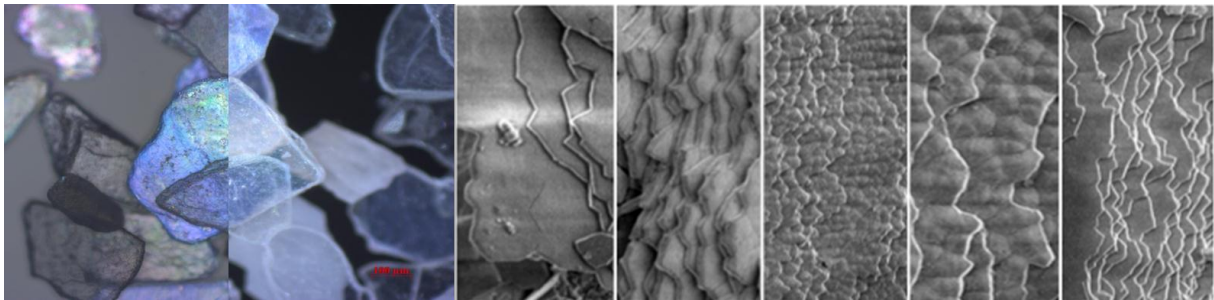




รายงานการวิจัย

นวัตกรรมการผลิตแผ่นประกายมุกจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้ง
จากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

Innovative Process for Manufacturing Pearlescent Plates
from Waste Green-Mussel-Shells from Seafood Industry



โครงการภายใต้แผนงานวิจัย นวัตกรรมสร้างมูลค่าให้แก่เปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจาก
อุตสาหกรรมอาหารทะเลโดยการแปรรูปเป็นเกร็ดประกายมุก
และ ผลิตภัณฑ์ต่อเนื่อง (Innovation on Value Creation of
Wasted Green-Mussel-Shells from Seafood Industries
by Transforming to Pearlescent Materials and
Related Products)

รองศาสตราจารย์ ดร. สอนง เอกสิทธิ์

รองศาสตราจารย์ ชูชาติ ธรรมเจริญ

นายทวีศักดิ์ จันทรวง

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยภายใต้กรอบแผนงานวิจัย 15 กลุ่มเรื่องเร่งด่วน

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.)

ประจำปีงบประมาณ 2555

โครงการวิจัย	นวัตกรรมการผลิตแผ่นประกายมุกจากเปลือกหอยแมลงภู่น้ำจืดทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล Innovative Process for Manufacturing Pearlescent Plates from Waste Green-Mussel-Shells from Seafood Industry		
แผนงานวิจัย	นวัตกรรมการสร้างมูลค่าให้แก่เปลือกหอยแมลงภู่น้ำจืดทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล โดยการแปรรูปเป็นเกร็ดประกายมุกและผลิตภัณฑ์ต่อเนื่อง Innovation on Value Creation of Wasted Green-Mussel-Shells from Seafood Industries by Transforming to Pearlescent Materials and Related Products		
คณะผู้วิจัย	1. นายสนอง เอกสิทธิ์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 02-218-7585 2. นายชูชาติ ธรรมเจริญ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 02-218-7585 3. นายทวีศักดิ์ จันทรวง คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 02-218-5511		
ได้รับทุนอุดหนุนประเภท	ทุนอุดหนุนการวิจัยภายใต้กรอบแผนงานวิจัย 15 กลุ่มเรื่องเร่งด่วน		
จำนวนเงิน	683,800 บาท		
ระยะเวลาทำการวิจัย	1 ปี 3 เดือน (20 กรกฎาคม พ.ศ. 2555 ถึง 30 ตุลาคม พ.ศ. 2556)		

บทคัดย่อ คณะนักวิจัยประสบความสำเร็จในการพัฒนานวัตกรรมการผลิตแคลเซียมคาร์บอเนตชนิดผงและชนิดแผ่นจากเปลือกหอยแมลงภู่น้ำจืดทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเลและอุตสาหกรรมประมง กรรมวิธีการผลิตไม่ยุ่งยากและไม่จำเป็นต้องใช้เครื่องมือที่ซับซ้อน ประกอบด้วยการอบเพื่อทำลายโปรตีนและสารอินทรีย์ที่ยึดแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตในเปลือกหอย ก่อนที่จะนำไปแช่ในสารละลายไฮโดเจนเปอร์ออกไซด์เพื่อละลายสารอินทรีย์ที่สลายตัวออกมา ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นขนาดต่างๆ ที่มีความเป็นประกายแวววาวคล้ายมุก จากการวิเคราะห์ทดสอบเชิงโครงสร้างและการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์เฉพาะเชิงโมเลกุลพบว่าแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแมลงภู่น้ำจืดเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตอัญรูปอะราโกไนต์ มีลักษณะเป็นแผ่นบางรูป pseudohexagonal ขนาด 3-7 ไมโครเมตร มีความหนา 200-500 นาโนเมตร เมื่อเรียงซ้อนกันเป็นชั้นอย่างเป็นระเบียบสามารถเลือกสะท้อนแสงบางความยาวคลื่นขึ้นอยู่กับความหนาของแผ่นอะราโกไนต์ ทำให้เกิดเป็นสีอันสวยงามเมื่อมองผ่านกล้องจุลทรรศน์ แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแมลงภู่น้ำจืดผลิตได้สามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ในโครงการย่อยอื่นภายใต้แผนงานวิจัย นวัตกรรมการสร้างมูลค่าให้แก่เปลือกหอยแมลงภู่น้ำจืดทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล โดยการแปรรูปเป็นเกร็ดประกายมุกและผลิตภัณฑ์ต่อเนื่อง เช่น (1) สารกักเก็บกลิ่นหอม (2) วัสดุรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล (3) สารตั้งต้นสำหรับผลิตดินจุฬาฯ (ดินปั้นประกายมุกคุณภาพสูงสำหรับงานศิลปะหัตถกรรมและเครื่องประดับตกแต่ง) (4) เกล็ดประกายมุกสำหรับการผลิตสีประกายมุก (5) ใช้เป็นวัสดุสำหรับการผลิต Security Marker (6) สารเติมแต่งสำหรับพอลิเมอร์โปร่งแสง (7) ทรายอะราโกไนต์ ผลผลิตจากโครงการวิจัยประกอบด้วย (1) ผลงานวิจัยตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการ 1 ฉบับ, (2) ผลงานนำเสนอในการประชุมทางวิชาการ 4 ครั้ง, (3) รางวัลนวัตกรรมระดับนานาชาติ 2 รางวัล, (4) รางวัลนวัตกรรมระดับชาติ 1 รางวัล, (5) รางวัลสิทธิบัตรจำนวน 1 ฉบับ, และ (6) นักวิจัยใหม่ซึ่งเป็นนิสิตที่สำเร็จการศึกษาจากการทำวิจัยในโครงการ เป็นนิสิตปริญญาเอก 1 คน ปริญญาโท 1 คน

คำสำคัญ เปลือกหอยแมลงภู่น้ำจืด แคลเซียมคาร์บอเนต คริสตัลอะราโกไนต์ วัสดุประกายมุก วัสดุเก็บกักสารชนิดของแข็ง วัสดุควบคุมการปลดปล่อย

Abstract: We have successfully developed a process for the production of calcium carbonate powder and calcium carbonate plates from waste green mussel shells from sea food industries. The process is simple and straight forward including a thermal treatment process for destroying protein and organic binders within the shell structures and chemical treatment using hydrogen peroxide to dissolve the decompose organic materials. The obtained calcium carbonate is shiny with pearlescent property. The results from structural characterization and molecular characterization suggested that the flakes are 100% aragonite calcium carbonate with pseudo-hexagonal structures having a lateral size of 3-7 micrometer and thickness of 200-500 nanometer. Upon an interaction with white light, the flake could selectively reflect certain region of the incident light. This unique interaction is directly associated with the thickness of the aragonite flake. When viewing the flake under an optical microscope, the flakes show vivid colors. We supplied calcium carbonate powder and calcium carbonate flake to other sub-projects under the research **plan Innovation on Value Creation of Wasted Green-Mussel-Shells from Seafood Industries by Transforming to Pearlescent Materials and Related Products** in order to make product prototypes including (1) calcium carbonate encapsulation, (2) solid support for biodiesel production, (3) Chula clay (4) Pearlescent flake for the production of pearlescent colors, (5) a filler of security marker, (6) an additive for transparent polymer, and (7) aragonite sand. Outputs from this sub-projects included (1) a publication in a peer-reviewed international journal, (2) 4 presentation in international meetings (3) 2 international innovation awards (4) 1 national innovation awards, (5) draft of a patent (6) 2 young scientists working in the projects (1 master and 1 Ph.D. graduates).

Keywords: Green Mussel Shell, Calcium Carbonate, Crystal Aragonite, Pearlescent Materials, Solid Encapsulation, Controlled Release Material

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ทุนอุดหนุนการวิจัย ภายใต้กรอบแผนงานวิจัย 15 กลุ่มเรื่องเร่งด่วน ประจำปีงบประมาณ 2555 คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ คณะกรรมการผู้ทรงคุณวุฒิของสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ที่สละเวลาและตั้งใจอ่านรายงาน ผลการวิจัยโดยละเอียด พร้อมให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์ในการปรับปรุงผลงาน และรายงานการวิจัย รวมถึง การแนะนำแนวทางการนำเสนอผลการวิจัยและการวิจัยต่อเนื่องก่อให้เกิดประโยชน์ต่อคณะนักวิจัยและผู้ ที่สนใจที่จะนำผลการวิจัยไปศึกษาต่อยอดและการประยุกต์เชิงพาณิชย์

คณะนักวิจัยขอขอบคุณบุคลากรของสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ที่ให้การสนับสนุน นักวิจัย ในการพัฒนานวัตกรรมที่พัฒนาและผลิตภัณฑ์เชิงพาณิชย์จากงานวิจัยพื้นฐาน การที่คณะนักวิจัยได้มีโอกาส ทำวิจัยในโครงการที่มีศักยภาพเชิงพาณิชย์ คณะนักวิจัยได้รับประสบการณ์และประโยชน์ จากการวิจัยและ การแก้ปัญหาที่พบในการวิจัยและพัฒนาผลิตภัณฑ์ที่มีศักยภาพเชิงพาณิชย์ ที่สามารถทำธุรกิจนวัตกรรมได้ เป็นผลสำเร็จระหว่างการวิจัย คณะนักวิจัยยังได้มีโอกาสในการสร้างและพัฒนาบุคลากรรุ่นใหม่ด้านการพัฒนา เทคโนโลยีวัสดุจากธรรมชาติ โดยเฉพาะนักวิจัยที่มีมุมมองในการพัฒนางานวิจัยพื้นฐานให้เป็นนวัตกรรมและ ผลิตภัณฑ์ที่สามารถสร้างงาน สร้างรายได้ ลดการพึ่งพาเทคโนโลยีจากต่างประเทศ ทำให้สามารถแข่งขันเชิง พาณิชย์ในระดับนานาชาติได้อย่างยั่งยืน นักวิจัยรุ่นใหม่จะเป็นกำลังสำคัญของการ พัฒนาเทคโนโลยีวัสดุ และเทคโนโลยีอื่นๆ ในอนาคต

คณะนักวิจัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ (ไทย)	i
บทคัดย่อ (อังกฤษ)	ii
กิตติกรรมประกาศ	iii
สารบัญเรื่อง	iv
สารบัญรูป	vi
สารบัญตาราง	viii
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหาวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับและกลุ่มเป้าหมาย	3
1.5 สถานที่ทำวิจัย	5
1.6 ผลสำเร็จของโครงการและตัวชี้วัด	5
1.7 การถ่ายทอดเทคโนโลยีและการเผยแพร่ผลงาน	6
1.8 การเปรียบเทียบแผนดำเนินงานและผลลัพธ์จากการวิจัย	7
บทที่ 2 การทบทวนวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	8
2.1 ทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการ	8
2.2 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (Information) ที่เกี่ยวข้อง	13
2.2 เอกสารอ้างอิง	17
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	20
3.1 กรรมวิธีการผลิตแผ่นประกายมุกแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแมลงภู่	20
บทที่ 4 ผลการวิจัย	23
4.1 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ 1: Security markers จากแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแมลงภู่	25
4.2 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ 2: แคลเซียมคาร์บอเนตเติมแต่ง (additive) ชนิดโปร่งแสงสำหรับพอลิเมอร์	29
4.3 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ 3: สีเคลือบประกายมุกจากแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่น	32
4.4 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ 4: ทราเยอะราโกไนต์	38
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย	42
ภาคผนวก	43
1 การเผยแพร่ผลงานทางวิชาการ	44
1.1 ผลงานวิจัยตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการระดับนานาชาติ: C. Lertvachirapaiboon, T. Jirapisitkul, P. Pienpinijtham, K. Wongravee, C. Thammacharoen, S. Ekgasit, Air-gap-enhanced pearlescent effect in periodic stratified bilayers of Perna viridis shell, Journal of Materials Science, 49, 6282-6289 (2014).	
1.2 ผลงานนำเสนอในการประชุมทางวิชาการระดับนานาชาติ 4 ครั้ง	

- Color Expression of Pearlescent Pigment from Green Mussel Shells, Small Sciences Symposium, 10th-12nd December 2012, SINGAPORE
 - Color expression associate of pearlescent plates from green mussel shell, The 30th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand (MST 31), 23rd-25th January 2013, Burapha University, Chanthaburi, THAILAND
 - Bio-inspiration from Asian green mussel shells: Security Markers Based on Dye-loaded Stacked Aragonite Microcrystals, Pure and Applied Chemistry International Conference 2014 (PACCON2014), 8th-10th January 2013, Centara Hotel and Convention Centre, Khon Kaen, THAILAND
 - Security Markers based on Dye-loaded Stacked Aragonite Microcrystals, The 31st Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand (MST 31), 29th-31st January 2014, Suranaree University of Technology, Nakhonratchasima, THAILAND
- 2 ผลงานนวัตกรรมระดับนานาชาติและระดับชาติ 45
- 2.1 รางวัลเหรียญทองเกียรติยศ (Gold Medal with the Congratulations from the Jury)
- ผลงาน: เทคโนโลยีการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเลเป็นวัตถุดิบคุณภาพสูงสำหรับภาคอุตสาหกรรม
- หน่วยงานให้รางวัล Geneva Invention (40th International Exhibition of Inventions of Geneva, Geneva, Switzerland, 1-4 April 2012)
- 2.2 รางวัลเหรียญทอง (Gold Medal)
- ผลงาน: เทคโนโลยีการผลิตวัสดุมูลค่าสูงจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล
- หน่วยงานให้รางวัล Korea Invention Promotion Association, Seoul International Innovation Fair 2011, Seoul, Korea)
- 2.3 รางวัลชนะเลิศการประกวด รางวัลความคิดริเริ่มทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเพื่อการพัฒนาอย่างยั่งยืน ครั้งที่ 7 พ.ศ. 2557 (7th Sci & Tech Initiative and Sustainability Awards)
- ผลงาน: แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นจากธรรมชาติและนวัตกรรมการประยุกต์ใช้
- หน่วยงานให้รางวัล สมาคมวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย (สวคท.) ร่วมกับบริษัท ดาว เคมิคอล ประเทศไทย จำกัด และบริษัท เอสซีจี เคมิคอลส์ จำกัด
- 3 ทรรศนินทางปัญญา: ร้างสิทธิบัตร เรื่อง แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอย และกรรมวิธีการผลิต (calcium carbonate flakes from shells and method of producing the same) 46

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1 แผนที่แสดงการกระจายตัวของพื้นที่การเลี้ยงหอยแมลงภูในแถบเอเชีย โดยประเทศไทยเป็นผู้นำด้านนวัตกรรมและอุตสาหกรรมการเพาะเลี้ยงหอยแมลงภูชายฝั่งครอบคลุมพื้นที่ทะเลอ่าวไทย และทะเลอันดามัน	1
รูปที่ 2.1 Scanning Electron Microscopy (SEM) Images ของเปลือกหอยประกายมุกแบบตัดขวาง (A และ B); แผนภาพแสดงการโต (Growth) (C) ของผลึก Calcium Carbonate ที่อยู่ในอัญรูป Aragonite (สีฟ้า) แม่แบบของการสร้างมีส่วนประกอบที่เป็น β - Chitin (สีดำ) ถูกประกบด้วย Conchiolin Protein Fiber (สีแดง) โดยเส้นใยทั้งสองชนิดจะสานกันในลักษณะแบบตึกฉาก; Optical Microscopy (OM) Images ของเปลือกหอยมุก (D และ E), ไข่มุกน้ำจืด (F และ H), และ ไข่มุกน้ำเค็มชนิดต่าง ๆ (G, I, J, และ K) จากรูป E (Dark Field Images) ของเปลือกหอยมุกจะเห็นสีรุ้งซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่เรียกว่า Iridescence ซึ่งเกิดจากอัตรากิริยาของแสงกับโครงสร้างที่เป็นระเบียบของเปลือกหอยมุก	9
รูปที่ 2.2 Optical Microscopy (OM) Images ของไข่มุก Tahiti แสดงให้เห็น Polygonal Aragonite Grain ซึ่งเป็นหน่วยย่อยของ Aragonite Superstructure	10
รูปที่ 2.3 Raman Spectra และ Peak Assignment ของเปลือกหอยที่มีประกายมุกและไข่มุก	10
รูปที่ 2.4 แผนภาพแสดงการจัดเรียงโครงสร้างทางเคมีของ Macromolecules ของเปลือกหอยที่มีประกายมุกและไข่มุก และ Atomic Force Microscopy Images ของไข่มุกน้ำจืด (A–D) และ หอยมุกน้ำเค็ม (E–H)	12
รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงวิธีการแปรรูปเปลือกหอยเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรม ให้กลายเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตพร้อมใช้สำหรับบตประยุกต์ต่าง ๆ	21
รูปที่ 3.2 แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มี ความเป็นประกายแวววาวคล้ายมุกประกายมุกที่ผลิตจากเปลือกหอยมุก บันทึกภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์กำลังขยาย 1,000 เท่า, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 3,000 เท่า, และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 10,000 เท่า ตามลำดับ	22
รูปที่ 3.3 แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มี ความเป็นประกายแวววาวคล้ายมุกประกายมุกที่ผลิตจากเปลือกหอยแมลงภู บันทึกภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์กำลังขยาย 1,000 เท่า, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 3,000 เท่า, และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 10,000 เท่า ตามลำดับ	22
รูปที่ 3.4 แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มี ความเป็นประกายแวววาวคล้ายมุกประกายมุกที่ผลิตจากเปลือกเป่าฮื้อ บันทึกภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์กำลังขยาย 1,000 เท่า, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 3,000 เท่า, และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 10,000 เท่า ตามลำดับ	22
รูปที่ 4.1 รูปร่าง ขนาด และความหนา ของแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นที่แปรรูปได้จากเปลือกหอยแมลงภู (A, D, G) เปลือกหอยมุก (B, E, H) และเปลือกหอยเป่าฮื้อ (C, F, I) บันทึกด้วยกล้องจุลทรรศน์ (Optical Microscope) ภายใต้ Bright Filed illumination และ Dark Filed Illumination และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ	

	ส่องกราด (Scanning Electron Microscope)	23
รูปที่ 4.2	เทอร์มอลกราฟิเมทริกกราฟ (A), แถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรด (B), และแถบการกระเจิงแสงรามาน (C) ของแคลเซียมคาร์บอเนตที่แปรรูปได้จากเปลือกหอยชนิดต่าง ๆ	24
รูปที่ 4.3	หลักการการแสดงสีของแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนที่ใส่สีแล้วภายใต้การสังเกตผ่านกล้องจุลทรรศน์ ใน mode bright filed และ dark field illumination	26
รูปที่ 4.4	กลไกการเกิดสีของ security markers ที่ผลิตจากแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อน	26
รูปที่ 4.5	advanced functional security markers ผลิตจากแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีการตรึง Molecular Tag ที่สามารถตรวจสอบได้ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี, (B) ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่น และแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นที่ใช้เป็น advanced functional security marker, (C) ข้อมูลเชิงโมเลกุลหลังจากการตรึง Molecular Tag ซึ่งเป็นโมเลกุลของ R6G ลงไปบน advanced functional security markers เปรียบเทียบกับ tag โมเลกุลของ R6G ลงบน แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตธรรมดา	27
รูปที่ 4.6	ประสิทธิภาพการส่องผ่านของแสงในพอลิเมอร์ที่ผสมแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่น (A) และแคลเซียมคาร์บอเนตทั่วไป (B) ที่ปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตตั้งแต่ 0.1-20% โดยน้ำหนัก, การเปรียบเทียบ % transmittance ของพอลิเมอร์ที่มีแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นจากเปลือกหอยชนิดต่างๆ และแคลเซียมคาร์บอเนตทั่วไป (C), ภาพฉายแสดงความโปร่งแสงของพอลิเมอร์ที่มีแคลเซียมแบบแผ่นจากเปลือกหอยชนิดต่าง ๆ และแคลเซียมคาร์บอเนตทั่วไป (AGM shells คือ เปลือกหอยแมลงภู่ MOP คือ mother-of-pearl Abalone shell คือเปลือกหอยเป๋าฮื้อ และ CC คือ แคลเซียมคาร์บอเนตทั่วไป) (D)	30
รูปที่ 4.7	ตัวอย่างสีเกล็ดมุกผลิตจากการผสมแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นกับอนุภาคระดับนาโนเมตรของโลหะ	33
รูปที่ 4.8	ความสามารถในการสะท้อนแสงของ สีเกล็ดประกายที่พัฒนาขึ้น (A) และสีเกล็ดประกายมุกที่มีจำหน่ายเชิงพาณิชย์ (B และ C)	33
รูปที่ 4.9	การทดสอบใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยเป็นสารเคลือบผิวเพื่อสร้างพื้นผิวที่ไม่เปียกน้ำ ภาพหยดน้ำบนกระดาษที่ ไม่มีแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่น (ซ้าย) และมีแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นเคลือบอยู่ (ขวา) , (A) ภาพจากกล้องจุลทรรศน์ของกระดาษที่ (ซ้าย) ไม่มีแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่น และ (ขวา) มีแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นเคลือบอยู่ (B) นอกจากจะเป็นการปกป้องกระดาษแล้วยังเป็นการเพิ่มเอกลักษณ์ให้กับกระดาษอีกด้วย	34
รูปที่ 4.10	ตัวอย่างภาพวาดจากสีที่ผสมเกล็ดประกายมุก โดยคณะผู้วิจัยได้มีความร่วมมือกับคณะครุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย คณะผู้วิจัยจากคณะวิทยาศาสตร์ทำหน้าที่ผลิตผงเกล็ดประกายมุกให้กับทีมคณบดีนักวิจัยจากคณะครุศาสตร์	35
รูปที่ 4.11	ผลิตภัณฑ์ต้นแบบทรายอะราโกไนต์จากเปลือกหอยแมลงภู่ (A), ภาพทรายอะราโกไนต์ ภาพจากกล้องจุลทรรศน์ (B) และภาพการซ้อนทับกันของแผ่นอะราโกไนต์แคลเซียมคาร์บอเนตจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (C)	39

