

Received: July 21, 2023; Revised: September 2, 2023; Accepted: December 19, 2023

การสังเคราะห์สารประกอบแคลเซียมอะซิเตทจากเปลือกหอยเชอรี่ (*Pomacea canaliculata*)
โดยกระบวนการที่ใช้ต้นทุนต่ำเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับปุ๋ยน้ำ
Synthesis of calcium acetate from golden apple snail (*Pomacea canaliculata*)
shells with a low-cost process for using as raw material for liquid fertilizer

วิมลมาศ บุญมี¹ ชาวเรศ แสงอรุณ^{1*} บรรจง บุญชม¹ นที โอภาณี¹ สรกีจจ มงคล¹
ธนา ก้วพานิช² และบุพผา จงพัฒน์²

Wimonmat Boonmee¹, Chaowared Seangarun^{1*}, Banjong Boonchom¹, Natee Ohpasee¹,
Sorakit Mongkol¹, Thana Kuaphanich² and Buppha Jongput²

¹คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร

¹Faculty of science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok

²คณะเทคโนโลยีการเกษตร สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร

²Faculty of agricultural technology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok

*Corresponding Author E-mail Address: 65056103@kmitl.ac.th.

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีเป้าหมายเพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดอะซิติกต่อการสังเคราะห์แคลเซียมอะซิเตทจากเปลือกหอยเชอรี่ ซึ่งตัวอย่างถูกเตรียมโดยปฏิกิริยาระหว่างผงเปลือกหอยเชอรี่ (CaCO_3) กับกรดอะซิติกเข้มข้น 8, 10 และ 12 โมลาร์ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมคาร์บอเนตต่อกรดอะซิติกเป็น 1:2 จะได้ตัวอย่าง 3 ตัวอย่าง (CA8 CA10 และ CA12) จากนั้นวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีผงแคลเซียมอะซิเตทที่เตรียมได้โดยใช้เทคนิค X-ray Fluorescence (XRF), X-ray Powder Diffraction (XRD), Fourier Transform-infrared Spectroscopy (FTIR), Thermal Gravimetric Analysis (TG/DTG) และ Scanning Electron Microscopy (SEM) ผล FTIR และ XRD ยืนยันว่า โครงสร้างของสารประกอบที่เตรียมได้เป็น $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ โดยความเข้มข้นของกรดอะซิติกที่เพิ่มขึ้นไม่ส่งผลต่อโครงสร้างของแคลเซียมอะซิเตท แต่ส่งผลให้ขนาดอนุภาคของแคลเซียมอะซิเตทที่มีขนาดเล็กลง ซึ่งตัวอย่างที่มีร้อยละผลผลิตและร้อยละการละลายสูงสุด คือ CA10 เมื่อนำสารประกอบแคลเซียมอะซิเตทที่สังเคราะห์ได้มาทดลองเตรียมสารละลายแคลเซียมอะซิเตทโดยนำตัวอย่าง 17.6 g ละลายในน้ำปราศจากไอออน 100 mL เมื่อนำสารละลายแคลเซียมอะซิเตทที่เตรียมได้ไปตรวจวัดด้วยเครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) พบว่า สารละลายที่เตรียมจาก CA10 มีปริมาณแคลเซียมสูงที่สุด ผลการวิจัยได้ข้อสรุปว่า สามารถผลิตปุ๋ยน้ำแคลเซียมจากสารประกอบแคลเซียมอะซิเตทจากเปลือกหอยเชอรี่เหลือทิ้งโดยกระบวนการที่รวดเร็วและต้นทุนต่ำได้ ซึ่งกระบวนการนี้เหมาะสมจะนำไปใช้ต่อยอดในระดับอุตสาหกรรม

คำสำคัญ: เปลือกหอยเชอรี่ แคลเซียมอะซิเตทโมโนไฮเดรท ปุ๋ยน้ำแคลเซียม

Abstract

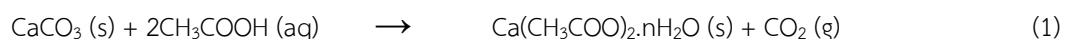
This research aims to study the effect of acetic acid concentration on the synthesis of calcium acetate from golden apple snail shells. Samples were prepared from the reaction of golden apple snail shell powders (CaCO₃) and 8M, 10M and 12M of acetic acid in 1:2 mole ratio. The obtained samples were labeled as CA8, CA10 and CA12. The structure and chemical composition of as-prepared calcium acetate powders were analyzed by X-ray Fluorescence (XRF), X-ray Powder Diffraction (XRD), Fourier Transform-infrared Spectroscopy (FTIR), Thermal Gravimetric Analysis (TG/DTG) and Scanning Electron Microscopy (SEM) technique. FTIR and XRD results confirmed that the prepared samples are Ca(CH₃COO)₂·H₂O. Increasing acetic acid concentration does not affect to the structure of calcium acetate but it decreases calcium acetate particle sizes. The sample with highest yield and soluble percentage is CA10. The prepared calcium acetate compounds were used to prepare calcium acetate solutions by dissolving 17.6 g of sample in 100 mL deionized water. The prepared calcium acetate solutions were analyzed by Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS), the result show that the solution prepared from CA10 had the highest calcium content. From the results, it can be indicated that calcium acetate which is the raw material of liquid fertilizer can be prepared from golden apple snail shell wastes by rapid and low-cost process. This process is suitable for further use in the industrial scale.

