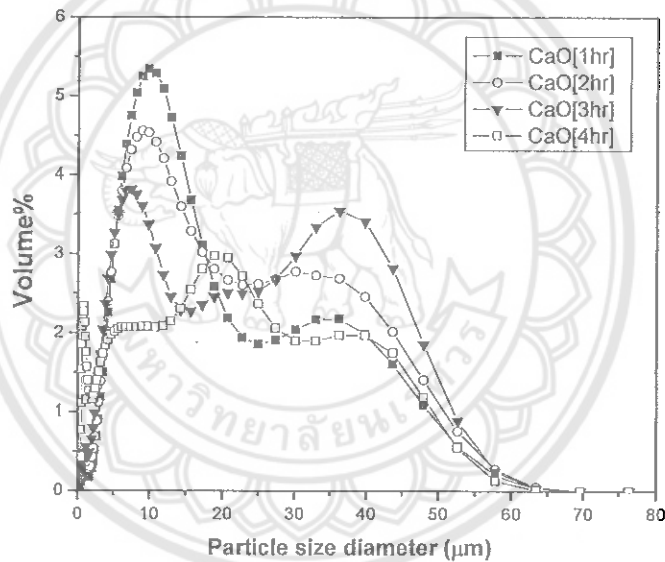
จากการศึกษาลักษณะสัณฐานของเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C ที่เวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง จะเห็นว่าเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์จะเห็นเป็นลักษณะพื้นผิวเป็นก้อนและมีความหนาแน่นสูงหรือมีช่องว่างน้อยของ CaCO_3 ส่วนเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C ที่เวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง จะมีลักษณะสัณฐานของ CaO จะมีรูปร่างอนุภาคไม่แน่นอนหรือขนาดหลากหลาย พบว่าอนุภาคอยู่ระหว่าง 1-10 ไมครอน โดยอนุภาคที่มีขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวมากขึ้น รูพรุนมีขนาดใหญ่ ดังแสดงในการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ 3 ชั่วโมง ในอนุภาคที่มีขนาดอนุภาคใหญ่จะมีพื้นที่น้อย ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลที่ตรวจวัดด้วยเครื่อง BET ดังแสดงที่การแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ 4 ชั่วโมง

4.2.4 ผลการหาการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของแคลเซียมออกไซด์ด้วยเครื่อง Particle size analyzer

การหาการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของ CaO เป็นการให้หลักการเกี่ยวกับเลเซอร์ที่ทดสอบโดยใช้เปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง พบว่า CaO มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 11-16 μm จากการเตรียมตัวอย่างในข้อ 2.4.4 ได้ผลดังตารางที่ 4.20 และรูปที่ 4.21

ตารางที่ 4.20 ค่าการกระจายของเปลือกไข่ไม่ผ่านการแคลไซน์และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C ที่เวลาต่างๆ

| เวลา (ชั่วโมง) | การกระจายตัวของอนุภาค (μm) | |
|-------------------|---|------------|
| | ค่าเฉลี่ย | ค่ามัธยฐาน |
| ไม่เผา | 249.20 | 282.20 |
| 1 | 14.24 | 10.51 |
| 2 | 14.28 | 10.41 |
| 3 | 15.87 | 9.94 |
| 4 | 11.84 | 6.41 |



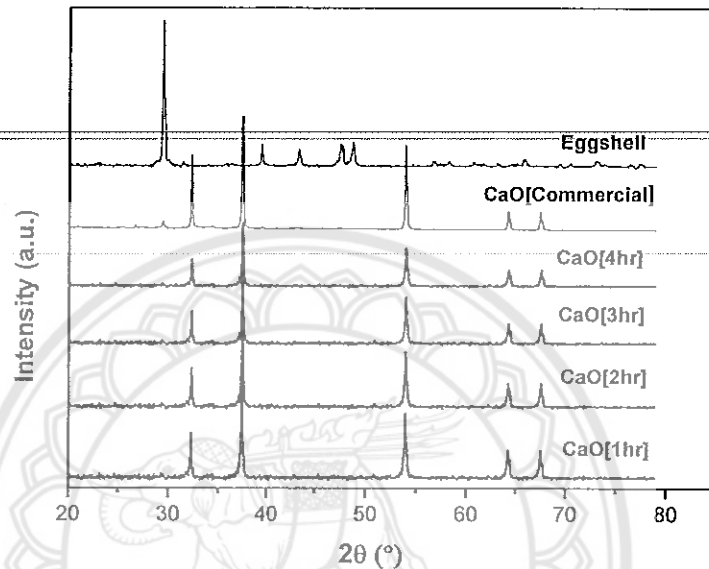
รูปที่ 4.21 ผลการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของแคลเซียมออกไซด์ที่สภาวะอุณหภูมิต่างๆ

จากรูปที่ 4.28 ทำการหาการกระจายตัวของอนุภาคที่ 0-90 μm พบว่าเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์มีการกระจายตัวค่อนข้างสูงและมีขนาดอนุภาคเล็ก เป็นชนิดของ CaCO_3 แต่หลังจากที่เปลือกไข่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง จะเห็นว่าที่เวลา 1 ชั่วโมง จะมีการกระจายตัวอนุภาคสูงที่สุด อยู่ในช่วง 20-60 μm และมีปริมาตรรูพรุนประมาณ 5.2% สำหรับที่เวลาอื่นๆ มีการกระจายตัวของปริมาตรค่อนข้างกว้างและไม่แน่นอน ดังนั้น จึงใช้การแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในการศึกษา

4.2.5 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกออกไซด์ด้วยเทคนิค XRD

การหาโครงสร้างผลึกออกไซด์เป็นการใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ทดสอบโดยใช้เปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง พบว่าเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์

จะปรากฏพีคของค่า 2θ ที่ 29.4° ของ CaCO_3 เป็นส่วนใหญ่ และเปลี่ยนไปผ่านการแคลไซน์แล้วจะปรากฏพีคของค่า 2θ ที่ประมาณ CaO ที่ $32.2^\circ, 37.4^\circ, 53.9^\circ, 64.2^\circ$ และ 67.4° จากการเตรียมตัวอย่างในข้อ 2.4.4 ซึ่งสอดคล้องกับพีคของ CaO ทางการค้า แสดงว่า CaCO_3 เปลี่ยนเป็น CaO และปล่อยแก๊ส CO_2 ออกมา แสดงดังรูปที่ 4.22 และตารางที่ 4.21



รูปที่ 4.22 โครงสร้างผลึกออกไซด์ของเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.21 พีคหลักของผลึกออกไซด์ของเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง และ CaO ทางการค้า^[29] ด้วยเทคนิค XRD

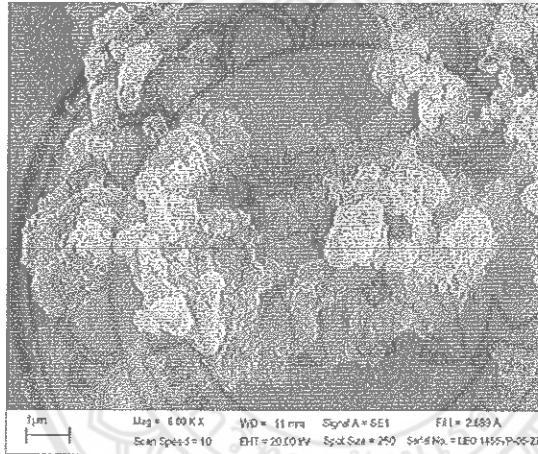
| สารตัวอย่าง | 2θ |
|--|--|
| JCPDS data (CaCO_3) ^[29] | $29.4^\circ, 39.4^\circ, 43.2^\circ, 47.4^\circ, 48.5^\circ$ |
| JCPDS data (CaO) ^[29] | $32.2^\circ, 37.3^\circ, 58.3^\circ, 64.1^\circ, 67.3^\circ$ |
| CaCO_3 | $29.4^\circ, 39.5^\circ, 43.2^\circ, 47.6^\circ, 48.6^\circ$ |
| CaO-1 hr | $32.2^\circ, 37.4^\circ, 53.9^\circ, 64.2^\circ, 67.4^\circ$ |
| CaO-2 hr | $32.2^\circ, 37.4^\circ, 53.9^\circ, 64.2^\circ, 67.4^\circ$ |
| CaO-3 hr | $32.2^\circ, 37.4^\circ, 53.9^\circ, 64.2^\circ, 67.4^\circ$ |
| CaO-4 hr | $32.2^\circ, 37.4^\circ, 53.9^\circ, 64.2^\circ, 67.4^\circ$ |

4.3 ผลการวิเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้น (Hierarchical structure)

4.3.1 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา (Morphology) โดยใช้เครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope : SEM)

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้นโดยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 8,000 เท่า ดังรูปที่ 4.23 แสดงให้เห็นสัณฐานวิทยาของแคลเซียมออกไซด์ที่มีลักษณะทรงกระบอกขนาดเล็กกระจายตัวและซ้อนทับกันอยู่

ตามลักษณะสัณฐานของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้นแสดงให้เห็นว่า ลักษณะสัณฐานของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีการเปลี่ยนแปลงจากแคลเซียมออกไซด์ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C ระยะเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์จากวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้นนั้นมีนัยสำคัญต่อคุณลักษณะของแคลเซียมออกไซด์ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C ระยะเวลา 1 ชั่วโมง ที่เป็นตัวต้นแบบ



รูปที่ 4.23 ภาพถ่าย SEM ของแคลเซียมออกไซด์จากวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้น (Hierarchical structure) กำลังขยาย 8,000 เท่า

4.3.2 วิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller Method (BET)

แคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้น (Hierarchical Structure) ไปวิเคราะห์พื้นที่ผิวโดยอาศัยการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -195 °C เมื่อคำนวณด้วยสมการ Multipoint BET (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller) พบว่าพื้นที่ผิวของสารประกอบแคลเซียมออกไซด์ก่อนการเผาที่ได้คือ 2.03 m²/g และแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้นแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C ระยะเวลา 1 ชั่วโมง คือ 15.9 m²/g จึงกล่าวได้ว่าปฏิกิริยาการเรียงตัวใหม่ของอนุภาคแคลเซียมออกไซด์โดยวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้นมีอิทธิพลส่งผลกระทบต่อพื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์จากเดิมให้มีพื้นที่ผิวที่สูงขึ้น

บทที่ 5

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

5.1 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

จากผลการศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนโดยเทคนิค TGA ซึ่งจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อได้รับความร้อนและเกิดการสลายพันธะเทียบกับเวลาหรืออุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น โดยอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการสลายพันธะของสารจะอยู่ที่ประมาณ 800-900 °C

จากการหาผลผลิตร้อยละของ CaO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง จะเห็นว่าเมื่อน้ำหนักของ CaO ที่มีค่ามาก ผลผลิตร้อยละก็จะมากขึ้นด้วย ดังนั้น จึงบอกได้ว่าน้ำหนักของ CaO จะแปรผันตรงกับผลผลิตร้อยละของ CaO และจากผลผลิตร้อยละเฉลี่ยของจะเห็นว่าที่เวลาแคลไซน์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะให้ผลผลิตร้อยละเฉลี่ยมากที่สุด คือ 64.29% เนื่องจากระยะเวลาที่ใช้ในการแคลไซน์สั้นจะทำให้เกิดการสูญเสียน้ำหนักของ CaO น้อย ผลผลิตที่ได้จึงมีค่ามาก

