

## การลดความเป็นกรดของกระดาษโดยอนุภาคนาโนแคลเซียมออกไซด์ Deacidification of Papers by Calcium Oxide Nanoparticles

ณัฐวุฒิ ศรีระชา, ธนาภรณ์ คงชื่น, เอกพงษ์ สุวัฒน์มาลา, การะเกด เทศศรี\*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ชลบุรี 20131

Nattawut Srirasa, Thanaporn Kongchean,  
Akapong Suwattanamala, Karaked Tedsree\*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi 20131

Received 4 August 2023; Received in revised 24 April 2024; Accepted 17 May 2024

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ใช้ประโยชน์จากนาโนแคลเซียมออกไซด์ เป็นสารลดความเป็นกรดของกระดาษ นาโนแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $16.23 \pm 2.1$  นาโนเมตร สามารถกระจายตัวได้ดีในตัวกลาง ไอโซโพรพานอล การวิเคราะห์ความแรงเบสโดยใช้วิธีแฮมเมตต์อินดิเคเตอร์ พบว่ามีค่าในช่วง  $9.3 < H < 15.0$  การบำบัดกระดาษเพื่อลดความเป็นกรด ทำโดยการจุ่มเคลือบกระดาษในคอลลอยด์นาโนแคลเซียมออกไซด์ ศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคนาโนบนกระดาษด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และประเมินความสามารถของนาโนแคลเซียมออกไซด์ในการลดความเป็นกรดจากค่าอันดับพอลิเมอร์ไรเซชัน และร้อยละการดีพอลิเมอร์ไรเซชันของสายโซ่เซลลูโลสที่สภาวะการทดลองต่าง ๆ ภายใต้สภาวะควบคุม ตัวอย่างที่ผ่านการบำบัดด้วยนาโนแคลเซียมออกไซด์สามารถลดการดีพอลิเมอร์ไรเซชันได้ร้อยละ 5-10 ภายใต้สภาวะจำลองโดยการทำให้เสียสภาพด้วยกรดไนตริกที่ pH เท่ากับ 1 และ 3 เป็นเวลา 10 นาที และการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

**คำสำคัญ:** การลดความเป็นกรดกระดาษ; นาโนแคลเซียมออกไซด์; อันดับพอลิเมอร์ไรเซชัน; เซลลูโลส

### Abstract

In this study, nano calcium oxide was employed as a deacidification agent for paper. The synthesized calcium oxide nanoparticles have an average size of  $16.23 \pm 2.1$  nm and disperse effectively in an isopropanol medium. Their basic strength, determined using the Hammett indicator, falls within the range of  $9.3 < H < 15.0$ . The deacidification process involved immersing the paper in a colloid of nano calcium oxide. Scanning electron microscopy was utilized to examine the distribution of nanoparticles on the paper. The acid reduction capacity was assessed by measuring the degree of polymerization and the percentage of cellulose depolymerization under various experimental

\*ผู้รับผิดชอบบทความ: karaked@go.buu.ac.th

doi: 10.14456/tstj.2024.35

conditions. Under controlled conditions, where the paper was treated with calcium oxide nanoparticles, depolymerization decreased by approximately 5-10 percent after exposure to a nitric acid solution at pH 1 and 3 for 10 minutes, followed by heating at 120 °C for 30 minutes.

**Keywords:** Deacidification; Nano calcium oxide; Degree of polymerization; Cellulose

## 1. บทนำ

เอกสารโบราณเป็นหลักฐานทางประวัติศาสตร์และเป็นมรดกทางวัฒนธรรมที่มีคุณค่าทั้งด้านวิชาการและจิตใจ เอกสารจำพวกกระดาษที่เก็บไว้เป็นระยะเวลานาน จะเกิดการเปลี่ยนแปลงสีและผุกรอบ สาเหตุหลัก ๆ เกิดจากการสลายตัวเนื่องจากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชัน (Depolymerization) ของเซลลูโลสซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของกระดาษ การสลายตัวของเซลลูโลสเกิดจาก 1) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) โดยมีปัจจัยต่าง ๆ ในการกระตุ้นให้เกิดอนุมูลอิสระ ได้แก่ แสง ความร้อน [1] และ 2) ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (Hydrolysis) เกิดเนื่องจากความชื้นในบรรยากาศ และการละลายของแก๊สมลพิษต่าง ๆ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $\text{SO}_2$  และ  $\text{SO}_3$ ) และไนโตรเจนไดออกไซด์ ( $\text{NO}_x$ ) ทำให้เกิดสภาวะกรด ช่วยเร่งปฏิกิริยาการสลายพันธะไกลโคซิดิกชนิดเบต้า 1,4 ( $\beta$ -1,4-glycosidic bond) ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์แตกขาด [2] เกิดการผุกรอบของกระดาษ ซึ่งเป็นปัญหาหลักของการเก็บรักษาเอกสารโบราณ โดยเฉพาะเอกสารในช่วงก่อนปลายศตวรรษที่ 20 ซึ่งกระบวนการผลิตมีการเติมสารเติมแต่ง เช่น อลูมิเนียมซัลเฟต (Aluminium sulfate) ทำให้กระดาษอยู่ในสภาวะกรด (Acidic paper) [1, 2] การพัฒนากระบวนการผลิตกระดาษในสภาวะเบส (Alkaline paper making) เช่น การเติมแคลเซียมคาร์บอเนตเพื่อลดความเป็นกรดของกระดาษและการสลายตัวทางเคมีของเซลลูโลส ทำให้เอกสารปัจจุบันมีอายุการใช้งานยาวนานขึ้น [3]

การอนุรักษ์กระดาษแบบดั้งเดิมมีหลายวิธี เช่น การทำให้เป็นกลาง (Neutralization) โดยใช้สารละลายเบส โดยส่วนมากใช้สารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) และแบเรียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) ซึ่งมีค่า pH ประมาณ 9-11 [4, 5] อย่างไรก็ตามวิธีนี้ทำให้เกิดผลข้างเคียงจากสภาวะพื้นผิวที่เป็นด่างอย่างรุนแรง การปรับปรุงและพัฒนาที่สำคัญ คือ การลดความเป็นกรด (Deacidification) จากการควบคุม pH ให้เหมาะสมในสภาวะของแข็ง เช่น การใช้สารประกอบไฮดรอกไซด์ของแคลเซียม แมกนีเซียม และแบเรียม ซึ่งสามารถทำหน้าที่เป็นเสมือนอ่างเก็บน้ำอัลคาไลน์ โดยสามารถรักษาค่า pH ประมาณ 8-9 วิธีนี้ อนุภาคขนาดเล็กระดับไมครอนของสารประกอบไฮดรอกไซด์ เช่น แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ จะทำให้อยู่ในรูปสารแขวนลอยในตัวกลางที่ไม่ใช้น้ำ เมื่อฉีดพ่นลงบนกระดาษเพื่อการบำบัด แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์จะทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศได้ แมกนีเซียมคาร์บอเนต ( $\text{MgCO}_3$ ) ซึ่งสามารถสะท้อนกับตำแหน่งกรด เช่น หมู่คาร์บอกซิลิกบนกระดาษ และปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ อย่างไรก็ตาม [2] การใช้แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ขนาดอนุภาคระดับไมครอนยังมีข้อจำกัดเรื่องการแขวนลอยในตัวกลาง และการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอของอนุภาคบนพื้นผิว รวมทั้งปัญหาการปกคลุมเฉพาะพื้นผิวภายนอกมากกว่าการแทรกตัวเข้าไปด้านในแผ่นกระดาษ [6] ดังนั้นวิธีหนึ่งในการแก้ปัญหา คือ การลดขนาดอนุภาคลงสู่ระดับนาโนเมตรและการทำให้กระจายตัวในรูปคอลลอยด์