Keywords: Golden apple snail shells, Calcium acetate monohydrate, Liquid calcium fertilizer

บทนำ

หอยเชอรี่ (*Pomacea canaliculata*) มีถิ่นกำเนิดในทวีปอเมริกาใต้ สามารถเติบโตและขยายพันธุ์ได้รวดเร็วมาก โดยหอยเชอรี่ 1 ตัว สามารถวางไข่ได้ 300-3,000 ฟองต่อเดือน โดยมีระยะฟักตัว 7-14 วัน จนกระทั่งเมื่อถูกนำเข้ามาในไทยและประเทศในแถบเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ได้กลายเป็นสิ่งมีชีวิตที่รุกรานระบบนิเวศในแถบนี้อย่างหนัก เนื่องจากแพร่กระจายไปในนออย่างรวดเร็วและกัดกินข้าวที่เกษตรกรปลูก (Sin, 2003; Seesanong et al., 2019) แต่ในขณะที่เดียวกันหอยเชอรี่สามารถนำมาทำประโยชน์ได้ เช่น ใช้เป็นแหล่งอาหารสัตว์ และใช้ในการบริโภคของมนุษย์ เป็นต้น ปัจจุบันจึงได้มีการทำฟาร์มหอยเชอรี่ในไทยสำหรับการบริโภคของมนุษย์ และใช้เป็นอาหารสัตว์ในฟาร์มสัตว์ปีกต่าง ๆ (Sin, 2003) โดยเปลือกหอยเชอรี่นั้นมีองค์ประกอบทางเคมีเป็นแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO₃) ถึง 95% จึงมีการวิจัยเพื่อนำเปลือกหอยเชอรี่มาใช้ในการเตรียมสารประกอบแคลเซียมต่าง ๆ (Seesanong et al., 2019; Sunti et al., 2022)

แคลเซียมอะซิเตท (Calcium acetate; Ca(CH₃COO)₂) เป็นเกลือของสารประกอบแคลเซียมกับกรดอะซิติก พบได้ในหลายรูปได้แก่ Anhydrous, Hemihydrate และ Monohydrate แต่รูปที่พบมากที่สุดคือ Monohydrate (Bette et al., 2020) โดยแคลเซียมอะซิเตทถูกนำไปใช้ในหลายอุตสาหกรรม ไม่ว่าจะเป็น การแพทย์ (Nolan and Qunibi, 2003; Chan et al., 2017) การเกษตร (Borchert, 1986; Lakaew et al., 2020) สิ่งแวดล้อม (Steciak et al., 1995; Dionysiou et al., 2000; Uysal et al., 2020) อาหาร (Lu et al., 1980; Price et al. 2020) และใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารประกอบชนิดอื่น (Safronova et al., 2017; Omran et al., 2020) ซึ่งแคลเซียมอะซิเตทถูกสังเคราะห์จากปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบแคลเซียมต่าง ๆ เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO₃) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) เป็นต้น กับกรดอะซิติก (Bette et al., 2020) โดยปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นเป็นไปดังปฏิกิริยาที่ (1) ซึ่งเปลือกหอยเชอรี่เองก็มีแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นองค์ประกอบหลัก จึงเหมาะสมอย่างยิ่งที่จะนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์แคลเซียมอะซิเตท



แคลเซียมอะซิเตทซึ่งเป็นสารประกอบที่มีความสามารถในการละลายน้ำได้ดีจึงมีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้เตรียมปุ๋ยน้ำแคลเซียม (Borchert, 1986) โดยแคลเซียมเป็นธาตุที่พืชต้องการมาก มีบทบาทสำคัญช่วยทำให้ผนังเซลล์ เนื้อเยื่อและต้นพืชแข็งแรง (ยงยุทธ, 2543) จึงมีความจำเป็นต่อพืชอย่างมาก โดยการให้แคลเซียมในรูปปุ๋ยน้ำทางใบก็เป็นอีกทางหนึ่งซึ่งนิยมใช้กับพืชหลายชนิด นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยยืนยันว่า พืชสามารถดูดซึมแคลเซียมอะซิเตทในรูปปุ๋ยน้ำได้ดี (Borchert, 1986) และยังช่วยลดการสูญเสียผลผลิตก่อนการเก็บเกี่ยว (Lakaew et al., 2020)

งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบแคลเซียมอะซิเตทจากเปลือกหอยเชอร์รี่โดยใช้กรดอะซิติกที่ความเข้มข้นต่างกัน จากนั้นทำการวิเคราะห์ผลของความเข้มข้นของกรดอะซิติกที่ใช้ต่อสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวอย่างที่เตรียมได้ รวมถึงสมบัติการละลายของสารประกอบเพื่อทดสอบความเหมาะสมในการนำไปใช้ผลิตปุ๋ยน้ำแคลเซียม ซึ่งการนำเปลือกหอยเหลือทิ้งกลับมาใช้เป็นแหล่งแคลเซียมในการสังเคราะห์แคลเซียมอะซิเตทนั้น ยังเป็นการช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อมและลดการใช้แร่แคลเซียมจากแหล่งแร่ซึ่งถือเป็นการช่วยลดการทำลายทรัพยากรธรรมชาติอีกด้วย

วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ

การเตรียมเปลือกหอยเชอร์รี่

นำเปลือกหอยเชอร์รี่ตั้งรูปที่ 1 มาล้างทำความสะอาดและตากไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นนำเปลือกหอยที่สะอาดแล้วไปบดให้ละเอียดด้วยโกร่งบดสารแล้วกรองผ่านตะแกรงขนาด 50 เมช จะได้ผงเปลือกหอยเชอร์รี่ที่บดละเอียด



รูปที่ 1 แสดงเปลือกหอยเชอร์รี่

การสังเคราะห์สารประกอบแคลเซียมอะซิเตท

ซึ่งผงเปลือกหอยเชอร์รี่บดละเอียดใส่ในบีกเกอร์ 3 ใบ ใบละ 10 กรัม จากนั้นเติมกรดอะซิติกความเข้มข้นที่ 8, 10 และ 12 โมลาร์ ปริมาณ 25, 20 และ 16.7 มิลลิลิตร ตามลำดับ เพื่อให้อัตราส่วนแคลเซียมคาร์บอเนตต่อกรดอะซิติกเป็น 1:2 โดยโมล บั่นกวนจนกระทั่งปฏิกิริยาในบีกเกอร์แต่ละใบสิ้นสุด บันทึกระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสมบูรณ์ตั้งแต่เติมสารจนกระทั่งปฏิกิริยาสมบูรณ์ไม่มีฟองก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์แล้วเกิดขึ้นแล้วในแต่ละตัวอย่าง จากนั้นนำตัวอย่างทั้ง 3 ไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำผงที่แห้งแล้วมาบดและกรองผ่านตะแกรงขนาด 50 เมช จะได้ตัวอย่าง CA8, CA10 และ CA12 ตามลำดับ

การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวอย่าง

ตัวอย่างทั้ง 3 จะถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมี สำหรับการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีจะใช้เครื่อง X-ray Fluorescence (XRF) ยี่ห้อ Rigaku รุ่น ZSX PrimusIV วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารประกอบด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) ยี่ห้อ Perkin-Elmer รุ่น Spectrum GX วิเคราะห์โครงสร้าง

ผลึกด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) ยี่ห้อ Rigaku รุ่น SmartLab วิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA) ยี่ห้อ Perkin-Elmer รุ่น Pyris Diamond วิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ยี่ห้อ FEI รุ่น Quanta 250

ร้อยละผลผลิตและร้อยละการละลายของตัวอย่าง

ร้อยละผลผลิตของสารประกอบจะถูกคำนวณโดยใช้สมการที่ (1)

$$\text{Yield}(\%) = \frac{m_{\text{obs}}}{m_{\text{theor}}} \times 100 \quad (1)$$

โดยที่ m_{obs} คือ น้ำหนักจริงของสารประกอบแคลเซียมอะซิเตทที่สังเคราะห์ได้

m_{theor} คือ น้ำหนักทางทฤษฎีที่ควรจะได้ของแคลเซียมอะซิเตท

การวิเคราะห์ร้อยละการละลายของสารประกอบแคลเซียมอะซิเตททำโดยชั่งตัวอย่าง CA8, CA10 และ CA12 ตัวอย่างละ 1.00 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ 250 mL ตัวอย่างละ 1 ใบ จากนั้นเติมน้ำปราศจากไอออน 100 mL ลงในขวดรูปชมพู่แต่ละใบ นำไปเขย่าที่ความเร็ว 100 รอบ/นาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้มากรองโดยใช้กระดาษกรอง Whatman No.42 จากนั้นนำไปอบที่ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อหาน้ำหนักของสารประกอบส่วนที่ไม่ละลายน้ำ จากนั้นนำไปคำนวณหาร้อยละการละลายโดยใช้สมการที่ (2)

$$\text{Soluble percentage}(\%) = \frac{m_s - m_n}{m_s} \times 100 \quad (2)$$

โดยที่ m_s คือน้ำหนักของแคลเซียมอะซิเตทที่นำไปละลายในของเหลว

m_n คือน้ำหนักของตะกอนที่เหลือ

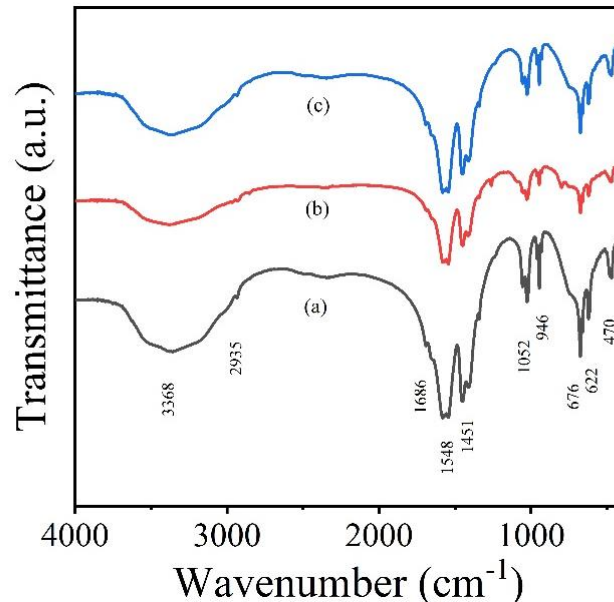
การเตรียมสารละลายแคลเซียมอะซิเตท

เตรียมสารละลายแคลเซียมอะซิเตทให้มีความเข้มข้นประมาณ 1 โมลต่อลิตร โดยชั่งสารประกอบแคลเซียมอะซิเตทที่ได้จากขั้นตอนที่ 2.2 แต่ละตัวอย่างมา 17.6 กรัม นำไปละลายในน้ำกลั่น 100 mL จากนั้นนำไปกรองโดยใช้ชุดกรองลดความดัน เพื่อกรองตะกอนส่วนที่ไม่ละลายออก จะได้สารละลายใสไม่มีสี จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมจากตัวอย่างแต่ละตัวอย่างไปวิเคราะห์ ความเป็นกรด-ด่าง และการนำไฟฟ้า รวมถึงวิเคราะห์ปริมาณแคลเซียมที่แน่นอนในสายละลายด้วยเครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS)

ผลการวิจัย และการอภิปรายผล

ผลการศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR

เมื่อนำสารประกอบแคลเซียมอะซิเตทที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FTIR พบว่า สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของ CA8, CA10 และ CA12 เป็นไปดังรูปที่ 2 ตำแหน่งพิกและรูปแบบการสั่นของพันธะทั้งหมดเป็นไปดังแสดงในตารางที่ 1 พบพิกการสั่นแบบ Stretching ของหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ที่ตำแหน่งประมาณ 3,390-3,360 cm^{-1} พบพิกการสั่นแบบ Stretching และ Bending ของหมู่ฟังก์ชัน C-H ที่ตำแหน่ง 2,930 และ 1,050 cm^{-1} พบพิกการสั่นแบบ Stretching ของหมู่ฟังก์ชัน C=O ที่ตำแหน่ง 1,686 cm^{-1} พบพิกการสั่นแบบ Stretching ของหมู่ฟังก์ชัน C-O ทั้งแบบอสมมาตรและแบบสมมาตร ที่ตำแหน่ง 1,548 และ 1,450 cm^{-1} ตามลำดับ พบพิกการสั่นแบบ Stretching ของหมู่ฟังก์ชัน C-C ที่ตำแหน่ง 946 cm^{-1} พบพิกการสั่นแบบ Stretching และ Bending ของหมู่ฟังก์ชัน O-C-O ที่ตำแหน่ง 676 และ 622 cm^{-1} ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบพิกของหมู่ฟังก์ชัน Ca-O ที่ตำแหน่ง 470 cm^{-1} ซึ่งพิกที่เกิดขึ้นของสารประกอบแคลเซียมอะซิเตทที่เตรียมได้ สอดคล้องกับงานวิจัยที่มีมาก่อนหน้า (May et al., 2019; Thongkam et al., 2020) ทำให้สามารถยืนยันได้ว่า ตัวอย่างทั้งสามมีแคลเซียมอะซิเตทโมโนไฮเดรต ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) เป็นองค์ประกอบอยู่