จากการศึกษาความแรงเบสด้วย Hammett Indicator และ Hammett method โดยการไทเทรตกับ Benzoic acid ดูการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ที่ทดสอบกับเปลือกไข่ โดยทำการเปรียบเทียบกับความแรงเบส (Basic strength) พบว่าเปลือกไข่ที่ยังไม่ผ่านการแคลไซน์จะมีการเปลี่ยนแปลงสีอินดิเคเตอร์ที่ความแรงเบสอยู่ในช่วง $7.2 < H_{-} < 9.3$ แต่หลังจากที่นำเปลือกไข่ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ที่ให้ค่าความแรงเบสอยู่ในช่วง $15.0 < H_{-} < 18.4$ ซึ่งถือว่าค่อนข้างสูงเพราะ CaCO₃ มีการสลายตัวเป็น CaO และ CO₂ ออกมาซึ่ง CaO มีค่าความเป็นเบสที่สูงอยู่แล้วและสอดคล้องกับการทดสอบโดยใช้เครื่องมือ TPD

จากการหาหมู่ฟังก์ชันของ CaO โดยการวัดการดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วงอินฟราเรดที่อยู่ในช่วงเลขคลื่นประมาณ 4000 - 400 cm⁻¹ ของเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และผ่านแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง จะเห็นว่าเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C แล้วพีคจะปรากฏในตำแหน่งที่ใกล้เคียงกัน แต่มีพีคของหมู่ O-H stretching ปรากฏขึ้นด้วย เนื่องจากเปลือกไข่ที่ใช้วิเคราะห์มีความชื้นเกิดขึ้น และเปลือกไข่ที่ไม่ได้ผ่านการแคลไซน์จะสังเกตได้ว่าไม่ปรากฏพีคของหมู่ O-H stretching แต่จะปรากฏพีคของหมู่ C-H bending ที่ชัดเจน

จากการวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของเปลือกไข่ โดยอาศัยการแทนที่พื้นที่ผิวหรือรูพรุนด้วยการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และผ่านแคลไซน์อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นทำให้พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นจาก 2.03 เป็น 7.18 m²/g ซึ่งทำให้ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนเพิ่มขึ้นตาม โดยที่เวลา 1 ชั่วโมง มีพื้นที่ผิวสูงสุด คือ 7.18 m²/g เนื่องจากถ้ามีพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนที่มากจะทำให้มีการดูดซับแก๊สไนโตรเจนได้ดี ดังนั้นที่เวลา 1 ชั่วโมง มีพื้นที่ผิวสูงสุด คือ 7.18 m²/g จึงใช้ในการศึกษาต่อไป และจากการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -195 °C พบว่าเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และผ่านแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 2 และ 3 ชั่วโมง จะเป็นไอโซเทอมชนิดที่ 2 มักจะเกิดกับวัสดุที่ไม่มีรูพรุนหรือมีความเป็นรูพรุนขนาดใหญ่ ส่วนเปลือกไข่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะเป็นไอโซเทอมชนิดที่ 4 ซึ่งพบมากในวัสดุที่มีรูพรุนส่วนใหญ่เป็นรูพรุนขนาดกลางมีทั้งการดูดซับ (Adsorption) และการคายการดูดซับ (Desorption) เนื่องจากเมื่อความดันสัมพัทธ์สูงขึ้นการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเกิดการควบแน่นแคปิลารีขึ้นในรูพรุนทำให้ช่วง Desorption มีปริมาณการดูดซับที่สูงกว่าการเกิดการดูดซับที่ความดันเท่ากัน

จากการศึกษาลักษณะพื้นฐานของเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และผ่านแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง จะเห็นว่าเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์จะเป็นลักษณะพื้นผิวเป็นก้อนและมีความหนาแน่นสูง หรือมีช่องว่างน้อยของ CaCO₃ ส่วนเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C ที่เวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง จะมีลักษณะพื้นฐานของ CaO จะมีรูปร่างอนุภาคไม่แน่นอนหรือขนาดหลากหลาย พบว่าอนุภาคอยู่ระหว่าง 1-10 ไมครอน โดยอนุภาคที่มีขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวมากขึ้น รุพรมีขนาดใหญ่ ดังแสดงในการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ 3 ชั่วโมง และในอนุภาคที่มีขนาดอนุภาคใหญ่จะมีพื้นที่น้อย แสดงได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ 4 ชั่วโมง

จากการหาการกระจายตัวของอนุภาคที่ 0-90 μm พบว่าเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์มีการกระจายตัวค่อนข้างสูงและมีขนาดอนุภาคเล็ก เป็นชนิดของ CaCO₃ แต่หลังจากที่เปลือกไข่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง จะเห็นว่าที่เวลา 1 ชั่วโมง จะมีการกระจายตัวของอนุภาคสูงที่สุด อยู่ในช่วง 20-60 μm และมีปริมาตรรูพรุนประมาณ 5.2% สำหรับที่เวลาอื่นๆ มีการกระจายตัวของปริมาตรค่อนข้างกว้างและไม่แน่นอน

จากการหาโครงสร้างผลึกออกไซด์ที่มุมการเลี้ยวเบนที่ 10-100° พบว่าเปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์จะปรากฏพีคของค่า 2θ ที่ประมาณ 29.4°, 39.5°, 43.2°, 47.6° และ 48.6° ที่เป็น CaCO₃ และเปลือกไข่ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 2 3 และ 4 ชั่วโมง จะปรากฏพีคของค่า 2θ ที่ประมาณ 32.2°, 37.4°, 53.9°, 64.2° และ 67.4° ที่เป็น CaO แสดงว่าที่อุณหภูมิ 900 °C สามารถทำให้เปลือกไข่ไกซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็น CaCO₃ เปลี่ยนเป็นผลึก CaO ได้อย่างสมบูรณ์ โดยที่ความบริสุทธิ์ของแคลเซียมออกไซด์ที่ได้รับจากระยะเวลาการแคลไซน์ 1 ถึง 4 ชั่วโมง มีความบริสุทธิ์อยู่ที่ 9.79 - 98 % ไม่มีผลต่อความบริสุทธิ์ของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

จากการพัฒนาให้เปลือกไข่ไกมีประสิทธิภาพที่ดีขึ้น ได้ทำการสังเคราะห์ CaO ด้วยวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้น (Hierarchical Structure) ผลการวิเคราะห์พบว่าพื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้นโดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C ระยะเวลา 1 ชั่วโมงได้เท่ากับ 15.9 m²/g ซึ่งมีความเพิ่มขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการทดลองพบว่าการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ด้วยวิธีทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบลำดับชั้น (Hierarchical Structure) มีพื้นที่ผิวน้อยกว่าที่คาดหวังไว้ เนื่องจากการเข้าทำปฏิกิริยาที่เร็วเกินไปจากผลของความแรงเบสของแคลเซียมออกไซด์ที่สูง ดังนั้นจึงควรหาวิธีที่จะชะลอการเข้าทำปฏิกิริยาเพื่อให้การเข้าทำปฏิกิริยาช้าลง จึงจะทำให้การเรียงตัวของโมเลกุลดีขึ้นและส่งผลถึงพื้นที่ผิว และจากการศึกษาสังเคราะห์ด้วยวิธีปรับด้วยตัวแม่แบบ (Templated synthesis of Calcium Oxide) ควรศึกษาในการเติมสารลดแรงตึงผิวประเภทอื่นๆ ซึ่งอาจนำไปสู่การสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวที่สูงขึ้น

บรรณานุกรม

1. วิชัย ดำรงโกภักดิ์. (2012). เทคโนโลยีการนำเปลือกไข่มาใช้ประโยชน์. วารสารวิทยาศาสตร์ประยุกต์, 11(2), 75-83.
2. ประโยชน์ของเปลือกไข่. (2014). ค้นเมื่อ 13 สิงหาคม 2562, จาก <http://talk.mthai.com/topic/409272>.
3. สถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและน้ำมันพืช. ไบโอดีเซลคืออะไร. ค้นเมื่อ 2 สิงหาคม 2558, จาก <http://www.biodiesel.eng.psu.ac.th/whatis.php>
4. อัจฉรา อิ่มคา พุดคำ และอภิพงษ์ พุดคำ. (2014). บทควมปริทัศน์ การสังเคราะห์และคุณลักษณะของ แคลเซียมออกไซด์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซล. Naresuan University Journal Science and Technology
5. การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแคลเซียมเป็นพื้นฐาน. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
6. ไทยโพลีเคมีคัล. Calcium Oxide, แคลเซียมออกไซด์. ค้นเมื่อ 13 สิงหาคม 2562, จาก <http://thaipolychemicals.blogspot.com/2014/01/calcium-oxide.html>
7. มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง. (2012). FTIR-Raman Spectrometer. ค้นเมื่อ 20 มิถุนายน 2562, จาก <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/chemical-analysis-instrument-menu/item/139-ftir-raman-spectrometer.html>
8. สุพะไชย จินดาวงศ์กุล. (ม.ป.ป.). การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรพรุนของวัสดุดูดซับ. วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ. 60 (189). 22-24
9. มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง. (2012). Scanning Electron Microscope : SEM. ค้นเมื่อ 20 มิถุนายน 2562, จาก <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/micro-analysis-instrumentmenu/item/96-scanning-electron-microscope.html>
10. Syntech. ทฤษฎีและหลักการวิเคราะห์ X-ray fluorescence spectrometry (XRF). ค้นเมื่อ 11 กรกฎาคม 2562, จาก <http://www.bestsci.com/index.php?lay=show&ac=article&id=538907996&Ntype=17>
11. Thermogravimetric Analysis (TGA). ค้นเมื่อ 20 มิถุนายน 2562, จาก dric.nrct.go.th/direct_fulltext.php?bid=193616&file...finish.pdf
12. มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง. (2012). Particle size analyzer. ค้นเมื่อ 5 กรกฎาคม 2562, จาก <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/micro-analysis-instrument-menu/item/113-particle-size-analyzer.html>
13. Mootabadi H, Salamatinia B, Bhatia S, Abdullah, A. H., Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts. Fuel 2010 : 1818-1825.
14. Huaping Z, Zongbin W, Yuanxiong C, Ping Z, Shijie D, Xiaohua L, et al. Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process. Chinese Journal of catalysis 2006; 27: 391-396.