การใช้นาโนเทคโนโลยีในการอนุรักษ์งานศิลปะและเอกสารที่มีคุณค่าทางประวัติศาสตร์เป็นแนวคิดใหม่ มีรายงานการครั้งแรกใน ค.ศ. 2002 ต่อมาได้นำไปใช้อย่างกว้างขวางในโครงการอนุรักษ์มรดกทางวัฒนธรรมต่างๆ นาโนเทคโนโลยีมีส่วนช่วยในการเตรียมวัสดุนาโน Giorgi และ คณะ [7] รายงานการสังเคราะห์นาโนแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (รูปแผ่นหกเหลี่ยมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 260 นาโนเมตร) พบว่าสามารถกระจายตัวได้ดีและเสถียรในตัวกลางแอลกอฮอล์สายโซ่สั้น โดยเฉพาะไอโซโพรพานอล (Isopropanol) ซึ่งก่อนหน้านี้ไม่มีรายงานการทำให้กระจายตัวในตัวกลางที่ไม่ใช่น้ำมาก่อน เมื่อนาโนแคลเซียมไฮดรอกไซด์ในตัวกลางแอลกอฮอล์ ฉีดพ่นลงบนกระดาษจะเกิดเป็นอ่างเก็บเบสบนเส้นใยกระดาษ ทำให้สามารถควบคุม pH ได้ในระยะยาว และมีสมบัติลดความเป็นกรดได้อย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ มีรายงานการใช้อนุภาคนาโนแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์และการศึกษาอื่น ๆ อีกมากมาย [2,8-10] การใช้นาโนแคลเซียมไฮดรอกไซด์ในตัวกลางที่ปราศจากน้ำได้รับความสนใจมากขึ้น [11,12] เนื่องจากสามารถฉีดพ่นลงบนกระดาษโดยอนุภาคขนาดเล็กสามารถแทรกผ่านระหว่างเส้นใยเซลลูโลสได้ง่าย มีการยึดเกาะและการกระจายตัวที่สมบูรณ์มากกว่า ไม่เกิดการสะสมของคราบขาวบนพื้นผิวกระดาษซึ่งส่งผลต่อลักษณะของกระดาษและความสามารถในการอ่าน นอกจากนี้รูปร่างและสัณฐานของแคลเซียมไฮดรอกไซด์มีผลต่อการลดความเป็นกรด การลดขนาดอนุภาคสู่ระดับนาโน นอกจากจะช่วยให้กระจายตัวได้ดีขึ้นและเสถียรในรูปคอลลอยด์มากขึ้น ยังช่วยให้สามารถทะลุผ่าน (Penetration) ไปยังเส้นใยด้านในของกระดาษมากขึ้น การศึกษาประสิทธิภาพการลดความเป็นกรดของนาโนแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (ขนาดอนุภาค 400 นาโนเมตร) ในตัวกลาง ไอโซโพรพานอล เปรียบเทียบกับในตัวกลางน้ำโดย Sequeira และคณะ [13] พบว่าในระยะแรกสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์อิมัลชันในน้ำมีอัตราการไฮโดรลิซิสโดยเบส (Alkaline

hydrolysis) สูง และการทำให้เป็นกลางเกิดโดยตรงด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง แต่ในระยะยาวส่งผลให้ประสิทธิภาพการรักษาระดับการสลายตัวของกระดาษต่ำกว่า ในขณะที่ อนุภาคนาโนที่กระจายตัวในตัวกลางที่ไม่ใช่น้ำมีอัตราการทำให้เป็นกลางต่ำกว่าเนื่องจากพื้นผิวอนุภาคมีความชื้นต่ำกว่าทำให้เกิดปฏิกิริยามีข้อจำกัด แต่ยังสามารถรักษาปริมาณโปรตอนในระยะยาวได้ดีกว่าทำให้การลดความเป็นกรดมีประสิทธิภาพสูงกว่า นอกจากนี้ Melesic และคณะ [12] ศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่า pH และสี จากการบำบัดกระดาษที่ไม่ได้ฟอกขาวซึ่งมีลิกนินเป็นองค์ประกอบ (Lignocellulosic paper) ด้วยนาโนแคลเซียมไฮดรอกไซด์ เปรียบเทียบกับนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตในตัวกลางแอลกอฮอล์ พบว่าการใช้นาโนแคลเซียมไฮดรอกไซด์ทำให้ค่า pH จากการสกัดด้วยน้ำสูงกว่า 9 ในขณะที่การใช้นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตให้ค่าต่ำกว่า 9 และการใช้นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตทำให้เกิดคราบเหลืองบนกระดาษต่ำกว่านาโนแคลเซียมออกไซด์เป็นอีกตัวเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ และไม่พบรายงานการศึกษาและนำมาใช้ลดความเป็นกรดของกระดาษ นาโนแคลเซียมออกไซด์ มีจุดเด่น คือ สามารถสังเคราะห์ได้อนุภาคขนาดเล็กกว่า 100 นาโนเมตร ทำให้การกระจายตัวและแทรกตัวบนกระดาษได้ดีกว่า อย่างไรก็ตามนาโนแคลเซียมออกไซด์มีความเป็นเบสสูงกว่า สามารถทำปฏิกิริยากับกรดได้ว่องไวกว่าเมื่อเทียบกับนาโนแคลเซียมไฮดรอกไซด์ การเลือกใช้ตัวกลางที่ไม่ใช่น้ำ สามารถช่วยลดผลกระทบข้างเคียงที่อาจเกิดขึ้นจากความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์ว่องไวต่อความชื้นและคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศ เมื่อทำปฏิกิริยา พื้นผิวอนุภาคจะอยู่ในรูปไฮดรอกไซด์และคาร์บอเนต ซึ่งยังคงมีประสิทธิภาพในการเป็นอ่างเก็บเบสขนาดเล็ก ๆ กระจายทั่วไปบนพื้นผิว งานวิจัยนี้สนใจศึกษาประสิทธิภาพการลดความเป็นกรดของนาโนแคลเซียมออกไซด์ โดยสังเคราะห์นาโนแคลเซียมออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 20 นาโนเมตร จากกระบวนการโซล-เจลโดยมี

การเติมพอลิไวนิลไพร์โรลิโดน (Polyvinyl pyrrolidone) เป็นสารช่วยเสถียร ศึกษาการกระจายตัวในรูปคอลลอยด์ ในตัวกลางที่ไม่ใช้น้ำ ศึกษาประสิทธิภาพในการป้องกัน สลายตัวของกระดาษภายใต้สภาวะจำลองกรดและความร้อน โดยประเมินจากค่าอันดับพอลิเมอร์ไฮดรอกซีและร้อยละการดีพอลิเมอร์ไฮดรอกซีของสายโซ่เซลลูโลส