รูปที่ 2 แสดงรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของ CA8, CA10 และ CA12 ในช่วง 400-4,000 cm^{-1}

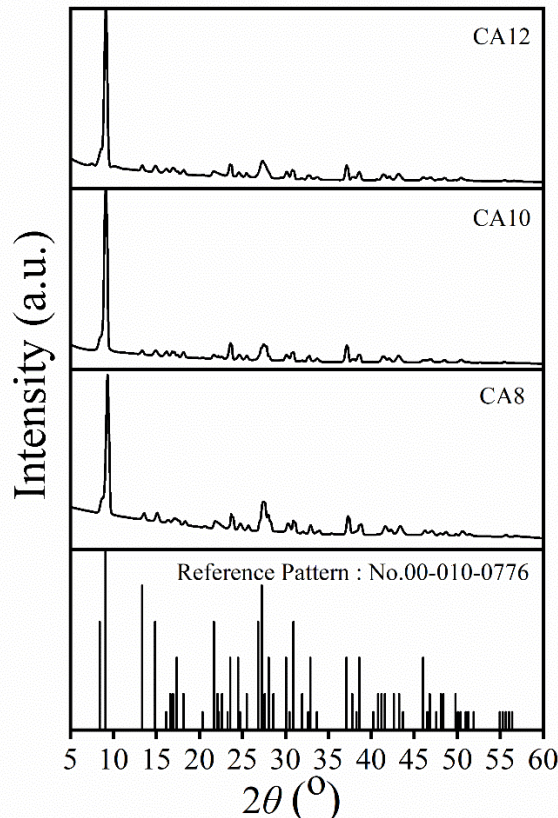
ตารางที่ 1 แสดงตำแหน่งพิกัดที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR และรูปแบบการสั่นของพันธะของตัวอย่าง CA8, CA10 และ CA12

| รูปแบบการสั่น | Wavenumber (cm^{-1}) |
|---|---------------------------------|
| O-H stretching | 3,368 |
| C-H stretching of CH_3 | 2,935 |
| C=O stretching of carbonyl group | 1,647 |
| Asymmetric stretching vibration of C-O | 1,548 |
| Symmetric stretching vibration of C-O | 1,451 |
| In plane bending vibration of CH_3 | 1,028 |
| Symmetric C-C stretching vibration | 946 |
| Out of plane stretching of O-C-O group | 676 |
| Out of plane bending of O-C-O group | 622 |
| Ca-O Stretching | 470 |

ผลการศึกษาคุณสมบัติความเป็นผลึกด้วยเทคนิค XRD (X-ray Diffraction)

เพื่อยืนยันโครงสร้างของสารประกอบที่สังเคราะห์ได้ ตัวอย่างทั้ง 3 จึงถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ผลการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแคลเซียมอะซิเตทที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยเชอรี่ (Golden apple snail shells) เป็นไปดังแสดงในรูปที่ 3 ผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าทั้งตัวอย่าง CA8, CA10 และ CA12 เกิดพิกที่มีลักษณะคล้ายกันแสดงให้เห็นว่า มีการเรียงตัวของโครงผลึกแบบเดียวกัน ซึ่งพิกของตัวอย่างทั้งสามบนตำแหน่ง $2\theta = 9.10^\circ, 13.34^\circ, 14.90^\circ, 16.20^\circ, 16.64^\circ, 18.16^\circ, 21.66^\circ, 23.60^\circ, 24.66^\circ, 25.50^\circ, 27.48^\circ, 30.94^\circ, 32.80^\circ, 33.74^\circ, 37.14^\circ, 38.64^\circ, 41.40^\circ$ และ 43.18° ในไฟล์มาตรฐานของสารประกอบแคลเซียมอะซิเตทโมโนไฮเดรต ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (JCPDS No.00-010-0776) ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบแคลเซียมอะซิเตทที่สังเคราะห์โดยใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยนี้ มีโครงสร้างเช่นเดียวกับสารประกอบแคลเซียมอะซิเตทที่สังเคราะห์จากแคลเซียมคาร์บอเนต

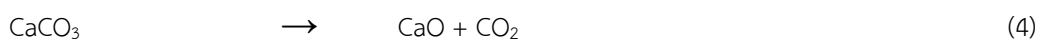
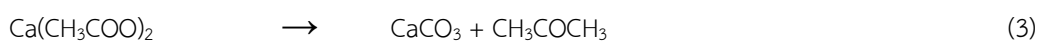
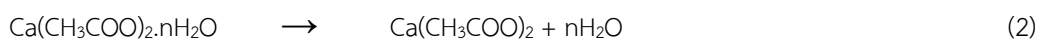
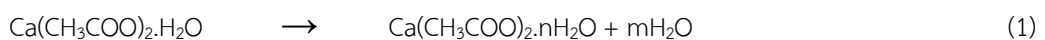
การวิเคราะห์ในงานวิจัยที่มีมาก่อนหน้า (Anthony et al., 2007) ผลการวิเคราะห์ซึ่งสอดคล้องกับ FTIR ทำให้สามารถยืนยันได้ว่า สารประกอบที่สังเคราะห์ได้เป็นแคลเซียมอะซิเตทไฮเดรต ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) จริง

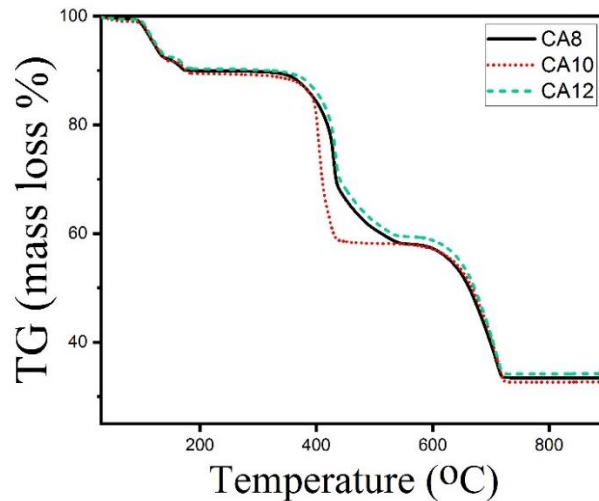


รูปที่ 3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CA8, CA10 และ CA12 เทียบกับ Reference pattern ของแคลเซียมอะซิเตทไฮเดรต JCPDS No.00-010-0776