15. Kouzu M, Kasuno T, Tajika M, Sugimoto Y, Yamanaka S, Hidaka J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel* 2008; 87: 2798-2806.
16. มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง. (2012). X-ray Diffractometer XRD. ค้นเมื่อ 13 สิงหาคม 2562, จาก <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/micro-analysis-instrument-menu/item/87--เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์-xrd.html>
17. ปานฉัตร กลัดเจริญ. (2554). การผลิตและทดสอบถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการแยกสลายไผ่รวกด้วยความร้อน. มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
18. Flaheh Mosaddegh, Asadollah Hassankhani. Preparation and characterization of nano-CaO based on eggshell waste: Novel and green catalytic approach to highly efficient synthesis of pyrano [4,3-*b*]pyrans. *Chinese Journal of Catalysis* 35 (2014) 351–356
19. Huda Muhammad Badrul, Nuryanto Rahmat, Suhandono Steven, Fadhilah Syarifah, Wiersih Shelly, Prakoso Fiky Agung. Synthesis and Characterization of Nano Calcium Oxide from Eggshell to be Catalyst of Biodiesel Waste Oil. *ASTECHNOVA* 2014
20. Anil Kumar, David K Some, Kirimi H Kiriamiti. Pretreatment of CaO Catalyst for Transesterification of Croton Megalocarpus Oil. *Journal of Sustainable Research in Engineering* 1 (2) 2014, 57-62
21. Jozef Lengyel, Zuzana Cvengrošová, Ján Cvengroš. Transesterification of Triacylglycerols over Calcium Oxide as Heterogeneous Catalyst. *Petroleum & Coal* 51(3) 2009, 216-224
22. Thermogravimetric Analysis (TGA). ค้นเมื่อ 20 มิถุนายน 2562, จาก dric.nrct.go.th/direct_fulltext.php?bid=193616&file...finish.pdf
23. กิตติศักดิ์ชัย นามจันทร์ เขมฤทัย ถามะพัฒน์ เอกชัย หุ่นนิววัฒน์ และ พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ. การวิเคราะห์เปลือกไข่เป็ดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด. ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
24. ศิริวัฒนา หัทสนธ์ รัตนชัย ไพรินทร์ และ คณิต กฤษณ์นังกูร. (2013). การเปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO จากเปลือกหอยแครง และเปลือกปูทะเล ในการผลิตไบโอดีเซล. *Agricultural Sci. J.* 44 (2) (Suppl.): 553-556
25. สุกกร บุญยีน, พัชรพร เทียมปาน และสมลักษณ์ เรื่องสุทธินฤภาพ. (2556). การสังเคราะห์ตัวเร่งวิวิธพันธ์จากเปลือกหอยเหลือทิ้งเพื่อใช้เตรียมไบโอดีเซล. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี.
26. ทีปกร พรไชย. (2557). การสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ที่มีพื้นผิวจำเพาะสูงจากเศษเปลือกไข่ไก่.
27. อินพราเรต สเปคโตรสโคปี. ค้นเมื่อ 20 มิถุนายน 2562, จาก <http://e-book.ram.edu/e-book/c/CM328/CM328-10.pdf>
28. SEC Magazine. สำนักงานเลขานุการศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. ค้นเมื่อ 20 มิถุนายน 2562, จาก sec-magazine-2557-04-ftir.pdf
29. Aldes Lesbani, Palita Tamba, Risfidian Mohadi, and Fahmariyanti. Preparation of Calcium Oxide from *Achatina fulica* as Catalyst for Production of Biodiesel from Waste Cooking oil. *Indo. J. Chem.*, 2013, 13 (2), 176 - 180

ภาคผนวก

ตารางเปรียบเทียบวัตถุประสงค์ กิจกรรมที่วางแผนไว้ และกิจกรรมที่ดำเนินการและผลที่ได้รับตลอดโครงการ

เอกสารแนบหมายเลข 5
 ตัวชี้วัดเพื่อการประเมินผลสำเร็จของโครงการ
 อัจฉรา อิ่มคำ พุดคำ
 การสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์พื้นที่ผิวสูงจากเศษเปลือกไข่อุตสาหกรรม

| ที่ | ประเภทผลงาน | เป้าหมาย | ทำได้จริง | เปลี่ยนแปลง |
|-----|--|----------|-----------|-------------|
| 1 | ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติที่มีค่า Impact Factor | 0 | 0 | |
| 2 | ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ (ไม่มีค่า Impact Factor) | 0 | 1 | |
| 3 | ตีพิมพ์ในวารสารระดับประเทศ | 1 | 1 | |
| 4 | นำเสนอในการประชุมวิชาการในระดับนานาชาติ ที่มีการตีพิมพ์ Proceedings | 0 | 0 | |
| 5 | นำเสนอในการประชุมวิชาการในระดับชาติ ที่มีการตีพิมพ์ Proceedings | 0 | 0 | |
| 6 | ตีพิมพ์ในบทความทางวิชาการ ตำรา หรือหนังสือที่มีการรับรองคุณภาพ | 0 | 0 | |
| 7 | ถ่ายทอดผลงานวิจัย / เทคโนโลยีสู่กลุ่มเป้าหมายและได้รับการรับรองการใช้ประโยชน์จากหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง (ทั้งหมดรวม คน) | 0 | 0 | |
| 8 | ได้สิ่งประดิษฐ์ อุปกรณ์ เครื่องมือ หรืออื่นๆ เช่น ฐานข้อมูล Software ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ต่อไป | 0 | 0 | |
| 9 | อนุสิทธิบัตร | 0 | 0 | |
| 10 | สิทธิบัตร | 0 | 0 | |
| 11 | ลิขสิทธิ์ | 0 | 0 | |

รายละเอียด KPI ที่ได้
 วารสารวิชาการระดับนานาชาติไม่มีค่า Impact Factor: Apipong Puikham, Somchai Ladhan, Ajchara Imkum Puikham Changing of particles size and pore structure of calcium oxide during calcinations of industrial eggshell waste
 ตีพิมพ์ในวารสารระดับประเทศ: สมชาย ลาดหาร, อัจฉรา อิ่มคำ พุดคำ, ยุวดี ไชยเชษฐ์, กนกวรรณ ศุภรัตน์, อภิพงษ์ พุดคำ การสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์พื้นที่ผิวสูงจากเศษเปลือกไข่เหลือทิ้งอุตสาหกรรมด้วยกระบวนการทางเคมี

ลงชื่อ.....
 (อ.อ. อัจฉรา อิ่มคำ พุดคำ)

บทความวิจัยตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ (ไม่มีค่า Impact factor)

Changing of particle size and pore structures of calcium oxide during calcinations of industrial eggshell waste

Apipong Putkham^{1,a}, Somchal Ladhan^{2,b}, Ajchara Imkum Putkham^{3,c}

^{1,2}Sustainable Environment and Energy Research Unit, Faculty of Environment and Resource Studies, Mahasarakham University, Thailand.

³Department of Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University, Thailand.

^aApipong.p@msu.ac.th, ^b58011751002@msu.ac.th, ^cAujcharai@nu.ac.th.

Keywords: calcium oxide, eggshell, catalyst, pore structure, calcination.

Abstract. Surface area and particle size are significant properties of a catalyst that determine the reaction rate of the heterogeneous catalyst. In this research, calcium oxide derived from industrial eggshell waste was synthesized by thermal decomposition method under air-atmosphere. The obtained eggshell waste was washed, dried, and ground to 420 μm followed by calcination of the ground eggshell in different conditions including calcination temperature (800 to 900 °C) and holding time (1 to 4 hours). Changes of pore structure and the median particle size diameter of the obtained calcium oxides were systematically investigated by various scientific instruments. Results from powder X-ray diffractometer (PXRD) indicated that the calcium oxide can be obtained after calcination at both 800 and at 900 °C. Laser diffractometer shows that median particle size diameter of calcium oxide significantly decreased by about 76-95 % with increasing of both calcination temperature and holding time. Additionally, specific surface area of calcium oxides determined by N_2 adsorption experiment at -195 °C shows that surface area of calcium oxide dramatically decreased (37-84 %) with increasing both calcination temperature from 800 to 900 °C and calcination time from 1 to 4 hours. These results indicated that both calcination temperature and time play an important role in the shrinkage of pores of calcium oxide. Higher calcination temperature and longer holding time induce more shrinkage of pore leading to smaller particle size diameter and lower surface area of the calcium oxide catalyst.

Introduction

Thailand is the second largest producer of chicken eggs in Southeast Asia. This chicken egg production generates a huge amount of eggshell waste. Most of this eggshell waste goes to landfill site which leads to several environmental problems e.g odour and methane emission from landfill. Much of this egg shell waste should be properly managed. Eggshell contains about of 96 % of CaCO_3 , which can be potentially used as an environmentally benign catalyst and filler in a wide range of processes, e.g. pet food production, chemical synthesis, petrochemical industry, and biodiesel production processes[1,2]. Recently, production of calcium oxide from various shells has been studied. Most of the these studies focused on the production of high purity CaO with high surface area via simple thermal decomposition[3,4]. This is because both purity and high surface area of the material play crucial roles in the performance of a heterogeneous catalyst. Furthermore, pore size distribution in any porous media has a significant effect on the mass transfer through the pores[5]. Our previous report indicated that prolonged calcination time at 800 °C decreased the surface area of the CaO product[6]. It is useful to understand the surface and pore transformations in order to synthesize the porous materials for high potential applications. In this study, clear evidence of changing particle size and pore structure during calcinations of calcium oxide at various calcination temperatures and times are reported.

Materials and methods

Preparation of Materials

Chicken egg shells were collected from large hatchery farm in Nakhon Ratchasima province, Northeast of Thailand. Firstly, eggshells were washed with water to remove dirt and other impurities followed by air drying for 24 hours. The shell membranes contained in the air dried eggshell were then hand removed. Secondly, the air dried eggshells were ground with Panasonic MX-AC400 and press through sieved (No. 40) to give the powdered eggshells with particle size lower than 420 μm .

Experimental procedure and characterization

The eggshell powder was calcined at 800 °C or 900 °C and holding temperatures were set for 1 to 4 hours in the muffle furnace under atmospheric conditions. Heating rate of the furnace was set at 50 °C per minute. The crystalline structure of calcium oxides obtained from the calcite product of eggshell powder was then characterized by Powder X-ray Diffractometer (PXRD) Bruker D8 ADVANCE. Particle size diameters of the obtained CaO were determined by Laser Diffraction Particle Size Analyzer Beckman Coulter LS 230. In addition, TriStar II 3020 was used for the determination of N_2 adsorption/desorption on CaO at -195° C followed by calculation of specific surface area and pore volume distribution of the CaO by BET (Brunauer-Emmett-Teller equation) and BJH (Barrett-Joyner-Halenda equation) theories, respectively.

Results and discussions

Effect of thermal decomposition on crystalline structure

The PXRD patterns of eggshell, commercial CaO, and the calcined eggshell waste prepared at 900 °C for 1 to 4 hours holding time are shown in Fig.1 and Table 1. In comparison, the PXRD peaks of eggshell match well with the peaks of CaCO_3 provided by Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)[7]. The PXRD of the calcined eggshell waste prepared at 900 for 1 to 4 hours appeared at approximately 2θ angles of 32.2°, 53.9°, 64.2°, and 67.4° with a major peak at 37.4°. Furthermore, the PXRD peaks of calcined eggshells also match well with the PXRD peaks of commercial CaO. This indicates that calcium carbonate (in form of eggshell) completely transforms to calcium oxide and releases CO_2 gas.

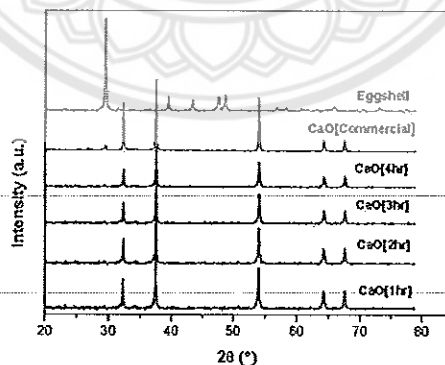


Figure 1 PXRD patterns of eggshell, commercial CaO, and calcined eggshell waste prepared at 900 °C for holding time 1 to 4 hours.