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1.1 อัตราการผลิตและสายพันธุ์หอยแมลงภู่มี่มีการเพาะเลี้ยงในแถบเอเชีย	2
ตารางที่ 2.1 Amino Acid Composition ของ Soluble Organic Matrix ในเปลือกหอย 3 ชนิด	11
ตารางที่ 2.2 Apparent Amino Acid Content ของ Conchiolin Protein จาก Nacreous Layer ของ <i>Haliotis rufescens</i>	11
ตารางที่ 4.1 Band Assignment และ Vibrational Modes ของแคลเซียมคาร์บอเนตที่พบในเปลือกหอยที่ศึกษาด้วยเทคนิค Raman Spectroscopy and FT-IR spectroscopy	24
ตารางที่ 4.2 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์สีเกล็ดมุกที่มีจำหน่ายเชิงพาณิชย์	31
ตารางที่ 4.3 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ทรายอะราโกไนต์ที่มีจำหน่ายเชิงพาณิชย์	40

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหาโจทยวิจัย

ประเทศไทยเป็น 1 ใน 5 ประเทศผู้ผลิตและส่งออกหอยแมลงภู่มากที่สุดของโลก ซึ่งประกอบด้วย จีน สเปน อิตาลี ไทย และ นิวซีแลนด์ โดยสายพันธุ์ *Perna Viridis* (Linnaeus, 1758) หรือ **Green Mussel** เป็นสายพันธุ์ที่เลี้ยงในประเทศไทย อุตสาหกรรมการเพาะเลี้ยงหอยแมลงภู่มากกว่า 100,000 ตันต่อปี น้ำหนักหอยแมลงภู่มากที่สุด โดยมีอัตราการผลิตเพิ่มขึ้นทุกปีอย่างน้อย 5% น้ำหนักมากกว่า 50% เป็นน้ำหนักของเปลือกหอย แสดงว่าเรามีขยะเปลือก หอยแมลงภู่มากเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารและอุตสาหกรรมประมงชายฝั่งเป็นจำนวนมากกว่า 50,000 ตันต่อปี ขยะจำนวนนี้ต้องกำจัดโดยการฝังกลบ เนื่องจากเปลือกหอยแมลงภู่มากเกินไป ทำลายได้ มีการนำไปบดเป็นอาหารสัตว์บ้างแต่ไม่มากนัก เนื่องจากหากบดไม่ดีเปลือกหอยแมลงภู่มาก จะคมและบางมาก ทำให้เป็นอันตรายต่อสัตว์ได้ เปลือกหอยแมลงภู่มากเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมประมง และอาหารทะเลนี้จึงเป็นของเสียที่ต้องกำจัดและเสียค่าใช้จ่ายในการกำจัด กลิ่นเน่าเหม็นและปริมาณ เปลือกหอยที่เพิ่มมากขึ้นทุกปีส่งผลให้เปลือกหอยแมลงภู่มากเหล่านี้กลายเป็นแหล่งกำเนิดมลพิษ



รูปที่ 1 แผนที่แสดงการกระจายตัวของพื้นที่การเลี้ยงหอยแมลงภู่มากในแถบเอเชีย โดยประเทศไทยเป็นผู้นำด้านนวัตกรรมและอุตสาหกรรมการเพาะเลี้ยงหอยแมลงภู่มากชายฝั่งทั้งชายฝั่ง ครอบคลุมพื้นที่ทะเลอ่าวไทย และทะเลอันดามัน

ตารางที่ 1 อัตราการผลิตและสายพันธุ์หอยแมลงภู่งที่มีการเพาะเลี้ยงในแถบเอเชีย

Species	Common name	Country	Thousands of tonnes	
			1993	2003
Mytilidae	Sea mussel	China	509.6	683.2
<i>Mytilus edulis</i>	Blue mussel	Spain	91.5	248.8
		Netherlands	66.0	56.2
		France	55.0	55
		Germany	24.7	28.6
		Ireland	13.7	39.3
		UK	4.2	19.2
		Canada	5.1	20.5
<i>M. galloprovincialis</i>	Mediterranean mussel	Italy	40.0	99.0
		Greece	16.7	31.5
		France	15.0	13.0
<i>M. smaragdinus</i>	Green mussel	Thailand	24.4	89.0
<i>Perna viridis</i>	Green mussel	Philippines	25.1	13.5
		Malaysia	1.2	7.7
<i>Perna canaliculus</i>	New Zealand mussel	New Zealand	47.0	78.0
<i>M. chilensis</i>	Chilean mussel	Chile	2.9	56.5
<i>M. coruscus</i>	Korean mussel	Korea Republic	55.1	15.8
<i>M. planatulus</i>	Australian mussel	Australia	0.6	2.9
<i>Perna perna</i>	South American rock mussel	Brazil	0.0	17.2
World total			1048.2	1589.5

เนื่องจากปริมาณขยะเปลือกหอยจำนวนมากที่สร้างปัญหาสิ่งแวดล้อมและปัญหาด้านการกำจัด โครงการวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งหมายหลักที่จะแปรรูปเปลือกหอยเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเลและอุตสาหกรรมประมงให้เป็นวัตถุดิบเพื่อการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมและพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์เชิงพาณิชย์ ต่อเนื่อง โดยการแปรรูปให้เป็นวัตถุดิบต้นน้ำ เช่น ผงแคลเซียมคาร์บอเนต เกร็ดประกายมุก และแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่ซ้อนกันเป็นชั้น และแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่อเนื่องอื่นๆ จากสมบัติเชิงแสงที่โดดเด่นทำให้สามารถนำผลิตภัณฑ์ต้นน้ำแคลเซียมคาร์บอเนตไปประยุกต์ใช้ใน อุตสาหกรรมที่หลากหลาย

โครงการวิจัยหรือรายงานการวิจัยเกี่ยวกับหอยแมลงภู่งที่ผ่านมานั้นเน้นการพัฒนากรรมวิธีการเพาะ เลี้ยง และการใช้ประโยชน์จากเนื้อหอย จากการสืบค้นข้อมูลของคณะนักวิจัย พบว่ายังไม่มีมีการแปรรูป นำเอาเปลือกหอยมุกมาทำเป็นผลิตภัณฑ์ (ผลิตภัณฑ์ต้นน้ำ ผลิตภัณฑ์กลางน้ำ และ ผลิตภัณฑ์เชิง พาณิชย์) โครงการนี้จึงเป็นโครงการแรกด้านการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู่งให้เป็นวัสดุสำหรับการ ใช้งานของภาคอุตสาหกรรม โดยเฉพาะการแปรรูปเป็นเกร็ดประกายมุก โครงการวิจัยนี้เป็นโครงการต้นน้ำที่จะพัฒนา นวัตกรรมการผลิตผงแคลเซียมคาร์บอเนต เกร็ดประกายมุก และแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนต สำหรับนำไปใช้ในโครงการย่อยอื่นๆ อีก 4 โครงการ

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. พัฒนานวัตกรรมการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู่งเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเลและอุตสาหกรรมประมงให้เป็นวัสดุที่มีมูลค่าสูงขึ้น สามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตของภาคอุตสาหกรรม และสร้างผลิตภัณฑ์ต่อเนื่องที่มีมูลค่าสูงขึ้น

2. พัฒนานวัตกรรมการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู์เหลือทิ้ง จากอุตสาหกรรมอาหารทะเลและอุตสาหกรรมประมงให้เป็นแคลเซียมคาร์บอเนตรูปแบบต่างๆ เช่น ผงคริสตัลอะราโกไนต์ เกร็ด ปรักายมุก ขนาด ต่างๆ และแคลเซียมคาร์บอเนตชนิดแผ่นซ้อนเป็นชั้นๆ เป็นต้น
3. พัฒนานวัตกรรมการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู์เหลือทิ้ง จากอุตสาหกรรมอาหารทะเลและอุตสาหกรรม ประมงให้เป็นแคลเซียมคาร์บอเนตและเกร็ดปรักายมุกต้นน้ำ ที่สามารถปรับเปลี่ยนสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมี ให้เหมาะสมกับการใช้งานในอุตสาหกรรมต่อเนื่องที่หลากหลาย
4. พัฒนารวมวิธีการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู์เหลือทิ้ง จากอุตสาหกรรมอาหารทะเลและอุตสาหกรรมประมง ให้เป็นแคลเซียมคาร์บอเนตต้นน้ำที่มีความพิเศษโดดเด่นในแง่ของการเป็นวัตถุดิบที่มีส่วนช่วย ในการลดภาวะโลกร้อนและเป็นวัตถุดิบที่สร้างขึ้นใหม่ได้ (Renewable Resources)

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. พัฒนานวัตกรรมการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู์ ให้เป็นวัตถุดิบต้นน้ำแคลเซียมคาร์บอเนตรูปแบบต่างๆ เพื่อใช้ในการผลิตของอุตสาหกรรมต่อเนื่อง
2. พัฒนานวัตกรรมการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู์ด้วยวิธีทางเคมีและวิธีทางฟิสิกส์ ให้เป็นแคลเซียมคาร์บอเนตรูปแบบต่างๆ เช่น ผงแคลเซียมคาร์บอเนตอัญรูปคริสตัลอะราโกไนต์ ผงแคลเซียมคาร์บอเนต เกร็ดปรักายมุกขนาดต่างๆ แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตชนิดซ้อนกันเป็นชั้นๆ เป็นต้น
3. ออกแบบและสร้างเครื่องมือต้นแบบสำหรับการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู์ ให้เป็นแคลเซียมคาร์บอเนตรูปแบบต่างๆ เครื่องมือต้นแบบมีกำลังการผลิตสูงพอที่จะใช้แปรรูปเปลือกหอยแมลงภู์ ให้เป็นวัตถุดิบต้นน้ำสำหรับอุตสาหกรรมต่อเนื่อง เช่น อุตสาหกรรมเครื่องสำอาง อุตสาหกรรม การเกษตร อุตสาหกรรมเครื่องประดับและตกแต่ง อุตสาหกรรมสีและวัสดุเคลือบผิว
4. ผลิตวัตถุดิบแคลเซียมคาร์บอเนตต้นน้ำรูปแบบต่างๆ เช่น ผงแคลเซียมคาร์บอเนต ผงแคลเซียมคาร์บอเนตอัญรูปคริสตัลอะราโกไนต์ เกร็ดปรักายมุกขนาดต่างๆ แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนต ชนิดซ้อนกันเป็นชั้นๆ เพื่อใช้ทดสอบศักยภาพการแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่อเนื่องที่มีมูลค่าสูงขึ้น

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับและกลุ่มเป้าหมาย

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	กลุ่มเป้าหมาย
1 นวัตกรรมการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู์ให้เป็นแคลเซียมคาร์บอเนต รูปร่างแบบต่างๆ เป็นผลิตภัณฑ์ต้นน้ำสำหรับการประยุกต์ทางวิชาการและอุตสาหกรรม	- นักวิจัย นักวิชาการ
2 ข้อมูลทางเคมีและฟิสิกส์เกี่ยวกับแคลเซียมคาร์บอเนตรูปแบบต่างๆ (ผง แคลเซียม คาร์บอเนต แคลเซียมคาร์บอเนตอัญรูปคริสตัลอะราโกไนต์ เกร็ด ปรักายมุก แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่น เรียงกันเป็นชั้น) ที่ส่งผลให้เปลือกหอยแมลงภู์ มีลักษณะปรักายมุกมีความแข็งแรง ไม่แตกหักง่ายซึ่งนำไปสู่ความเข้าใจเกี่ยวกับความสัมพันธ์ของรูปร่าง และ สมบัติเชิงกล ซึ่งเป็นประโยชน์ ในการออกแบบและพัฒนาผลิตภัณฑ์	- นักวิจัย นักวิชาการ - ผู้ประกอบการที่ใช้ข้อมูลทางวิทยาศาสตร์ ในการสร้างความได้เปรียบในการแข่งขัน

3	นวัตกรรมการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู่ให้เป็นวัตถุดิบต้นน้ำเชิงพาณิชย์ ที่มีมูลค่าสูง ทำให้ (1) มีวัตถุดิบคุณภาพสูงแปรรูปจากขยะทางการเกษตร (2) กระบวนการผลิต ไม่สร้างปัญหาสิ่งแวดล้อมแต่ช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อม (3) สร้างมูลค่าให้กับ ขยะจากอุตสาหกรรมอาหารทะเลและอุตสาหกรรมประมง (4) วัตถุดิบที่มีความหลากหลาย ปรับเปลี่ยนรูปแบบและสมบัติให้เหมาะสมกับการประยุกต์ใช้งานตามความต้องการ	-ผู้ประกอบการแปรรูปอาหารทะเล - ผู้ประกอบการเลี้ยงหอยแมลงภู่
4	กรรมวิธีการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู่ให้เป็นแคลเซียมคาร์บอเนตรูปแบบต่างๆ ซึ่ง (1) เป็นกรรมวิธีที่ไม่ซับซ้อน ไม่จำเป็นต้องใช้บุคลากรที่มีความรู้ความชำนาญสูง (2) ใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ที่หาได้ในประเทศ ไม่ต้องใช้เครื่องมือที่ซับซ้อน (3) กรรมวิธี การผลิตสามารถพัฒนาต่อเนื่องได้ โดยไม่มีข้อจำกัดด้านลิขสิทธิ์	-ผู้ประกอบการแปรรูปอาหารทะเล - ผู้ประกอบการเลี้ยงหอยแมลงภู่
5	เครื่องมือต้นแบบที่ใช้ในการวิจัย (1) ไม่ซับซ้อน (2) สามารถขยายกำลัง การผลิตรองรับ ความต้องการระดับอุตสาหกรรม (3) ปรับเปลี่ยนให้เหมาะสมสำหรับการผลิตผงแคลเซียม คาร์บอเนตรูปแบบต่างๆ (4) ใช้วัสดุและอุปกรณ์ที่หาได้ในประเทศ (5) สามารถปรับ เปลี่ยนและเพิ่มศักยภาพของเครื่องมือ โดยไม่มีข้อจำกัดด้านลิขสิทธิ์	- ผู้ประกอบการและผู้สนใจการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู่
6	วัตถุดิบต้นน้ำที่แปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่มีความหลากหลาย ทั้งรูปแบบผง แคลเซียมคาร์บอเนต แคลเซียมคาร์บอเนตอณูรูปคริสตัลอะราโกไนต์ เกร็ด ปรายมุก แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นเรียงกันเป็นชั้น ประยุกต์ใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์หลากหลายรูปแบบ (1) วัตถุดิบปรับเปลี่ยนรูปแบบและสมบัติเชิงพื้นผิวได้โดยไม่มีข้อจำกัด (2) วัตถุดิบที่ได้จากการแปรรูปมีสมบัติพิเศษโดดเด่นเชิงแสงที่ไม่มีในแคลเซียม คาร์บอเนตที่ได้จากภูเขาหินปูน (3) การมีวัตถุดิบแปลกใหม่กระตุ้นให้เกิดการทดลอง พัฒนาผลิตภัณฑ์ใหม่ๆ ที่ไม่สามารถทำได้ด้วยวัตถุดิบแบบเก่าที่มีอยู่	- ผู้ประกอบการภาคอุตสาหกรรม เช่น เครื่องประดับตกแต่ง เครื่องสำอาง ก่อสร้าง พอลิเมอร์ เกษตร - นักออกแบบ นักพัฒนาผลิตภัณฑ์
7	เทคโนโลยีและนวัตกรรมการผลิตที่เกี่ยวข้องกับการแปรรูปวัสดุเหลือใช้จากภาคการ เกษตรทำให้มีความโดดเด่นและความได้เปรียบด้านการโฆษณา เทคโนโลยีที่เป็นมิตร กับสิ่งแวดล้อม ลดภาวะโลกร้อน ใช้วัตถุดิบจากธรรมชาติที่สร้างขึ้นใหม่ได้	- ผู้ประกอบการส่งออก - นักออกแบบ นักพัฒนาผลิตภัณฑ์
8	แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยสร้างขึ้นจากกระบวนการ Biomineralization ที่มี การใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่ละลายในน้ำเป็นสารตั้งต้น แคลเซียมคาร์บอเนตแปรรูป จากเปลือกหอยแมลงภู่จึงเกี่ยวข้องโดยตรง การลดภาวะโลกร้อน การลดปริมาณ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และ คาร์บอนเครดิต	- ผู้ประกอบการส่งออก - นักออกแบบ นักพัฒนาผลิตภัณฑ์ - นักวิชาการ นักวิจัย
9	แคลเซียมคาร์บอเนตแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่สามารถแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ที่หลากหลาย โดยเฉพาะการแปรรูปเป็น “ดินจุฬา” ดินปรายมุก คุณภาพสูงสำหรับ งานศิลปะ ทำให้เกิดการสร้างอาชีพ สร้างรายได้ และสร้างโอกาสให้กับผู้ด้อยโอกาส คนตกงาน คนแก่ คนพิการ ที่มีความสามารถทางศิลปะ ให้สามารถสร้างงานโดยอยู่ บ้านไม่ต้องเดินทาง	- นักออกแบบ นักพัฒนาผลิตภัณฑ์ - ผู้สนใจทั่วไปที่ต้องการสร้างรายได้จากงานศิลปะ

1.5 สถานที่ทำวิจัยและเก็บข้อมูล

- 1 หน่วยปฏิบัติการวิจัยอุปกรณ์รับรู้ (Sensor Research Unit)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
254 ถนนพญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพมหานคร 10330
โทรศัพท์ 0-2218-7588 โทรศัพท์/โทรสาร 0-2218-7585

1.6 ผลสำเร็จของโครงการและตัวชี้วัด

ผลสำเร็จของโครงการ	ตัวชี้วัด
1 กระบวนการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู่น้ำจืดจากอุตสาหกรรมอาหารทะเลและอุตสาหกรรมประมง	1 กระบวนการที่มีประสิทธิภาพในการแปรรูปที่พร้อมถ่ายทอดเทคโนโลยีสู่ภาคการผลิต 2 ต้นแบบผลิตภัณฑ์และผลิตภัณฑ์แคลเซียมคาร์บอเนตแต้มน้ำแบบแผ่นแต้มน้ำพร้อมใช้
2 ผลิตภัณฑ์แต้มน้ำแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่น	1 ตัวอย่างแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นและผงแคลเซียมคาร์บอเนตนำไปใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับโครงการวิจัยย่อยอื่นอีก 5 โครงการ 2 ตัวอย่างแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นและผงแคลเซียมคาร์บอเนตนำไปใช้เป็นตัวอย่างเพื่อการวิเคราะห์ทดสอบและศึกษาเชิงลึกด้านโครงสร้างและสมบัติเชิงโมเลกุล
3 การเผยแพร่ผลงานทางวิชาการ	1 ผลงานวิจัยตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการระดับนานาชาติที่มีค่า impact factor จำนวน 1 ฉบับ 2 การนำเสนอผลงานในการประชุมทางวิชาการระดับนานาชาติจำนวน 4 ครั้ง
4 ผลงานนวัตกรรมระดับนานาชาติและระดับชาติ	1 รางวัลผลงานนวัตกรรมระดับนานาชาติ 2 รางวัล (1) รางวัลเหรียญทองเกียรติยศ (Gold Medal with the Congratulations from the Jury) ผลงาน: เทคโนโลยีการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู่น้ำจืดจากอุตสาหกรรมอาหารทะเลเป็นวัตถุดิบคุณภาพสูงสำหรับภาคอุตสาหกรรม หน่วยงานให้รางวัล Geneva Invention (40th International Exhibition of Inventions of Geneva, Geneva, Switzerland, 1-4 April 2012) (2) รางวัลเหรียญทอง (Gold Medal) ผลงาน: เทคโนโลยีการผลิตวัสดุมูลค่าสูงจากเปลือกหอยแมลงภู่น้ำจืดจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล หน่วยงานให้รางวัล Korea Invention Promotion Association, Seoul International Innovation Fair 2011, Seoul, Korea) (3) รางวัลชนะเลิศการประกวด รางวัลความคิดริเริ่มทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเพื่อการพัฒนาอย่างยั่งยืน ครั้งที่ 7

	พ.ศ. 2557 (7 th Sci & Tech Initiative and Sustainability Awards) ผลงาน: แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นจากธรรมชาติและนวัตกรรม การประยุกต์ใช้ หน่วยงานให้รางวัล สมาคมวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่ง ประเทศไทย (สวคท.) ร่วมกับบริษัท ดาว เคมิคอล ประเทศไทย จำกัด และบริษัท เอสซีจี เคมิคอลส์ จำกัด
5 ทรัพย์สินทางปัญญา	1 ร่างสิทธิบัตร เรื่อง แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอย และ กรรมวิธีการผลิต (calcium carbonate flakes from shells and method of producing the same)
6 การสร้างบุคลากรนักวิจัยใหม่	1 นิสิตสำเร็จการศึกษาจากการทำวิทยานิพนธ์ระดับปริญญาโท 1 คน 1 นิสิตสำเร็จการศึกษาจากการทำวิทยานิพนธ์ระดับปริญญาเอก 1 คน

1.7 การถ่ายทอดเทคโนโลยีและการเผยแพร่ผลงาน

โครงการวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายหลักคือ พัฒนานวัตกรรมและกรรมวิธีการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเลและอุตสาหกรรมประมง ให้เป็นแคลเซียมคาร์บอเนตรูปแบบ ต่างๆ เช่น ผง แคลเซียมคาร์บอเนตอัญรูปอะราโกไนต์ (Aragonite Calcium Carbonate Powder) เกล็ดประกายมุก (Pearlescent Plates, Pearlescent Pigment) หรือ แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนต แบบซ้อนกันเป็นชั้น (Multilayer Calcium Carbonate Layer) โดยพัฒนาเทคโนโลยีพื้นฐาน เพื่อผลิตวัตถุดิบสำหรับการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่อเนื่อง เทคโนโลยีการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู่และเปลือกหอยอื่นๆ ขณะนี้ยังไม่มีการทำในระดับอุตสาหกรรม ส่วนใหญ่เป็นการวิจัยและพัฒนา การเลี้ยงหอยเพื่อใช้เป็นแหล่งอาหารและโปรตีน งานวิจัยนี้จึงเป็นโครงการแรกที่มีจุดมุ่งหมาย ในการแปรรูปเปลือกหอยระดับอุตสาหกรรม เป็นโครงการที่ต้องการแปลง ขยะจากภาคการเกษตร ที่มีมูลค่าต่ำ (เนื่องจากต้องเสียค่าใช้จ่ายในการกำจัดทิ้ง) ให้เป็นวัสดุที่มีมูลค่าเชิง พาณิชย์ คณะนักวิจัยมีแผนการถ่ายทอดเทคโนโลยีและนวัตกรรมการแปรรูป รวมไปถึงการวิจัยต่อเนื่อง เพื่อ เพิ่มมูลค่าผลิตภัณฑ์