## 2. วิธีดำเนินการ (Methods)

### 2.1 การสังเคราะห์นาโนแคลเซียมออกไซด์ และการพิสูจน์เอกลักษณ์

ดวงอาทิตย์กลั่นกรองปริมาณ 50.0 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดก้นกลม 3 คอ ขนาด 250 มิลลิลิตร ให้ความร้อนโดยการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เติมพอลิไวนิลไพร์โรลิโดนปริมาณ 3.25 กรัม และเติมแคลเซียมไนเตรตเตรสไฮเดรตปริมาณ 24.00 กรัม กวนผสมสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กจนเป็นเนื้อเดียวกัน รอให้อุณหภูมิถึง 120 องศาเซลเซียสอีกครั้ง ค่อย ๆ เติมน้ำสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 4.375 โมลาร์ ปริมาตร 24.0 มิลลิลิตร ด้วยอัตราเร็ว 2 มิลลิลิตรต่อนาที กวนผสมต่อเป็นเวลา 10 นาที เมื่อครบเวลาหยุดกวน แต่ยังคงให้ความร้อนต่อเป็นเวลา 5 นาที จะเริ่มเกิดเป็นเจลนำไปกรองขณะร้อนและล้างด้วย ไอโซโพรพานอล นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

### 2.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์

วิเคราะห์ขนาด รูปร่าง และการกระจายตัวของอนุภาคนาโนแคลเซียมออกไซด์โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) รุ่น TECNAI 20 บริษัท Philip วิเคราะห์ขนาดอนุภาคโดยการวัดเส้นผ่านศูนย์กลางจำนวน 110 อนุภาค หาค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ศึกษาลักษณะสัณฐานกระดาษเก่า และกระดาษที่ผ่านการบำบัดด้วยนาโนแคลเซียมออกไซด์โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM) รุ่น

LEO 1450 การเตรียมตัวอย่างทำโดยตัดตัวอย่างกระดาษเป็นชิ้นเล็ก ๆ ติดลงบน stub และเคลือบด้วยฟิล์มบางทองคำ วิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสองค์ประกอบโดยเครื่องวัดค่าการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ รุ่น Bruker D8

### 2.3 การศึกษาความเป็นเบสของอนุภาคนาโนแคลเซียมออกไซด์

ความแรงเบสของอนุภาคนาโนแคลเซียมออกไซด์ศึกษาโดยวิธีแฮมเมตต์อินดิเคเตอร์ (Hammett indicator) การทดสอบทำโดยชั่งนาโนแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ 2.5 มิลลิกรัม ใส่ในหลอดทดลอง จากนั้นเติมเมทานอลปริมาตร 4.0 มิลลิลิตร หยดอินดิเคเตอร์ที่ต้องการศึกษา ได้แก่ ฟีนอล์ฟทาเลอิน (Phenolphthalein) 2,4-ไดไนโตรอะนิลีน (2,4-dinitroaniline) และโบรโมฟีนอลบลู (Bromophenol Blue) ปริมาตร 2.0 มิลลิลิตร ลงในหลอดทดลอง เขย่าให้เข้ากันแล้วตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง สังเกตการเปลี่ยนสีของนาโนแคลเซียมออกไซด์

### 2.4 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการกระจายตัวของนาโนแคลเซียมออกไซด์

ชั่งนาโนแคลเซียมออกไซด์ 0.0312 กรัม เติมน้ำในตัวกลางที่ต้องการทดสอบแต่ละตัว ได้แก่ เอทานอล ไอโซโพรพานอล และน้ำ ปริมาตร 50.0 มิลลิลิตร ทำให้กระจายตัวโดยใช้อ่างน้ำอัลตราโซนิก เปรียบเทียบความเสถียรการแขวนลอยเมื่อดังตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และศึกษาปริมาณที่เหมาะสมของนาโนแคลเซียมออกไซด์ที่สามารถกระจายตัวได้ในรูปคอลลอยด์ โดยเปลี่ยนความเข้มข้นนาโนแคลเซียมออกไซด์ ในช่วงระหว่าง  $6.25 \times 10^{-4}$  และ  $3.75 \times 10^{-3}$  กรัมต่อมิลลิลิตร

## 2.5 ตัวอย่างกระดาษ และการศึกษาความเป็นกรด

ตัวอย่างกระดาษที่ใช้ศึกษา เป็นหนังสือการ์ตูนเก่าชื่อ ขายหัวเราะรายสัปดาห์ จัดพิมพ์เมื่อ พ.ศ. 2542 นับจากปีที่ผลิตจนถึงปีที่ทดลอง พ.ศ. 2564 ตัวอย่างกระดาษมีอายุ 22 ปี

การศึกษาความเป็นกรดของกระดาษ วิเคราะห์ตามมาตรฐาน ASTM D 778-97 โดยวัดค่า pH การทดลองทำโดยชั่งกระดาษ 1 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ ขนาด 100 มิลลิลิตร เติมน้ำเย็นที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส คนให้กระดาษเปียกชุ่ม เติมน้ำเพิ่มอีก 70 มิลลิลิตรปิดฝาด้วยกระจกนาฬิกา กวนสารผสมด้วยแท่งคนแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง วัดค่า pH ของตัวอย่างกระดาษ เทียบกับค่า pH ของน้ำกลั่น ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง รายงานในรูปค่าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

## 2.6 การจำลองการทำให้กระดาษเสียสภาพและการลดความเป็นกรด

การจำลองการทำให้กระดาษเสียสภาพ ทำโดยการให้ความร้อนและการแช่กรด นำตัวอย่างกระดาษที่ต้องการศึกษาจุ่มลงในสารละลายกรดไนตริก pH 1 และ pH 3 เป็นเวลา 10 นาที นำไปให้ความร้อนในตู้อบลมร้อน ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

การลดความใช้วิธีเคลือบแบบจุ่ม (Dip coating) โดยนำตัวอย่างกระดาษขนาดพื้นที่  $1 \times 1$  ตารางเซนติเมตร จุ่มลงในสารแขวนลอยนาโนแคลเซียมออกไซด์ ใช้ความเร็วในการจุ่มที่ 3.57 มิลลิเมตรต่อวินาที ความลึกในการจุ่ม 1 เซนติเมตร ระยะเวลาในการจุ่ม 5 วินาที และปล่อยให้แห้งตามธรรมชาติ

## 2.7 การวิเคราะห์อันดับพอลิเมอร์ไรเซชัน (Degree of Polymerization)

อันดับพอลิเมอร์ไรเซชัน คำนวณได้จากค่าความหนืดของสารละลายเยื่อกระดาษในสารละลายคิวพริเอทิลีนไดเอมีน (Cupriethylenediamine

solution) ตามมาตรฐานวิเคราะห์ ASTM 4243 โดยตัดกระดาษเป็นชิ้นเล็ก ๆ น้ำหนัก 0.125 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ เติมน้ำกลั่นปริมาตร 22.5 มิลลิลิตร ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 30 นาที เติมน้ำกลั่นปริมาตร 22.5 มิลลิลิตร กวนสารผสมเป็นเวลา 13 ชั่วโมง นำสารละลายเยื่อกระดาษที่ได้วิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดความหนืด Ubbelohde viscometer ควบคุมอุณหภูมิที่ 20 องศาเซลเซียส ค่าความหนืดจำเพาะ (Specific viscosity;  $\eta_s$ ) คำนวณได้ตามสมการที่ 1