Table 1 Major diffraction peaks of eggshell, commercial CaO, and calcined eggshell waste collected by PXRD technique.

| Samples | Calcination temperature | Compound | 2 θ |
|-------------------------------|-------------------------|-------------------|--|
| JCPDS data[7] | - | CaCO ₃ | 29.4° 39.4° 43.2° 47.4° 48.5° |
| | | CaO | 32.2° 37.3° 58.3° 64.1° 67.3° |
| Egg-shell wastes[6] | 800 °C 1h | CaO | 32.2° 37.4° 53.9° 64.2° 67.4° |
| Egg-shell wastes[8] | 800 °C 2h | CaO | 32.3° 37.42° 53.92° 64.22° 67.42° |
| Egg-shell [9] | 800 °C 2h | CaO | 32.3° 37.44° 53.94° 64.24° 67.46° 79.82° |
| | 900 °C 2h | CaO | 32.24° 37.4° 53.9° 64.2° 67.42° 79.82° |
| | 1000 °C 2h | CaO | 32.22° 37.38° 53.88° 64.18° 67.4° 79.68° |
| Egg-shell wastes (this study) | As received | CaCO ₃ | 29.4° 39.5° 43.2° 47.6° 48.6° |
| | 900 °C 1h | CaO | 32.2° 37.4° 53.9° 64.2° 67.4° |
| | 900 °C 2h | CaO | 32.2° 37.4° 53.9° 64.2° 67.4° |
| | 900 °C 3h | CaO | 32.2° 37.4° 53.9° 64.2° 67.4° |
| | 900 °C 4h | CaO | 32.2° 37.4° 53.9° 64.2° 67.4° |

Effect of thermal decomposition on particle size

From Fig.2, calcination of eggshell at 800 and 900 °C with holding time for 1 hour gave the median particle size of CaO of 59.8 and 10.5 μm , respectively. The median particle size of CaO obtained from calcinations temperatures of 800 and 900 °C for 2 to 4 hours holding time are in the range of 12.8-13.7 and 6.4-10.4 μm , respectively. These results indicate that increasing both calcination temperature, from 800 to 900 °C, and prolonging the holding time beyond 1 hour significantly decreased median particle size of CaO. However, holding calcinations time longer than 2 hours has only a minimal effect on median particle size of CaO. Castro et al.[9] also reported that there is no significant difference in the crystalline size of CaO obtained from eggshell calcinations at 800 and 900 °C for 2 hour holding time. The particle size distribution of CaO samples was analysed (Figure 3) Fig. 3(a) shows that broad particle size distribution was found on CaO obtained from calcinations performed at 800 °C for 1 hour, while narrow size distributions of CaO were found after the holding calcinations time was increased from 2 to 4 hours. For fig.3(b), particle size distribution of CaO obtained from calcination temperature of 900 °C for 1 to 4 hours was found to be in range of 1-80 μm which is narrower than for calcinations performed at 800 °C. It is noticeable that the volume of particle sizes reduces with increasing calcination temperature and holding time.

Effect of thermal decomposition on surface area and pore size

The results from N₂ adsorption on various materials indicate that eggshell and commercial CaO have BET-specific surface area of 2.0 and 3.1 m²/g, respectively. These results were similar to those reported by Niju et al. [10]. In addition, the BET-specific surface area of CaO obtained from calcined eggshells at different calcination conditions are shown in Figure 4. Initially, calcined eggshells treated at 800 and 900 °C with 1 hour holding time show specific surface area of 11.4 and 7.1 m²/g, respectively, which are higher than the specific surface areas of eggshells and commercial CaO. However, it appears that the specific surface areas of the CaO were dramatically decreased to 2.0 m²/g with increasing of holding time to 2 hours. It appears that the specific surface areas of the CaO were slightly change after prolonging the holding time beyond 2 hours. The pore size distributions of calcined CaO prepared under different calcination conditions were also investigated and shown in Fig. 5. There are three types of pores (micropore, mesopore, and macropore) found in CaO calcinations at 800 °C for 1-4 hour holding time. However, the volume of all types of pore sharply decreased in number when the eggshell was calcined for more than 1 hour as shown in Fig.5a. A

similar trend was found for eggshell calcination at 900 °C in this study which, is also has similar trend to calcinations of nano CaCO₃ and limestone [11,12]. It is remarkable that there are two changing stages of both the surface area and the pore size distribution. The first stage is pore evolution state, which occurs within the first hour of calcination. This first stage probably takes place due to the thermal decomposition of CaCO₃ in eggshells as it releases the CO₂ product and evolves pores in CaO. The second stage is the shrinking state of particle size and pore volume of CaO occurring during further increases of both calcination temperature and holding time.

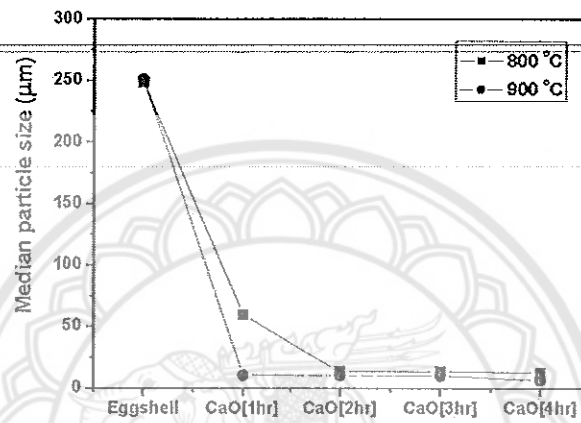


Figure 2 Median particle size diameter of eggshell and CaO obtained from various calcination conditions.

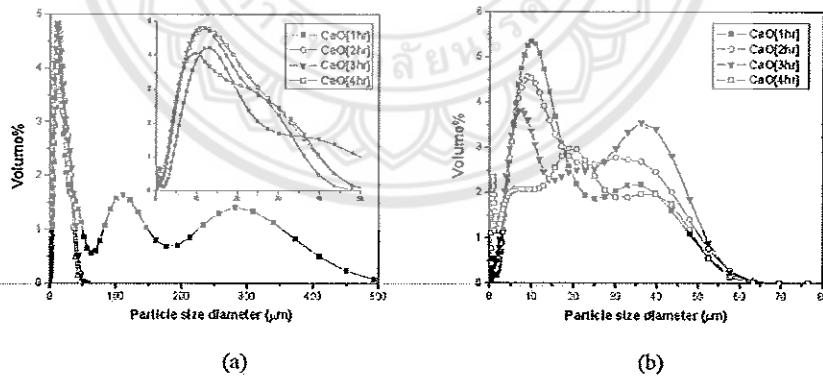


Figure 3 Particle size distribution of CaO obtained from various calcination conditions a) at 800 °C and b) at 900 °C

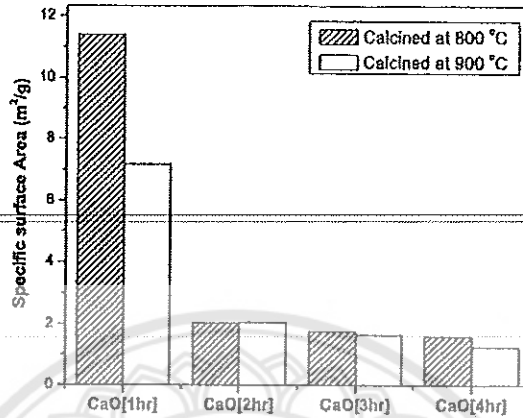


Figure 4 BET-specific surface area of calcined eggshells prepared at 800 and 900 °C with holding time of 1 to 4 hour

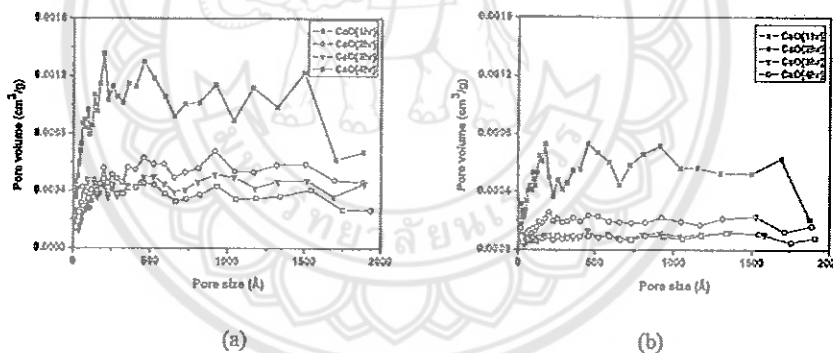


Figure 5 Volume of pore size distributions of calcined CaO prepared under different calcination conditions a) 800 °C and b) 900 °C

Conclusions

Particle size, surface area, and pore volume of CaO derived from calcinations of eggshell waste at various conditions were reported. The results are remarkably clear in that, calcination conditions not only have a strong effect on median particle size of CaO but also have a further significant effect on both surface area and pore volume of CaO. Surface area and pore volume of the CaO evolves within the first hour of holding calcination temperature. Further increases in calcination temperature and holding time lead to small particle size, low specific surface area, and pore volume of the obtained CaO.

Acknowledgments

The authors are grateful for support from Sustainable environment and energy research unit, faculty of Environment and Resource studies. Charoen Pokphand Foods Public Company Limited (CPF) and Research and Researcher for Industry (RRI) project are also highly appreciated for their financial support in this study.

References

- [1] Putkham AI, Ladhan S, Putkham A. Factors Affecting the Particle Size of Bio-Calcium Carbonate Synthesized from Industrial Eggshell Waste. *Materials Transactions*. 2018;59(8):1220-1224.
- [2] Boyjoo Y, Pareek VK, Liu J. Synthesis of micro and nano-sized calcium carbonate particles and their applications. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2(35):14270-14288.
- [3] Tsuboi Y, Koga N. Thermal Decomposition of Biomineralized Calcium Carbonate: Correlation between the Thermal Behavior and Structural Characteristics of Avian Eggshell. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018;6(4):5283-5295.
- [4] Ayodeji AA, Modupe OE, Rasheed B, Ayodele JM. Data on CaO and eggshell catalysts used for biodiesel production. *Data in Brief*. 2018;19:1466-1473.
- [5] Wu S, Uddin MA, Sasaoka E. Effect of Pore Size Distribution of Calcium Oxide High-Temperature Desulfurization Sorbent on Its Sulfurization and Consecutive Oxidative Decomposition. *Energy & Fuels*. 2005;19(3):864-868.
- [6] Pornchai T, Putkham AI, Putkham A. Effect of calcination time on physical and chemical properties of CaO-catalyst derived from industrial-eggshell wastes. *Journal of Science and Technology Mahasarakham University*. 2016;35(6):693-697.
- [7] Lesbani A, Tamba P, Mohadi R, Fahmariyanti F. Preparation of calcium oxide from *Achatina fulica* as catalyst for production of biodiesel from waste cooking oilING OIL. *Indonesian Journal of Chemistry*. 2013;13(2):5.
- [8] Park HJ, Jeong SW, Yang JK, Kim BG, Lee SM. Removal of heavy metals using waste eggshell. *Journal of Environmental Sciences*. 2007;19(12):1436-1441.
- [9] Castro L. d. S, Barañano A. G, Pinheiro C. J. G, Menini L, Pinheiro P. F. Biodiesel production from cotton oil using heterogeneous CaO catalysts from eggshells prepared at different calcination temperatures. *Green Processing and Synthesis*. Vol 82019:235-244.
- [10] Niju S, Meera KM, Begum S, Anantharaman N. Modification of egg shell and its application in biodiesel production. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2014;18(5):702-706.
- [11] Zhu Y, Wu S, Wang X. Nano CaO grain characteristics and growth model under calcination. *Chemical Engineering Journal*. 2011;175:512-518.
- [12] Fuertes AB, Alvarez D, Rubiera F, Pis JJ, MarbÁN G, Palacios JM. Surface area and pore size changes during sintering of calcium oxide particles. *Chemical Engineering Communications*. 1991;109(1):73-88.

| Your Name | Title* | Research Field | Personal website |
|-----------------------|---------------------|-------------------------------------|------------------|
| Apipong Putkham | assistant professor | Waste Utilization, porous materials | |
| Somchai Ladhan | master student | Waste Utilization | |
| Ajchara Imkum Putkham | assistant professor | Characterization of materials | |



แบบตอบรับการตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติและการเข้าร่วมประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

South Asia Institute of Science and Engineering

Acceptance Notification and Invitation Letter

The 8th International Conference on Material Science and Engineering Technology
(ICMSET 2019)

Singapore October 19-21, 2019

<http://www.icmset.com/>



Scientific.Net
By Trans Tech Publications Ltd

Apipong Putkham

Sustainable Environment and Energy Research Unit, Faculty of Environment and Resource Studies, Mahasarakham University, Thailand

Email: Apipong.p@msu.ac.th

Dear Apipong Putkham, Somchai Ladhan, Ajchara Imkum Putkham,

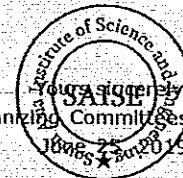
We are pleased to inform you that, after our peer review (please refer to the attached files), your manuscript identified below has been accepted for publication and oral presentation by the 8th International Conference on Material Science and Engineering Technology (ICMSET 2019) to be held in Singapore during October 19-21, 2019.