ตารางแสดงการถ่ายทอดเทคโนโลยีและเผยแพร่ผลงาน

แผนการถ่ายทอดเทคโนโลยี	การดำเนินงาน	กลุ่มเป้าหมาย	สรุป
1 นำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมทางวิชาการเพื่อ (1) เผยแพร่ผลงานการวิจัย (2) สร้างเครือข่ายวิจัย เพื่อการพัฒนาต่อยอดในสาขาที่คณะนักวิจัยไม่ชำนาญ หรือมีข้อจำกัดด้านเครื่องมือ (3) สร้างโอกาสเชิงพาณิชย์ให้กับผลงานการวิจัย	- นำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมทางวิชาการระดับนานาชาติ 4 ครั้ง	- นักวิจัย นักวิชาการ - ผู้ประกอบการที่เล็งเห็นศักยภาพของผลการวิจัย	ประสบความสำเร็จตามเป้าหมาย
2 ส่งผลงานการวิจัย (กรรมวิธีการแปรรูป) เข้าประกวดในงานนวัตกรรมและสิ่งประดิษฐ์ เพื่อเปิดโอกาสให้ภาคเอกชนและผู้สนใจได้เห็นและประเมินศักยภาพ ของเทคโนโลยีการแปรรูป เพื่อการผลิตแคลเซียม	- ส่งผลงานประกวดนวัตกรรมระดับชาติ STISA ครั้งที่ 7 ได้รับรางวัลชนะเลิศ - ส่งผลงานประกวดนวัตกรรมระดับชาติ 2 รายการ และได้รับรางวัลนวัตกรรมระดับนานาชาติ*	- นักวิจัย นักวิชาการ - ผู้ประกอบการที่เล็งเห็นศักยภาพของผลการวิจัย	ประสบความสำเร็จตามเป้าหมาย

คาร์บอนเตตจากเปลือกหอย			
------------------------	--	--	--

1.8 ตารางเปรียบเทียบแผนดำเนินงานและผลลัพธ์จากการวิจัย

แผนการดำเนินงาน	งานวิจัยที่ได้ดำเนินการ	สรุป
1. ออกแบบและประดิษฐ์เครื่องมือ / อุปกรณ์ / เครื่องปฏิกรณ์ต้นแบบ/ กรรมวิธีสำหรับการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู่	พัฒนาวิธีการที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดโปรตีนและสารอินทรีย์ในเปลือกหอยแมลงภู่ ทำให้ได้ผลเคลือบคาร์บอนเตตและแผ่นเคลือบคาร์บอนเตตที่มีสมบัติตามต้องการ	การดำเนินงานเป็นไปตามแผนการวิจัย
2. พัฒนากลวิธีการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู่ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์/กรรมวิธีที่พัฒนาขึ้น ปรับเงื่อนไขการผลิตเพื่อหาเงื่อนไขที่มีประสิทธิภาพสูงสุดในการผลิต	พัฒนาวิธีการแปรรูปและศึกษาเชิงลึกเพื่อสร้างองค์ความรู้ในการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู่ มีความรู้ ความเข้าใจในอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้	การดำเนินงานเป็นไปตามแผนการวิจัย
3. พัฒนากลวิธีการคัดแยกผลิตภัณฑ์รูปแบบต่างๆ ที่ได้จากการแปรรูป เช่น ผงเคลือบคาร์บอนเตต เกล็ดประกายมุก แคลเซียมคาร์บอเนตชนิดแผ่นซ้อนเป็นชั้น	- ได้กรรมวิธีที่สามารถพดคัดแยกและปรับปรุงสมบัติของแคลเซียมคาร์บอเนตให้มีลักษณะตามความต้องการประยุกต์ใช้งาน - พัฒนาลักษณะผลิตภัณฑ์ต้นแบบจำนวน 4 ชนิด โดยใช้แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตแบบต่างๆ เป็นวัตถุดิบ	การดำเนินงานเป็นไปตามแผนการวิจัย
4. พัฒนากลวิธีการทำเกล็ดประกายมุกให้มีความเป็นประกายแวววาว	- พัฒนากลวิธีการผลิตเพื่อให้ได้แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีความเป็นประกายแวววาวตามต้องการ	การดำเนินงานเป็นไปตามแผนการวิจัย
5. พัฒนากลวิธีการสร้างช่องว่างระหว่างแผ่นของเกล็ดประกายมุก และ แคลเซียม คาร์บอเนตชนิดแผ่นซ้อนกันเป็นชั้น เพื่อใช้เป็นตัวกักเก็บวัสดุออกฤทธิ์และ เป็นวัสดุควบคุมการปลดปล่อย	พัฒนากลวิธีการผลิตที่สามารถกำจัดโปรตีนและสารอินทรีย์ระหว่างแผ่นอะราโกไนต์ทำให้สามารถผลิตแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่สามารถกักเก็บสีและตัวเร่งปฏิกิริยาได้	การดำเนินงานเป็นไปตามแผนการวิจัย
พัฒนากลวิธีการแปรรูปผลิตภัณฑ์พลอยได้ (แคลเซียมคลอไรด์) จากกระบวนการ ผลิตและเพิ่มความแวววาวของเกล็ดประกายมุก ให้เป็นวัสดุต้นน้ำมูลค่าสูง เช่น การแปรรูปเป็นอนุภาคระดับนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมออกไซด์ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตไบโอดีเซล	พัฒนากลวิธีการผลิตที่สามารถกำจัดโปรตีนและสารอินทรีย์ระหว่างแผ่นอะราโกไนต์ทำให้สามารถผลิตแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่สามารถกักเก็บสีและตัวเร่งปฏิกิริยาได้	การดำเนินงานเป็นไปตามแผนการวิจัย
ส่งผลงานการวิจัยนำเสนอในการประชุมทางวิชาการ ประกวดรางวัลนวัตกรรม ประกวดรางวัลผลงานประดิษฐ์คิดค้น แสดงนิทรรศการทางวิทยาศาสตร์	- นำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมทางวิชาการระดับนานาชาติ 4 ครั้ง - ส่งผลงานประกวดนวัตกรรมระดับชาติ STISA ครั้งที่ 7 ได้รับรางวัลชนะเลิศ - ส่งผลงานประกวดนวัตกรรมระดับชาติ 2 รายการ และได้รับรางวัลนวัตกรรมระดับนานาชาติ	การดำเนินงานเป็นไปตามแผนการวิจัย
เขียนรายงานการวิจัย สรุปผลการวิจัย เตรียมเอกสารยื่นจดสิทธิบัตร	- มีผลงานวิจัยตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการระดับนานาชาติ 1 ฉบับ - ร่างสิทธิบัตร 1 ฉบับ	การดำเนินงานเป็นไปตามแผนการวิจัย

บทที่ 2

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

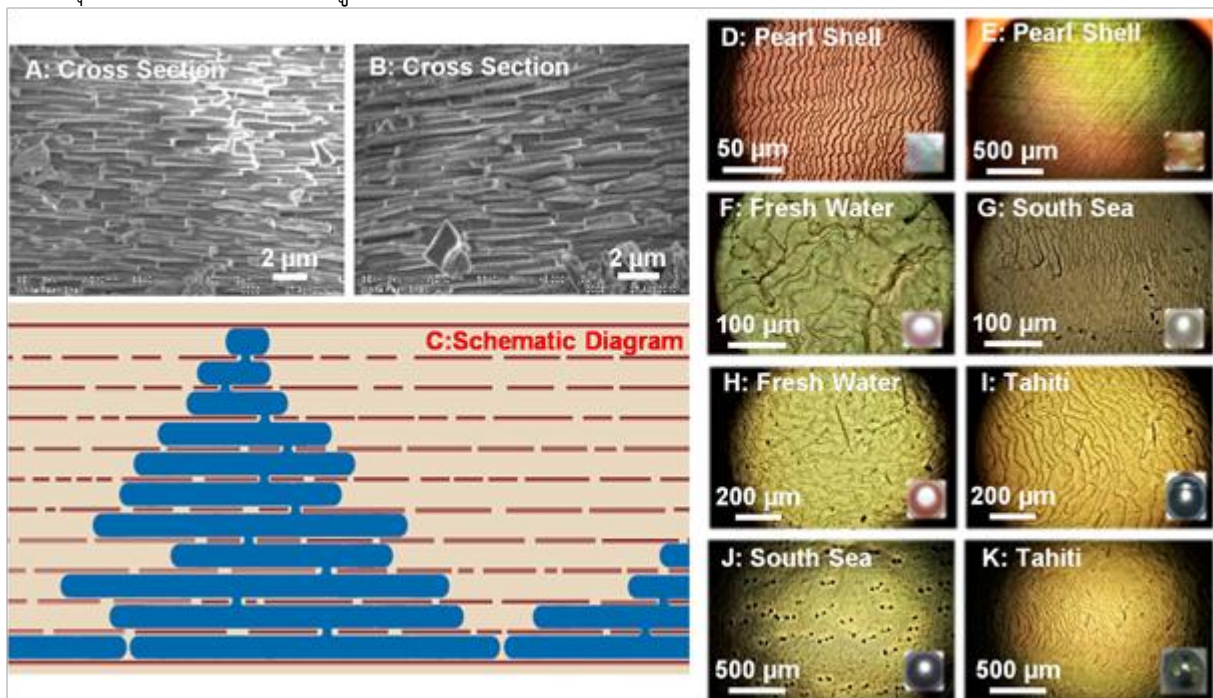
2.1 ทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

สมมุติฐานของการผลิตแผ่นประกายมุกจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้ง เริ่มจากการสังเกตข้อมูลเชิงพื้นผิวของเปลือกหอยที่มีประกายมุกและไข่มุกซึ่งเป็นตัวอย่างในกลุ่มของ Natural Pearlescent Materials ด้วยเทคนิค Optical Microscopy, Atomic Force Microscopy, และ Scanning Electron Microscopy รวมถึงข้อมูลพื้นฐานเชิงเคมีด้วยเทคนิค Raman Microspectroscopy การใช้ข้อมูลเกี่ยวกับเปลือกหอยที่มีประกายมุกและไข่มุกเหล่านี้ร่วมกับข้อมูลเชิงลึกที่มีการรายงานเรื่องโครงสร้างและกระบวนการสร้างเปลือกหอยที่มีประกายมุกมาแล้ว จะสามารถนำมาออกแบบการทดลองทางเคมี รวมไปถึงการออกแบบเครื่องมือสำหรับการผลิตแผ่นประกายมุกจากเปลือกหอยแมลงภู่ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

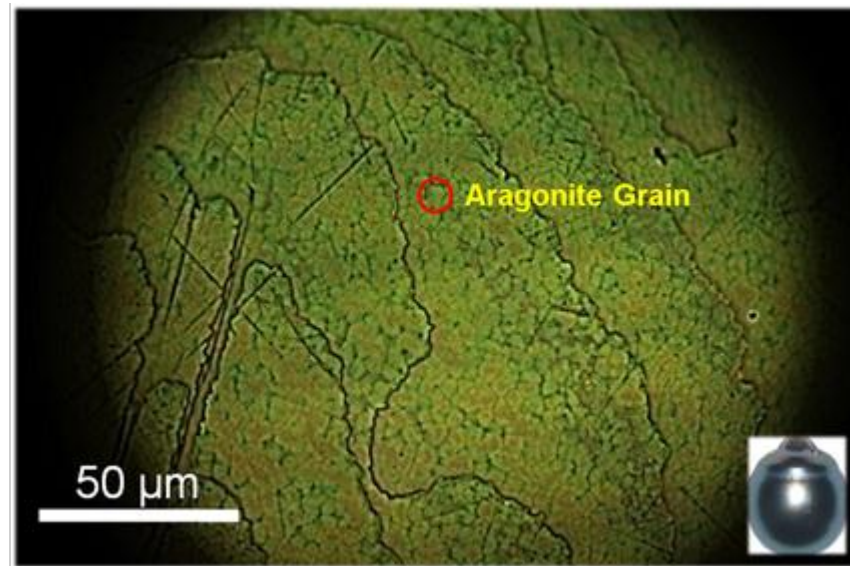
ไข่มุกและเปลือกหอยที่มีประกายมุกเป็น Pearlescent Materials ชนิดหนึ่งซึ่งถูกสร้างโดยหอยพวก Mussel หรือ Mollusks กระบวนการเคลือบสารน้ำมุก (Nacre) หรือกระบวนการสร้างเปลือกหอยที่มีประกายมุกเป็นกระบวนการ Biomineralization ซึ่งมีความน่าสนใจมาก การสร้างชั้นของมุก (Nacreous Layer) บนลงวัตถุจะเริ่มต้นโดยการหลั่งสาร Bio-Macromolecules ออกมาจาก Mantle Epithelial Cell ของหอยเพื่อสร้างเป็นแม่แบบ (Template) สำหรับการสร้างผลึกของ Calcium Carbonate แม่แบบสำหรับการสร้างชั้นมุกของหอยมีส่วนประกอบทางเคมีสำคัญเป็น Conchiolin Protein (ส่วนประกอบหลัก), β -Chitin, และ Acidic Soluble Macromolecules [1 – 5] หลังจากนั้นหอยจะเริ่มสร้างผลึกของ Calcium Carbonate โดยใช้ Calcium Ion และ Carbonate Ion ที่มีอยู่ตามธรรมชาติ การลำเลียง Calcium Ion และ Carbonate Ion ภายในแม่แบบที่หอยสร้างขึ้นมาก่อนแล้วนั้นจะดำเนินการผ่านช่องว่างในแม่แบบเพื่อสร้าง Nacreous Layer ในชั้นเดียวกันและผ่านทาง Mineral Bridge เพื่อสร้าง Nacreous Layer ในชั้นถัดไป [4] อัญรูปสุดท้ายของผลึก Calcium Carbonate ที่สร้างขึ้นจะถูกควบคุมโดยส่วนประกอบที่เป็น Soluble Macromolecules ของแม่แบบที่สร้างขึ้นในตอนแรก [1 – 5] อัญรูปของ Calcium Carbonate สุดท้ายโดยปกติจะมีส่วนประกอบหลักอยู่ในอัญรูปของ Aragonite โดยอาจจะมี Calcite เป็นส่วนประกอบอยู่บ้าง (< 5%) กระบวนการสร้างจะดำเนินต่อไปเรื่อย ๆ จนได้ชั้นของ Nacreous Layers ซึ่งมีความหนาและมันวาวสวยงาม ส่วนประกอบหลักที่ทำหน้าที่ให้ความแข็งแรงและความมันวาวของเปลือกหอยประกายที่มีประกายมุกคือผลึก Calcium Carbonate ที่อยู่ในอัญรูปของ Aragonite Form แผ่น Aragonite ในเปลือกหอยที่มีประกายมุกมีรูปร่างเป็นแบบ Polygonal Plate โดย Aragonite Polygonal Plate เหล่านี้จะค่อย ๆ มาเรียงต่อกันซ้อนเป็นชั้น ๆ กลายเป็น Aragonite Superstructure ในเปลือกหอยที่มีประกายมุกและไข่มุกชั้นของ Aragonite Superstructure แต่ละชั้นจะมีความหนาอยู่ในช่วง 200–600 nm Aragonite Superstructure มีโครงสร้างคล้ายกับเหรียญที่นำมาซ้อนกัน เมื่อดูจากภาคตัดขวาง หรือ มีลักษณะเหมือนชั้นบันไดเมื่อดูจากในระนาบ

Raman Spectra ของเปลือกหอยที่มีประกายมุกและไข่มุกชนิดต่าง ๆ แสดงให้เห็นถึงส่วนประกอบทางเคมีที่เป็น Calcium Carbonate ในรูปของ Aragonite Form อย่างชัดเจน Raman Shift ที่ Wavenumber 1084–1085 cm^{-1} แสดง Symmetric Stretching ของ Carbonate Ion, 704 – 705 cm^{-1} แสดง In-Plane Bending ของ Carbonate Ion, และ Wavenumber ที่ต่ำกว่า 500 cm^{-1} (142, 152, 190, 206, 214, 244, และ 272 cm^{-1}) แสดงการสั่นของโครงผลึกโดยรวม (Lattice Modes) ของผลึก Aragonite

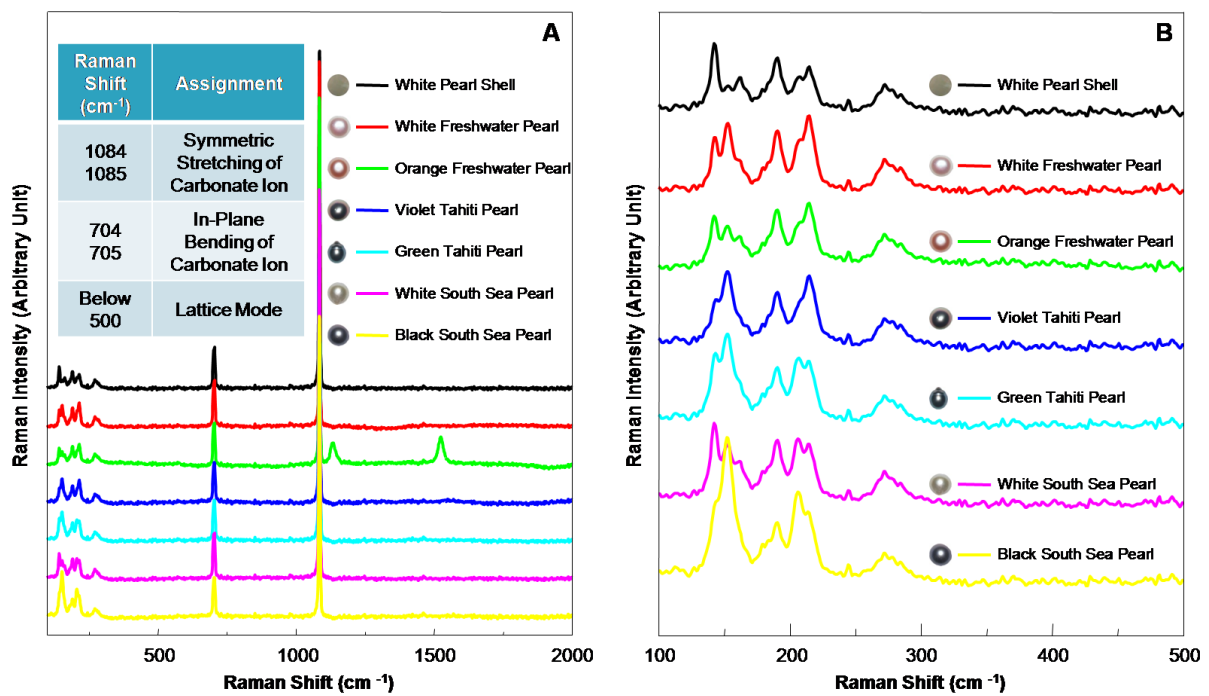
ส่วนประกอบพื้นฐานของเปลือกหอยที่มีประกายมุกอีกชนิดหนึ่งเป็นสารจำพวก Macromolecules [1 – 5] ซึ่งประกอบไปด้วยสาร β – Chitin, โปรตีนที่ละลายน้ำได้ (Water-Soluble, Aspartic Acid-Rich Protein), และ โปรตีนที่ไม่ละลายน้ำคือ Conchiolin (มีส่วนประกอบหลักเป็นกรดอะมิโน Glycine คล้ายกับ Silk Fibroin ในโปรตีนของไหม) ในส่วนของสารจำพวก Macromolecules นี้มีหน้าที่อยู่หลายอย่างด้วยกัน ตั้งแต่การทำหน้าที่เป็นแม่แบบของโครงสร้างในการสร้างชั้น Nacreous Layer, ทำหน้าที่เป็นกาวธรรมชาติเพื่อเชื่อมประสานแผ่น Aragonite เข้าด้วยกัน ทำหน้าที่เป็นตัวป้องกันสารไม่พึงประสงค์เคลือบอยู่ชั้นนอกสุดของเปลือกหอยที่มีประกายมุก ภาพเชิงพื้นผิวของ Macromolecules เหล่านี้บนผิวของไข่มุก (ทั้งมุกน้ำจืดและมุกน้ำเค็ม) เมื่อถ่ายภาพด้วย Atomic Force Microscopy Macromolecules แสดงลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลม มีขนาดอยู่ในช่วง 20–70 nm



รูปที่ 2 Scanning Electron Microscopy (SEM) Images ของเปลือกหอยประกายมุกแบบตัดขวาง (A และ B); แผนภาพแสดงการโต (Growth) (C) ของผลึก Calcium Carbonate ที่อยู่ในอัญรูป Aragonite (สีฟ้า) แม่แบบของการสร้างมีส่วนประกอบที่เป็น β – Chitin (สีดำ) ถูกประกบด้วย Conchiolin Protein Fiber (สีแดง) โดยเส้นใยทั้งสองชนิดจะสานกันในลักษณะแบบตึก; Optical Microscopy (OM) Images ของเปลือกหอยมุก (D และ E), ไข่มุกน้ำจืด (F และ H), และ ไข่มุกน้ำเค็มชนิดต่าง ๆ (G, I, J, และ K) จากรูป E (Dark Field Images) ของเปลือกหอยมุกจะเห็นสีรุ้งซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่เรียกว่า Iridescence ซึ่งเกิดจากอัตรากิริยาของแสงกับโครงสร้างที่เป็นระเบียบของเปลือกหอยมุก



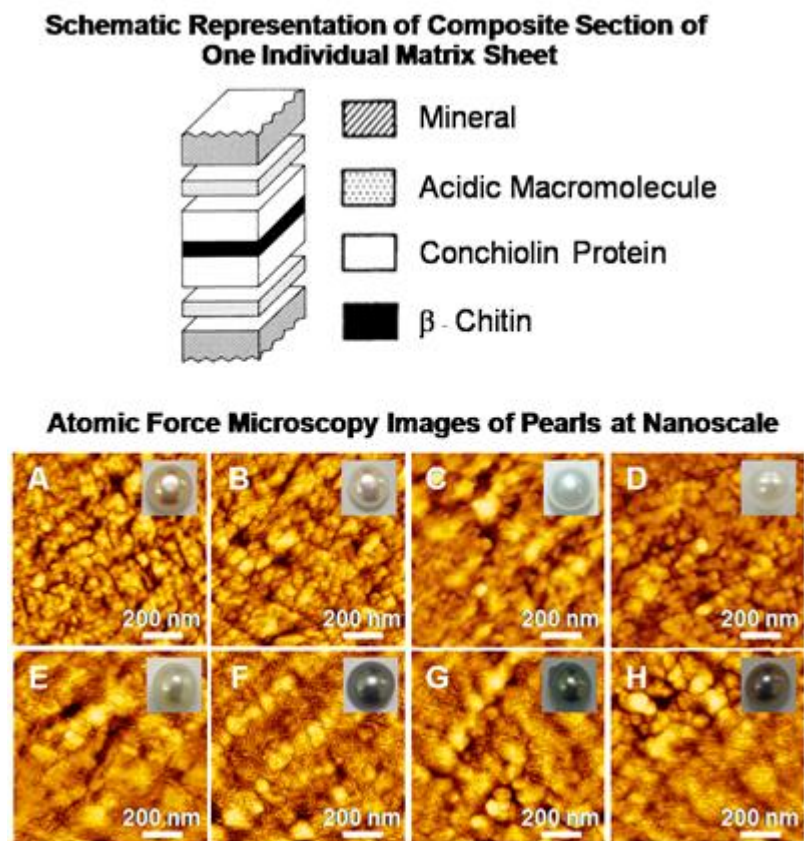
รูปที่ 3 Optical Microscopy (OM) Images ของไข่มุก Tahiti แสดงให้เห็น Polygonal Aragonite Grain ซึ่งเป็นหน่วยย่อยของ Aragonite Superstructure