$$\eta_s = \frac{T_s - T_0}{T_0} \quad (1)$$

เมื่อ  $T_0$  แทน เวลาในการไหลของตัวทำละลาย (Mean efflux time of the solvent)  $T_s$  แทน เวลาในการไหล ของสารละลาย (Mean efflux time of the solution) นำค่าความหนืดจำเพาะที่ได้มาหาค่าความหนืดภายใน (Intrinsic viscosity;  $[\eta]$ ) โดยสมการของมาร์ติน (Martin's formula) ดังสมการที่ 2

$$\ln \eta_s = \ln[\eta] + k[\eta] c \quad (2)$$

เมื่อ ค่า  $k$  เท่ากับ 0.14 และค่า  $c$  แทน ความเข้มข้นของกระดาษแห้งในสารละลาย (กรัม/100 มิลลิลิตร) ค่าอันดับพอลิเมอร์ไรเซชัน ( $\overline{DP}_v$ ) คำนวณได้ตามสมการที่ 3

$$\overline{DP}_v^\alpha = \frac{[\eta]}{K} \quad (3)$$

เมื่อ  $\alpha$  แทน Characteristic coefficients ของมอนอเมอร์ มีค่าเท่ากับ 1 และ  $K$  แทน Characteristic coefficients ของพอลิเมอร์ (กระดาษ) และสารละลายคิวพริเอทิลีนไดเอมีน มีค่าเท่ากับ  $7.5 \times 10^{-3}$

## 3. ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

### 3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนแคลเซียมออกไซด์

นาโนแคลเซียมออกไซด์สังเคราะห์ได้โดยกระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process) ใช้แคลเซียมไนเตรดเป็นพรีเคอร์เซอร์ พอลิไวนิลไพโรลิโดนเป็นสารช่วยเสถียร ภายใต้สภาวะที่มีเอทิลีนไกลคอลเป็นตัวกลาง

และโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ควบคุมอุณหภูมิการสังเคราะห์ที่ 120 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นเจลสีขาวขุ่น แขนวลอยได้ดีในตัวกลางเอทิลีนไกลคอล ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาแคลเซียมไฮดรอกไซด์เกิดไฮโดรไลซิส ในสภาวะเบส ทำให้เกิดของแข็งขนาดเล็ก เรียกว่า โซล แขนวลอยในตัวกลางเมื่อเวลาผ่านไปมีลักษณะเป็นเจล ซึ่งเกิดจากโซลเกาะตัวกันเป็นร่างแหอย่างไม่เป็นระเบียบโดยปฏิกิริยาการควบแน่น หลังจากการกรอง ล้าง และเผาเพื่อกำจัดน้ำและสารช่วยเสถียรจะได้ของแข็งสีขาวของ

นาโนแคลเซียมออกไซด์ ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (รูปที่ 1a) แสดงให้เห็นได้ว่า มีรูปร่างเป็นทรงกลม ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $16.23 \pm 2.1$  นาโนเมตร ค่า Polydispersity index; PDI เท่ากับ 0.13 (น้อยกว่า 0.2) แสดงถึงการกระจายตัวของขนาดแคบ (Narrow particle size distribution) กราฟการกระจายตัวของขนาด แสดงดังรูปที่ 1b) การเก็บรักษาควรเก็บภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เนื่องจากนาโนแคลเซียมออกไซด์มีความไวต่อความชื้นและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่าอนุภาคระดับจุลภาค

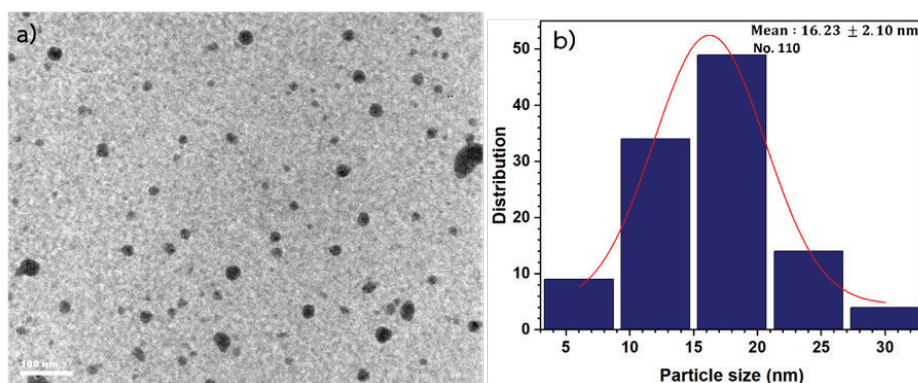


Figure 1 a) TEM image of calcium oxide nanoparticles b) particle size distribution histogram

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสองค์ประกอบโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แสดงรูปที่ 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แสดงค่ามุมการเลี้ยวเบนที่ค่า  $2\theta$  เท่ากับ 32.1, 37.3, 53.9, 64.1 และ 67.3 ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแคลเซียมออกไซด์บนระนาบผลึก (111), (100), (110),

(311) และ (222) ตามลำดับ (JCPDS ไฟล์หมายเลข 00-001-1117) นอกจากนี้พบเฟสอื่น ๆ ปริมาณเล็กน้อย (ร้อยละ 4-5) ได้แก่ แคลเซียมไฮดรอกไซด์ เกิดจากปฏิกิริยาไฮเดรชันกับน้ำในบรรยากาศ และแคลเซียมคาร์บอเนตเกิดจากการสัมผัสกับคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศ

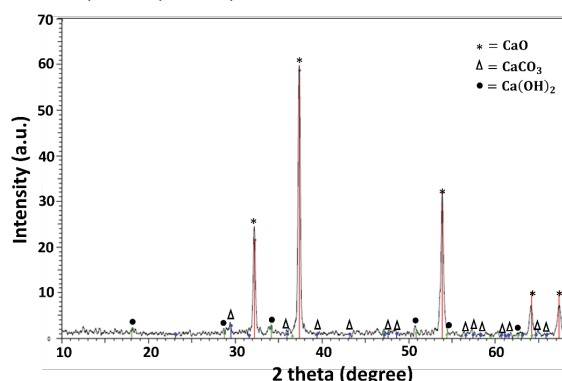
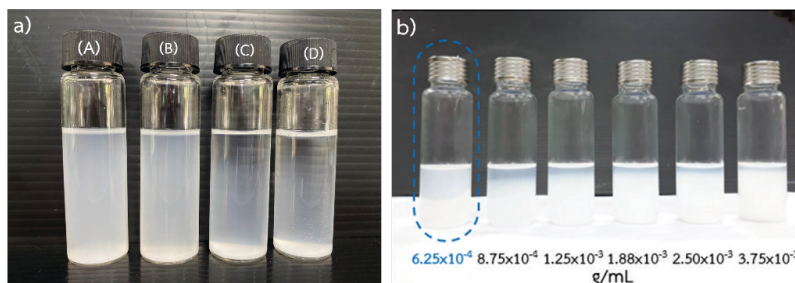