Paper ID: ET19-305

Paper Title: Changing of particle size and pore structures of calcium oxide during calcinations of industrial eggshell waste

If the above paper is registered on time, it will be published by **Materials Science Forum** (ISSN print 0255-5476 / ISSN web 1662-9752, Trans Tech Publications), Indexed by Elsevier: SCOPUS, EI Compendex (CPX).

ICMSET 2019 Organizing



การสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ที่พื้นที่ผิวสูงจากเศษเปลือกไข่เหลือทิ้งอุตสาหกรรม
ด้วยกระบวนการทางเคมี

Synthesis of High Surface Area of CaO from Industrial Eggshell Waste via
Chemical Processes

สมชาย ลาดหาร¹, อัจฉรา อิมกั พุฒภัก², ยิวดี ไชยเชษฐ³, กนกวรรณ สุकरันนาค¹, อภิพงษ์ พุฒภัก⁴
Somchai Ladhan, Ajchara Imkum Putkham, Yuwadee Chaiyachet, Kanokwan Sukaranandana,
Apipong Putkham

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษามลพิษทางกายภาพและทางเคมีของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเศษเปลือกไข่เหลือทิ้งอุตสาหกรรมด้วยกระบวนการทางเคมีคือวิธีโซลเจลและวิธีแม่แบบ สำหรับวิธีโซลเจลนั้นได้นำผงเปลือกไข่ไปแช่ในกรดอะซิติกเพื่อปรับสภาพให้พื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นก่อนที่จะนำไปใช้วิธีโซลเจล ในขั้นนี้ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะเปลือกไข่ได้ $4.3 \pm 0.07 \text{ m}^2/\text{g}$ และเมื่อผ่านวิธีโซลเจลแล้วได้พื้นที่ผิวจำเพาะของแคลเซียมออกไซด์ $14.9 \pm 0.07 \text{ m}^2/\text{g}$ สำหรับวิธีแม่แบบนั้นใช้สาร Polyethylene glycol (PEG) เป็นสารแม่แบบ โดยผสมแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากการแคลเซียมออกไซด์กับสารละลาย PEG ที่ความเข้มข้น 0.1-0.4 โมลาร์ จากนั้นจึงลิกซ์ แล้วนำไปแคลเซียมที่ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ผลจากการแคลเซียมพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ความเข้มข้นของ PEG อย่างไรก็ดี เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของ PEG สูงกว่า 0.2 โมลาร์ ส่งผลให้แคลเซียมออกไซด์ที่ได้มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง โดยที่ความเข้มข้นของ PEG 0.2 โมลาร์ จะทำให้ได้แคลเซียมออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวสูงสุด คือ $37.6 \pm 0.41 \text{ m}^2/\text{g}$ ซึ่งค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้คิดเป็น 12.5 เท่าของพื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์ทางการค้า และผลจากการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วย X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) พบว่าแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์ใกล้เคียงกับแคลเซียมออกไซด์ทางการค้า

คำสำคัญ: แคลเซียมออกไซด์ วิธีโซลเจล วิธีสังเคราะห์แม่แบบ เปลือกไข่

Abstract

In this research, both physical and chemical properties of CaO synthesized from industrial eggshell waste via two chemical processes, sol-gel and template methods, were studied. For sol-gel synthesis, crushed egg shells were firstly pretreated with acetic acid to improve the surface area followed by sol-gel step. The results

¹นิสิตปริญญาโท, ²อาจารย์ สาขาเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม อำเภอกันทรวิชัย จังหวัดมหาสารคาม 44150, ³อาจารย์, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม อำเภอเมือง จังหวัดมหาสารคาม 44150, ⁴ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สาขาคณิตศาสตร์และเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม อำเภอเมืองกันทรวิชัย จังหวัดมหาสารคาม

¹Graduate student, ²Lecturer, Division of Environmental Technology, Faculty of Environment and Resource Studies, Mahasarakham University, Kanokwanichai District, Mahasarakham 44150, Thailand. ³Lecturer, Department of Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University 65000

⁴Corresponding author, Assist. Prof. Apipong putkham, Ph.D. Faculty of Environment and Resource Studies, Mahasarakham 44150, Thailand, E-mail: Apipong.p@msu.ac.th

Indicated that specific surface area of eggshell derived from acid treated step and CaO obtained from sol-gel step were $4.3 \pm 0.07 \text{ m}^2/\text{g}$ and $14.9 \pm 0.07 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively. For template method, polyethylene glycol (PEG) was used as template solution. CaO obtained from calcite crusted eggshell was mixed with PEG solution varying from 0.1-0.4 M followed by refluxing and calcination at 800 °C for 1 hour. Remarkably, the surface Area and Porosity Analyzer (BET) show that specific surface areas of CaO obtained via template synthesis was increased with increasing of PEG concentration. However, increased concentration of PEG exceed 0.2 M tend to decrease the specific surface area of CaO. Additionally, the highest specific surface area of CaO ($37.6 \pm 0.41 \text{ m}^2/\text{g}$) was obtained via templating with 0.2 M of PEG. This specific surface of CaO is about 12.5 times compared to specific surface area of commercial CaO. The XRF result also indicates that the purity of CaO derived from template method is comparable to commercial CaO.

Keywords: Calcium oxide, Sol Gel, Template synthesis, Egg shell

บทคัดย่อ

ในกระบวนการผลิตลิเทียมไอออนที่ก่อปัญหาเรื่องกากของเสียอุตสาหกรรมขึ้น การแก้ปัญหาของเสียอุตสาหกรรมนี้มีอยู่หลายวิธีการ แตกต่างกันไปขึ้นกับสมบัติของของเสียที่เกิดขึ้น โดยทั่วไปแล้วการบำบัดและกำจัดของเสียมักถูกนำมาใช้ในการแก้ปัญหาของเสียที่เกิดขึ้น อย่างไรก็ตามวิธีการที่ทำให้ต้องเสียค่าใช้จ่ายในการบำบัดและกำจัด ส่งผลให้ต้นทุนของการผลิตสินค้าสูงขึ้นด้วย ในปัจจุบันแนวทางในการแปรรูปของเสียเพื่อใช้เป็นตัวเติมในกระบวนการอื่น ๆ มักถูกนำมาใช้แทนหรือควบคู่กับกระบวนการบำบัดและกำจัดของเสียเนื่องจากเป็นการลดค่าใช้จ่ายในการบำบัด และอาจสามารถได้ประโยชน์จากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแปรรูปของเสียได้ช่วยในส่วนของกระบวนการผลิตเพื่อแม่พิมพ์ใช้ระดับอุตสาหกรรม จากโรงพักในเครือบริษัท ซีทีเอฟ (ประเทศไทย) จำกัด (มหาชน) จะมีเปลือกไข่ที่ถูกถูกใช้จะออกมาในหนึ่งปีประมาณ 660 ตัน ทำให้เสียค่าใช้จ่ายในการกำจัดโดยการฝังกลบหลายล้านบาทต่อปี และยังมีปัญหาในการหาพื้นที่ในการฝังกลบเพิ่มไม่ได้ เนื่องจากเกิดการต่อต้านจากประชาชน อีกทั้งการฝังกลบก่อให้เกิดกระทบต่อสิ่งแวดล้อมหลายด้าน นอกจากนี้ยังก่อให้เกิดกลิ่นมีเทนส่งผลให้ผลิตภัณฑ์จากไข่มีรอยเหี่ยวหรือเน่าเกิดมากขึ้น ดังนั้นการหาแนวทางใหม่ในการจัดการปัญหาเศษเปลือกไข่ที่เกิดขึ้นจึงเป็นเรื่องสำคัญ

เปลือกไข่ที่จัดเป็นวัสดุที่มีความพรุน (Porous bio-ceramic) ประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตร้อยละ 96 อนินทรีย์วัตถุอื่น ๆ เช่น แมกนีเซียม ฟอสเฟต ร้อยละ 2 ที่เหลืออีกร้อยละ 2 เป็นอินทรีย์วัตถุ เปลือกไข่สามารถนำมาแปรรูปเป็นแคลเซียมออกไซด์เพื่อนำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมได้อย่างกว้างขวาง เช่น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นตัวเติม (filler) เป็นต้น กระบวนการผลิตแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกไข่สามารถทำได้โดยกระบวนการแคลไซน์ (Calcine) ที่อุณหภูมิ 700-1,000 องศาเซลเซียส²⁵ เพื่อให้เกิดกระบวนการแคลไซน์ (Calcination) เปลี่ยนแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นแคลเซียมออกไซด์ แล้วนำมาใช้งาน อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพการใช้งานของแคลเซียมออกไซด์จะสัมพันธ์กับปริมาณพื้นที่ผิว เนื่องจากแคลเซียมออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวสูงจะส่งผลให้มีพื้นที่สัมผัสเกิดปฏิกิริยาได้ดี⁶ จากผลการทดลองการแคลไซน์เปลือกไข่ที่ 800 องศาเซลเซียส ในเวลา 1 ชั่วโมง ทำให้ได้แคลเซียมออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิว $14.9 \text{ m}^2/\text{g}$ และพื้นที่ผิวจะลดลงหากใช้ระยะเวลาแคลไซน์มากขึ้น การศึกษาการแคลไซน์แคลเซียมออกไซด์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสในสภาวะที่มีก๊าซเฉื่อยหรือก๊าซไนโตรเจนจะทำให้ได้พื้นที่ผิว $16.0-19.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ⁶ อย่างไรก็ตามการแคลไซน์ที่สภาวะดังกล่าวทำให้เกิดต้นทุนในการผลิตสูงขึ้น ดังนั้นปัจจุบันจึงมีผู้วิจัยที่ใช้กระบวนการทางเคมีในการปรับปรุงพื้นที่ผิวของวัสดุโดยวิธีที่นิยมคือ 1) กระบวนการโซลเจล (Sol-Gel

method)⁹⁻¹¹ เป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงสถานะของเหลว
โพล (Sol) ซึ่งส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่มี
มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมโครเมตร ให้เป็น
เจล (Gel) ที่มีความหนาแน่นนาโนเมตร 2) การ
ปรับปรุงที่เนื้อผิวโดยวิธีแม่แบบ (Template
method)¹¹⁻¹² และการใช้สารลดแรงตึงผิวสามารถเพิ่ม
พื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์ได้ ซึ่งทั้งสองวิธีเป็น
กระบวนการที่ทำให้อนุภาคของแคลเซียมออกไซด์
รวมตัวกันเป็นเส้นใย ทำให้เกิดโครงข่าย
อนุภาคที่มีความพรุนสูง ในปัจจุบันยังไม่พบรายงาน
การวิจัยที่ใช้เปลือกไข่ในการผลิตแคลเซียมออกไซด์
ที่มีผิวสูงโดยอาศัยกระบวนการทางเคมี