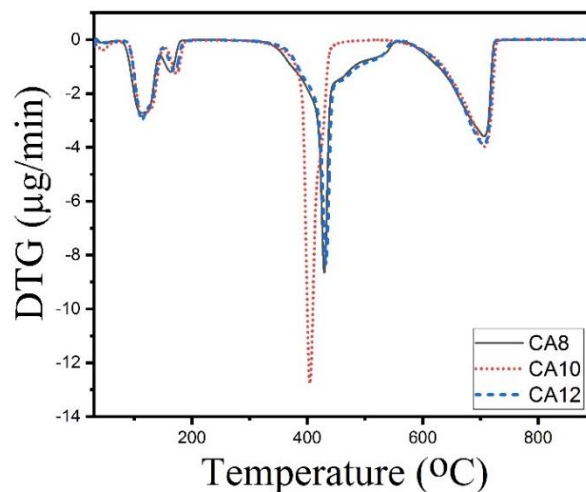
การสลายตัวทางความร้อนของแคลเซียมอะซิเตท

รูปที่ 4 แสดงร้อยละของน้ำหนักที่เหลือและรูปที่ 5 แสดงอัตราการสลายตัวขณะเกิดการสลายตัวทางความร้อนของ CA8, CA10 และ CA12 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 30-900 °C ที่อัตรา 10 °C ต่อนาที การสลายตัวทางความร้อนเกิดขึ้น 3 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกเกิด Dehydration ที่อุณหภูมิ 90-200 °C ซึ่งพบพีคการสลายตัวสองพีคที่ตำแหน่ง 113 และ 169 °C การสลายตัวเป็นไปดังปฏิกิริยาที่ (1)-(2) สูญเสียน้ำหนักไป 10.33%, 10.68% และ 10.22% ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับสัดส่วนของ H_2O ตามทฤษฎี ส่วนการสลายตัวขั้นที่ 2 นั้นเกิดการสลายตัวของ Calcium acetate anhydrous เกิดเป็น Calcium carbonate ซึ่งการสลายตัวเป็นไปดังปฏิกิริยาที่ (3) ที่ 300-550 °C สูญเสียน้ำหนักไป 32.42%, 31.50% และ 31.27% ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับ CH_3COCH_3 ทางทฤษฎี แต่ทว่าตำแหน่งพีคของการสลายตัวของ CA10 นั้นเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวอย่าง CA8 และ CA12 (CA10 ที่ 404 °C, CA8 และ CA12 เกิดที่ 432 °C) และสุดท้ายการสลายตัวจาก CaCO_3 เป็น CaO ซึ่งการสลายตัวเป็นไปดังปฏิกิริยาที่ (4) เกิดขึ้นที่ 550-730 °C และสูญเสียน้ำหนักไป 23.78%, 25.13% และ 24.28% ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับ CO_2 ทางทฤษฎี โดยแต่ละตัวอย่างมีรูปแบบอัตราการสลายตัวใกล้เคียงกันและใกล้เคียงกับสารประกอบแคลเซียมอะซิเตทจากเปลือกหอยเชลล์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเดียวกัน (Thongkam et al., 2021) ยกเว้น CA10 ที่อัตราการสลายตัวในขั้นตอนที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวอย่างอื่นอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งแสดงถึงความเสถียรของ Acetate anion ที่ต่ำกว่าตัวอย่างอื่น





รูปที่ 4 ร้อยละของน้ำหนักที่เหลือขณะเกิดการสลายตัวทางความร้อนของ CA8, CA10 และ CA12 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 30-900 °C ที่อัตรา 10 °C ต่อนาที



รูปที่ 5 อัตราการสลายตัวขณะเกิดการสลายตัวทางความร้อนของ CA8, CA10 และ CA12 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 30-900 °C ที่อัตรา 10 °C ต่อนาที

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุทางเคมีด้วยเทคนิค XRF (X-ray Fluorescence)

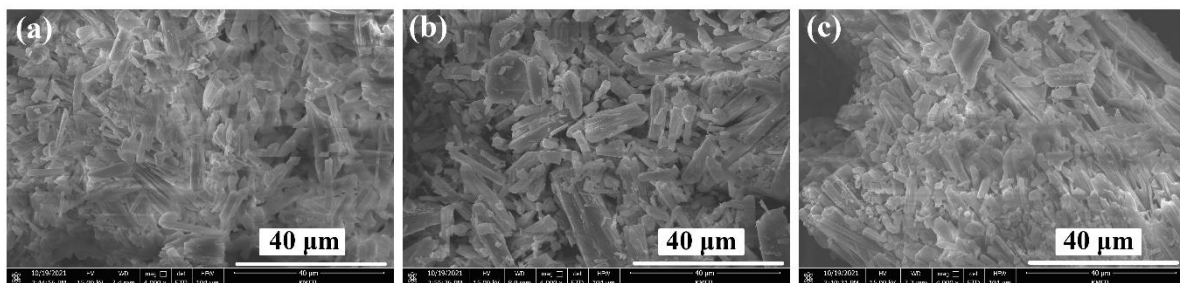
ตารางที่ 2 แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของ CA8, CA10 และ CA12 ด้วยเครื่อง X-ray Fluorescence ซึ่งพบ CaO เป็นธาตุองค์ประกอบหลักประมาณ 95% นอกจากนี้ยังมีการพบสารเจือปนอื่น ๆ ได้แก่ Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, SO₃, Cl, K₂O, TiO₂, MnO, Fe₂O₃, ZnO และ SrO ซึ่งธาตุเหล่านี้เป็นแร่ธาตุที่มีอยู่ในเปลือกหอยแต่เดิมอยู่แล้ว และธาตุเหล่านี้เองก็เป็นธาตุที่มีประโยชน์ต่อพืชเช่นกัน นอกจากนี้ในผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีนั้น ไม่พบธาตุที่เป็นอันตรายต่อการใช้ในพืชตามที่ US EPA บัญญัติ (Cr, Cd, Cu, Pb, Hg, Ni, and Se) (Okerefor et al., 2020) ดังนั้น สารประกอบแคลเซียมอะซิเตทที่เตรียมจากเปลือกหอยเชอร์รี่จึงเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นปุ๋ยน้ำสำหรับพืช