Figure 2 XRD Pattern of the synthesized calcium oxide nanoparticle

### 3.2 การศึกษาความสามารถในการกระจายตัว

การศึกษาความสามารถในการกระจายตัวของอนุภาคนาโนแคลเซียมออกไซด์ในตัวกลางต่าง ๆ ได้แก่ เมทานอล เอทานอล ไอโซโพรพานอล และน้ำ (รูปที่ 3a) พบว่านาโนแคลเซียมออกไซด์สามารถกระจายตัวในเอทานอลและไอโซโพรพานอลได้ดีกว่าน้ำและเมทานอล โดยสามารถกระจายตัวในเอทานอลและไอโซโพรพานอลใกล้เคียงกัน แต่เมื่อทิ้งไว้จนตกตะกอนและเขย่าขวดพบว่าแคลเซียมออกไซด์ในตัวกลางไอโซโพรพานอลสามารถกลับมากระจายตัวได้ดีกว่า ความสามารถในการกระจายตัวของอนุภาคในตัวกลางที่แตกต่างกัน เป็นผลจากปัจจัยต่าง ๆ เช่น ความมีขี้้ว ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) ความดันไอ ความหนืด สารตัวกลางทั้ง 4 มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงเหมาะสมสำหรับใช้กระจายตัวอนุภาคนาโน โดยลำดับความมีขี้้วดังนี้ น้ำ > เมทานอล > เอทานอล > ไอโซโพรพานอล อย่างไรก็ตาม น้ำและเมทานอลอาจจะมีขี้้วสูงเกินไปสำหรับการ

เกิดแรงกระทำที่พื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์ ในขณะที่แคลเซียมไฮดรอกไซด์มีความเสถียรในเอทานอลสูงกว่าไอโซโพรพานอล [14] ไอโซโพรพานอลมีขี้้วต่ำที่สุดและมีอัตราการระเหยต่ำกว่า อาจช่วยให้อนุภาคนาโนกระจายตัวได้ดีกว่าเอทานอล นอกจากนี้ ไอโซโพรพานอลมีความหนืดสูงกว่าเอทานอล จึงอาจช่วยลดการชนกันและลดการรวมตัวเป็นอนุภาคนาโนขนาดใหญ่ ทำให้อนุภาคนาโนเสถียรในรูปคอลลอยด์ได้ดีกว่า การทดลองนี้จึงเลือกใช้ไอโซโพรพานอลเป็นสารตัวกลางในการทดสอบการศึกษาคผลของความเข้มข้นต่อประสิทธิภาพการกระจายตัวในรูปคอลลอยด์ แสดงดังรูปที่ 3b พบว่า ความเข้มข้นสูงสุดที่อนุภาคสามารถคงตัวในรูปคอลลอยด์ เท่ากับ  $6.25 \times 10^{-4}$  กรัมต่อมิลลิตรโดยสามารถเสถียรในรูปคอลลอยด์ได้มากกว่า 2 วันการทิ้งไว้ในสภาวะธรรมชาติที่สามารถสัมผัสกับความชื้นและคาร์บอนไดออกไซด์สามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสที่พื้นผิวได้



**Figure 3** a) A photograph of calcium oxide nanoparticles dispersed in different media (A) ethanol (B) isopropanol (C) methanol (D) water, standing for 24 h, colloidal concentration of  $6.25 \times 10^{-4}$  g/mL b) colloidal calcium oxide nanoparticles in isopropanol at different concentrations.

### 3.3 การวิเคราะห์ระดับความแรงของเบสบนพื้นผิวอนุภาคนาโนแคลเซียมออกไซด์

การวิเคราะห์ระดับความแรงของเบส (Base strength;  $H_-$ ) บนพื้นผิวอนุภาคนาโนแคลเซียมออกไซด์ใช้วิธีแสมเมท์อินดิเคเตอร์ โดยพิจารณาช่วงการเปลี่ยนแปลงสี เมื่อเมทานอลทำปฏิกิริยากับแคลเซียม-

ออกไซด์จะเกิดแคลเซียมเมทอกไซด์ ความแรงของเบสสัมพันธ์กับความสามารถของหมู่เมทอกไซด์ในการรับโปรตอนจากไฮโดรเจนของอินดิเคเตอร์ ผลการทดสอบอินดิเคเตอร์ต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 1 สรุปได้ว่านาโนแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีความแรงของเบสในช่วง 9.3-15.0

**Table 1** Hammett indicators for the measurement of base strength

| Indicators         | Original-basic color | Base strength | Color change |
|--------------------|----------------------|---------------|--------------|
| Bromothymol blue   | colorless - blue     | $H_- > 7.2$   | blue         |
| Phenolphthalein    | colorless - pink     | $H_- > 9.3$   | pink         |
| 2,4-dinitroaniline | yellow - violet      | $H_- < 15.0$  | yellow       |

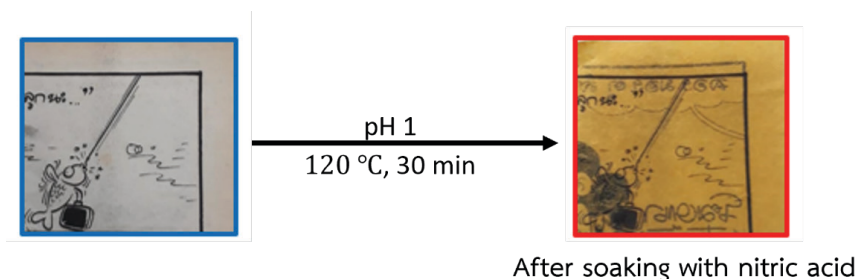
ผลการทดลองสอดคล้องกับรายงานก่อนหน้านี้ [15] แคลเซียมออกไซด์ที่เผาภายใต้สภาวะบรรยากาศมีความแรงของเบส ( $H_-$ ) ในช่วง  $9.3 < H_- < 15.0$  ในขณะที่การเผาภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนความเป็น

เบสมีค่าสูงกว่าในช่วง  $15.0 < H_- < 18.4$  ในขณะที่แคลเซียมไฮดรอกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนต มีรายงานความแรงเบสในช่วง  $9.3 < H_- < 15.0$  และ  $7.2 < H_- < 9.3$  ตามลำดับ

### 3.4 ลักษณะทั่วไปของกระดาษตัวอย่าง

ตัวอย่างกระดาษที่ใช้ในการศึกษามีสีเหลืองน้ำตาล พื้นผิวสัมผัสไม่เรียบ หลังจากการจำลองสภาวะการทำลายโดยจุ่มกระดาษในสารละลายกรดไนตริกและการอบให้ความร้อน พบว่ากระดาษที่ผ่านการทำให้เสียสภาพผ่านกรดและความร้อน ลักษณะทางกายภาพที่เห็นได้ชัด คือ กระดาษมีลักษณะอ่อนนุ่มมากขึ้น เนื่องจาก

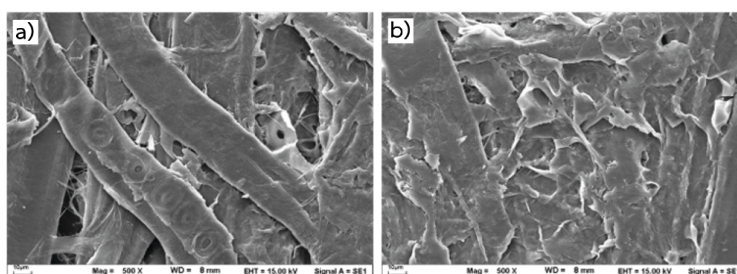
กรดสามารถเร่งปฏิกิริยาการทำลายสายโซ่พอลิเมอร์เซลลูโลสของกระดาษ และสีของกระดาษเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเข้ม ซึ่งเกิดจากการออกซิเดชันของลิกนินซึ่งเป็นองค์ประกอบในกระดาษ ภาพถ่ายกระดาษก่อนและหลังการแช่กรดแสดงดังรูปที่ 4



**Figure 4** The photograph of old paper before damaging and after damaging by soaking with nitric acid (pH 1) for 10 minutes and further heating at a temperature of 120 °C for 30 minutes.

ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดของกระดาษก่อนและหลังการทำให้เสียสภาพโดยกรดและความร้อน แสดงดังรูปที่ 5 ภาพถ่ายกระดาษเก่าก่อนการทำให้เสียสภาพ รูปที่ 5a) แสดงให้เห็นมัดเส้นใย

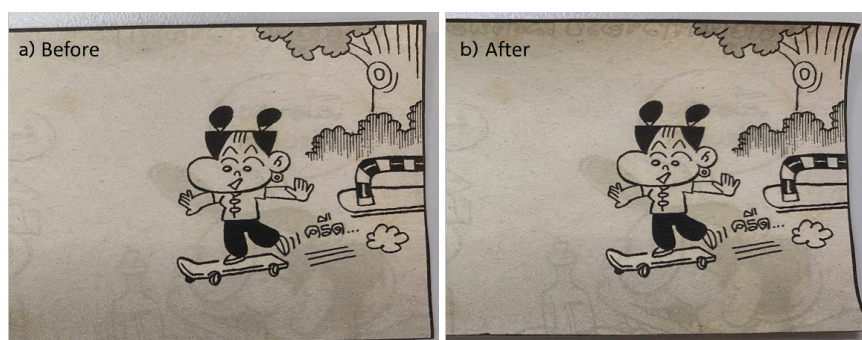
เซลลูโลส แต่เมื่อผ่านการทำให้เสียสภาพด้วยกรดและความร้อนภายใต้สภาวะจำลอง พบว่า มัดเส้นใยมีลักษณะแตกกระจาย เป็นเส้นใยบาง ๆ ดังรูปที่ 5b)



**Figure 5** SEM images of a) old paper sample b) paper sample after soaking with nitric acid solution at pH 1 for 10 min and heating at 120° C for 30 min.

ลักษณะทางกายภาพของกระดาษก่อนและหลังการจุ่มเคลือบด้วยคอลลอยด์นาโนแคลเซียมออกไซด์และทิ้งให้แห้งตามธรรมชาติ แสดงดังรูปที่ 6 จะเห็นได้ว่าลักษณะทางกายภาพต่าง ๆ ของกระดาษโดยทั่วไปยังคงรักษาสภาพเดิม กระดาษมีความอ่อนตัวไม่แข็งหรือ

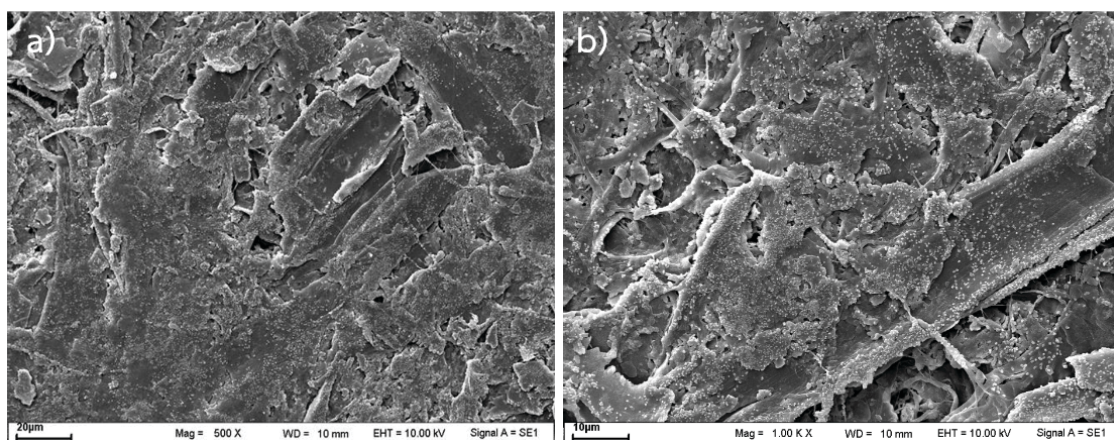
กระด้าง ไม่เกิดคราบขาวของนาโนแคลเซียมออกไซด์บนพื้นผิว และไม่มีการละลายของหมึกพิมพ์ ไม่มีการหดตัวหรือย่น แม้ว่าจะมีการโค้งตัวเล็กน้อย แต่สามารถทำให้ตรงเหมือนเดิมโดยการกดทับ



**Figure 6** Photograph of old paper before and after deacidification treatment with calcium oxide nanoparticles

จากภาพถ่าย SEM ของกระดาษหลังจากการจุ่มเคลือบ (รูปที่ 7) แสดงให้เห็นว่า อนุภาคนาโนแคลเซียมออกไซด์กระจายอยู่ทั่วไปโดยมีบางส่วนอยู่ด้านบน และบางส่วนแทรกอยู่ด้านล่างระหว่างเส้นใยเซลลูโลส การเพิ่มความเข้มข้นนาโนแคลเซียมออกไซด์ในไอโซโพรพานอลมากขึ้นพบอนุภาคกระจายอยู่

หนาแน่นมากขึ้นบนพื้นผิว อนุภาคนาโนมีพื้นที่ผิวและตำแหน่งข้อบกพร่องสูง การยึดเกาะบนพื้นผิวกระดาษอาจเกิดจากพันธะเคมีระหว่างนาโนแคลเซียมออกไซด์กับหมู่ไฮดรอกซิลบนเส้นใยเซลลูโลสของกระดาษ ในรูปแคลเซียมอัลคอกไซด์ [16]



**Figure 7** SEM images of a) old paper sample after coating with different concentrations of calcium oxide nanoparticles dispersed in isopropanol a)  $6.25 \times 10^{-4}$  g/mL b)  $2.5 \times 10^{-3}$  g/mL

### 3.5 การศึกษาความเป็นกรดของกระดาษ

ความเป็นกรดของกระดาษวิเคราะห์ตามมาตรฐาน ASTM D 778-97 โดยวัดค่า pH ของกระดาษตัวอย่างเก่า และกระดาษที่ผ่านการปรับสภาพด้วย

อนุภาคนาโนแคลเซียมออกไซด์ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน ที่สกัดในน้ำเย็น เทียบกับค่า pH ของน้ำกลั่น แสดงดังตารางที่ 2

**Table 2** pH of distilled water, paper sample and paper sample with treatment with calcium oxide nanoparticles at different concentrations

| Samples                                                                                                     | pH               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 1. Distilled water                                                                                          | $7.05 \pm 0.15$  |
| 2. Paper sample                                                                                             | $6.86 \pm 0.25$  |
| 3. Paper samples after dip coating with colloidal calcium oxide nanoparticles with different concentrations |                  |
| $6.25 \times 10^{-4}$ g/mL                                                                                  | $8.68 \pm 0.25$  |
| $1.25 \times 10^{-3}$ g/mL                                                                                  | $9.01 \pm 0.21$  |
| $2.50 \times 10^{-3}$ g/mL                                                                                  | $9.84 \pm 0.18$  |
| $3.75 \times 10^{-3}$ g/mL                                                                                  | $10.21 \pm 0.16$ |