สิ่งนี้ในการวิจัยที่จึงมีวัตถุประสงค์ในการ
การศึกษารวมกับแคลเซียมออกไซด์ที่ผลิตจากเปลือก
ไข่โดยใช้กระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล และวิธี
แม่แบบ

วิธีการดำเนินงานวิจัย

สารเคมี

ในงานวิจัยนี้ใช้กรดอะซิติก 100% (บริษัท
VWR Chemicals BDH Prolabo), เมทาแอล
99.8% (บริษัท EMSURE ACS, ISO, Reag.
PhEur.), ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) (บริษัท
LABCAZ.), Benzoic Acid 99% บริษัท Ajax
Finechem Pty Ltd, Polyethylene glycol (PEG)
MW 4,000, Bromothymol Blue (C₁₉H₁₆Br₂O₅S),
Phenolphthalein (C₂₀H₁₄O₄), 2,4-dinitroaniline 98%
(C₆H₃N₂O₂) และ 4-nitroaniline 99% (C₆H₅N₂O₂)

เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

การศึกษาลักษณะทางกายภาพ วิเคราะห์
ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุด้วย
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning Electron
Microscope:SEM) รุ่น Leo1455 VP ศึกษาพื้นที่ผิว
จำเพาะ (specific surface area) ด้วยการใช้วิธี
ก๊าซไนโตรเจน (N₂) ที่ -195 องศาเซลเซียส ด้วย
เครื่อง Surface Area and Porosity Analyzer (BET)
รุ่น TriStar II 3020 และศึกษาลักษณะทางเคมีโดย
การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเครื่อง X-ray

Fluorescence Spectroscopy (XRF) ยี่ห้อ Philips รุ่น
Philips PW2400

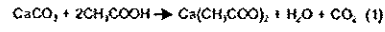
การเตรียมเปลือกไข่

เตรียมเปลือกไข่ที่นำมาศึกษาจากโรงพักใน
เครือบริษัท ซีพีเอฟ (ประเทศไทย) จำกัด (มหาชน)
ค.พลับพลา อ.โชคชัย จ.นครราชสีมา โดยนำเศษ
เปลือกไข่ไปแช่ในน้ำความสะอาดแล้วแยกเปลือกและล้าง
เปลือกที่ติดมาจากเศษเปลือกไข่ให้แห้งจากนั้นนำไป
ตากแดดจนแห้งแล้วนำไปบดให้ความชื้นที่อุณหภูมิ
105 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 2 ชั่วโมง เปลือกไข่
เตรียมได้ จะนำไปใช้เป็นตัวช่วยในการทดลองต่อไป

การสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์โดยวิธีโซลเจล

ประกอบด้วยการศึกษาสองขั้นตอน คือ
1) ขั้นตอนการเตรียมแคลเซียมออกไซด์โดยใช้กรดอะ
ซิติก และ 2) ขั้นตอนการทำให้เกิดกระบวนการโซล
เจล ในขั้นที่หนึ่งเป็นการศึกษาระยะเวลาในการบ่ม
กรดอะซิติก โดยการนำเปลือกไข่ไปแช่กรดอะซิติก
ความเข้มข้น 2 โมลาร์ ระยะเวลา 1 ชั่วโมง และ 2
ชั่วโมง หลังจากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นให้ไม่มีสภาพเป็น
กลาง อบแห้งแล้วนำไปบดให้ละเอียดโดยเครื่องโ
โมจีนส์ ยี่ห้อ Panasonic รุ่น MX-AC400 จะได้ผง
เปลือกไข่ (Acid treated eggshell) ให้นำใส่ขนาดไม
เกิน 420 ไมโครเมตร และนำไปแคลเซียมที่อุณหภูมิ
800 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 1 ชั่วโมง ได้เป็นวัสดุ
แคลเซียมออกไซด์ และนำมาศึกษาลักษณะทาง
กายภาพและทางเคมี เพื่อเลือกลักษณะที่เหมาะสม
ที่สุดที่จะใช้เป็นวัสดุเริ่มต้นในขั้นตอนที่สองของ
กระบวนการโซลเจล ในขั้นโซลเจลนี้จะทำการศึกษา
อัตราส่วนของแคลเซียมออกไซด์ต่อเมทาแอล โดยนำ
แคลเซียมออกไซด์ 6.75 กรัม มาทำปฏิกิริยากับเมทา
แอล 100 มิลลิลิตร ในขวดสามคอ เป็นอัตราส่วน 1:1
และ 1:1.5 เท่า โดยมวลต่อปริมาตร ตามลำดับ ทวน
ผสมด้วยความเร็วรอบ 1,000 รอบต่อนาที และให้
ความร้อนเพื่อเร่งปฏิกิริยาที่ 40 องศาเซลเซียส เป็น
เวลา 90 นาที ในขั้นตอนนี้สารละลายจะอยู่ในรูปโซล
หลังจากนั้นเติมก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยอัตราการ
ไหล 1 ลิตรต่อนาที เป็นเวลา 25 นาที สารละลายจะ

เริ่มเปลี่ยนรูปไปอยู่ในรูปของเจลโดยใช้เวลาไปเกิน 1 ชั่วโมง จากนั้นแยกเจลที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการรวมตัวของเจล จะได้โพลีเจลที่อยู่ในรูป CaCO_3 ฝ่าไปแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้แคลเซียมออกไซด์ ดัง Figure 1



เมื่อนำเปลือกไข่ที่ผ่านการแช่กรดอะซิติก 1 และ 2 ชั่วโมง ไปแคลไซต์ที่ 800 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 1

การสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์โดยวิธีแม่แบบ Polyethylene glycol (PEG)

ขั้นตอนการสังเคราะห์ที่ใช้แคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากการแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 1 ชั่วโมง มาศึกษา โดยนำมาเติมลงในสารละลาย Polyethylene glycol (PEG) ความเข้มข้น 0.1, 0.2 และ 0.4 โมลาร์ โดยใช้สัดส่วนแคลเซียมออกไซด์ 1:1.25 ของ PEG (โดยโมล) ความผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมงแล้วนำไปให้ความร้อนในภาชนะเปิดที่ 130 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 24 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ตั้งห้วยน้ำปราศจากไอออน 3-4 รอบ แล้วล้างด้วยเอทานอล 3-4 รอบ นำแห้งที่ 80 องศาเซลเซียส นำไปแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 1 ชั่วโมง ดัง Figure 2

ผลการศึกษาและอภิปรายผล

จากผลการวิเคราะห์ลักษณะทางจุลภาคของเปลือกไข่ไก่ แสดง Figure 3 (a) จะเห็นว่ามัลติขนะโครงสร้างเป็นแผ่นอัดแน่น พบว่ามีพื้นที่ผิวจำเพาะค่า (2.0 m^2/g) การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีพบว่า มีแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ร้อยละ 68.2 แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ร้อยละ 0.4 ฟอสฟอรัส (P_2O_5) ร้อยละ 0.4 ซัลเฟอร์ รวมไม่เท่าร้อยละ 0.5 และน้ำหนักที่สูญเสียเนื่องจากการเผาร้อยละ 30.5 (Loss on Ignition) เมื่อนำมาศึกษาการเตรียมเปลือกไข่โดยการแช่กรดอะซิติกแล้วนำไปแคลไซต์จะเห็นว่าลักษณะทางจุลภาคของเปลือกไข่เมื่อผ่านการแช่กรดอะซิติกที่ 2 ชั่วโมง ดัง Figure 3 (b) เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่มีช่องว่างเพิ่มขึ้น เนื่องจากกรดอะซิติกเข้าทำปฏิกิริยากับเปลือกไข่ทำให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์หลุดออกจากโครงสร้าง เหลือแคลเซียมซีเทรท¹¹ ฝ่าให้เกิดช่องว่างมากขึ้นที่เนื้อผิวทั้งหมด

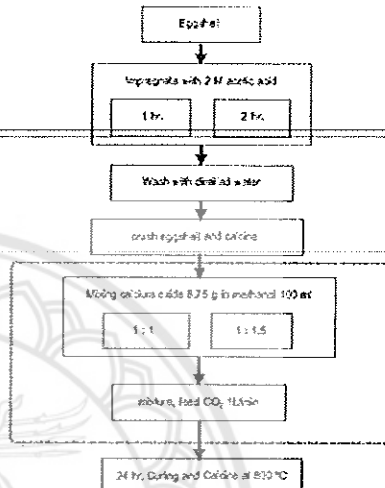


Figure 1 Diagram showing synthesis process of CaO via sol-gel method.

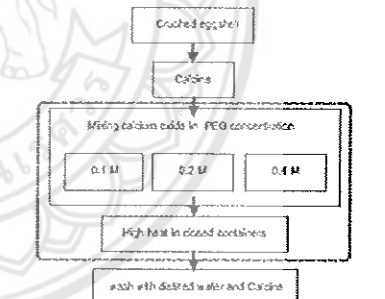


Figure 2 Diagram showing synthesis process of CaO via template method.

1 ชั่วโมง พบว่าลักษณะพื้นฐานเปลี่ยนไป มีรูปร่างกลมรีคล้ายผักกาดที่มีมิติดัง Figure 3 (c) และ (d) วัสดุแคลเซียมออกไซด์ที่ได้นำไปวิเคราะห์พบว่า มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 2.8 และ 4.4 m^2/g ตามลำดับ ดังตารางที่ 1 เมื่อนำผงเปลือกไข่ที่ผ่านการแช่ไปวิเคราะห์ที่

องค์ประกอบทางเคมีพบว่าในแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ร้อยละ 98.4 แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ร้อยละ 0.9 ฟอสฟอรัส (P₂O₅) ร้อยละ 0.4 และธาตุอื่น ๆ รวมไม่เกินร้อยละ 0.3 เมื่อเปรียบเทียบกับเปลือกไข่ พบว่าองค์ประกอบของแคลเซียมออกไซด์มากขึ้น และเทียบกับแคลเซียมออกไซด์ทางการค้า (Commercial CaO) ที่มีแคลเซียมออกไซด์ ร้อยละ 96 จึงทำให้ได้แคลเซียมออกไซด์ที่บริสุทธิ์มากกว่า

สิ่งนี้ผลจากการเตรียมแคลเซียมออกไซด์ จากเปลือกไข่โดยการแช่กรดอะซิติกที่ระยะเวลา 2 ชั่วโมง และแคลไซด์ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 1 ชั่วโมงเป็นผลที่เหมาะสมที่สุด ที่จะนำไปใช้ในกระบวนการโซลเจล

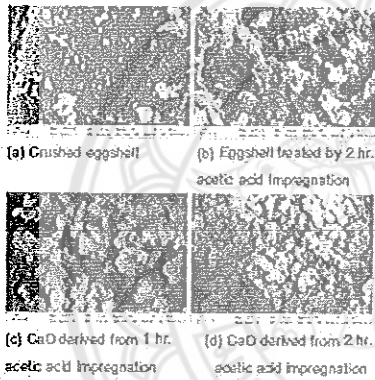


Figure 3 Surface microstructures of CaCO₃ and CaO derived from acetic acid.