รูปที่ 4 Raman Spectra และ Peak Assignment ของเปลือกหอยที่มีประกายมุกและไข่มุก

ตารางที่ 1 Amino Acid Composition ของ Soluble Organic Matrix ในเปลือกหอย 3 ชนิด

	<i>Nautilus repertus</i>				<i>Strombus gigas</i>				<i>Plicatula plicata</i>			
Fraction	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
ASP + ASN	13.60	18.46	32.34	26.72	13.82	29.40	19.75	19.57	11.87	21.37	42.01	37.50
THR	15.97	9.97	1.68	2.26	5.55	4.04	9.26	7.72	9.17	3.71	1.00	2.18
SER	9.02	11.73	4.12	5.93	11.26	7.39	6.69	7.28	14.65	20.14	14.90	9.76
GLU + GLN	17.04	11.20	3.59	7.08	11.93	8.50	15.13	12.03	12.82	12.03	11.22	10.11
PRO	6.58	5.45	1.37	1.66	5.69	3.33	6.12	6.48	6.43	2.61	Trace	2.67
GLY	7.67	16.39	30.53	29.24	16.42	8.71	9.51	10.38	9.42	21.17	14.68	17.77
ALA	7.55	6.72	3.10	4.37	8.87	5.81	7.97	7.41	8.47	6.19	1.46	2.81
CYS	Trace	Trace	Trace	3.82	1.66	4.80	2.14	2.86	1.83	Trace	2.95	Trace
VAL	4.14	3.47	1.28	1.58	4.05	3.51	5.56	4.83	5.26	2.61	1.46	1.90
MET	0.62	0.60	0.40	0.41	1.70	1.27	1.41	1.91	1.35	0.55	0.30	0.63
ILE	3.29	2.73	1.42	1.01	2.35	1.87	1.60	2.30	3.07	1.44	0.57	0.47
LEU	3.91	3.70	1.64	1.99	4.86	4.38	4.11	4.92	4.53	1.79	0.84	1.90
TYR	2.27	2.17	5.67	6.12	1.79	2.98	2.17	2.10	2.12	1.79	4.38	4.99
PHE	2.39	2.95	2.53	1.42	2.39	3.22	2.48	2.56	2.96	2.27	1.11	1.40
HIS	-	2.02	3.72	2.91	0.91	0.77	0.66	0.78	1.02	0.69	0.38	0.91
LYS	3.34	2.50	3.85	1.58	3.03	4.67	2.35	3.12	2.78	1.65	1.08	1.47
ARG	2.62	3.55	2.75	1.90	3.66	5.36	3.08	4.27	2.26	Trace	1.68	2.53
ASP + GLU												
ASP + ASN + GLU + GLN				85	80				90			
(Mole %)												



รูปที่ 5 แผนภาพแสดงการจัดเรียงโครงสร้างทางเคมีของ Macromolecules ของเปลือกหอยที่มีประกายมุกและไข่มุก และ Atomic Force Microscopy Images ของไข่มุกน้ำจืด (A – D) และ หอยมุกน้ำเค็ม (E – H)

ข้อมูลข้างต้นแสดงให้เห็นว่า เปลือกหอยประกายมุกหรือเปลือกหอยแมลงภู่มิมีส่วนประกอบหลักคือ Organic Matrix และ Calcium Carbonate โดย Organic Matrix ที่มีส่วนประกอบหลักเป็นโปรตีนนั้นทำหน้าที่เป็นกาวที่เชื่อมประสาน Calcium Carbonate ที่อยู่ในอัญรูปของ Aragonite ให้เข้ามาซ้อนกันเป็นชั้น ดังนั้น การผลิตเกล็ดประกายมุกจากเปลือกหอยแมลงภู่มิจึงมีสมมติฐานของการออกแบบการทดลองรวมถึงการออกเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการผลิตดังนี้

1. ใช้กระบวนการทางเคมีเพื่อย่อยสลาย Organic Matrix เพื่อให้ Aragonite Crystals หลุดออกจากกัน ไม่เชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้างใหญ่ หรือ ทำให้กลายเป็น Polygonal Aragonite Crystals ซึ่งเป็น Building Blocks ของ Aragonite Superstructures ในทันที
2. ใช้กระบวนการทางกายภาพเพื่อทำลายโครงสร้าง Aragonite Superstructures ออกทีละชั้น ๆ
3. ปรับเปลี่ยนกระบวนการทางเคมี และ/หรือ กระบวนการทางกายภาพ เพื่อผลิตเกล็ดประกายมุกที่มีโครงสร้างตามที่ต้องการ เช่น ผงแคลเซียมคาร์บอเนต เกล็ดประกายมุก และ แคลเซียม คาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนกันเป็นชั้น
4. ปรับเปลี่ยนกระบวนการทางกายภาพ เพื่อคัดแยกขนาดเกล็ดประกายมุก
5. ใช้กระบวนการทางเคมี และ/หรือ กระบวนการทางกายภาพ เพื่อทำให้เกล็ดประกายมุกที่ผลิตได้มีความแวววาวมากขึ้น

2.2 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (Information) ที่เกี่ยวข้อง

จากข้อมูลพื้นฐานเกี่ยวกับโครงสร้างและองค์ประกอบของเปลือกหอยที่มีลักษณะประกายมุกและไข่มุก ทำให้มีความพยายามในการแปรรูปและสังเคราะห์วัสดุเลียนแบบ เพื่อนำมาประยุกต์ในอุตสาหกรรมที่หลากหลาย ในกรณีของเปลือกหอยแมลงภู่ แคลเซียมคาร์บอเนตจากหอยแมลงภู่อยู่ในอัญรูปอะราโกไนต์เรียงซ้อนกันเป็นชั้นๆ โดยแต่ละชั้นจะมีโปรตีนแทรกอยู่ระหว่างกลาง ด้วยค่าดัชนีการหักเหแสงที่ต่างกันของแคลเซียมคาร์บอเนตและโปรตีน ทำให้เมื่อแสงเดินทางผ่านตัวกลางชนิดนี้จะเกิดแทรกสอด (interference) และการเลี้ยวเบน (diffraction) ส่งผลให้เกิดปรากฏการณ์ประกายมุกขึ้น (iridescence phenomena) ตัวอย่างการศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงของเปลือกหอย ไข่มุก และวัสดุที่มีประกายคล้ายมุก

Kaupp G. และคณะ (ค.ศ. 2010, สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ US 2010/0047300 A1) [6] ได้ผลิต pearlescent pigments ที่ใช้เป็นส่วนประกอบของเครื่องสำอาง โดยทำการเคลือบสารที่มีค่าดัชนีหักเหแสงสูง (≥ 1.8) หรือ โลหะที่โปร่งใสในระดับปานกลาง (semitransparent) อย่างน้อยหนึ่งชั้นบนเกร็ดแก้ว (glass flake) ที่ใช้เป็นซับสเตรท โดยองค์ประกอบของซับสเตรทประกอบด้วย : silicon oxide 65-75 wt% (อย่างน้อยที่สุดต้องมี $\text{SiO}_2 \geq 2-9$ wt%) aluminium oxide (Al_2O_3) 0.0-5 wt% calcium oxide (CaO) 5-12 wt% sodium oxide (Na_2O) 8-15 wt% boron oxide (B_2O_3) titanium oxide (TiO_2) 0.0-5 wt% และ zirconium oxide (ZrO_2) ซึ่งขึ้นกับน้ำหนักของเกร็ดแก้ว

Pelesko John (ค.ศ. 2010, สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ US 2010/00297788 A1) [7] ได้ผลิต wet edible pearlescent film coatings โดยองค์ประกอบของผงเปียก (wet powder composition) ประกอบด้วย pearlescent pigments (สารประเภท micaceous pearlescent pigments เช่น ไมกาที่เคลือบด้วย TiO_2 และ Fe_2O_3 เป็นต้น) สารช่วยให้เกิดฟิล์มพอลิเมอร์ชนิดกินได้ (film-forming edible polymer) เช่น เมทิลเซลลูโลส โพลีไวนิลไพโรลิโดน และ โพลีไวนิลอะซิเตท เป็นต้น และน้ำ 1-30 wt% โดยองค์ประกอบของผงเปียกสามารถใช้ทำเป็นสารแขวนลอยเพื่อเคลือบให้เกิดเป็น pearlescent film ได้เมื่อมี pearlescent pigments สารช่วยให้เกิดฟิล์มพอลิเมอร์ชนิดกินได้ พลาสติไซเซอร์ (plasticizer) เช่น อะเซทิลเลทโมโนกลีเซอไรด์ และน้ำ 70-95 wt% โดยฟิล์มดังกล่าวสามารถใช้เคลือบผลิตภัณฑ์ที่กินได้ เช่น ยา ขนม อาหาร เป็นต้น โดยปริมาณ pearlescent film ที่ใช้เคลือบผลิตภัณฑ์ขึ้นอยู่กับชนิดของผลิตภัณฑ์นั้น ๆ โดยทั่วไปปริมาณที่เหมาะสมคือปริมาณที่เพิ่มน้ำหนักผลิตภัณฑ์ (weight gain) 0.5-4 wt%

Hollman A. M. และคณะ (ค.ศ. 2010, สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ US 7,850,775 B2) [8] ได้ผลิต multi-colored lustrous pearlescent pigments ซึ่งประกอบด้วยซับสเตรท เช่น ไมกาธรรมชาติ หรือ ไมกาสังเคราะห์ เกร็ดแก้ว แผ่น Al_2O_3 แผ่น SiO_2 อลูมินาสังเคราะห์ เป็นต้น ที่ถูกเคลือบชั้นแรกด้วย iron oxide (ความหนาประมาณ 1-350 nm หรือ 10-250 nm) ที่เป็นส่วนผสมของ Fe (II) (1-30%) และ Fe (III) (70-99%) โดยขั้นตอนการผลิต pearlescent pigments ประกอบด้วยวิธีการรีดิวซ์ metal oxide ซับสเตรท ด้วยไฮโดรเจนโดยใช้โลหะมีตระกูล (noble metal) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวกลางที่เป็นของเหลว ในบางกรณีอาจจะมีการเคลือบซับสเตรทชั้นที่ 2 ซึ่งเป็นออกไซด์ประเภท TiO_2 Fe_2O_3 ZrO_2 SnO_2 Cr_2O_3 BiOCl และ ZnO เป็นต้น แทรกกลางระหว่างชั้นของซับสเตรทและชั้นเคลือบที่ 1 pearlescent pigments ที่ได้สามารถนำไปใช้ในงานได้หลายรูปแบบ เช่น เครื่องสำอาง พลาสติก ยานพาหนะ และ งานเคลือบผิวด้านสถาปัตยกรรม เป็นต้น

Hollman M. และคณะ (ค.ศ. 2009, สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ US 2009/0208436 A1) [9] ได้ผลิต orange pearlescent pigments ที่เกิดจากการเคลือบซับสเตรท เช่น ไมกาธรรมชาติ หรือ ไมกาสังเคราะห์ เกร็ดแก้ว แผ่น Al_2O_3 แผ่น SiO_2 อลูมินาสังเคราะห์ เป็นต้น ด้วยสารจำพวก iron oxide (Fe_2O_3) และเคลือบทับอีกชั้นด้วย FeOOH สีของ pearlescent pigments สามารถปรับเปลี่ยนได้โดยการเปลี่ยนชนิด

ของ ชั้นสเตรทและความหนาของชั้น iron oxide โดยที่ความหนาของชั้น iron oxide ปกติหนาประมาณ 1-350 nm 10-350 nm และ 10-250 nm pearlescent pigments ที่ได้สามารถประยุกต์ใช้ในเครื่องสำอาง สารเคลือบ (coating) และใช้เป็นองค์ประกอบในน้ำหมึก เป็นต้น

Schweinfurth R. และคณะ (ค.ศ. 2008, สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ US 2008/0014321 A1) [10] ได้ผลิต pearlescent pigments เพื่อใช้สำหรับผลิตภัณฑ์อาหารและยา pearlescent pigment ถูกเตรียมขึ้นจากการเคลือบเม็ดสี titanium dioxide (TiO_2 pigments) หนึ่งถึงสองชั้นลงบนชั้นสเตรท เช่น ไมกาธรรมชาติ หรือ ไมกาสังเคราะห์ แผ่นแก้ว แผ่น Al_2O_3 แผ่น SiO_2 แผ่น TiO_2 เป็นต้น หรือ การเคลือบเม็ดสี iron oxide (Fe_2O_3 or Fe_3O_4 pigment) ลงบนชั้นสเตรท เช่น แผ่นไมกา tale kaolin แผ่น SiO_2 แผ่น TiO_2 เป็นต้น โดยอนุภาคของเม็ดสีที่ใช้มีขนาด $\leq 200 \mu\text{m}$

Melson S. และคณะ (ค.ศ. 2008, สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ US 2008/0168924 A1) [11] ได้ผลิต pearlescent pigments ที่มีเกร็ดแก้ว (glass flakes) เป็นชั้นสเตรท pearlescent pigments ถูกผลิตขึ้นจากการเคลือบสารต่าง ๆ ดังนี้ลงบนชั้นสเตรท คือ 1) ชั้นของ SiO_2 (หนา 5-200 nm) 2) ชั้นเคลือบของสารที่มีค่าดัชนีหักเหสูง ($n \geq 1.8$) (หนา 30-150 nm) เช่น TiO เป็นต้น 3) ชั้นเคลือบของสารที่มีค่าดัชนีหักเหต่ำ เช่น SiO_2 และ/หรือ Al_2O_3 (หนา $\leq 5 \text{ nm}$) 4) ชั้นเคลือบเพื่อปกป้องผิวภายนอก และสามารถนำ pearlescent pigments ข้างต้นไปใช้ในงานได้หลายรูปแบบ เช่น สี หมึกพิมพ์ พลาสติก เซรามิก เป็นต้น

Spencer J. L. และคณะ (ค.ศ. 2003, สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ US 6,663,704 B2) [12] ได้ผลิต pearlescent ink ที่สามารถลบได้อย่างน้อย 90 % โดยการเคลือบไมกาด้วย TiO_2 และ Fe_2O_3 สำหรับการผลิต interference pearlescent pigments และ metallic pearlescent pigments ตามลำดับ คุณสมบัติเชิงแสงของ pearlescent pigments ที่ได้สามารถควบคุมได้โดยการปรับเปลี่ยนขนาดของอนุภาคของไมกา และปรับเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมี ความเป็นผลึก และความหนาของชั้นออกไซด์ที่เคลือบ เช่น ถ้าอนุภาคไมกามีขนาดใหญ่จะได้ pigment ที่มีความมันวาวสูง หรือในกรณีการปรับเปลี่ยนความหนาของชั้นออกไซด์จะได้ pigments ที่ให้สีต่างกัน เช่น ถ้าชั้น TiO_2 หนา 40-60 60-80 80-100 100-130 และ 130-160 nm จะได้สี เงิน เหลือง แดง ฟ้า และเขียว ตามลำดับ

Narvarti S. F และคณะ (ค.ศ. 2003, สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ US 6,616,745 B1) [13] ได้ผลิต black pearlescent pigments ที่แสงไม่สามารถผ่านได้ (ทึบแสง 100%) ถ้ามีชั้นความหนาเพียงพอในขณะที่มีปริมาณของ pigment ต่ำ black pearlescent pigments ถูกผลิตโดยการเคลือบแผ่นไมกาด้วย Fe_2O_3 หรือ TiO_2 ที่มี copper chromite ผสมอยู่ ปริมาณของ copper chromite ที่ใช้ขึ้นอยู่กับสีหรือความทึบแสงที่ต้องการ โดยปกติปริมาณที่ใช้จะอยู่ในช่วง 5-35% ของน้ำหนัก pearlescent pigments ผลิตภัณฑ์ black pearlescent pigments ที่ได้สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมสี สติ๊กเกอร์ และ เครื่องสำอางที่ใช้ภายนอก (ยกเว้นลิปสติก) เป็นต้น

Bertaux S. และคณะ (ค.ศ. 2003, สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ US 2003/0147820 A1) [14] ผลิต pearlescent pigments ที่มีความหลายหลายของโทนซึ่งขึ้นอยู่กับ interference phenomenon ของการดูดกลืนสี ซึ่งผลิตโดยการเคลือบชั้นสเตรทประเภทไมกา SiO_2 TiO_2 Al_2O_3 glass และ graphite เป็นต้น หนึ่งชั้นหรือมากกว่าหนึ่งชั้นขึ้นไป แต่ต้องมีอย่างน้อยหนึ่งชั้นที่เป็นชั้นของสารประกอบ nitride และ/หรือ oxynitride ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัว selectively light absorbing โดย pearlescent pigments ที่ได้สามารถนำไปใช้ เป็น pigments ในสี พลาสติก หมึกพิมพ์ แก้ว เซรามิก เรเซอร์มาร์คเกอร์ และ เครื่องสำอาง เป็นต้น

Liu Y. และคณะ (ค.ศ. 1999) ได้ศึกษาความเป็นปรกายของเปลือกหอย *Pinctada margaritifera* โดยการใช้เลเซอร์ พบว่าเกิดการเลี้ยวเบนของแสงอันเนื่องมาจากโครงสร้างแบบเกรตติงของเปลือกหอย สี

ประกายมุกเกิดจากการซ้อนทับกันของแสงที่หลาย ๆ ลำดับการเลี้ยวเบน (diffraction orders) ความเด่นชัดของสีประกายมุกขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของร่องระหว่างชั้นอะราโกไนต์ และคุณภาพพื้นผิวของเปลือกหอย โดยเปลือกหอยที่มีความหนาแน่นของร่องสูงและมีผิวเรียบจะมีความเป็นประกายมุกที่เด่นชัด

Tan T.L. และคณะ (ค.ศ. 2004) ได้ศึกษาความเป็นประกายของเปลือกหอย *Haliotis glabra* เปลือกหอยชนิดนี้มีความเป็นประกายที่โดดเด่นโดยเฉพาะสีชมพู และสีเขียวอมน้ำเงิน จากศึกษาโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนพบว่าเปลือกหอยชนิดนี้ประกอบด้วยแผ่นอะราโกไนต์หนาประมาณ 0.5 ไมโครเมตร เรียงซ้อนทับกันเป็นชั้น และจากการศึกษาความเป็นประกายของเปลือกหอยชนิดนี้ด้วยเลเซอร์ และผลจากการคำนวณทางทฤษฎีพบว่าปัจจัยที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ดังกล่าวคือการเลี้ยวเบนและการแทรกสอดของแสงที่เดินทางผ่านตัวกลางที่มีลักษณะเป็นแผ่นซ้อนทับกันของอะราโกไนต์ทำให้เปลือกหอยเกิดความเป็นประกายขึ้น

จากคุณสมบัติเชิงแสงที่โดดเด่นของเปลือกหอยหลายชนิดรวมทั้งเปลือกหอยแมลงภู่ เปลือกหอยมุก และเปลือกหอยเป่าอื้อ ผู้วิจัยจึงมีความคิดที่จะแปรรูปเปลือกหอยดังกล่าวให้กลายเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อน และแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นเดี่ยว เพื่อนำมาใช้ประโยชน์ในหลายๆ ด้าน อย่างไรก็ตามมีการสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมที่หลากหลาย โดยตัวอย่างการสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตมีดังต่อไปนี้

Howard D.K., Finan M.A. และ Lees M.J. (สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ 4,559,214 ออกเมื่อวันที่ 17 ธันวาคม 1985) เปิดเผยกรรมวิธีการผลิตแคลเซียมคาร์บอเนต จากการทำปฏิกิริยาของสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ในกรดพอลิมาเลอิก และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ กับสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต เทสารทั้งสองผสมกันภายใต้การกวน ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนต หลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดกวนผลิตภัณฑ์ของผสมต่อไปอีก 15 นาที กรองแคลเซียมคาร์บอเนตออกจากสารละลายแล้วทำให้แห้ง

You K.J. (สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ 5,910,214 ออกเมื่อวันที่ 8 มิถุนายน ค.ศ.1999) เปิดเผยวิธีการผลิตแคลเซียมคาร์บอเนต โดยการเติมก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลงในสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ หลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดกรองตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนตแล้วทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง แคลเซียมคาร์บอเนตที่ผลิตได้มีขนาดเฉลี่ย 0.6 ไมโครเมตร ค่อยเติมแคลเซียมคาร์บอเนตลงในสารละลายผสมของโซเดียมพอลิอะคริเลต และโคพอลิเมอร์ของกรดอะคริลิกกับกรดมาเลอิก ภายใต้การกวนจนความเข้มข้นของแคลเซียมคาร์บอเนตเท่ากับ 60% โดยน้ำหนัก แล้วกวนของผสมนี้ต่อไป 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์มาเข้าเครื่องบดแบบเปียก (wet-grinded) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตจะมีขนาดเฉลี่ย 0.3 ไมโครเมตร และมีความสม่ำเสมอมากขึ้น

Yu J., Lei M., Cheng B., และ Zhao X. (ค.ศ.2004) สังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตโดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต และสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ เริ่มจากการผสมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตกับสารละลายพอลิเมอร์ เช่น พอลิอะคริลิกแอซิด พอลิเอทิลีนไกลคอล และ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ เติมสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ลงในสารละลายข้างต้นภายใต้การกวนผสมอย่างรวดเร็วเป็นเวลา 1 นาที แคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์จะมีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับเกลือชนิดของพอลิเมอร์ เช่น ได้เป็นผลึกของแคลไซด์เมื่อใช้พอลิอะคริลิกแอซิด และจะได้โครงสร้างแบบเดนไดรต์ (dendrite) เมื่อใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์

Bang J. และคณะ (ค.ศ.2011) ได้พัฒนาวิธีการสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตโดยการทำปฏิกิริยาระหว่างสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1-0.5 โมลาร์กับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยอัตรา

การฟุ้งฟองก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ที่ 0.4-1.0 ลิตรต่อนาที่ ปฏิกริยาเกิดขึ้นเร็ว และผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความสม่ำเสมอ

วิธีการทั่วไปไม่สามารถที่จะสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตอัญรูปอะราโกไนต์ได้ อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตอัญรูปอะราโกไนต์ สามารถทำได้ด้วยวิธีการที่จะยกตัวอย่างดังต่อไปนี้

Chen S.F. และคณะ (ค.ศ. 2006) สังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตอัญรูปอะราโกไนต์โดยใช้แคลเซียมอะซิเตด ทำปฏิกิริยากับยูเรียในตัวกลางที่เป็นสารละลายของเอทานอลและน้ำในอัตราส่วน 1:1 ภายใต้การให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส หลังจากปฏิกิริยาสมบูรณ์ล้างผลิตภัณฑ์ด้วยเอทานอลทำให้แห้งด้วยการอบที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray powder diffraction พบว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้คือแคลเซียมคาร์บอเนตอัญรูปอะราโกไนต์ อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ยังมีแคลเซียมคาร์บอเนตอัญรูปอื่นผสมอยู่ด้วยเล็กน้อย

Yan Z. และคณะ (ค.ศ. 2007) ได้สังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตอัญรูปอะราโกไนต์ โดยใช้โปรตีนที่สกัดได้จากเปลือกหอย *Pinctada fucata* โดยโปรตีนที่สกัดได้จากเปลือกหอยนี้มีน้ำหนักประมาณ 40 kDa จึงถูกเรียกว่า N40 วิธีการสังเคราะห์สามารถทำได้โดยเติมก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลงในสารแขวนลอยของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีโปรตีน N40 ละลายอยู่ โดยผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนตที่เกิดขึ้นใหม่จะกระจายตัวอยู่ในสารละลาย จากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณโปรตีน N40 จะยิ่งทำให้ปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตที่เกิดขึ้นมาใหม่ในสารละลายอยู่ในอัญรูปอะราโกไนต์มากขึ้น และแคลเซียมคาร์บอเนตที่เกิดขึ้นใหม่จะอยู่ในอัญรูปอะราโกไนต์ทั้งหมดเมื่อความเข้มข้นของโปรตีน N40 ในสารละลายมีความเข้มข้นเท่ากับ 30 µg/mL