กระดาษตัวอย่างมีค่า pH เท่ากับ 6.86 ซึ่งมีความเป็นกรด การบำบัดด้วยการจุ่มเคลือบนาโนแคลเซียมออกไซด์ เมื่อความเข้มข้นนาโนแคลเซียมออกไซด์เพิ่มขึ้น ทำให้กระดาษมีค่า pH สูงขึ้น โดยทั่วไปไม่ควรเกิน 9 ค่า pH ที่สูงเกินไปอาจทำให้เซลล์ลูโลสเกิดสลายตัวด้วยเบส เช่น ปฏิกิริยา  $\beta$ -Alkoxy elimination นอกจากนี้หลังการเกิดทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศระยะหนึ่ง ค่า pH ควรจะรักษายอยู่ในช่วง 7.0-7.5 Poggi และคณะ [17] รายงานการใช้กระดาษกรดที่มีค่า pH เริ่มต้นเท่ากับ 4.6 และบำบัดด้วยนาโนแคลเซียมในเอทานอล ทำให้กระดาษมี pH เท่ากับ 8 หลังจากปล่อยทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 10 วัน ภายใต้สภาวะที่มีความชื้น 50% พบว่าค่า pH ลดลงเหลือ 6.9 และยังคงเดิมเป็น

เวลา 4 เดือน แม้ว่าจะให้ความชื้นเพิ่มเป็น 75% และอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

### 3.6 ความสามารถในการลดกรดของกระดาษ

ความสามารถในการลดความเป็นกรดของกระดาษประเมินได้จากค่าอันดับพอลิเมอร์ไรเซชันและร้อยละการดีพอลิเมอร์ไรเซชันของตัวอย่างก่อนและหลังการปรับสภาพพื้นผิวด้วยนาโนแคลเซียมออกไซด์ ผลการวิเคราะห์ค่าความหนืดและอันดับพอลิเมอร์ไรเซชันของตัวอย่างที่บำบัดโดยการจุ่มเคลือบกระดาษในสารแขวนลอยนาโนแคลเซียมออกไซด์ความเข้มข้นต่าง ๆ กันและการทำให้เสียสภาพที่สภาวะต่าง ๆ กันแสดงดังตารางที่ 3

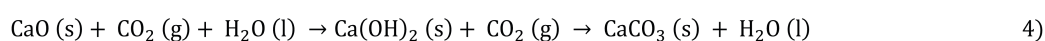
**Table 3** Viscosity and degree of polymerization of old paper samples with non-treating and treating with different concentrations of CaO nanoparticles and damaging with different pH of  $\text{HNO}_3$  for 10 min, and heating temperature is 120 °C for 30 min.

| Paper samples    | pH of $\text{HNO}_3$ | Concentration of nanoCaO (g/mL) | Viscosity (N.s/m <sup>3</sup> ) | Degree of Polymerization | Depolymerization (%) |
|------------------|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------|----------------------|
| Before treatment | -                    | -                               | 0.98                            | 131                      | -                    |
| Non-treatment    | 1                    | -                               | 0.48                            | 64                       | 51.2                 |
|                  | 3                    | -                               | 0.52                            | 69                       | 47.3                 |
| After treatment  | 1                    | $6.25 \times 10^{-4}$           | 0.53                            | 71                       | 45.8                 |
|                  | 1                    | $3.75 \times 10^{-3}$           | 0.56                            | 75                       | 42.7                 |
|                  | 3                    | $6.25 \times 10^{-4}$           | 0.60                            | 80                       | 38.9                 |
|                  | 3                    | $3.75 \times 10^{-3}$           | 0.62                            | 82                       | 37.5                 |

การเสียสภาพของกระดาษเมื่อให้ความร้อนและกรดทำให้เส้นใยเซลลูโลสซึ่งเป็นส่วนประกอบหลักของกระดาษถูกทำลาย ค่าความหนืดและอันดับการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันจึงลดลง จากผลการวิเคราะห์ ค่าอันดับพอลิเมอร์ไรเซชันของกระดาษหนึ่งสีกการดูนเก่ามีค่าเท่ากับ 131 เมื่อทำให้เสียสภาพโดยความร้อนและกรด ที่ pH เท่ากับ 1 และ 3 ทำให้ค่าอันดับพอลิเมอร์ไรเซชันลดลง

เท่ากับ 64 และ 69 ตามลำดับ มีค่าร้อยละการสลายตัวของพอลิเมอร์ เท่ากับ 51.2 และ 47.3 การใช้สภาวะจำลองทำให้กระดาษเสียสภาพที่รุนแรงกว่า (pH = 1) ส่งผลให้ค่าอันดับการพอลิเมอร์ไรเซชันต่ำว่า ในขณะที่ตัวอย่างกระดาษที่ผ่านการบำบัดด้วยนาโนแคลเซียมออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ หลังจากทำให้เสียสภาพ ค่าอันดับพอลิเมอร์ไรเซชันลดลงในช่วง 71-82 ร้อยละ

การสลายตัวของพอลิเมอร์อยู่ในช่วง 45.8-37.5 โดยค่าอันดับพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นและร้อยละการสลายตัวของพอลิเมอร์ลดลงตามปริมาณความเข้มข้นนาโนแคลเซียมออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับสภาวะที่บำบัดและไม่ได้บำบัดด้วยนาโนแคลเซียมออกไซด์ พบว่าการบำบัดด้วยนาโนแคลเซียมออกไซด์ช่วยลดการดีพอลิเมอร์ไรเซชันจากสภาวะจำลองต่าง ๆ ร้อยละ 5-10 ขึ้นอยู่กับความรุนแรงของสภาวะที่ใช้ เมื่อเปรียบเทียบกับรายงานการใช้นาโนแคลเซียมไฮดรอกไซด์ จากรายงานของ Suqueira และคณะ [13] ซึ่งใช้ตัวอย่างกระดาษกรองที่มีค่าอันดับพอลิเมอร์ไรเซชันเท่ากับ 583 ทำให้เสียสภาพโดยให้ความร้อนเป็นเวลา 380 นาที กรณีที่ไม่ได้บำบัด พบว่าร้อยละการสลายตัวเท่ากับ 63 ในขณะที่ การบำบัดด้วยนาโนแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ขนาด 400 นาโนเมตร พบว่าร้อยละการสลายตัวของพอลิเมอร์ลดลงเท่ากับร้อยละ 49 เมื่อเปรียบเทียบระหว่างการใช้นาโนและไมโครแคลเซียมไฮดรอกไซด์ จากรายงานของ Emmanuel และคณะ [18] พบว่าการใช้นาโนแคลเซียมไฮดรอกไซด์ข้อดี คือ ว่องไวในการทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้เปลี่ยนเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตรวดเร็ว หลีกเลี่ยงการเสื่อมสภาพของสายโซ่เซลลูโลสที่อาจเกิดขึ้นหลังจากการสัมผัสกับสารละลาย



ในกรณีการจำลองสภาวะการย่อยสลายโดยกรดไนตริก สปีชีส์ต่าง ๆ บนพื้นผิว ได้แก่ ออกไซด์ ไฮดรอก-