Table 1. Analysis results for specific surface area and porosity (BET) acetic acid impregnation eggshell

| Sample | BET (m ² /g) | Langmuir Surface Area (m ² /g) | Void (pore) (m ³ /g) | Porosity (%) |
|----------|-------------------------|---|---------------------------------|--------------|
| Eggshell | 2.0 ± 0.65 | 2.7 | 0.00212 | 119 |
| CaO-E1 | 2.8 ± 0.04 | 3.7 | 0.00103 | 51 |
| CaO-E2 | 4.4 ± 0.07 | 5.7 | 0.00213 | 97 |

ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากวิธีโซลเจล

การศึกษาลักษณะของแคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีโซลเจล โซลเจลที่ป่ม

อุณหภูมิห้องมีลักษณะเป็นผลึกจับตัวกันเป็นก้อน และเมื่อใส่ในเบกแทนแอลกอฮอล์ผลึกมีขนาดเล็กลง ดัง Figure 4 (a) และ (b) ตามลำดับ เมื่อนำไป

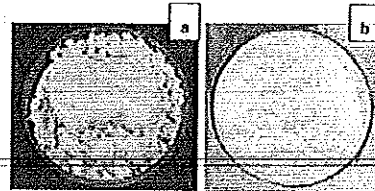


Figure 4 Physical characteristics of CaCO₃ derived from sol-gel processes. a) CaCO₃ from Sol-gel Curing. b) CaCO₃ soluble alcohol

วิเคราะห์ลักษณะทางจุลภาคของแคลเซียมคาร์บอเนตพบว่าที่อัตราส่วนของแคลเซียมออกไซด์ต่อเบกแทน 1:1 ทำให้อนุภาคมีลักษณะเป็นผลึกจับตัวกัน เป็นชิ้นๆ ขนาดใหญ่ ไม่มีรูพรุน และเมื่อเพิ่มสัดส่วนของเบกแทนขึ้นเป็น 1:1.5 ทำให้ลักษณะของแคลเซียมคาร์บอเนตมีลักษณะรูพรุนและขนาดที่เล็กลง ดัง Figure 5 (a) และ (b) มีชื่อตัวอย่างว่า M1 และ M1.5 ตามลำดับ เมื่อนำแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้ไปแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 1 ชั่วโมง จะได้แคลเซียมออกไซด์ที่มีลักษณะอนุภาคที่มีรูพรุนกลมรีคล้ายเม็ดเมล็ดข้าว มีลักษณะรูพรุนและรูปร่างมากขึ้น ดัง Figure 5 (c) และ (d) เรียกชื่อตัวอย่างว่า M1-800 และ M1.5-800 ตามลำดับ

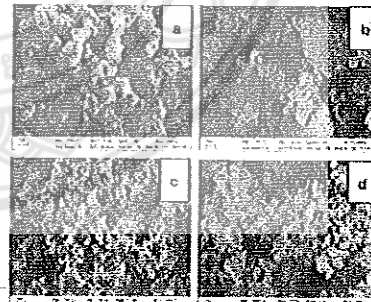


Figure 5 Surface microstructures of CaCO₃ and CaO by Sol-Gel Process. a) CaO:Methanol 1:1, b) CaO:Methanol 1:1.5, c) Calcination CaO:Methanol 1:1 at 800 °C 1hr, d) Calcination CaO:Methanol 1:1.5 at 800 °C 1hr.

ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของแคลเซียมออกไซด์ ที่ได้จากกระบวนการโซลเจล (M1) มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 13.5 m²/g เมื่อแคลไซด์ต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 1 ชั่วโมง (M1-800) พบว่ามีพื้นที่ผิวสูงขึ้น 14.9 m²/g จะเห็นว่ากระบวนการโซลเจลสามารถช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวจากเดิม 4.4 m²/g เนื่องจากการทำปฏิกิริยาระหว่างแคลเซียมออกไซด์และเมทานอลเกิดเป็นไฮดรอกไซด์

ช่วยลดความไวในการทำปฏิกิริยาต่อกันทำคาร์บอนไดออกไซด์เกิดเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีลักษณะเป็นเจล และเมื่อเพิ่มส่วนของเมทานอลขึ้น 50 เปอร์เซ็นต์ แคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้ (M1.5) มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 14.8 m²/g แต่เมื่อนำไปแคลไซด์อุณหภูมิให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง 7.3 m²/g (M1.5-800) และเมื่อเทียบแคลเซียมออกไซด์ทางอากาศที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 3.2 m²/g และค่าความบริสุทธิ์แคลเซียมออกไซด์ร้อยละ 96 ดัง Table 2

Table 2 Analytical results for specific surface area and porosity of CaCO₃ and CaO derived by sol-gel process.

| sample | BET(m ² /g) | Langmuir Surface Area(m ² /g) | Void fraction | Porosity (%) |
|-------------------------------|------------------------|--|---------------|--------------|
| M1 | 13.5 ± 0.09 | 17.5 | 0.09976 | 300 |
| M1.5 | 14.8 ± 0.03 | 19.1 | 0.01133 | 216 |
| M1-800 | 14.9 ± 0.07 | 19.4 | 0.01316 | 147 |
| M1.5-800 | 7.3 ± 0.02 | 9.5 | 0.00701 | 156 |
| Commercial -CaO ^{II} | 3.992 | - | - | - |

ดังนั้นการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ด้วยวิธีโซลเจลได้อัตราส่วนแคลเซียมออกไซด์ต่อเมทานอล 1:1 เท่า แคลไซด์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้คือคิดเป็น 4.6 เท่าของพื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์ทางการค้า

ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากวิธีแผ่นแบบ

ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางจุลภาคของแคลเซียม พบว่ามีลักษณะเป็นผลึกขนาดเล็กระคนโมโครเมต มีการเรียงตัวซ้อนทับกันอย่างไม่เป็นระเบียบและจับตัวรวมกันเป็นผลึกก้อนขนาดใหญ่ขึ้น แสดงดัง Figure 6 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของแคลเซียมออกไซด์ที่ความเข้มข้น PEG 0.1 โมลาร์ พื้นที่ผิวจำเพาะ 17.4 m²/g จะเรียกชื่อตัวอย่างว่า CaO-PEG 0.1 M ให้พื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงเทียบเท่ากับวิธีโซลเจล และเมื่อเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาโดยการใช้น้ำ

กั้นเป็นตัวอย่างจะเห็นว่าพื้นที่ผิวจำเพาะได้เพียง 7.1 m²/g (CaO-H₂O) เนื่องจากน้ำมีความไวในการทำปฏิกิริยากับแคลเซียมออกไซด์สูงทำให้จับตัวและเรียงตัวกันได้เร็วส่งผลให้มีขนาดใหญ่มากไม่สม่ำเสมอ และพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำ ดังนั้นจึงเพิ่มความเข้มข้นของ PEG 0.2 โมลาร์ พบว่าก่อนนำไปแคลไซด์ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 21.3 m²/g (Ca(OH)₂-PEG 0.2 M) และเมื่อนำไปแคลไซด์เพื่อใส่ไดออกไซด์จะได้แคลเซียมออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวมากขึ้น 37.6 m²/g (CaO-PEG 0.2 M) และความเข้มข้นของ PEG 0.4 โมลาร์ ให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงจากเดิมเล็กน้อย 37.2 m²/g (CaO-PEG 0.4 M) จะเห็นว่ามีความสัมพันธ์ไปมากแก่ที่ความเข้มข้น PEG 0.2 โมลาร์ แสดงดัง Table 3

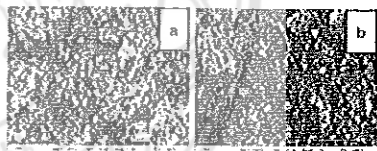


Figure 6 Morphology structures by poly(ethylene glycol) (PEG) template Process. a) CaCO₃ by PEG 0.2 M. b) CaO by PEG 0.2 M

จากการศึกษาผลการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์โดยวิธีแผ่นแบบด้วย PEG พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของ PEG มีผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุที่ได้ เนื่องจากการทำปฏิกิริยาของสารละลาย PEG จะช่วยลดความไวของปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์กับน้ำและเกิดรูปแบบการรวมตัวกันทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างช้าๆ ดังนั้นการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์โดยวิธีแผ่นแบบ ที่ความเข้มข้น PEG 0.2 โมลาร์ แคลไซด์ที่

อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 1 ชั่วโมง ให้ผลที่ดีที่สุด

Table 3 Analytical results for specific surface area and porosity of CaCO₃ and CaO by PEG template process.

| Sample | BET (m ² /g) | Langmuir Surface Area (m ² /g) | Total Pore (cm ³ /g) | Pore size (nm) |
|--------------------------------|-------------------------|---|---------------------------------|----------------|
| CaO/H ₂ O | 21 ± 0.15 | 94 | 0.0075 | 142 |
| CaO/PEG 0.1 M | 17.4 ± 0.07 | 22.9 | 0.0238 | 165 |
| CaO/H ₂ O/PEG 0.2 M | 21.3 ± 0.24 | 27.2 | 0.0171 | 151 |
| CaO/PEG 0.2 M | 37.6 ± 0.41 | 49.1 | 0.0320 | 179 |
| CaO/PEG 0.4 M | 37.2 ± 0.21 | 48.1 | 0.0343 | 133 |

สรุปผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

การศึกษาขั้นตอนการเตรียมแคลเซียมออกไซด์โดยใช้กรดอะซิติกความเข้มข้น 2 โมลาร์ พบว่าระยะเวลาที่กรดอะซิติกเข้าไปทำปฏิกิริยากับเปลือกไข่จะทำให้กรดคาร์บอนไดออกไซด์หลุดออกจากโครงสร้างเปลือกไข่เหลือเป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์ให้เกิดช่องว่างมากขึ้นตามระยะเวลาที่นานขึ้นและทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้น แต่การใช้ระยะเวลาที่นานเกิน 2 ชั่วโมง กลับทำให้ปริมาณผลผลิตที่ผลิตต่ำลง เนื่องจากเปลือกไข่เปลี่ยนรูปไปเป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ดังนั้นเปลือกไข่ที่แช่กรดอะซิติกที่ระยะเวลา 2 ชั่วโมงและผ่านการแคลไซน์ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 4.4 ± 0.77 m²/g

การสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์โดยวิธีไฮโดรเจล โดยศึกษาอัตราส่วนการทำปฏิกิริยาในวิธีไฮโดรเจล พบว่าการเพิ่มสัดส่วนของเมทานอลจะทำให้แคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ได้มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงขึ้น เนื่องจากปริมาณของเมทานอลจะช่วยเพิ่มเนื้อของเจลมากขึ้นส่งผลให้มีพื้นที่ในการเรียงตัวของแคลเซียมคาร์บอเนตมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามเมื่อนำไปแคลไซน์ กลับทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง เนื่องจากโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนตถูกทำลายและแทนที่ด้วยออกซิเจน เกิดเป็นโครงสร้างของแคลเซียมออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่ลดลง ดังนั้นอัตราส่วนที่เหมาะสมโดยแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากการศึกษา

ระยะเวลาการแช่กรดอะซิติก 2 ชั่วโมง 6.75 กรัม ต่อ เมทานอล 100 มิลลิลิตร แล้วนำไปแคลไซน์ จะได้ แคลเซียมออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงที่สุด คิดเป็น 4.9 เท่าของพื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์ทางการค้า

การสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์โดยวิธีแม่แบบใช้สาร Polyethylene glycol (PEG) เป็นสารแม่แบบ พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ PEG เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ PEG สูงกว่า 0.2 โมลาร์ ส่งผลให้แคลเซียมออกไซด์มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง โดยที่ความเข้มข้นของ PEG 0.2 โมลาร์ จะทำให้ได้แคลเซียมออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวสูงที่สุด คิดเป็น 12.6 เท่าของพื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์ทางการค้า และผลจากการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ (XRF) พบว่าแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์ใกล้เคียงกับแคลเซียมออกไซด์ทางการค้า

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ สาขาเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม และ หน่วยวิจัยด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมที่มีขงศูนย์สิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคามที่ให้ทุนอุดหนุนวิจัยด้านเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม ขอขอบคุณ บริษัท ซีพีเอฟ (ประเทศไทย) จำกัด (มหาชน) ที่ให้ความอนุเคราะห์เปลือกไข่ในการศึกษาวิจัย

บรรณานุกรม

1. Hhcke M.T., Nys Y., Gautron J., Mann K., Rodriguez-Navarro A.B., McKee M.D. The eggshell structure, composition and mineralization. *Frontiers In Bioscience*. 2012; 17(1): p.1266-1280.
2. Imkum Putkhama A. and Putkhama A. Review article synthesis and characteristics of calcium oxide as a catalyst in biodiesel production. *Naresuan University Journal: Science and Technology*. 2014; 22(3): p.29-46.