การสังเคราะห์เพื่อให้ได้แคลเซียมคาร์บอเนตอัญรูปอะราโกไนต์เป็นวิธีการที่มีความซับซ้อน ต้องใช้สารเคมีที่มีความจำเพาะและต้องการความแม่นยำสูง นอกจากนั้นอะราโกไนต์ที่สังเคราะห์ได้ยังมีความเสถียรต่ำ มีโอกาสที่จะเปลี่ยนอัญรูปเป็นอัญรูปอื่นๆ ได้ง่าย จึงไม่มีความเหมาะที่จะนำมาใช้ประโยชน์

งานวิจัยในปัจจุบันพบว่าการนำเปลือกหอยมาใช้ประโยชน์ในหลาย ๆ ด้านยกตัวอย่างเช่น

Seco-Reigosa N. และคณะ (ค.ศ. 2013) ได้นำซีเภาจากการเผ่าเปลือกหอยแมลงภู่มาใช้ในการดูดซับโลหะหนักของ Arsenic, Chromium และ Mercury พบว่าซีเภาจากการเผ่าเปลือกหอยสามารถดูดซับ Arsenic, Chromium และ Mercury ได้มากกว่า 94%, 96% และ 30% ตามลำดับ

Lertwattanaruk P., Makul N. และ Siripattarapavat C. (ค.ศ. 2012) ได้นำเปลือกหอยหลอด หอยแมลงภู่ หอยนางรม และหอยแครง ที่บดแล้วผสมกับซีเมนต์จากนั้นทำการศึกษา setting time ทดสอบแรงกด (compressive strength) ทดสอบการหดตัว (drying shrinkage) และความสามารถในการนำความร้อน (Thermal conductivity) พบว่าซีเมนต์ที่มีเปลือกหอยบดอยู่สามารถยืดเวลาการแข็งตัว โดยใช้ปริมาณน้ำน้อยลงจากซีเมนต์ปกติ มีความแข็งแรงผ่านเกณฑ์ การหดตัวขณะที่ซีเมนต์กำลังแห้งลดน้อยลง และให้ความสามารถในการนำความร้อนที่ต่ำ จากผลการวิจัยสรุปว่าการใช้เปลือกหอยบดสามารถใช้ทดแทนซีเมนต์ได้บางส่วน

ด้วยลักษณะทางโครงสร้างที่โดดเด่นของเปลือกหอย ซึ่งแตกต่างจากแคลเซียมคาร์บอเนตทั่วไป คณะผู้วิจัยจึงได้พัฒนานวัตกรรมการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู่ให้กลายเป็นแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตอัญรูปอะราโกไนต์ ซึ่งมีลักษณะเป็นประกายแวววาวหรือทำให้เป็นผลแคลเซียมคาร์บอเนตหากมีขนาดเล็กมาก แล้วใช้สมบัติที่โดดเด่นของแคลเซียมคาร์บอเนตในการประยุกต์ที่หลากหลาย เช่น ใช้เป็น Security markers ใช้เป็นสารตัวเติมในพอลิเมอร์ ใช้เป็นสีกัลติประกายมุก ใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับทำดินจุฬาฯ เพื่อทำเครื่องประดับ ใช้เป็นทรายสำหรับเลี้ยงสัตว์ทะเลสวยงาม เป็นต้น

2.3 เอกสารอ้างอิง

1. S. Weiner, "Aspartic Acid-Rich Proteins: Major Components of the Soluble Organic Matrix of Mollusk Shells", *Calcified Tissue International*, 1979, 29, pp. 163 – 167.
2. C. E. Bowen, and H. Tang, "Conchiolin-Protein in Aragonite Shells of Mollusks", *Comparative Biochemistry and Physiology*, 1996, pp. 269 – 275.
3. G. Falini, S. Albeck, S. Weiner, and L. Addadi, "Control of Aragonite or Calcite Polymorphism by Mollusk Shell Macromolecules", *Science*, 1996, 271, pp. 67 – 69.
4. L. Addadi, and S. Weiner, "A Pavement of Pearl", *Nature*, 1997, 389, pp. 912 – 915.
5. S. Weiner, W. Traub, and S. B. Parker, "Macromolecules in Mollusc Shells and Their Functions in Biomineralization [and Discussion]", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences*, 1984, 304 (1221), pp. 425 – 434.
6. G. Kaupp, U. Schmidt, K. Steinbach, and D. Schumacher, "Pearlescent Pigments Containing Cosmetic Compositions", *United State Patent*, US 2010/0047300 A1, 2010.
7. J. Pelesko, "Wet Edible Pearlescent Film Coatings", *United State Patent*, US 2010/0029788 A1, 2010.
8. A. M. Hollman, S. Nicolas, P. Schottland, M. Debacker, A. Antonowicz, and H. H. Lin, "Multi-Colored Lustrous Pearlescent Pigments", *United State Patent*, US 7850755 B2, 2010.
9. A. Hollman, P. Chottland, and J. Black, "Orange Pearlescent Pigments", *United State Patent*, US 2009/0208436 A1, 2009.
10. R. Schweinfurth and U. Hillgartner, "Colouring Using Pearlescent Pigments in the Food and Pharmaceutical Sectors", *United State Patent*, US 2008/0014321 A1, 2008.
11. S. Melson, M. Entenmann, M. Jekel, and M. Mathias, "Pearlescent Pigments", *United State Patent*, US 2008/0168924 A1, 2008.
12. J. L. Spencer, P. Czubarow, and Y. Kim, "Pearlescent Inks, Writing Instruments, and Methods", *United State Patent*, US 6663704 B2, 2003.
13. S. F. Narvarti, M. E. Gall, T. V. Edwards, F. A. Mazzella, and W. L. Howell Jr., "Black Pearlescent Pigments", *United State Patent*, US 6616745 B1, 2003.
14. S. Bertaux, P. Reynders, J. U. Wichmann, and E. Schweda, "Pearlescent Pigments", *United State Patent*, US 2003/0147820 A1, 2003.
1. Leung H.M.; Sinha S.K. "Scratch and indentation test on seashells" *Tribol. Int.*, 2009, 42, 40-49.
2. Zhang G.; Xu J. "From colloidal nanoparticles to single crystal: New insights into the formation of nacre's aragonite tablets" *J. Struct. Biol.*, 2013, 182, 36-43.

3. Liu Y.; Shigley J. E.; Hurwit K.N. "Iridescence color of a shell of the mollusk *Pinctada margaritifera* caused by diffraction" *Opt. Express.*, 1999, 4, 177-182.
4. Tan T.L.; Wong D.; Lee P. "Iridescence of a shell of mollusk *Haliotis glabra*" *Opt. Express.*, 2004, 12, 4847-4854.
5. Cai G.; Zhao G.; Wang X.; Yu S. "Synthesis of polyacrylic acid stabilized amorphous calcium carbonate nanoparticles and their application for removal of toxic heavy metal ions in water" *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 12948-12954.
6. Gebauer D.; Liu X.; Aziz B.; Hedin N.; Zhao Z. "Porous tables of crystalline calcium carbonate via sintering of amorphous nanoparticles" *Cryst. Eng. Comm.*, 2013, 15, 1257-1263.
7. Bayat N.; Baghshahi S.; Alizadeh P. "Synthesis of white pearlescent pigments using the surface response method of statistical analysis" *Ceram. Int.*, 2008, 34, 2029-2035.
8. Han L.; Chen Y.; You M.; Wei Y. "Catalytic synthesis of hematite-mica pearlescent pigments using a low-temperature method" *J. Coat. Technol. Res.*, 2012, 9, 695-702.
9. สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ 4,559,214 ออกเมื่อวันที่ 17 ธันวาคม 1985
10. สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ 5,910,214 ออกเมื่อวันที่ 8 มิถุนายน ค.ศ.1999
11. Yu J.; Lei M.; Cheng B.; Zhao X. "Facile preparation of calcium carbonate particles with unusual morphologies by precipitation reaction" *J. Cryst. Growth*, 2004, 261, 566-570.
12. Bang J. et al. "Precipitation of calcium carbonate by carbon dioxide microbubbles" *Chem. Eng. J.*, 2011, 174, 413-420.
13. Chen S.F.; Yu S.H.; Jiang J.; Li f.; Liu Y. "Polymorph Discrimination of CaCO_3 Mineral in an Ethanol/Water Solution: Formation of Complex Vaterite Superstructure and Aragonite Rods" *Chem. Mater.*, 2006, 18, 115-122.
14. Yan Z.; Jing G.; Gong N.; Li C.; Zhou Y.; Xie L.; Zhang R. " N40, a Novel Nonacidic Matrix Protein from Pearl Oyster Nacre, Facilitates Nucleation of Aragonite in Vitro" *Biomacromolecules*, 2007, 8, 3597-3601.
15. Seco-Reigosa N. et al. "Arsenic, chromium and mercury removal using mussel shell ash or a sludge/ashes waste mixture" *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2013, 20, 2670-2678.
16. Lertwattanakul P.; Makul N.; Siripattarapavat C. "Utilization of ground waste seashells in cement mortars for masonry and plastering" *J. Environ. Manage.*, 2012, 111, 133-141.
17. Whang D.R. et al. "Solid-State Phosphorescence-to-Fluorescence Switching in a Cyclometalated Ir(III) Complex Containing an Acid-Labile Chromophoric Ancillary

- Ligand: Implication for Multimodal Security Printing” *Langmuir*, 2012, 28, 15433-15437.
18. Saeed S.E.S. et al. “Novel chitosan-ZnO based nanocomposites as luminescent tags for cellulosic materials” *Carbohydr. Polym.*, 2014, 99, 817-824.
 19. Sindhu S.; Valiyaveetil S. “Design and Synthesis of Optically Transparent Calcium-Incorporated Polymer Complexs” *J. Poly. Sci.*, 2004, 42, 4459-4465.
 20. Oaki Y.; Kajiyama S.; Nishimura T.; Imai H.; Kato T.; “Nanosegregated Amorphous Composites of Calcium Carbonate and an Organic Polymer” *Adv. Mater*, 2008, 20, 3633-3637.
 21. Bayat N.; Baghshahi S.; Alizadeh P.; “Synthesis of white pearlescent pigments using the surface response method of statistical analysis” *Ceram. Int.*, 2008, 34, 2029-2035.
 22. Ren M. et al. “Deposition of colored inorganic coating layers on lamellar sericite surface and the pigmentary performances” *Powder Technol.*, 2011, 214, 31-37.
 23. สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ 5,972,098
 24. สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ 7,691,196B2
 25. สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ 8,268,069B

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

การดำเนินการวิจัยเพื่อพัฒนากรรมวิธีการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู่ให้เป็นผงแคลเซียมคาร์บอเนตและเกล็ดประกายมุก มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. พัฒนาวิธีการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู่ให้กลายเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อน
2. ศึกษาลักษณะทางกายภาพ ลักษณะพื้นผิวและความขรุขระของแคลเซียมคาร์บอเนตที่แปรรูปได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน และกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง
3. ศึกษาองค์ประกอบและข้อมูลเชิงโมเลกุลของแคลเซียมคาร์บอเนตที่แปรรูปได้ด้วยเทคนิคเทอร์มอลกราฟิเมตริกแอนาไลซิส และเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี ได้แก่ เอพทีไออาร์ไมโครสเปกโทรสโกปี และรามานไมโครสเปกโทรสโกปี
4. ศึกษาสมบัติเชิงแสงของแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนด้วยสเปกโตรมิเตอร์ที่ต่อเข้ากับกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง และหาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสีที่ปรากฏของแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อน
5. พัฒนาวิธีการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู่ เปลือกหอยมุก และเปลือกหอยเป่าฮื้อ ให้กลายเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นเดี่ยว
6. ทดสอบความสามารถในดูดซับสีของแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อน เพื่อใช้เป็นความรู้พื้นฐานในการนำแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนมาใช้เป็น Security markers
7. ทดลองใช้แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นเดี่ยวเป็นสารเติมแต่งแบบโปร่งแสงสำหรับพอลิเมอร์
8. ทดลองผสมแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นเดี่ยวในอนุภาคระดับนาโนเมตรของโลหะ เพื่อใช้เป็น pearlescent pigments สำหรับงานวิจัยพื้นฐาน
9. พัฒนาแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยเหลือทิ้งให้เป็นทรายอะราโกไนต์สำหรับเลี้ยงสัตว์ทะเลสวยงาม

3.1 กรรมวิธีการผลิตแผ่นประกายมุกแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแมลงภู่

วิธีการที่ดีที่สุดในการแยกแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อน และแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่น จากเปลือกหอยแมลงภู่ เปลือกหอยมุก หรือ mother-of-pearl และเปลือกหอยเป่าฮื้อ สามารถทำได้โดยการอบให้ความร้อนกับเปลือกหอย ให้เพื่อโปรตีนในเปลือกหอยสลายตัว แล้วใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไปทำลายสารประกอบอินทรีย์จากการสลายตัวของโปรตีนในเปลือกหอย การใช้ความร้อนและสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นวิธีการที่ใช้กันทั่วไป นอกจากนั้นกระบวนการการแปรรูปยังไม่เป็นการสร้างของเสียเพิ่มเติมอีกด้วย วิธีการแปรรูปแสดงในรูปที่ 3.1

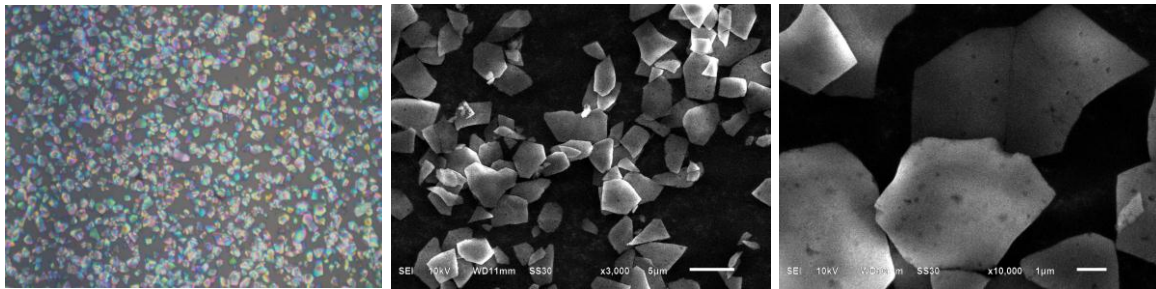
วิธีการผลิตแผ่นประกายมุกโดยละเอียด

- (1) ล้างเปลือกหอยโดยการแช่เปลือกหอยในน้ำ กำจัดเศษดิน เศษเนื้อ และเพรียงที่ติดอยู่กับเปลือกหอยด้วยการถูออก เปลือกหอยที่ใช้เป็นหอยสองฝา เช่น เปลือกหอยแมลงภู่ เปลือกหอยมุก เป็นต้น
- (2) บดเปลือกหอยให้เป็นชิ้นเล็ก ๆ ขนาดประมาณ 5-20 มิลลิเมตร สำหรับวิธีการบด เช่น การทุบ การหัก การปับให้แตก เป็นต้น
- (3) วางเปลือกหอยที่ทุบเป็นชิ้นเล็ก ๆ แล้วในถาด เกลี่ยให้หนาพอกันทั้งถาด เรียงถาดซ้อนกันเป็นชั้น ๆ ในเตาอบ
- (4) อบเปลือกหอยที่อุณหภูมิ 150-300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

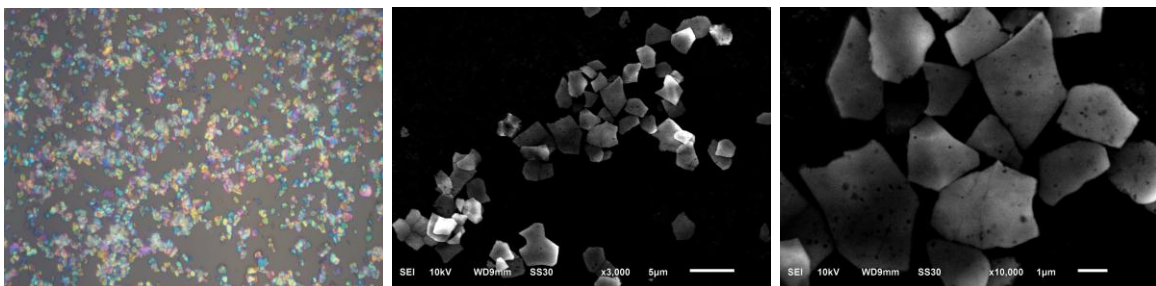
- (5) นำเปลือกหอยออกจากเตาอบ ปล่อยให้เปลือกหอยเย็นลงที่อุณหภูมิห้อง
- (6) แช่เปลือกหอยในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้น 10 – 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ภายในสภาวะต่าง นาน 2 ชั่วโมง
- (7) ปล่อยให้เปลือกหอยจากขั้นตอนที่ (6) ตกตะกอน
- (8) เทสารละลายด้านบนออกให้เหลือเฉพาะเปลือกหอยที่ตกตะกอนแล้วจากขั้นตอนที่ (7)
- (9) ล้างเปลือกหอยจากขั้นตอนที่ (8) ด้วยน้ำโดยการแช่ในน้ำแล้วกววนโดยใช้เครื่องกววน ที่ความเร็วรอบการกววนเท่ากับ 150-500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5-20 นาที แล้วปล่อยให้เปลือกหอยตกตะกอน จากนั้นเทสารละลายด้านบนออก ทำเช่นนี้อีกหนึ่งครั้ง ความเร็วรอบในการกววน 200รอบต่อนาที ระยะเวลาในการกววนคือ 5 นาที
- (10) ล้างเปลือกหอยจากขั้นตอนที่ (9) ด้วยเอทานอลโดยการแช่เปลือกหอยจากขั้นตอนที่ (9) ในเอทานอล แล้วกววนโดยใช้เครื่องกววน ที่ความเร็วรอบ 150-500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5-20 นาที แล้วปล่อยให้เปลือกหอยตกตะกอน จากนั้นเทสารละลายด้านบนออก ทำเช่นนี้อีกหนึ่งครั้ง
- (11) ทำให้เปลือกหอยที่ผ่านการล้างในขั้นตอนที่ (10) แห้ง โดยการเทลงบนถาด เกลี่ยให้กระจายทั่วถาด แล้วตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง



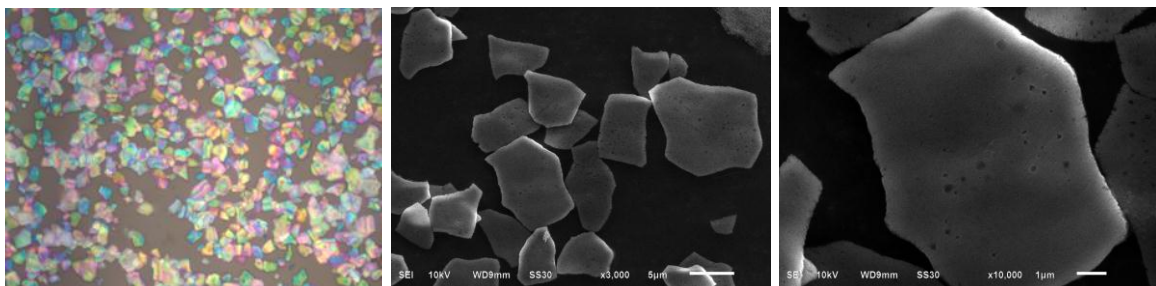
รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงวิธีการแปรรูปเปลือกหอยเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรม ให้กลายเป็นแคลเซียมคาร์บอนเนตพร้อมใช้สำหรับบดประยุกต์ต่าง ๆ



รูปที่ 3.2 แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มี ความเป็นประกายแวววาวคล้ายมุกประกายมุกที่ผลิตจากเปลือกหอยมุก บันทึกภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์กำลังขยาย 1,000 เท่า, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 3,000 เท่า, และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 10,000 เท่า ตามลำดับ



รูปที่ 3.3 แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มี ความเป็นประกายแวววาวคล้ายมุกประกายมุกที่ผลิตจากเปลือกหอยแมลงภู่ บันทึกภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์กำลังขยาย 1,000 เท่า, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 3,000 เท่า, และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 10,000 เท่า ตามลำดับ

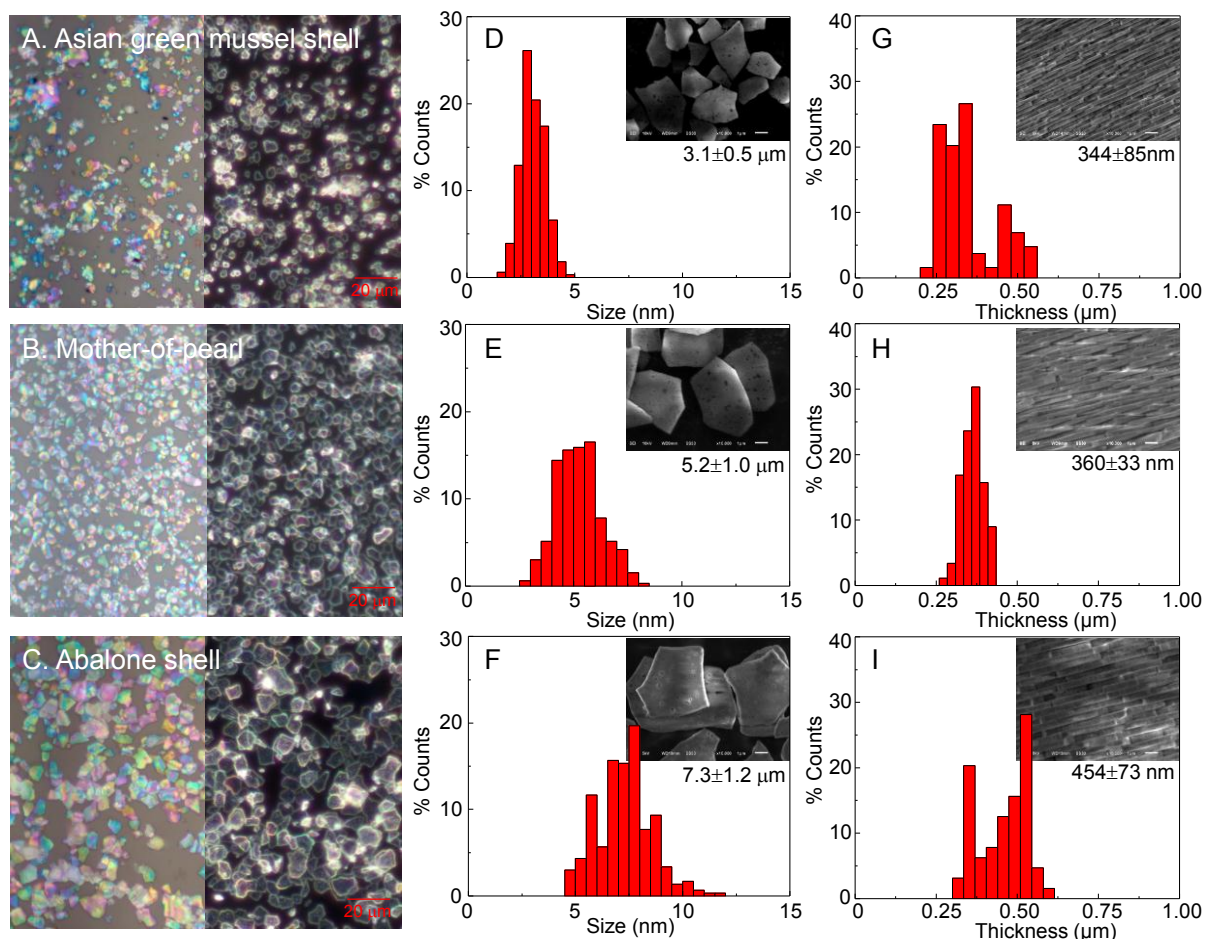


รูปที่ 3.4 แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มี ความเป็นประกายแวววาวคล้ายมุกประกายมุกที่ผลิตจากเปลือกเป่าฮื้อ บันทึกภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์กำลังขยาย 1,000 เท่า, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 3,000 เท่า, และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 10,000 เท่า ตามลำดับ