ตารางที่ 2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของ CA8, CA10 และ CA12

| องค์ประกอบทางเคมี | ปริมาณองค์ประกอบ / % | | |
|--------------------------------|----------------------|--------|--------|
| | CA8 | CA10 | CA12 |
| CaO | 95.5 | 95.6 | 95.2 |
| Na ₂ O | 0.638 | 0.544 | 0.722 |
| MgO | 0.126 | 0.128 | 0.135 |
| Al ₂ O ₃ | 0.587 | 0.568 | 0.620 |
| SiO ₂ | 1.37 | 1.37 | 1.51 |
| P ₂ O ₅ | 0.106 | 0.0968 | 0.116 |
| SO ₃ | 0.0779 | 0.0787 | 0.0849 |
| Cl | 0.0148 | 0.0162 | 0.0202 |
| K ₂ O | 0.0627 | 0.0650 | 0.0634 |
| TiO ₂ | 0.121 | 0.104 | 0.109 |
| MnO | 0.143 | 0.142 | 0.151 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.14 | 1.14 | 1.10 |
| ZnO | 0.0186 | 0.0185 | 0.0176 |
| SrO | 0.103 | 0.107 | 0.107 |

ผลการศึกษาสัณฐานวิทยาของแคลเซียมอะซิเตทโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

รูปที่ 6 แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของ CA8, CA10 และ CA12 ซึ่งถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM ซึ่งพบว่า CA8 (รูปที่ 6a) และ CA10 (รูปที่ 6b) มีลักษณะเป็นผลึกรูปทรงแท่งโดยส่วนใหญ่มีขนาด 5-20 μm มีการจับตัวเป็นก้อนขนาดใหญ่บางส่วน แต่ CA12 (รูปที่ 6c) นั้นพบว่า ขนาดของผลึกและปริมาณการกระจายตัวของผลึกขนาดเล็กแตกต่างจากตัวอย่างอื่นอย่างเห็นได้ชัด เกิดผลึกรูปทรงแท่งขนาดเล็กลงมากจนส่วนใหญ่มีขนาดเพียง 3-10 μm เท่านั้น และมีการจับตัวเป็นก้อนขนาดใหญ่ น้อยลง จากรูปที่ 6a, 6b และ 6c แสดงให้เห็นว่า เมื่อความเข้มข้นของกรดอะซิติกที่ใช้ลดลง สารประกอบที่ได้จะมีการจับตัวกันเป็นก้อนขนาดใหญ่มากขึ้น



รูปที่ 6 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ CA8(a), CA10(b) และ CA12(c)

ร้อยละผลผลิตของการสังเคราะห์แคลเซียมอะซิเตท

ตารางที่ 3 แสดงระยะเวลาที่ปฏิกิริยาสิ้นสุด ร้อยละผลผลิตและร้อยละการละลายของ CA8, CA10 และ CA12 ตัวแปรทั้งสามนี้เป็นตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อการประเมินเพื่อหาความเข้มข้นที่ดีที่สุดสำหรับการใช้กรดอะซิติกในการสังเคราะห์แคลเซียมอะซิเตท โดยการเลือกความเข้มข้นที่เหมาะสมที่สุดนั้นพิจารณาจากสารประกอบที่มีร้อยละผลผลิตสูง ร้อยละการ

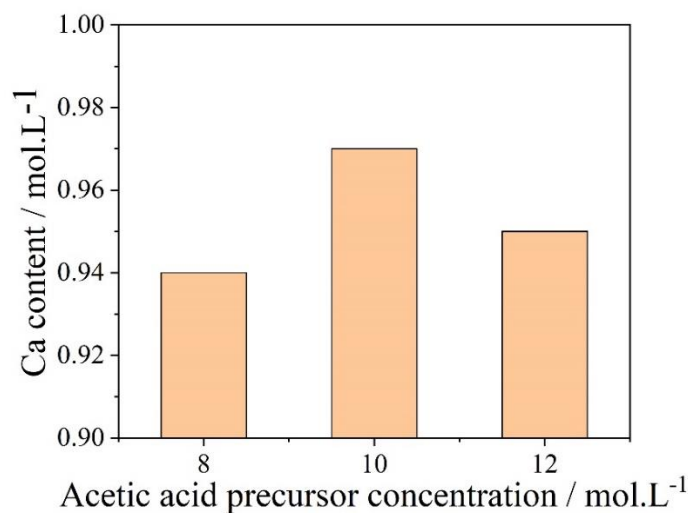
ละลายสูง และใช้ระยะเวลาน้อยในการทำปฏิกิริยาจนสิ้นสุด โดยจากผลการทดลองที่ได้สามารถเรียงลำดับปริมาณร้อยละผลผลิตและร้อยละการละลายจากมากไปน้อยได้เป็น CA10, CA12 และ CA8 ที่ร้อยละผลผลิตเป็น 92.24%, 91.69% และ 91.58% ตามลำดับ ส่วนร้อยละการละลายเป็น 96.03%, 94.39% และ 94.24% ตามลำดับ ในขณะที่ระยะเวลาที่ปฏิกิริยาสิ้นสุดนั้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของกรดที่ใช้ลดลง จากผลการทดลองข้างต้นแสดงให้เห็นว่า ความเข้มข้นที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์สารประกอบแคลเซียมอะซิเตทอยู่ที่ประมาณ 10 โมลาร์ ซึ่งส่งผลให้ได้ตัวอย่างที่มีร้อยละผลผลิตและร้อยละการละลายสูงที่สุด ดังนั้นจึงส่งผลให้การผลิตปุ๋ยน้ำจากสารประกอบแคลเซียมอะซิเตทที่เตรียมโดยใช้เปลือกหอยเชอร์รี่และกรดอะซิติกเข้มข้น 10 โมลาร์ มีต้นทุนการผลิตต่ำที่สุดเมื่อนำไปผลิตจริงในภาคอุตสาหกรรมหากต้องการเตรียมให้ได้ความเข้มข้นที่เท่ากัน