3. Viriya-empikul N., Krasae P., Nualpaeng W., Yoosuk B., & Faungnawakij K. Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes. *Fuel*. 2012; 92(1): p.239-244.
4. Mosaddegh E. and Hassankhani A. Preparation and characterization of nano-CaO based on eggshell waste: Novel and green catalytic approach to highly efficient synthesis of pyrano [4, 3-b] pyrans. *Chinese Journal of Catalysis*. 2014; 35(3): p.351-356.
5. Wei Z., Xu C. and Li B. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. *Bioresource Technology*. 2009; 100(11): p.2883-2885.
6. Hattori H. Solid Base Catalysis: Generation, Characterization, and Catalytic Behavior of Basic Sites. *Journal of the Japan Petroleum Institute*. 2004; 47(2): p.67-81.
7. Teepakorn P., Imkum Pulkham A. and Pulkham A. Effect of Calcination Time on Physical and Chemical Properties of CaO - catalyst Derived from Industrial-eggshell Wastes *Journal of science and technology msu*. 2016; 35(6): p. 693-697.
8. Witoon T. Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO₂ sorbent. *Ceramics International*. 2012; 37(8): p.3291-3298.
9. Johann P., Heinz Hoffmann, Joachim Scholkopf, Wolfgang Sekt, Ingo Zeitler, and Zheng Zhang. Preparation and Characterization of a Calcium Carbonate Aerogel. *Research Letters in Materials Science*. 2009; 22(2): p.1-3.
10. Hyun-Gyoo S., Hwan K., Yong-Nam K. and Hee-Soo L. Preparation and characterization of high surface area calcium hydroxide sorbent for SO₂ removal. *Current Applied Physics*. 2009; 9: p.S276-S279.
11. Boyjoo Y., Pareek V.K. and Liu J. Synthesis of micro and nano-sized calcium carbonate particles and their applications. *Journal materials chemistry A*. 2014; 2: p.14270-14288.
12. Liu C., Zhang L., Deng J., Mu Q., Dai H. and He H. Surfactant-Aided Hydrothermal Synthesis and Carbon Dioxide Adsorption Behavior of Three-Dimensionally Mesoporous Calcium Oxide Single-Crystallites with Tri-, Tetra-, and Hexagonal Morphologies. *Journal physical chemistry C*. 2008; 112(49): p.19248-19256.
13. Niju S., Meera Sheriffa Begum K.M., Anantharaman N. Enhancement of biodiesel synthesis over highly active CaO derived from natural white bivalve clam shell. *Arabian Journal of Chemistry*. 2016; 9: p.633-639.
14. Oladoja N. A., Oblade I. A., Olaseni S.E., Olatujoye V. O., Jegede O. S., and Agunbiye A. O. Synthesis of Nano Calcium Oxide from a Gastropod Shell and the Performance Evaluation for Cr (VI) Removal from Aqua System. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012; 51(2): p.639-648.

ISSN: 1686-9664



MAHASARAKHAM
UNIVERSITY

วารสาร
วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
ฉบับพิเศษ ประจำปี 2560

www.journal.msu.ac.th

| | |
|---|-----|
| การสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ที่ผิวสูงจากเศษเปลือกไข่เหลือทิ้งอุตสาหกรรมด้วยกระบวนการหมัก <i>ณชยา ลาดหาร, อัจฉรา อิ่มคำ พุฒคำ, พุทธิ โยธะชัย, กนกวรรณ ศุกรานันท์, อภิพงษ์ พุฒคำ</i> | 206 |
| การประยุกต์ใช้ระบบสารสนเทศภูมิศาสตร์ในการจัดการพื้นที่ดินคุณภาพอากาศ: กรณีศึกษาจังหวัดชลบุรีและระยอง <i>ชัยชาญ ลอยแก้ว, จิระเดช มาจันนาค</i> | 214 |
| การศึกษาการนำความร้อนทิ้งจากกระบวนการรีไซเคิลน้ำอัดมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมน้ำกลั่นโดยใช้นับจำลอง <i>ทรงณิศรสาสตร์ ฐิติพาศกร โยธะชัย, ณัฐศุภา เพ่ออสุชา, สุสิมา สุทธิจารุกัณษา, ศาครตรา ศิรินทร์</i> | 223 |
| ตัวแบบการแจ้งเตือนบุกรุกคนโทรโขลกโดยใช้การผสมผสานของเทคนิคการทำเหมืองข้อมูล Protocol-based intrusion detection model using combination of data mining techniques <i>ชญภูมิ จวนชัยภูมิ, อนันชัย คำพุ่ม</i> | 236 |
| ผลของการบำบัดรูปทรงในโครงเส้นใยเซลลูโลสชีวภาพด้วยระบบแปรรูปเส้นใยประเภทประติศรูป <i>วิจิตร สิมหิรัญบุตร, หัษวิหระ นีโรช, สุภาพร แสงทอง</i> | 249 |
| การรับรู้การซึมเดียวจากกาได้รับยาเคมีบำบัดสูตรแรกที่เจมครั้งแรกในผู้ป่วย มะเร็งเต้านม <i>อัญจนาภรณ์ น่วมกุลศรี, อภิญญา วงศ์กัญญา, นเนบาร มีชัย</i> | 262 |
| สภาพอากาศและ CCQ ที่ส่งผลต่อระดับสัญญาณรบกวนของเครื่องส่งคลื่นวิทยุภาค 4G LTE ในพื้นที่ <i>ธีรพงษ์ เทจธโร, วรวิทย์ เสือเวฬุ</i> | 271 |
| พัลส์จลึงพลังงานความร้อนจากแสงอาทิตย์ด้วย SiC สำหรับเครื่องกำเนิดไฟฟ้า เทอร์โมอิเล็กทริก <i>ทิวา ทลหาญ, อธิสัท ศิบดี, วรวิทย์ เสือเวฬุ</i> | 280 |
| ประสบการณ์อาการ, การรับรู้ความถี่ ความรุนแรง การรบกวนชีวิตประจำวันของอาการไมเกรนที่ส่งผลกระทบต่อ <i>ในผู้ป่วยสูงอายุประเภทเรื้อรัง หิ อธิสัท, นเนบาร มีชัย, สุภาพร นีโรช</i> | 288 |
| การปรับปรุงประสิทธิภาพการทำเหมืองข้อมูลโดยใช้ Naive Bayes, Gain <i>บุษมาภรณ์ ปิ่นเมือง, จอวี ทองคำ</i> | 299 |
| การประเมินความถูกต้องของการจำแนกด้วยภาพถ่ายทางอากาศด้วยอากาศยานไร้คนขับ ต้นทุนต่ำ <i>เบสิ ศิริพร, ศิวา น่วมพิง</i> | 308 |
| ผลของรูปแบบสนามแม่เหล็กถาวรต่อการลดความกระด้างของน้ำ <i>สุวิทย์ รัทสุวิทย์, วรวิทย์ เสือเวฬุ</i> | 315 |
| ภาพกล้องหน้าตัวหารมีเตอร์ที่เหมาะสมในการถ่ายภาพสำหรับกระบวนการระบุตัวตนในโทรศัพท์ <i>จักรชัย อธิสัท, นนชัย คงเจริญ, เกียรติสิน กาญจนนันทกุล, อรรณมา ลาดุบณ์</i> | 326 |
| การถ่ายเทความร้อนของท่อความร้อนแบบสังกะสีจากท่อที่ติดตั้งในตัวถังกับที่ติดตั้งบนอะลูมิเนียม <i>หัตถชาติ มีนา, ศิโรตม์ชัย อธิสัท, จักรวิจิรา นรพันธ์</i> | 335 |
| การเคลื่อนที่ของเปลือกไข่เป็นห้ว่งปฏิกริยาเคมีไปอดีต <i>ภูษิตี ช่วยอุ้ม, พุทธิ โยธะชัย</i> | 342 |
| คุณสมบัติของเยื่อกระดาษที่ผลิตจากดินที่หาได้ในท้องถิ่น <i>กฤษณา คาบุลหา, อมราพร ทองจันทร์, นนพฎ เสือเมษศิริ</i> | 351 |
| การพัฒนารูปแบบความถี่จากห้องครัว <i>บุญญาวิรัตน์ ทิมทาว, นิพัชรา แคนงา, ปาปใจ สือประเสริฐสิทธิ์</i> | 358 |
| ฤทธิ์ต้านออกซิเดชันและปริมาณสารพฤกษเคมีในเครื่องดื่มลดออสส์เพื่อสุขภาพที่ผลิตจากชาเขียวใบอ่อน <i>สือชัย บุศกုပ်</i> | 368 |
| การกระจายเชิงมุมของนิวตรอนจากแหล่งกำเนิดโปรตอนพลังงานต่ำสำหรับระบบ BNCT <i>สิริวภาภรณ์ แสงอรุณ, ทศพรไพสิน ทีลาอ่อน, อุมมาพร กัณอินทร์</i> | 379 |
| ผลการฝึกการง 9 ช่องและบันไดถึง ที่ผลิตต่อปฏิกริยาการตอบสนองของชาในเด็กวัยเจริญ <i>อนันท์ร ทองทอง, นินตรา ฐานนท์, ฐานนท์ จันทร์</i> | 386 |
| การประเมินความถี่การนำผลประพันสำหรับพื้นที่ปลูกข้าวปรางในเขตโครงการส่งน้ำและบำรุงรักษาลำปำ <i>จังหวัดกาฬสินธุ์ ชัยภูมิภา กคำหาญ, จิระเดช มาจันนาค</i> | 395 |
| ปัจจัยที่มีความสัมพันธ์กับคุณภาพชีวิตผู้สูงอายุ ในเขตตำบลอตุ ตำบลอาวันจ่าราบ จังหวัดอุบลราชธานี <i>ชลธิชา จันทร์นั้ง, สุพรรณษา อมรรณิตสม, อธิสัทศิริ บุญชู, นีโรช มาสิสัย</i> | 403 |
| การเปรียบเทียบประสิทธิภาพและผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากน้ำเสียจากการบำบัดน้ำเสีย <i>ชัยภูภรณ์ วิชชาพาท, ประสงค์ สี่นามาน</i> | 411 |