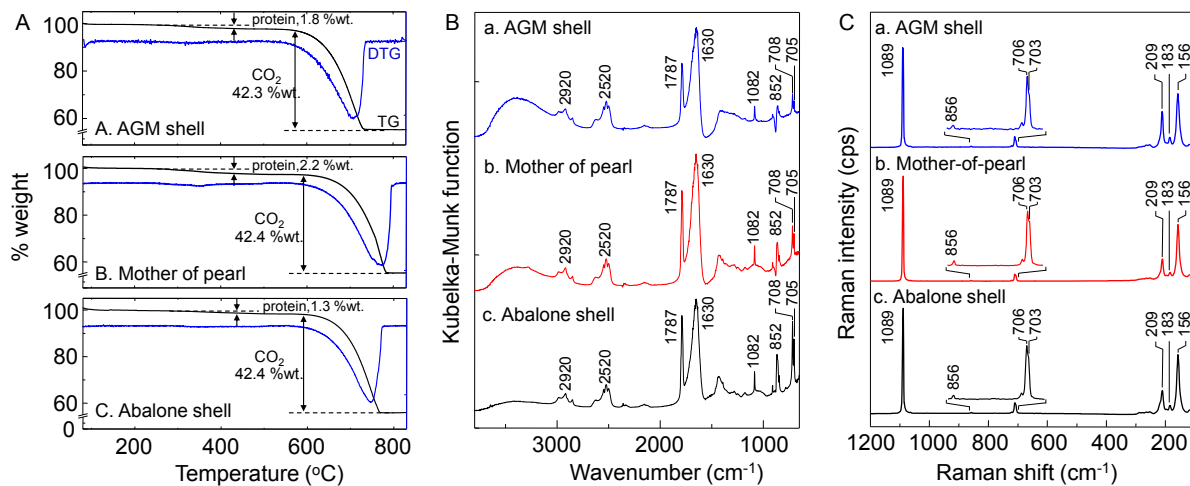
บทที่ 4

ผลการวิจัย

แผ่นประกายมุกที่ผลิตได้จากเปลือกหอย จะถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือเพื่อให้ได้ข้อมูลเชิงโครงสร้างและข้อมูลเชิงโมเลกุลที่จำเป็นสำหรับประกอบการประยุกต์ใช้ในอนาคต เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ประกอบด้วย กล้องจุลทรรศน์และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคเทอร์มอลกราฟิเมตริกแอนาไลซิส และเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี ได้แก่ เอพทีไออาร์ไมโครสเปกโทรสโกปี และรามานไมโครสเปกโทรสโกปี



รูปที่ 4.1 รูปร่าง ขนาด และความหนา ของแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นที่แปรรูปได้จากเปลือกหอยแมลงภู่ (A, D, G) เปลือกหอยมุก (B, E, H) และเปลือกหอยเป๋าฮื้อ (C, F, I) บันทึกด้วยกล้องจุลทรรศน์ (Optical Microscope) ภายใต้ Bright Filed illumination และ Dark Filed Illumination และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)



รูปที่ 4.2 เทอร์มอลกราฟิเมตริกกราฟ (A), แถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรด (B), และแถบการกระเจิงแสงรามาน (C) ของแคลเซียมคาร์บอเนตที่แปรรูปได้จากเปลือกหอยชนิดต่าง ๆ

ตารางที่ 4.1 Band Assignment และ Vibrational Modes ของแคลเซียมคาร์บอเนตที่พบในเปลือกหอยที่ศึกษาด้วยเทคนิค Raman Spectroscopy and FT-IR spectroscopy

Green mussel shell	Raman band (cm ⁻¹)	FTIR band (cm ⁻¹)
<i>Aragonite calcium carbonate vibration</i>		
in plane bending, ν_4 out of plane bending, ν_2 symmetric stretching, ν_1 asymmetric stretching, ν_3 combination band, $\nu_1 + \nu_4$	703, 706 (m) 856 (w) 1089 (s) 1465 (w)	705, 708 (m) 858 (w) 1082 (m)
external lattice vibration	147 (m), aragonite 156 (s) 183 (w), aragonite 194 (w), aragonite 209 (s), aragonite	1787 (s)
O-H stretching from HCO_3^-		2520 (s)
<i>Protein vibration</i>		
amide I C-H stretching		1630 (s) 2920 (m)

ข้อมูลจากโครงสร้างและเอกลักษณ์เฉพาะเชิงโมเลกุลของแคลเซียมคาร์บอเนตที่สกัดได้จากเปลือกหอยทั้งสามชนิด สามารถสรุปได้ว่าแคลเซียมคาร์บอเนตที่แปรรูปได้จากเปลือกหอยชนิดต่างๆ เป็นแคลเซียมคาร์บอเนตบริสุทธิ์ อยุ่รูปอะราโกไนต์ ซึ่งแตกต่างกันเพียงขนาดของแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตโดยขนาดของ

แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นที่แปรรูปได้จากเปลือกหอยแมลงภู่ เปลือกหอยมุก และเปลือกหอยเป่าฮื้อ คือ 3.1 ± 0.5 , 5.2 ± 1.0 , และ 7.3 ± 1.2 ไมโครเมตร ตามลำดับ เปลือกหอยที่ผ่านกระบวนการแปรรูปแล้วสามารถนำมาใช้ในบทประยุกต์ในอุตสาหกรรมที่หลากหลาย เพื่อแสดงให้เห็นถึงศักยภาพของแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่ผลิตได้ คณะนักวิจัยได้ทดลองนำไปประยุกต์ใช้งานต่างๆ ดังนี้

1. ใช้เป็นส่วนประกอบของ Security markers สำหรับตรวจสอบการปลอมแปลงเอกสาร ผลิตภัณฑ์เลียนแบบ ที่สามารถตรวจสอบได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical Microscope) และการมองด้วยตาเปล่า
2. ใช้เป็นแคลเซียมคาร์บอเนตเติมแต่ง (additive) ชนิดโปร่งแสงสำหรับพอลิเมอร์
3. ใช้ทำสีเกล็ดประกายมุก (Pearlescent pigments) สำหรับงานวิจัยพื้นฐาน และงานศิลปะ
4. ทำเป็นทรายอะราโกไนต์ (Aragonite sand) สำหรับเลี้ยงสัตว์ทะเลสวยงาม

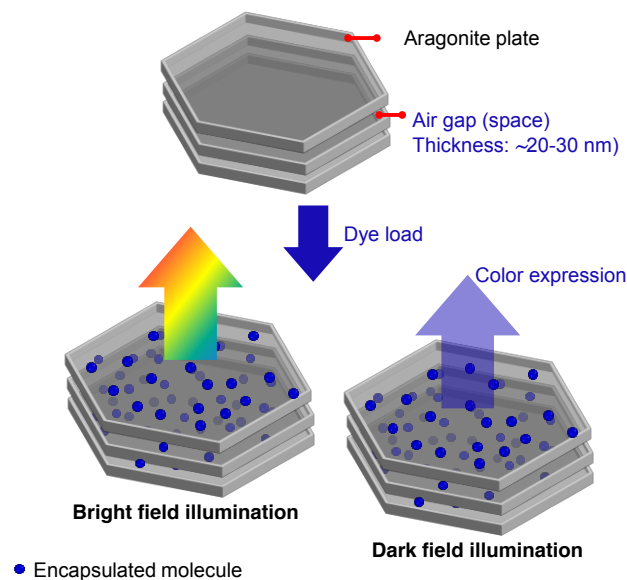
4.1 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ 1: Security markers จากแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแมลงภู่

Security markers สำหรับป้องกันการปลอมแปลงวัสดุมีค่า เช่น เอกสาร ธนบัตร สິ้นค้าที่มีราคา หรือเพื่อการยืนยันเอกลักษณ์ของสินค้า มีการใช้กันอยู่หลายรูปแบบ เช่น การพิมพ์ลายน้ำ (water mark) การพิมพ์ลอยลงบนชิ้นงาน (geometrical lathe work) การพิมพ์ด้วยตัวอักษรขนาดเล็ก (microprinting) โฮโลแกรม (hologram) การใช้วัสดุที่สีเปลี่ยนแปลงไปเมื่อสังเกตที่มุมต่างกัน (optically variable color-changing inks) สียฟลูออเรสเซนต์ (Fluorescent dyes) อย่างไรก็ตามการใช้วัสดุเหล่านี้เพื่อบ่งบอกเอกลักษณ์ของสินค้าหรือ เอกสารสำคัญมีต้นทุนที่สูงมาก จึงเหมาะสำหรับสินค้าหรือเอกสารสำคัญที่มีมูลค่าสูง แต่ไม่เหมาะกับสินค้าทั่วไปจากผู้ประกอบการรายย่อย หรือสินค้า OTOP การละเมิดลิขสิทธิ์จึงสามารถทำได้ง่ายเนื่องจากไม่สามารถตรวจสอบได้ว่าสินค้าชิ้นไหนเป็นของแท้ สินค้าชิ้นไหนเป็นของลอกเลียน แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนที่ได้จากนวัตกรรมการผลิตแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยมีคุณสมบัติเชิงแสงที่โดดเด่น เป็นเอกลักษณ์เฉพาะของแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อน ทำให้เกิดปรากฏการณ์เชิงที่เป็นลักษณะเฉพาะ ซึ่งต้องใช้วิธีการผลิตที่คณะผู้วิจัยได้นำเสนอไปแล้วเท่านั้น แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนนี้ไม่สามารถผลิตได้ด้วยกระบวนการการบดปกติ เปลือกหอยมีโครงสร้างในลักษณะดังกล่าวคือ โครงสร้างของเปลือกหอยแมลงภู่ เปลือกหอยเป่าฮื้อ และเปลือกหอยมุก การใช้แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนนี้เป็น security markers เป็นการระบุเอกลักษณ์ของสินค้าได้ชั้นหนึ่งแล้ว คณะผู้วิจัยได้เฝ้าติดตามการลงมือเพิ่มเติมเป็นอีกหนึ่งขั้น โดยการใส่สีลงไประหว่างช่องว่างของแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งสามารถสังเกตได้โดยการใช้กล้องจุลทรรศน์ในรูปแบบของ dark field illumination เท่านั้น อย่างไรก็ตามเทคนิคหลังที่ได้กล่าวมานี้ยังมีข้อจำกัดคือ ต้องใช้เครื่องมือที่อยู่ในห้องปฏิบัติการ

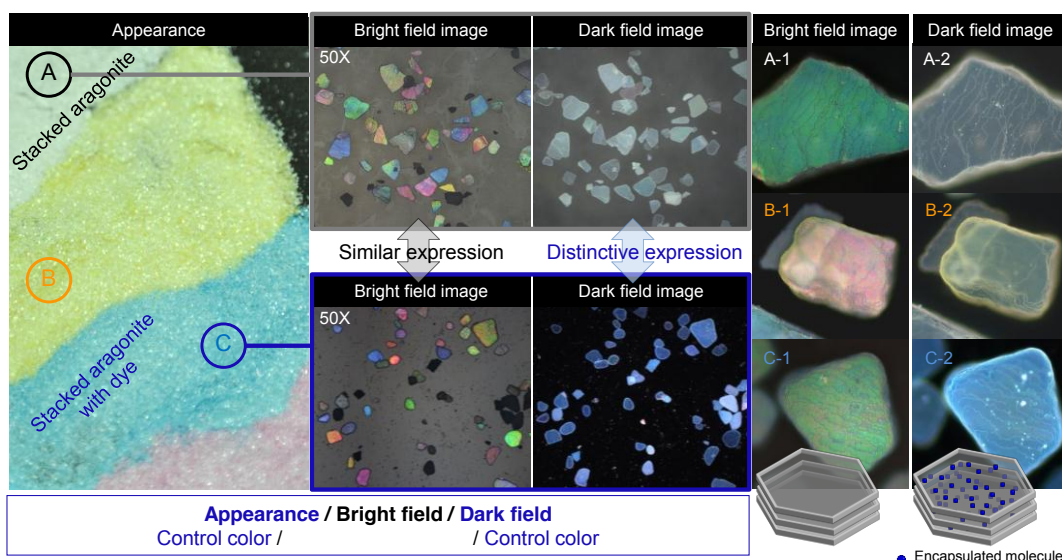
การใช้แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนสามารถใช้ได้ทั้งชั้นที่มีขนาดใหญ่ (150-400 ไมโครเมตร) ซึ่งสามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่าและที่มีขนาดเล็ก (50-150 ไมโครเมตร) ซึ่งต้องสังเกตโดยใช้กล้องจุลทรรศน์หรือ smartphone มีอุปกรณ์เสริมเป็นเลนส์กำลังขยายอย่างน้อย 10-20 เท่า (หากรวมกับ digital zoom ของ smartphone จะทำให้สังเกตได้ชัดเจนมากขึ้น) วิธีการใช้ก็สามารถทำได้ง่ายเนื่องจากแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนที่สามารถกระจายตัวในน้ำได้เป็นอย่างดี ดังนั้นหากต้องการเคลือบแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนนี้ลงบนวัสดุรองรับเช่น กระดาษหรือภาชนะบรรจุผลิตภัณฑ์ (tag label) ก็สามารถทำให้แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนกระจายตัวในน้ำแล้วฉีดยาได้ทันที

การใส่สีลงไปในช่วงช่องว่างของแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนเพื่อเพิ่มข้อมูลที่แสดงความเป็นเอกลักษณ์ เป็นการเพิ่มระดับการป้องกันการถูกลอกเลียนแบบให้กับผลิตภัณฑ์ ทำได้โดยการอบแคลเซียม

คาร์บอนที่ผ่านกระบวนการผลิตแล้วให้แห้งสนิท จากนั้นนำไปผสมกับสีแล้วนำบรรจุลงในภาชนะปิดที่มีท่อต่ออยู่กับเครื่องดูดอากาศ ทำการดูดอากาศที่อยู่ในภาชนะออก สีที่ผสมอยู่กับแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนจะเข้าไปในช่องว่างได้ทันที จากนั้นล้างสีที่มากเกินไปออกจากแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อน แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนที่ได้จะเป็นสีตามที่ใส่เข้าไป การนำไปใช้จริงจะเป็นการใช้ในปริมาณน้อย หรือผสมกับแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนที่ไม่ได้ใส่สี ซึ่งจะส่งผลให้ไม่สามารถสังเกตเห็นสีเหล่านั้นได้เลย การสังเกตสีสามารถทำได้ด้วยวิธีเดียวคือการใช้กล้องจุลทรรศน์ในรูปแบบของ dark filed illumination เท่านั้น การสังเกตผ่านกล้องจุลทรรศน์ธรรมดาจะเห็นเฉพาะสีที่สะท้อนออกมาจากแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนเท่านั้น

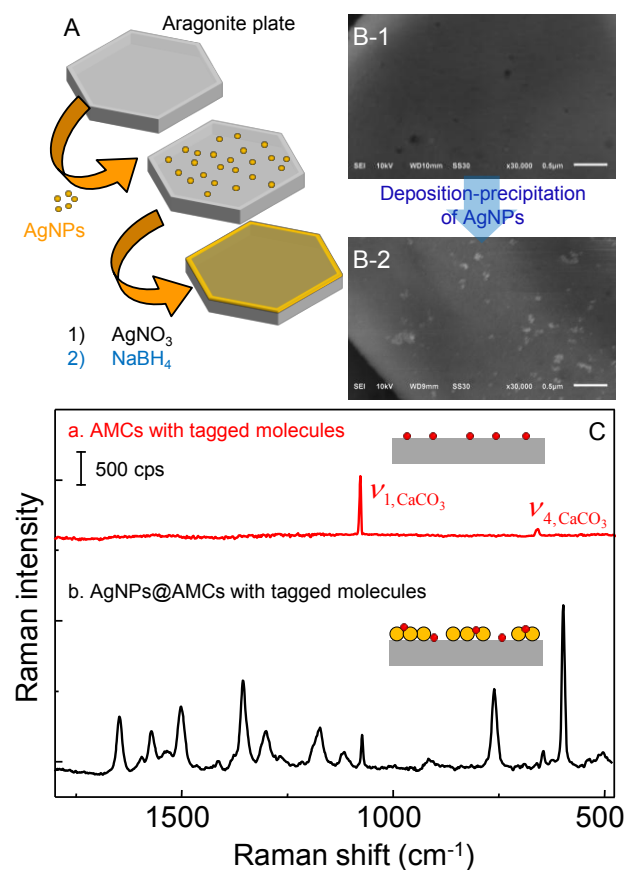


รูปที่ 4.3 หลักการการแสดงสีของแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนที่ใส่สีแล้วภายใต้การสังเกตผ่านกล้องจุลทรรศน์ ใน mode bright filed และ dark field illumination



รูปที่ 4.4 กลไกการเกิดสีของ security markers ที่ผลิตจากแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อน

บทประยุกต์ของนวัตกรรมการแปรรูปเปลือกหอยเหลือทิ้งจากธรรมชาติเพื่อใช้เป็น security markers ยังสามารถพัฒนาเป็น advanced functional security markers เพื่อพัฒนาให้วัสดุให้กลายเป็นวัสดุชั้นสูง ที่มีประสิทธิภาพ เป็น security markers ที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะ แตกต่างจาก security markers ทั่วไป ด้วยการนำเทคโนโลยี surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) มาใช้ โดยเริ่มจากการฝังอนุภาคระดับนาโนเมตรของเงินลงบนแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่น จากนั้นเพิ่มปริมาณอนุภาคเงินระดับนาโนเมตรและเหนี่ยวนำให้เกิดการเกาะรวมตัวกันของอนุภาคเงินระดับนาโนเมตรด้วยวิธี Deposition-precipitation method จากนั้นทำการติด (tag) โมเลกุลที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะลงไป โดยคณะผู้วิจัยได้ tag โมเลกุลของ Rhodamine 6G (R6G) ลงไป ความเข้มข้นของ R6G อยู่ที่ $1\mu\text{M}$ วิธีการดังได้กล่าวมาข้างต้นไม่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสีที่ปรากฏของแคลเซียมคาร์บอเนต ข้อมูลที่เพิ่มขึ้นมาจะเป็นข้อมูลเชิงโมเลกุลที่สามารถตรวจสอบได้ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy เท่านั้น อย่างไรก็ตามการใช้เทคนิคนี้ยังมีข้อจำกัดเรื่องเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวิเคราะห์ที่ต้องทำเฉพาะในห้องปฏิบัติการเท่านั้น



รูปที่ 4.5 (A) advanced functional security markers ผลิตจากแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีการตรึง Molecular Tag ที่สามารถตรวจสอบได้ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี, (B) ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่น และแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นที่ใช้เป็น advanced functional security marker, (C) ข้อมูลเชิงโมเลกุลหลังจากการตรึง Molecular Tag ซึ่งเป็นโมเลกุลของ R6G ลงไปบน advanced functional security markers เปรียบเทียบกับ tag โมเลกุลของ R6G ลงบน แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตธรรมดา

ตัวอย่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับ security markers

1. Whang D.R. และคณะ (ค.ศ. 2012) สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของ iridium bis(2-phenylpyridinato-N,C2/)(2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazolato-N,O)(Ir(III)HBT) โดยการทำปฏิกิริยาระหว่าง chloride-bridged Ir(III) dimer กับ 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT) ซึ่งจะได้สารที่มีประกอบเชิงซ้อนสี่สัณฐาน จากสารประกอบเชิงซ้อนนี้ไปอยู่ในสถานะแวดล้อมที่เป็นกรดจะเปลี่ยนเป็นสารที่ให้ฟลูออเรสเซนส์สีเขียวทันที ผู้วิจัยจึงใช้สารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวทำเป็น security printing บนวัสดุรองรับ เช่น กระดาษ หรือฟิล์มบางของ poly(methylmethacrylate)
2. Saeed S.E.S. และคณะ (ค.ศ. 2014) สังเคราะห์ chitosan-ZnO-oleic acid composites ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Eu³⁺ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปรากฏการณ์ photoluminescence ในช่วงความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร ซึ่งสารประกอบดังกล่าวสามารถใช้พิมพ์ลงบนกระดาษและผ้าด้วยเทคนิค screen printing ซึ่งจะส่งผลให้สารประกอบดังกล่าวมีศักยภาพที่จะนำไปใช้ทำ security printing ได้เป็นอย่างดี

กระบวนการผลิต Security Markers (นวัตกรรมการผลิตหลักยังคงเหมือนเดิม แต่มีการปรับปรุงกระบวนการผลิตเพื่อให้เหมาะสมกับการแปรรูปเป็น security markers)

1. ล้างเปลือกหอยด้วยน้ำ
2. อบเปลือกหอยที่ล้างแล้วที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. แช่เปลือกหอยที่อบแล้วในสารละลาย 50% ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทิ้งไว้ข้ามคืน ซึ่งจะส่งผลให้เปลือกหอยแตกตัวเป็นแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตขนาดเล็ก
4. ล้างทำความสะอาดด้วยน้ำ และคัดขนาด
 - ขนาดที่เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้เป็น security marker ที่สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า คือ 150-400 ไมโครเมตร ซึ่งสามารถกรองได้จากการใช้ตะแกรงกรองระหว่าง 40 กับ 100 mesh ขนาดของแคลเซียมคาร์บอเนตในช่วงนี้จะเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อน
 - ขนาดที่เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้เป็น security marker ที่ต้องสังเกตด้วยกล้องจุลทรรศน์ คือ 50-150 ไมโครเมตร ซึ่งสามารถกรองได้จากการใช้ตะแกรงกรองระหว่าง 100 กับ 200 mesh ขนาดของแคลเซียมคาร์บอเนตในช่วงนี้จะเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อน
5. ล้างทำความสะอาดแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนที่คัดแยกออกมาได้ด้วยน้ำ 2 ครั้ง อบให้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้แห้งสนิท แล้วเก็บไว้ในภาชนะที่ปราศจากความชื้น
6. ผสมแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนที่แยกได้กับสีที่ต้องการ จากนั้นนำไปใส่ภาชนะที่มีท่อต่อกับเครื่องดูดอากาศ ทำการดูดอากาศที่อยู่ในภาชนะออก สีที่ผสมอยู่กับแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนจะเข้าไปในช่องว่างได้ทันที
7. ล้างทำความสะอาด 2 ครั้ง เพื่อกำจัดสีที่มากเกินไปออก แล้วทำให้แห้ง