ตารางที่ 3 แสดงระยะเวลาที่ปฏิกิริยาสิ้นสุด ร้อยละผลผลิต และร้อยละการละลายของ CA8, CA10 และ CA12

| สารตัวอย่าง | ระยะเวลาที่ปฏิกิริยาสิ้นสุด (นาที) | ร้อยละผลผลิต (%) | ร้อยละการละลาย (%) |
|-------------|------------------------------------|------------------|--------------------|
| CA8 | 76 | 91.58 | 94.24 |
| CA10 | 48 | 92.24 | 96.03 |
| CA12 | 31 | 91.69 | 94.39 |

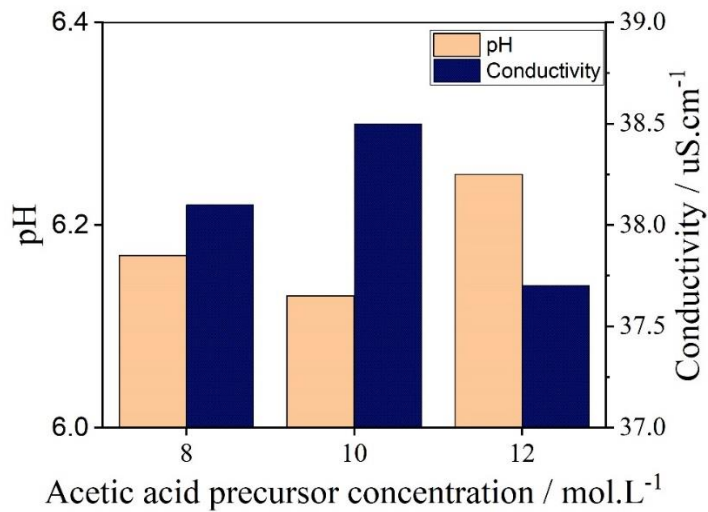
ผลการวิเคราะห์สารละลายแคลเซียมอะซิเตทจากเปลือกหอย

จากผลการวิเคราะห์ปริมาณแคลเซียมในสารละลายด้วยเครื่อง Atomic Absorption Spectrometer (AAS) ดังรูปที่ 7 พบว่า ในสารละลายที่เตรียมจาก CA10 ปริมาณแคลเซียมสูงที่สุด ซึ่งสารละลายแคลเซียมอะซิเตทที่เตรียมจาก CA8 และ CA12 มีปริมาณแคลเซียมน้อยกว่าเนื่องจากสารประกอบแคลเซียมอะซิเตทที่สังเคราะห์ได้มีแคลเซียมคาร์บอเนตหลงเหลืออยู่บางส่วน ซึ่งสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนตส่วนนี้ไม่ละลายน้ำจึงส่งผลให้ปริมาณแคลเซียมในสารละลายต่ำลง



รูปที่ 7 แสดงปริมาณแคลเซียมในสารละลายแคลเซียมอะซิเตทจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS)

ผลการวิเคราะห์ pH และการนำไฟฟ้าของสารละลายแคลเซียมอะซิเตทดังรูปที่ 8 แสดงให้เห็นว่า สารละลายที่เตรียมโดยใช้ CA10 มีค่า pH ต่ำที่สุดและการนำไฟฟ้าสูงที่สุด (6.13 และ 38.5 $\mu\text{s}/\text{cm}$) ซึ่ง pH ที่ลดลงสอดคล้องกับค่าการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้น แสดงให้เห็นว่า สารละลายแคลเซียมอะซิเตทที่เตรียมจาก CA10 มีปริมาณไอออนละลายอยู่ในสารละลายมากที่สุด



รูปที่ 8 ค่า pH และการนำไฟฟ้าของสารละลายแคลเซียมอะซิเตทจากเปลือกหอยเชอรี่

บทสรุป

แคลเซียมอะซิเตทถูกสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาระหว่างผงแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ที่เตรียมจากเปลือกหอยเชอรี่กับกรดอะซิติกเข้มข้น 8, 10 และ 12 โมลาร์ ผล FTIR และ XRD ที่ได้ยืนยันว่า สารประกอบที่สังเคราะห์ได้เป็นแคลเซียมอะซิเตทโมโนไฮเดรต ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) โดยลักษณะสัญญาณวิทยาแสดงให้เห็นว่า สารประกอบที่ได้มีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นเมื่อความเข้มข้นของกรดอะซิติกที่ใส่ลดลง เมื่อใช้กรดอะซิติก 10 โมลาร์ จะส่งผลให้ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีร้อยละผลผลิตและร้อยละการละลายสูงที่สุด เนื่องจากความเข้มข้นที่สูงเกินไป (12 โมลาร์) ทำให้เกิดปฏิกิริยาคายความร้อนที่รุนแรงจนกรดอะซิติกบางส่วนระเหยไป ส่งผลให้แคลเซียมคาร์บอเนตบางส่วนเหลืออยู่ เมื่อพิจารณาผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRF ของตัวอย่างทั้ง 3 ผลที่ได้สอดคล้องกันคือ CA10 ปริมาณแคลเซียมสูงที่สุดและสารเจือปนน้อยที่สุด รวมถึงไม่พบธาตุที่เป็นอันตรายต่อการใช้ในพืช ดังนั้นจึงได้ข้อสรุปว่า ความเข้มข้นที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์สารประกอบแคลเซียมอะซิเตทคือ 10 โมลาร์ ซึ่งให้สารประกอบที่มีร้อยละผลผลิต ร้อยละการละลายและปริมาณแคลเซียมสูง นอกจากนี้เมื่อนำตัวอย่างสารประกอบที่สังเคราะห์ได้มาทดลองเตรียมสารละลายแคลเซียมและนำไปวิเคราะห์ปริมาณแคลเซียมด้วยเครื่อง AAS พบว่า ในสารละลายที่เตรียมจากแคลเซียมอะซิเตทซึ่งสังเคราะห์โดยใช้กรดอะซิติก 10 โมลาร์ มีปริมาณแคลเซียมที่พบสูงที่สุด ทำให้ได้ข้อสรุปว่า การเตรียมปุ๋ยน้ำแคลเซียมโดยใช้เปลือกหอยเชอรี่และกรดอะซิติกเข้มข้น 10 โมลาร์ นั้นเหมาะสมที่จะนำไปใช้ต่อยอดในอุตสาหกรรมการผลิตปุ๋ยน้ำแคลเซียม ซึ่งนอกจากจะส่งผลให้ต้นทุนการผลิตปุ๋ยถูกลงแล้วยังเป็นการช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อมและลดการทำลายทรัพยากรธรรมชาติจากการใช้แร่แคลเซียมจากเหมืองแร่อีกด้วย