ไซด์ที่มีความเป็นด่างสูงของนาโนแคลเซียมไฮดรอกไซด์ เปรียบเทียบกับการทดลองนี้ นาโนแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้มีขนาดอนุภาคที่เล็กมาก สามารถกระจายปกคลุมพื้นที่ผิวของกระดาษได้ดี มีบริเวณพื้นผิวที่ทำปฏิกิริยากับกรดสูง และว่องไวในการทำปฏิกิริยาสามารถเปลี่ยนเป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนตได้รวดเร็ว ช่วยลดความเป็นกรดได้ดี แม้ว่า การทดลองใช้สภาวะที่เป็นกรดรุนแรงก็ตาม

นาโนแคลเซียมออกไซด์ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา การเก็บภายใต้สภาวะแวดล้อมที่มีความชื้นและคาร์บอนไดออกไซด์ จะทำให้เกิดไฮดรอกไซด์ ไฮโดรเจนคาร์บอเนต และคาร์บอเนตสปีชีส์ที่พื้นผิว เมื่อแคลเซียมออกไซด์กระจายตัวในตัวกลางไอโซโพรพานอลในรูปคอลลอยด์ และจุ่มเคลือบบนกระดาษในสภาวะที่มีความชื้นและคาร์บอนไดออกไซด์จะเกิดปฏิกิริยาสะเทินได้แคลเซียมคาร์บอเนตที่พื้นผิว โดยเกิดผ่านแคลเซียมไฮดรอกไซด์ สมการที่ 4) แคลเซียมคาร์บอเนต ทำหน้าที่เป็นอ่างเก็บเบสที่จะช่วยทำปฏิกิริยากับกรดต่อไป แคลเซียมคาร์บอเนตละลายได้น้อยในน้ำ แต่สภาวะที่มีคาร์บอนไดออกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยาได้กับคาร์บอเนตและคาร์บอเนตไอออน สมการที่ 5) ซึ่งทำปฏิกิริยากับกรดได้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ตามสมการที่ 6) [13]

ไซด์ และคาร์บอเนต จะทำกับกรดไนตริก เกิดเกลือแคลเซียมไนเตรท คาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ

#### 4. สรุปผลการวิจัย

นาโนแคลเซียมออกไซด์ขนาดอนุภาคต่ำกว่า 20 นาโนเมตร มีความเป็นเบสในช่วง  $9.3 < \text{pH} \leq 15$  มีประสิทธิภาพในการลดความเป็นกรดของกระดาษจากการจำลองภายใต้สภาวะกรดและความร้อนสูง โดยสามารถลดการย่อยสลายของกระดาษจากปฏิกิริยา

ดีพอลิเมอร์ไรเซชันได้ร้อยละ 5-10 เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ไม่ได้บำบัดด้วยนาโนแคลเซียมออกไซด์ และการบำบัดยังคงรักษาลักษณะทั่วไปของกระดาษไว้เหมือนเดิม จึงมีความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้นวัตกรรมหนังสือหรือเอกสารโบราณ

## 5. References

- [1] Baty, J. W., Maitland C., Minter W., Hubbe, M., (2010). Deacidification for the conservation and preservation of paper-based works: A review. *Bioresources*, 5(3), 1955-2023.
- [2] Hubbe, M. A., Smith, R. D., Zou, X., Katuscak, S., Potthast, A., and Ahn, K. (2017). "Deacidification of acidic books and paper by means of non-aqueous dispersions of alkaline particles: A review focusing on completeness of the reaction. *BioRes.*, 12(2), 4410-4477.
- [3] Carter, Henry A. (1997). The Chemistry of Paper Preservation: Part 4. Alkaline Paper. *Journal of Chemical Education*, 74(5), 508-511.
- [4] Khaled, M. Saoud, Shaukat Saeed, Rola Al Soubaihi, Ayman Samara, Imen Ibala, Dana El Ladki and Omar Ezzeldeen. (2018). Application of Mg(OH)<sub>2</sub> nanosheets for conservation and restoration of precious documents and cultural archives. *BioResources*, 13(2), 3259-3274.
- [5] Tsvetanska, I., Lasheva, V., Todorova, D., Yavorov, N., Ivanova K., (2022). Deacidification in the protection of written collections. *International Scientific Journal "Innovation"*, 1, 32-35.
- [6] Ramin, M., Andres, H., Blüher, A., Reist, M., and Wälchli, M. (2009). Paper deacidification - A comparative study, *J. Paper Conservation*. 10(3), 17-25.
- [7] Giorgi R, Dei L, Ceccato M, Schettino C, Baglioni P. (2002). Nanotechnologies for conservation of cultural heritage: paper and canvas deacidification. *Langmuir*, 18(8), 198-203.
- [8] Giorgi, R., Dei, L., Ceccato, M., Schettino, C., Baglioni, P., (2002). Nanotechnologies for conservation of cultural heritage: Paper and canvas deacidification. *Langmuir* 18(21), 8198- 8203.
- [9] Giorgi R, Bozzi C, Dei L, Gabbiani, C., Ninhan, B. W., Baglioni, P. (2005). Nanoparticles of Mg(OH)<sub>2</sub>: synthesis and application to paper conservation. *Langmuir*, 21, 8495-8501
- [10] Giorgi R, Chelazzi D, Fratini E., Langer, S., Niklasson, A., Rademar, M., Svensson, J. E., Baglioni, P. (2009). Nanoparticles of calcium hydroxide for wood deacidification: decreasing the emissions of organic acid vapors in church organ environments. *J Cult Herit*, 10, 206-213.
- [11] Wójciak, A. (2016). Deacidification of paper with Mg(OH)<sub>2</sub> nanoparticles: the Impact of dosage on process effectiveness, *Wood research*, 61(6), 937-950.
- [12] Malešič, J., Kadivec, M., Kunaver, M., Skalar, T., Cigić, I., K., (2019). Nano calcium carbonate versus nano calcium hydroxide in alcohols as a deacidification medium for lignocellulosic paper, *Heritage science*, 7:50, doi: 10.1186/s40494-019-0294-6.
- [13] Sequeiraa, S., Casanovab C., Cabritac E. J. (2006). Deacidification of paper using

- dispersions of  $\text{Ca(OH)}_2$  nanoparticles in isopropanol. Study of efficiency. *Journal of Cultural Heritage*. 7: 264-272.
- [14] Carlos R., Amelia, S. Encarnacion, R. (2013). Alcohol Dispersions of Calcium Hydroxide Nanoparticles for Stone Conservation. *Langmuir*, 29(36), 11457-11470. doi:10.1021/la4017728
- [15] Kouzu, M., Kasuno T., Tajika M., Sugimoto Y., Yamanaka S. and Hidaka J. (2008). Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel*, 87, 2798-2806.
- [16] Carlos, R., Irene, V., Encarnacion, R. (2016). Kinetics and mechanism of calcium hydroxide conversion into calcium alkoxides: Implications in heritage conservation using nanolimes. *Langmuir*, 6b01065-. doi: 10.1021/acs.langmuir.6b01065
- [17] Poggi, G., Toccafondi, N., Melita, L. N., Knowles, J. C. (2014) Calcium hydroxide nanoparticles for the conservation of Cultural Heritage: new formulations for the deacidification of cellulose-based artifacts. *Appl Phys A*, 114, 685-693
- [18] Emmanuel, S., Coatas, P. (2007). Protection of Lignocellulosic and Cellulosic Paper by Deacidification with Dispersions of Micro- and Nanoparticles of  $\text{Ca(OH)}_2$  and  $\text{Mg(OH)}_2$  in Alcohols. *Restaurator*, 28(3), doi: 10.1515/rest.2007.185