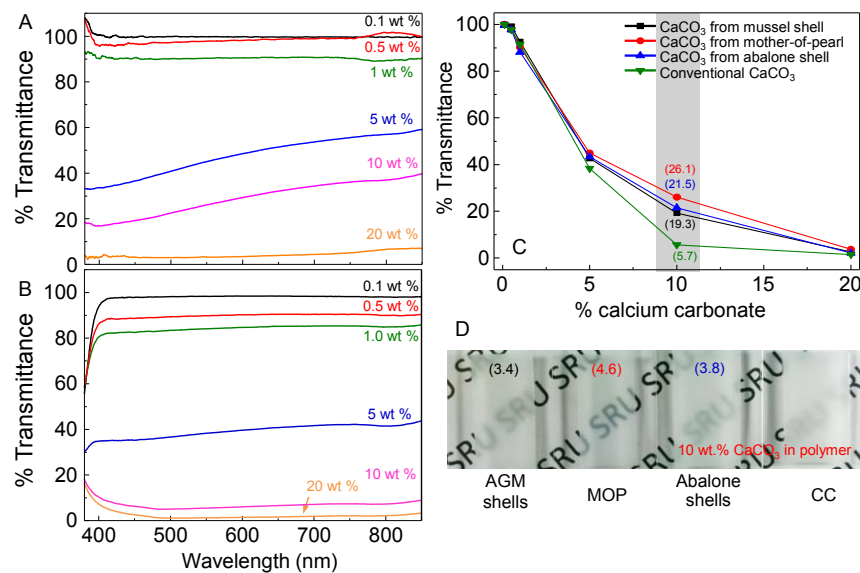
ข้อดีของผลิตภัณฑ์และวิธีการผลิต

- เป็นผลิตภัณฑ์จากธรรมชาติ ราคาถูก และมีวัตถุดิบไม่จำกัด
- ช่องว่างระหว่างแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตของแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนมีขนาดที่เหมาะสมในการ diffusion ของสารละลายสี

- แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตมีความบางมาก (200-500 นาโนเมตร) ทำให้สามารถสังเกตเห็นสีที่อยู่ระหว่างแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตได้ชัดเจน
- แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นวัสดุมีความเฉื่อยไม่ทำปฏิกิริยากับสีที่ใส่เข้าไป และไม่ปฏิกิริยาสารเคมีอื่นๆ ซึ่งอาจจะกระทบต่อสีที่ปรากฏ เช่น อากาศ และความชื้น
- กระบวนการการผลิตเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ไม่ใช้สารเคมีที่มีอันตราย และไม่ก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม
- กระบวนการผลิตไม่ซับซ้อน ไม่ต้องลงทุนสูง มีศักยภาพในการถ่ายทอดให้แก่ผู้ประกอบการรายย่อยที่ต้องการเพิ่มความเป็นเอกลักษณ์ และต้องการปกป้องสินค้าจากการถูกลอกเลียนแบบ
- เป็นการนำของเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมมาใช้ประโยชน์

4.2 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ 2: แคลเซียมคาร์บอเนตเติมแต่ง (additive) ชนิดโปร่งแสงสำหรับพอลิเมอร์

แคลเซียมคาร์บอเนตทั่วไปจะถูกใช้เพื่อเป็นสารเติมแต่งในพอลิเมอร์ เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติทางกายภาพ และเชิงเคมี เช่น เพิ่มความแข็งแรง เพิ่มความเหนียว เพิ่มความสามารถในการทนความร้อน เป็นต้น แต่แคลเซียมที่ใช้มักจะเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตจากภูเขาหินปูน ซึ่งมีกระบวนการที่ผลิตที่ต้องใช้ต้นทุนสูงมาก และผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดใหญ่ ซึ่งไม่สามารถนำมาใช้ในบทรประยุกต์เรื่องความโปร่งแสงของพอลิเมอร์ได้ อย่างไรก็ตามมีงานวิจัยที่พยายามสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตให้มีขนาดเล็กจนถึงระดับนาโนเมตรเพื่อทำให้เกิดคุณสมบัติดังกล่าว แต่การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนตมีต้นทุนการผลิตสูงเนื่องต้องเริ่มจากสารตั้งต้นที่ราคาแพง และการสังเคราะห์ยังทำได้ในปริมาณน้อย จึงไม่เหมาะกับการนำมาใช้ในการเป็นสารเติมแต่งในพอลิเมอร์ได้จริง การใช้แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตถือเป็นอีกทางออกหนึ่งที่จะทำให้พอลิเมอร์มีคุณสมบัติดังกล่าว โดยผู้วิจัยได้ใช้นวัตกรรมการผลิตแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตเพื่อให้ได้แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซึ่งมีขนาดประมาณ 2-10 ไมโครเมตร และมีความบางเพียง 200-500 นาโนเมตร กระบวนการผลิตไม่ซับซ้อน สามารถเพิ่มกำลังผลิตได้ตามต้องการ กระบวนการผลิตเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากใช้สารเคมีที่สลายตัวได้เองตามธรรมชาติ ไม่มีการสร้างของเสียสู่สิ่งแวดล้อม



รูปที่ 4.6 ประสิทธิภาพการส่องผ่านของแสงในพอลิเมอร์ที่ผสมแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่น (A) และแคลเซียมคาร์บอเนตทั่วไป (B) ที่ปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตตั้งแต่ 0.1-20% โดยน้ำหนัก, การเปรียบเทียบ % transmittance ของพอลิเมอร์ที่มีแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นจากเปลือกหอยชนิดต่างๆ และแคลเซียมคาร์บอเนตทั่วไป (C), ภาพถ่ายแสดงความโปร่งแสงของพอลิเมอร์ที่มีแคลเซียมแบบแผ่นจากเปลือกหอยชนิดต่าง ๆ และแคลเซียมคาร์บอเนตทั่วไป (AGM shells คือ เปลือกหอยแมลงภู่ MOP คือ mother-of-pearl Abalone shell คือเปลือกหอยเป๋าฮื้อ และ CC คือ แคลเซียมคาร์บอเนตทั่วไป) (D)

การสร้างสารประกอบพอลิเมอร์ที่มีแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นสามารถทำได้โดยการผสมแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นกับเม็ดพอลิเมอร์ได้เหมือนกับการใส่แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นสารเติมแต่งปกติ อย่างไรก็ตามเพื่อทดสอบคุณสมบัติความโปร่งแสงของพอลิเมอร์ที่มีแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่น คณะผู้วิจัยจึงทำการทดลองโดยผสมแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นลงในสารละลายพอลิเมอร์แล้วขึ้นรูปเป็นฟิล์มบางเปรียบเทียบกับสารผสมแคลเซียมคาร์บอเนตแบบธรรมดาที่มีการสังเคราะห์และใช้กันทั่วไป พบว่าแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นชั้นมีการกระจายตัวที่ดีไม่ต่างจากแคลเซียมคาร์บอเนตทั่วไป และที่ปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตแบบเท่ากัน แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นสามารถทำให้ฟิล์มพอลิเมอร์โปร่งแสงได้มากกว่าถึงเกือบ 5 เท่า ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากรูปร่างที่เป็นเอกลักษณ์ของแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นที่ได้จากเปลือกหอย คณะผู้วิจัยจึงเห็นถึงศักยภาพของแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่น เนื่องจากองค์ประกอบทางเคมียังคงเป็นแคลเซียมคาร์บอเนต แต่สิ่งที่แตกต่างคือรูปร่างที่ส่งผลให้เกิดปรากฏการณ์ที่มีเอกลักษณ์เฉพาะนี้นอกจากนั้นนวัตกรรมการผลิตเองก็มีประสิทธิภาพในการผลิตในปริมาณมาก คณะผู้วิจัยจึงวางแผนว่าจะทำการทดสอบคุณสมบัติทางกายและทางเคมีกับพอลิเมอร์ที่มีแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นต่อไป

ตัวอย่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับแคลเซียมคาร์บอเนตเติมแต่งชนิดโปร่งแสงสำหรับพอลิเมอร์

1. Sindhu S.และ Valiyaveetil S. (ค.ศ. 2004) ได้ผสมแคลเซียมคาร์บอเนตกับ poly(acrylic acid) (PAA) poly(ethylene glycol) (PEG) และ methylcellulose พบว่าแคลเซียมคาร์บอเนตสามารถกระจายตัวได้ดีในสารละลายพอลิเมอร์ดังกล่าว การกระจายตัวของหมู่ COO⁻ บนสายพอลิเมอร์ดังกล่าวส่งผลให้เกิดการสารประกอบเชิงซ้อนกับ Ca²⁺ ได้ดี พอลิเมอร์ที่มีแคลเซียมคาร์บอเนตสามารถขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้ ฟิล์มที่ขึ้น

รูปได้มีความยืดหยุ่นสูง และมีคุณสมบัติโปร่งแสงเนื่องจากแคลเซียมคาร์บอเนตกระจายตัวได้ใน PAA PEG และ methylcellulose ได้เป็นอย่างดี โดยฟิล์มบางดังกล่าวมีความเป็นไปได้สูงที่จะนำไปใน biotechnology และ protective-coating industries

2. Oaki Y. และ คณะ (ค.ศ. 2008) ได้สร้าง Functional organic-inorganic nanocomposites จาก poly(acrylic acid) (PAA) กับแคลเซียมคาร์บอเนต เพื่อสร้างฟิล์มบางที่มีเสถียรภาพ ไม่มีการแตกร้าว และมีคุณสมบัติโปร่งแสงสำหรับเคลือบเพื่อปกป้องพื้นผิว โดยแคลเซียมคาร์บอเนตถูกเตรียมจากการทำปฏิกิริยาระหว่างแคลเซียมคลอไรด์ และโซเดียมคาร์บอเนต ขนาดของแคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ได้ อยู่ที่ 2-3 นาโนเมตร อนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตระดับนาโนเมตรนี้สามารถกระจายตัวได้ดีใน PAA คุณสมบัติที่โดดเด่นของอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตระดับนาโนเมตรที่สังเคราะห์ได้นั้นยังส่งผลให้ PAA ฟิล์มสามารถขึ้นรูปได้ง่ายและบาง

กระบวนการผลิตแคลเซียมคาร์บอเนตเติมแต่งชนิดโปร่งแสงสำหรับพอลิเมอร์ (นวัตกรรมการผลิตหลักยังคงเหมือนเดิม แต่มีการปรับปรุงกระบวนการผลิตเพื่อให้เหมาะสมกับการแปรรูปเป็นสารเติมแต่งชนิดโปร่งแสงสำหรับพอลิเมอร์)

1. ล้างเปลือกหอยด้วยน้ำ
2. อบเปลือกหอยที่ล้างแล้วที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. แช่เปลือกหอยที่อบแล้วในสารละลาย 50% ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทิ้งไว้ข้ามคืน ซึ่งจะส่งผลให้เปลือกหอยแตกตัวเป็นแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตขนาดเล็ก
4. ล้างทำความสะอาดด้วยน้ำ และคัดขนาด โดยขนาดที่เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นสารเติมแต่งชนิดโปร่งแสงในพอลิเมอร์นั้นคือขนาด 2-10 ไมโครเมตร ซึ่งจะได้จากการกรองแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นที่ผ่านตะแกรงขนาด 300 mesh
5. ล้างทำความสะอาดแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนที่คัดแยกออกมาได้ด้วยน้ำ 2 ครั้ง แล้วตากให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

ข้อดีของผลิตภัณฑ์และวิธีการผลิต

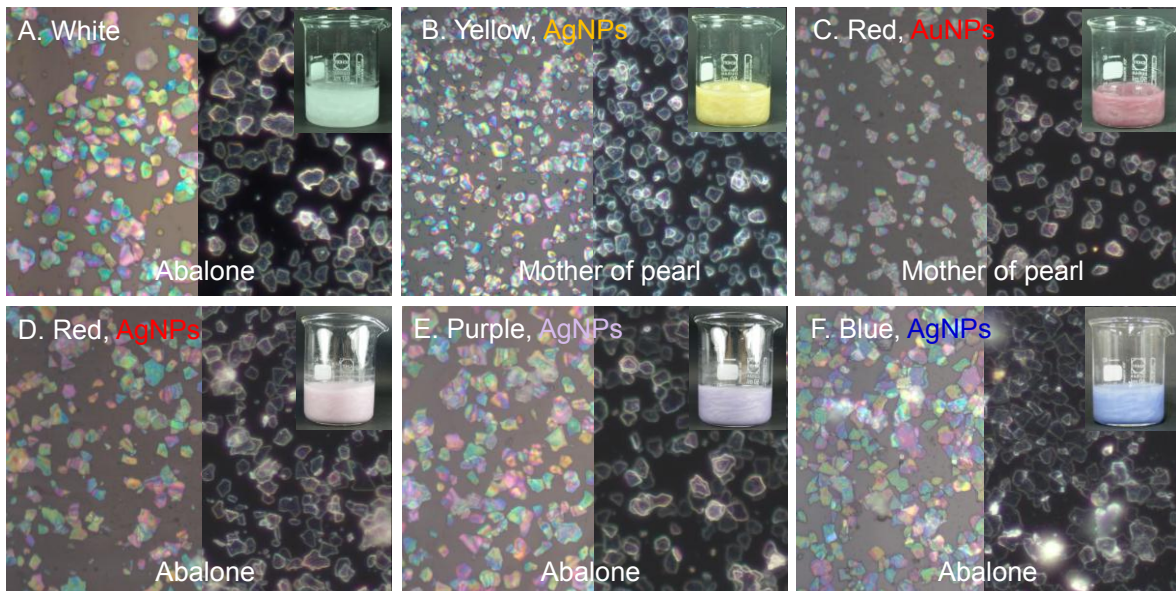
- เป็นผลิตภัณฑ์จากธรรมชาติ ราคาถูก และมีวัตถุดิบไม่จำกัด
- แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นสามารถกระจายตัวได้ดีในสารละลายพอลิเมอร์
- แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นมีลักษณะเป็นแผ่นบางและมีผิวหน้าที่เรียบมาก ส่งผลให้พอลิเมอร์ที่มีแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นผสมอยู่นั้นมีความโปร่งแสงมากกว่าการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตทั่วไป
- แคลเซียมคาร์บอเนตแบบเป็นเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตบริสุทธิ์ 100 % แตกต่างจากการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตสังเคราะห์ที่มีสารเคมีหลงเหลือจากการสังเคราะห์และทำให้บริสุทธิ์ได้ยาก
- กระบวนการผลิตเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ไม่ใช้สารเคมีที่มีอันตราย และไม่ก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม
- กระบวนการผลิตไม่ซับซ้อน ไม่ต้องลงทุนสูง
- เป็นการนำของเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมมาใช้ประโยชน์

4.3 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ 3: สีเกล็ดประกายมุกจากแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่น

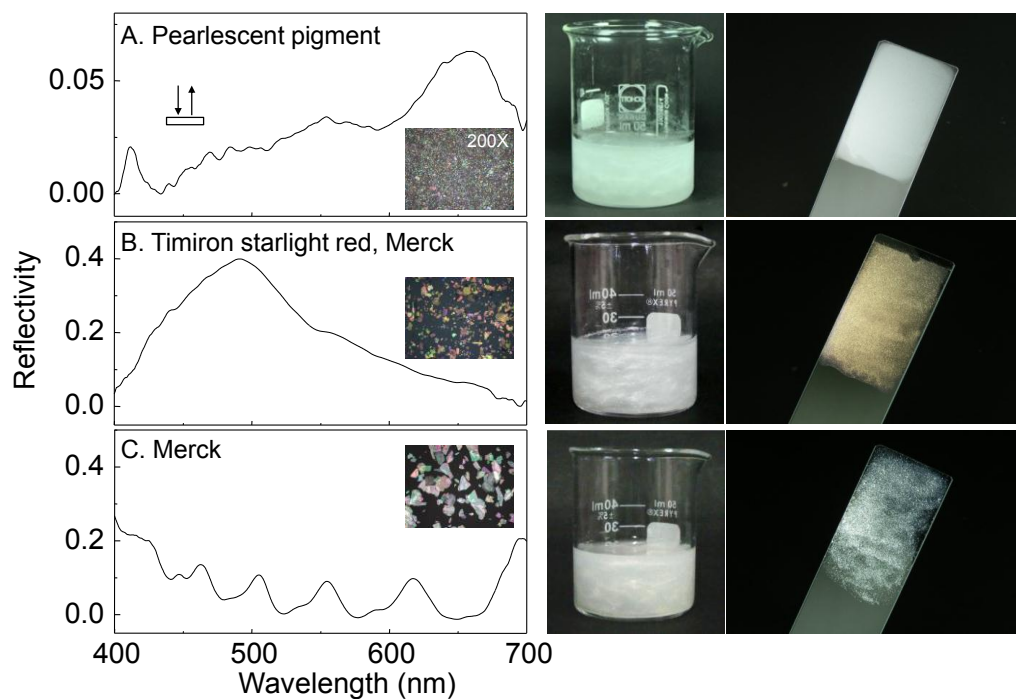
สีประกายมุกจากเปลือกหอยเหลือทิ้งมีบทบาทอยู่ที่หลากหลายทั้งทางงานวิจัยพื้นฐานและงานศิลปะ โดยทั่วไปแล้วสีเกล็ดประกายมุกจะใช้สำหรับบทบาททางงานศิลปะ เนื่องจากคุณสมบัติที่โดดเด่นในการสะท้อนแสงได้ดีทำให้สีชนิดนี้มีความแวววาว และสีปรากฏจะมีความหลากหลายขึ้นอยู่กับมุมของแสงที่ตกกระทบ ปรากฏการณ์ประกายมุกเกิดจากแสงที่ตกกระทบบางส่วนเกิดการสะท้อนที่รอยต่อระหว่างแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตกับสิ่งแวดล้อม และแสงบางส่วนที่ทะลุผ่านเข้าไป และสะท้อนอีกครั้งก่อนทะลุผ่านออกมา การสะท้อนหลายครั้งทำให้แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนกันเกิดเป็นประกายมุก โดยสีที่เห็นจะเปลี่ยนไปตามมุมตกกระทบของแสง ซึ่งวัสดุที่เหมาะสมในการนำมาใช้เป็นสีเกล็ดประกายมุกต้องมีค่าดัชนีการหักเหแสงสูง มีผิวเรียบ และมีความหนาที่เหมาะสม ตัวอย่างของวัสดุที่มาทำสีประกายมุก เช่น แผ่นไมก้า (mica) แผ่นกระจก (glass flake) แผ่นอลูมิเนียม (aluminum flake) และพอลิเมอร์ (polymer flake) การพัฒนาเม็ดสีประกายมุกทำได้โดยเคลือบโลหะออกไซด์ลงไปในวัสดุดังกล่าว โลหะออกไซด์ที่นิยมนำมาเคลือบ เช่น ไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide) อะลูมิเนียมออกไซด์ (aluminum oxide) และซิลิกอนออกไซด์ (silicon oxide) เป็นต้น เพื่อให้การแทรกสอดกันของแสงมีความซับซ้อนขึ้น และแสดงสีที่เป็นเอกลักษณ์ออกมา ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดสีประกายมุกคือ ชนิดและความหนาของวัสดุที่มาทำสีประกายมุก และความหนาและจำนวนชั้นของสารเคลือบ นวัตกรรมการผลิตแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นจากธรรมชาติที่คณะผู้วิจัยได้นำเสนอนี้ สามารถที่จะผลิตสีเกล็ดประกายมุก อีกรูปแบบหนึ่งที่มีความโดดเด่นจากการนำวัสดุจากธรรมชาติมีความสวยงามและมีเอกลักษณ์เฉพาะมาใช้ในงานศิลปะ นอกจากนั้นการพยายามผลิตสีจากเกล็ดประกายมุกยังเปิดมุมมองทางด้านการใช้สีเกล็ดประกายมุกเพื่อการวิจัยพื้นฐานทางวิทยาศาสตร์อีกด้วย ดังนั้นในส่วนบทบาทผลิตภัณฑ์สีเกล็ดประกายมุกจากนวัตกรรมการผลิตแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นจากธรรมชาตินี้ จึงแบ่งบทบาทเป็น 2 ส่วน ดังนี้

1. สีเกล็ดประกายมุกจากการผสมแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นกับอนุภาคระดับนาโนเมตรของโลหะเพื่อใช้สำหรับงานวิจัยพื้นฐาน

แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่น หรืออะราโกไนต์แคลเซียมคาร์บอเนตที่คณะผู้วิจัยสามารถผลิตขึ้นมาได้นั้น แต่เดิมมีจุดประสงค์เพื่อจะนำไปใช้เพื่องานศิลปะ แต่เนื่องจากความสามารถในการสะท้อนแสงดีไม่เท่ากับสีเกล็ดประกายมุกที่มีจำหน่ายเชิงพาณิชย์



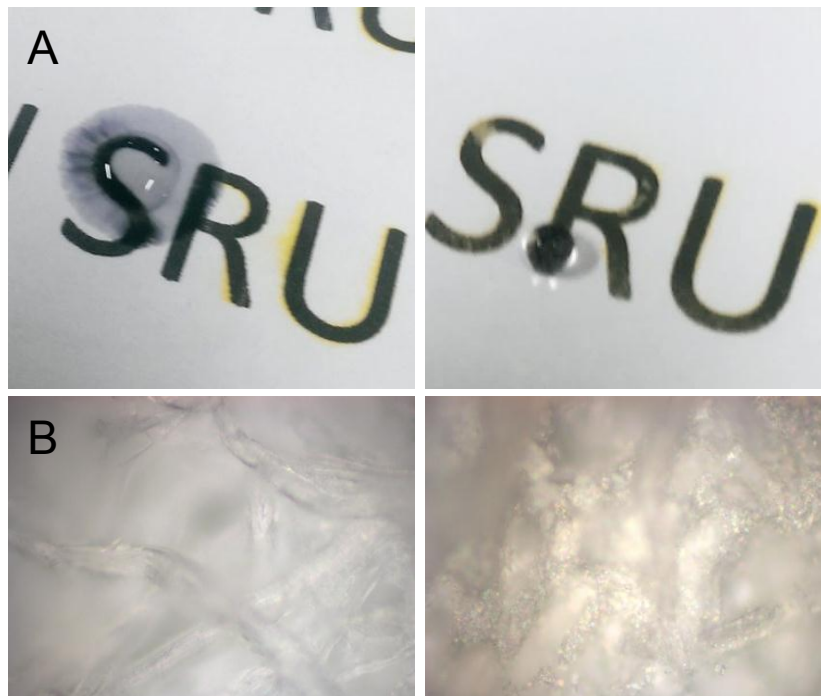
รูปที่ 4.7 ตัวอย่างสีที่เกิดจากผลึกจากการผสมแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นกับอนุภาคนาโนเมตรของโลหะ



รูปที่ 4.8 ความสามารถในการสะท้อนแสงของ สีเกล็ดประกายที่พัฒนาขึ้น (A) และสีเกล็ดประกายที่มีจำหน่ายเชิงพาณิชย์ (B และ C)