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณผู้เขียนบทความวิจัยและบทความวิชาการที่ถูกใช้อ้างอิงในบทความฉบับนี้ รวมถึงขอขอบคุณศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่สนับสนุนเครื่องมือวิเคราะห์สำหรับงานวิจัยฉบับนี้

เอกสารอ้างอิง

- ยงยุทธ โอสมสภ. (2543). ธาตุอาหารพืช. ภาควิชาปฐพีวิทยา คณะเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. กรุงเทพฯ. 424.
- Anthony W.M., Ray L.F. and Eric R.W. (2007). A spectroscopic study of the mineral pectate (calcium acetate). *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 67: 649-661.
- Bette S., Stelzner J. and Eggert G. (2020). Corrosion of heritage objects: collagen-like triple helix found in the calcium acetate hemihydrate crystal structure. *Angewandte Chemie International Edition.* 59(24): 9438-9442.
- Borchert R. (1986) Calcium acetate induces calcium uptake and formation of calcium-oxalate crystals in isolated leaflets of *Gleditsia triacanthos* L. *Planta.* 168: 571-578.
- Chan S., Au K., Francis R. S., Mudge D. W., Johnson D. W. and Pillans P. I. (2017). Phosphate binders in patients with chronic kidney disease. *Aust Prescr.* 40(1): 10-14.
- Dionysiou D., Tsiadou M. and Botsaris G. (2000). Extractive crystallization for the production of calcium acetate and magnesium acetate from carbonate sources. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 39(11): 4192-4202.
- Lakaew K., Akeprathumchai S. and Thiravetyan P. (2020). Foliar spraying of calcium acetate alleviates yield loss in rice (*Oryza sativa* L.) by induced anti-oxidative defence system under ozone and heat stresses. *Annals of Applied Biology.* 178: 414-426.
- Lu J. Y., Carter E. and Chung R. A. (1980) Use of calcium salts for soybean curd preparation. *Journal of Food Science.* 45(1): 32-34.
- May Y., Nyein O.M. and Khan N.N. (2019). Comparative study on the characteristics of eggshell wastes for preparation of calcium acetate. *Journal of the Myanmar Academy of Arts and Science.* 17(1A): 335-353.
- Nolan C.R. and Qunibi W.Y. (2003). Calcium salts in the treatment of hyperphosphatemia in hemodialysis patients. *Current Opinion in Nephrology and Hypertension.* 12(4): 373-379.
- Okerefor U., Makhatha M., Mekuto L., Uche-Okerefor N., Sebola T. and Mavumengwana V. (2020). Toxic metal implications on agricultural soils, plants, animals, aquatic life and human health. *International Journal of Environmental Research and Public Health.* 17: 1-24.
- Omran K.H., Mostafa M., Abd El-sadek M.S., Hemeda O.M. and Ubc R. (2020). Effects of Ca doping on structural and optical properties of PZT nanopowders. *Results in Physics.* 19: article 103580.
- Price N., Fei T., Clark S. and Wang T. (2020). Application of zinc and calcium acetate to precipitate milk fat globule membrane components from a dairy by-product. *Journal of Dairy Science.* 103(2): 1303-1314.
- Safronova T.V., Mukhin E.A., Putlyaev V.I. Knotko A.V., Evdokimov P.V., Shatalova T.B., Filippov Y.Y., Sidorov A.V. and Karpushkin E.A. (2017). Amorphous calcium phosphate powder synthesized from calcium acetate and polyphosphoric acid for bioceramics application. *Ceramics International.* 43(1): 1310-1317.
- Seesanong S., Laosinwattana C., Chaiseeda K. and Boonchom B. (2019). A simple and rapid transformation of golden apple snail (*Pomacea canaliculata*) shells to calcium carbonate, monocalcium and tricalcium phosphates. *Asian Journal of Chemistry.* 31(11): 2522-2526.
- Sin T.S. (2003). Damage potential of the golden apple snail *Pomacea canaliculata* (Lamarck) in irrigated rice and its control by cultural approaches. *International Journal of Pest Management.* 49(1): 49-55.

- Sunti P., Wuttichai R., Phongsakorn P., Preecha M., Vinich P. and Boonyawan Y. (2022). Biodiesel production process catalyzed by acid-treated golden apple snail shells (*Pomacea canaliculata*)-derived CaO as a high-performance and green catalyst. *Engineering and Applied Science Research*. 49(1): 36-46.
- Steciak J., Levendis Y.A. and Wise D.L. (1995). Effectiveness of calcium magnesium acetate as dual SO₂ - NO_x emission control agent. *American Institute of Chemical Engineers Journal*. 41(3): 712-722.
- Thongkam M., Saelim J., Boonchom B., Seesanong S., Chaiseeda K., Laohavisuti N., Bunya-atichart K., Boonmee W. and Taemchuay D. (2021). Simple and rapid synthesis of calcium acetate from scallop shells to reduce environmental issues. *Adsorption Science & Technology*. 1-9.
- Uysal Z.D., Doğan Ö.M. and Uysal B.Z. (2020). Kinetics of chemical absorption of carbon dioxide into aqueous calcium acetate solution. *International Journal of Chemical Kinetics*. 52(4): 251-265.