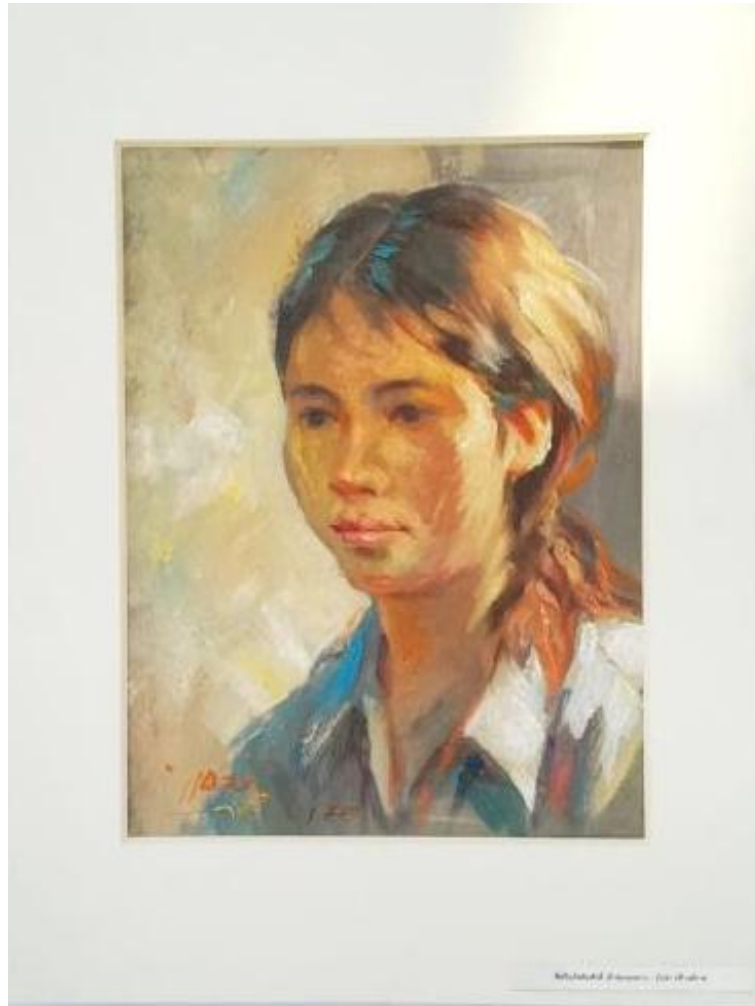
อย่างไรก็ตาม คณะนักวิจัยเป็นนักเคมี จึงมีความสนใจที่จะนำสีเกล็ดประกายจากแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นมาใช้ในบทยุคต์เพื่องานวิจัยพื้นฐานซึ่งเป็นการตรวจสอบเชิงเคมี (chemical sensor) และการสร้างวัสดุขั้นสูง (advance functional materials) ซึ่งมีตัวอย่างงานวิจัยที่ทำสำเร็จแล้วและอยู่ในช่วงวิจัยดังต่อไปนี้

1. เพื่อเพิ่มสัญญาณการตรวจวัดด้วยเทคนิค Raman spectroscopy หรือ surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) (รายละเอียดดังที่ได้ชี้แจงไว้แล้วในส่วนของบทประยุกต์ทางด้าน security printing) (กำลังอยู่ในช่วงทำวิจัย และมีความเป็นไปได้สูง)
2. ใช้สำหรับการเคลือบผิววัสดุเพื่อให้วัสดุนั้นมีคุณสมบัติ superhydrophobic (กำลังอยู่ในช่วงทำวิจัย และมีความเป็นไปได้สูง)
3. ใช้สำหรับเป็นอุปกรณ์รับรู้ (sensor) เช่น การตรวจสอบสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide sensor) การตรวจสอบกลูโคส (glucose sensor) เป็นต้น (กำลังอยู่ในช่วงวิจัย)
4. ใช้เป็นวัสดุรองรับ (substrate) ของงานวิจัยพื้นฐานทั่วไป



รูปที่ 4.9 การทดสอบใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยเป็นสารเคลือบผิวเพื่อสร้างพื้นผิวที่ไม่เปียกน้ำ ภาพหยดน้ำบนกระดาษที่ไม่มีแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่น (ซ้าย) และ มีแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นเคลือบอยู่ (ขวา) , (A) ภาพจากกล้องจุลทรรศน์ของกระดาษที่ (ซ้าย) ไม่มีแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่น และ (ขวา) มีแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นเคลือบอยู่ (B) นอกจากจะเป็นการปกป้องกระดาษแล้วยังเป็นการเพิ่มเอกลักษณ์ให้กับกระดาษอีกด้วย

2. สีเกล็ดประกายมุกจากการผสมแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนกับสีที่ใช้ทั่วไปเพื่อใช้กับงานศิลปะ
 สีเกล็ดประกายมุกชนิดนี้ คณะผู้วิจัยได้ผลิตแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนเพื่อให้ทางคณะครุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยใช้ผสมสีสำหรับวาดภาพ ภาพที่วาดได้จะมีสมบัติที่โดดเด่นคือ เมื่อกระทบกับแสงจะเกิดความเป็นประกาย ซึ่งเป็นเอกลักษณ์เฉพาะของสีเกล็ดประกายมุกชนิดนี้ อย่างไรก็ตามเจ้าของนวัตกรรม สีเกล็ดประกายมุกจากแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อนคือ คณะครุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย คณะผู้วิจัยเป็นเจ้าของเพียงนวัตกรรมการผลิตเกล็ดประกายมุกแบบแผ่นซ้อนเท่านั้น



รูปที่ 4.10 ตัวอย่างภาพวาดจากสีที่ผสมเกล็ดประกายมุก โดยคณะผู้วิจัยได้มีความร่วมมือกับคณะครุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย คณะผู้วิจัยจากคณะวิทยาศาสตร์ทำหน้าที่ผลิตผงเกล็ดประกายมุกให้กับทีมคณะ นักวิจัยจากคณะครุศาสตร์

ตัวอย่างงานวิจัยเกี่ยวกับสีเกล็ดประกายมุกและผลิตภัณฑ์ที่มีจำหน่ายเชิงพาณิชย์

1. Bayat N., Baghshahi S. และ Alizadeh P. (ค.ศ. 2008) สร้างสีประกายมุกโดยการเคลือบแผ่นไมก้าด้วยไททาเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide, TiO_2) โดยการใส่ไมก้าลงในสารละลายไททาเนียมเตตระคลอไรด์ (titanium tetrachloride, TiCl_4) ภายใต้สภาวะที่เป็นกรด ($\text{pH} < 2$) ให้ความร้อนกับของผสมดังกล่าว จากนั้นไททาเนียมไดออกไซด์ จะเคลือบติดอยู่บนผิวของไมก้า ล้างผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยน้ำกลั่นแล้วทำให้แห้ง โดยงานวิจัยนี้มีการเปลี่ยนแปลงตัวแปร ความเข้มข้นของไททาเนียมเตตระคลอไรด์ อุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยา เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เพื่อให้ได้สีประกายมุกที่เด่นชัด
2. Ren M. และคณะ (ค.ศ. 2011) สร้างประกายมุกจากการเคลือบโลหะออกไซด์ของเหล็ก บิสมีท์และโคบอลต์อูมิเนียมบนแผ่นเซริไซต์ (sericite) หรือแผ่นไมก้าโดยการใช้เกลือของโลหะเป็นสารตั้งต้น การสร้างสีประกายมุกสามารถทำได้โดยแขวนลอยผงเซริไซต์ในน้ำ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะกรด จากนั้นค่อย ๆ เติมเกลือของโลหะลงไปในสารแขวนลอยดังกล่าว ควบคุมสภาวะของของผสมให้คงที่ต่อไปอีก 2 ชั่วโมง กรองและล้างผลิตภัณฑ์ที่ได้ นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสีประกายมุก โดยสีประกายมุกที่ได้จะเป็นสีแดง สีเหลือง และสีน้ำเงิน เมื่อโลหะออกไซด์ของเหล็ก บิสมัท และโคบอลต์ลูมิเนียมเคลือบอยู่บนแผ่นเซมิคอนดักเตอร์ตามลำดับ

3. S. Andes และคณะ (สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ 5,972,098 ออกเมื่อวันที่ 26 ตุลาคม ค.ศ. 1999) ได้เปิดเผยกรรมวิธีการสร้างสีประกายมุก โดยการเคลือบสารประกอบโลหะออกไซด์ของเหล็ก และไททาเนียมทั้งแบบชั้นเดียวและหลายชั้นบนแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์ โดยนำแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์มาแขวนลอยในน้ำ แล้วนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 75 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะกรด เติมน้ำเกลือเฟอร์ริกคลอไรด์ โดยควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่างอยู่ที่ pH 3 ควบคุมสารละลายให้อยู่ในสภาวะนี้ต่อไปอีก 30-45 นาที ในขั้นตอนนี้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์ที่ถูกเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์ หากต้องการสร้างผลิตภัณฑ์ที่มีไททาเนียมไดออกไซด์เคลือบอีกชั้นสามารถทำได้โดยการเติมน้ำเกลือไททาเนียมเตตระคลอไรด์ รักษาสภาวะของสารผสมให้คงที่ต่อไปอีก 30 นาที จะได้แผ่นไททาเนียมไดออกไซด์เคลือบโลหะออกไซด์หลายชั้น ลดอุณหภูมิผลิตภัณฑ์ให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง กรองและล้างผลิตภัณฑ์ที่ได้ ทำให้แห้ง ก่อนที่จะนำผลิตภัณฑ์ไปอบที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสนาน 30-45 นาที จะได้ผลิตภัณฑ์สีประกายมุกสีต่าง ๆ ขึ้นอยู่กับความหนา และจำนวนชั้นของโลหะออกไซด์ที่เคลือบอยู่บนแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์
4. Praff G., Dietz J., Schoen S. และ Warthe D. (สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ 7,691,196B2 ออกเมื่อวันที่ 6 เมษายน ค.ศ. 2010) ได้เปิดเผยกรรมวิธีการสร้างสีขาวประกายมุกเพื่อใช้ทำสี น้ำยาเคลือบเงา (lacquers) สีหมึกพิมพ์ และเพื่อใช้เป็นสารให้สีในอาหาร ยา และเครื่องสำอาง โดยการใส่ไมก้าสังเคราะห์ (synthetic fluorophologopite mica) ลงในสารละลายทินเตตระคลอไรด์ (tin tetrachloride, SnCl_4) ที่อุณหภูมิประมาณ 75 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะที่เป็นกรด ($\text{pH} = 2$) จากนั้นเติมน้ำเกลือไททาเนียมเตตระคลอไรด์ หลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดจะเกิดฟิล์มของไททาเนียมไดออกไซด์เคลือบอยู่บนผิวของไมก้าสังเคราะห์ ล้างผลิตภัณฑ์ด้วยน้ำ อบให้แห้ง แล้วนำไปเผา (calcine) ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส
5. Melson S., Entenmann M., Jekel M. และ Mathias M. (สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ 8,268,069B2 ออกเมื่อวันที่ 18 กันยายน ค.ศ. 2012) ได้เปิดเผยกรรมวิธีการสร้างสีเกล็ดประกายมุกจากแผ่นแก้ว ที่เคลือบด้วยสารประกอบโลหะออกไซด์เพื่อใช้สำหรับทำสี สารเคลือบผิว สีสำหรับยานยนต์ ผงสี หมึกพิมพ์ โดยแผ่นแก้วจะถูกเคลือบด้วยโลหะออกไซด์ทั้งแบบชั้นเดียวและหลายชั้น โดยการผสมสารแขวนลอยของแผ่นแก้ว และสารละลายซิลิกอนไดออกไซด์ (silicon oxide, SiO_2) ผสมสารละลายทินเตตระคลอไรด์ในสารละลายไฮโดรคลอริก เติมน้ำเกลือไททาเนียมเตตระคลอไรด์ โดยควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่าง อยู่ที่ pH 7.5 ตลอดการทดลอง เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุด กรองและล้างผลิตภัณฑ์ แล้วทำให้แห้ง อบผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 45 นาที จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสีเกล็ดประกายมุก อย่างไรก็ตามสิทธิบัตรนี้ยังครอบคลุมกรรมวิธีการสร้างสีประกายมุกจากการเคลือบโลหะออกไซด์แบบหลายชั้น ด้วยซิลิกอนไดออกไซด์-ไททาเนียมไดออกไซด์-ซิลิกอนไดออกไซด์ และ ซิลิกอนไดออกไซด์-ไททาเนียมไดออกไซด์-อะลูมิเนียมไดออกไซด์

ตารางที่ 4.2 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์สีเกล็ดมุกที่มีจำหน่ายเชิงพาณิชย์

ผลิตภัณฑ์		ข้อมูลผลิตภัณฑ์	
Dupont		ขนาด	100 กรัม
		ราคา	2,450 บาท (75.00 ดอลลาร์)
		ราคาต่อ 1 กิโลกรัม	24,500 บาท
		องค์ประกอบ	ไมก้า ไททาเนียมไดออกไซด์
Pearl Ex Pigments		ขนาด	15 กรัม
		ราคา	195 บาท (6.00 ดอลลาร์)
		ราคาต่อ 1 กิโลกรัม	13,000 บาท
		องค์ประกอบ	ไมก้า ไททาเนียมไดออกไซด์
Pearl Pigment Powder		ขนาด	25 กรัม
		ราคา	360 บาท (10.99 ดอลลาร์)
		ราคาต่อ 1 กิโลกรัม	14,400 บาท
		องค์ประกอบ	ไมก้า ไททาเนียมไดออกไซด์
HALI		ขนาด	100 กรัม
		ราคา	1,044 บาท (32.00 ดอลลาร์)
		ราคาต่อ 1 กิโลกรัม	10,440 บาท
		องค์ประกอบ	ไมก้า ไททาเนียมไดออกไซด์

จากรายงานการวิจัย สิทธิบัตร และสินค้าที่มีจำหน่ายเชิงพาณิชย์ ยังไม่มีการผลิตสีประกายมุกจากวัสดุธรรมชาติมาก่อน บทประยุกต์จากนวัตกรรมการผลิตแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นนี้จึงเป็นนวัตกรรมแรกของโลกที่ได้มีการสร้างแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตจากของเหลือทิ้ง ซึ่งเป็นวัสดุจากธรรมชาติ มาประยุกต์ใช้ทางด้านการศิลปะและงานวิจัยพื้นฐาน

กระบวนการผลิตสีเกล็ดประกายมุก (นวัตกรรมการผลิตหลักยังคงเหมือนเดิม แต่มีการปรับปรุงกระบวนการผลิตเพื่อให้เหมาะสมกับการแปรรูปเป็นสีเกล็ดประกายมุก)

1. ล้างเปลือกหอยด้วยน้ำ
2. อบเปลือกหอยที่ล้างแล้วที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. แช่เปลือกหอยที่อบแล้วในสารละลาย 50% ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทิ้งไว้ข้ามคืน ซึ่งจะส่งผลให้เปลือกหอยจะแตกตัวเป็นแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตขนาดเล็ก
4. ล้างทำความสะอาดด้วยน้ำ และคัดขนาด
 - ขนาดที่เหมาะสมสำหรับสีเกล็ดประกายมุกเพื่อการประยุกต์ใช้กับงานศิลปะคือ 150-400 ไมครอน ซึ่งสามารถกรองได้จากการใช้ตะแกรงกรองระหว่าง 40 กับ 100 mesh ซึ่งขนาดของแคลเซียมคาร์บอเนต

ในช่วงนี้จะเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อน ซึ่งสามารถแสดงความแวววาว และสามารถกระจายตัวอยู่ในสีได้ดี

- ขนาดที่เหมาะสมสำหรับสีเกล็ดประกายมุกเพื่อการประยุกต์ใช้กับงานวิจัยพื้นฐานคือ 5-15 ไมครอน ซึ่งสามารถกรองได้จากแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นที่ผ่านตะแกรงกรองขนาด 300 mesh
- 5. ล้างทำความสะอาดแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อน และแคลเซียมคาร์บอเนตที่คัดแยกออกมาได้ด้วยน้ำ 2 ครั้ง ตากให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง
- 6. สำหรับสีเกล็ดประกายมุกที่ใช้กับงานศิลปะสามารถนำแคลเซียมคาร์บอเนตขนาด 150-400 ไมครอน ไปผสมกับสีเพื่อใช้งานได้ทันที
- 7. สำหรับสีเกล็ดประกายมุกที่ใช้กับงานวิจัยพื้นฐาน ต้องทำให้อนุภาคระดับนาโนเมตรของโลหะเกาะอยู่บนพื้นผิวของแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซึ่งสามารถทำได้โดยการแช่แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นในสารละลายคอลลอยด์ของอนุภาคระดับนาโนเมตรของโลหะชนิดต่าง ๆ เช่น อนุภาคระดับนาโนเมตรของเงินจะเป็นสีเหลือง อนุภาคระดับนาโนเมตรของทองจะเป็นสีแดง อนุภาคระดับนาโนเมตรของโลหะจะสามารถยึดเกาะบนผิวแคลเซียมคาร์บอเนตได้เป็นอย่างดี จากนั้นล้างคอลลอยด์ของอนุภาคโลหะระดับนาโนเมตรที่มากเกินไปออกด้วยน้ำ 2 ครั้ง จะได้สีเกล็ดประกายมุกพร้อมใช้เพื่อพบประยุกต์ด้านการวิจัยพื้นฐาน

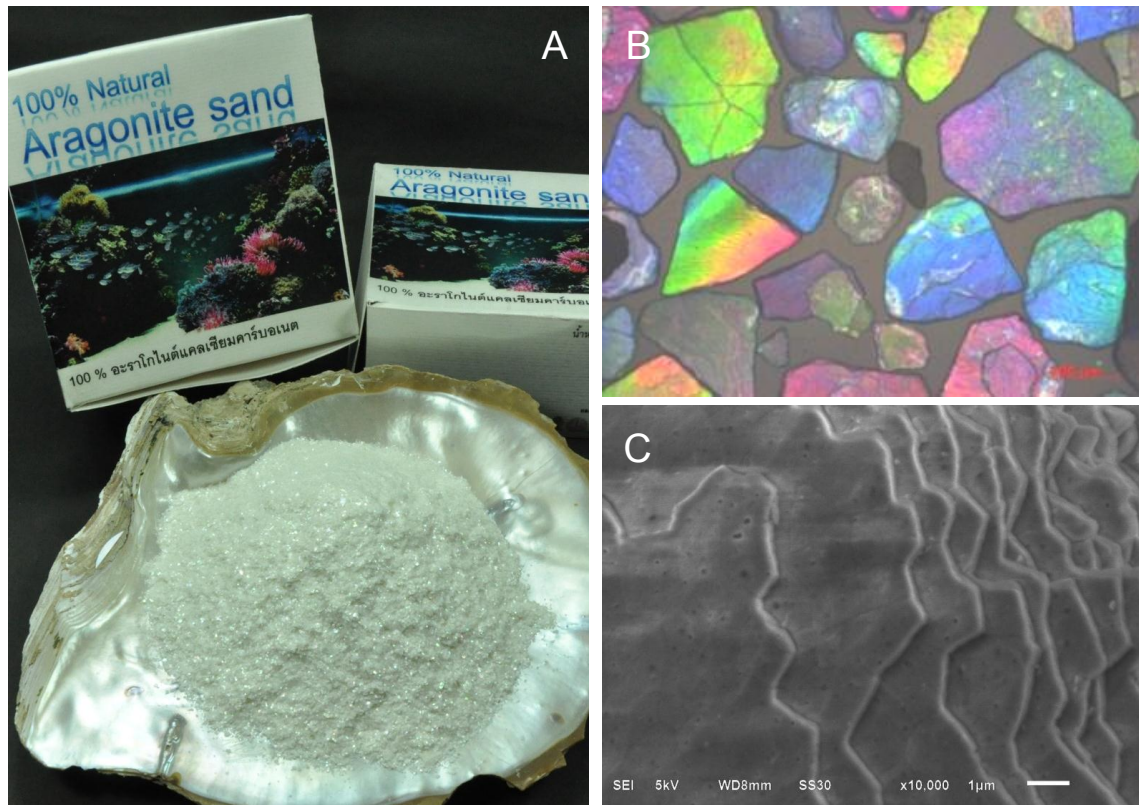
ข้อดีของผลิตภัณฑ์และวิธีการผลิต

- เป็นผลิตภัณฑ์จากธรรมชาติ 100%
- มีพื้นที่ผิวสูง (1.0 ตารางเมตรต่อกรัม) เหมาะสำหรับการยึดเกาะบนพื้นผิวของวัสดุรองรับ
- แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นวัสดุที่มีความเฉื่อย ไม่ทำปฏิกิริยากับสารอื่นได้ง่าย (ยกเว้นสารละลายกรด) จึงเหมาะที่จะมาใช้ทำเป็นวัสดุรองรับสำหรับงานวิจัยพื้นฐาน
- อนุภาคระดับนาโนเมตรของโลหะสามารถยึดเกาะกับแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นจากเปลือกหอยได้ดีกว่าแคลเซียมคาร์บอเนตทั่วไป เนื่องจากพื้นที่ผิวของแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่น และโปรตีนที่หลงเหลืออยู่เพียงเล็กน้อยจากการกระบวนการผลิต ซึ่งเปิดโอกาสให้คณะผู้วิจัยสามารถเพิ่มปริมาณอนุภาคระดับนาโนเมตรของโลหะบนผิวของแคลเซียมคาร์บอเนต เพื่อการประยุกต์ใช้ที่มีประสิทธิภาพ
- เป็นการสร้างงานศิลปะที่มีเอกลักษณ์เฉพาะ
- กระบวนการการผลิตเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ไม่ใช้สารเคมีที่มีอันตราย และไม่ก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม
- เป็นการนำของเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมมาใช้ประโยชน์

4.4 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ 4: สีเกล็ดประกายมุกจากแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่น

ทรายอะราโกไนต์ใช้สำหรับเลี้ยงสัตว์ทะเลสวยงามได้รับความนิยมแพร่หลายในกลุ่มคนที่สนใจเลี้ยงสัตว์ทะเลสวยงาม ปัจจุบันราคาทรายอะราโกไนต์อยู่ที่กิโลกรัมละ 35-150 บาท ขึ้นอยู่กับแหล่งที่มาและองค์ประกอบ โดยทรายอะราโกไนต์ที่มีราคาสูงจากทำมาจากปะการังธรรมชาติที่ตายแล้วมาบดองค์ประกอบของปะการังคืออะราโกไนต์แคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตชนิดเดียวกับเปลือกหอยแมลงภู่ เปลือกหอยเป่าฮื้อ และเปลือกหอยมุก จากกระบวนการผลิตข้างต้นสามารถนำอะราโกไนต์แคลเซียมคาร์บอเนตจากการแปรรูปเปลือกหอยเหลือทิ้งมาใช้เป็นทรายอะราโกไนต์ได้ ผลิตภัณฑ์ทรายอะราโกไนต์ที่มีจำหน่ายเชิงพาณิชย์ทั้งหมดต้องนำเข้าจากต่างประเทศ และยังเป็นการนำปะการังที่

ตายแล้วมาเป็นวัตถุดิบ นอกจากจะเป็นการเสียดุลทางการค้า ยังเป็นการทำลายสิ่งแวดล้อมทางอ้อมอีกด้วย ทรายอะราโกไนต์จากเปลือกหอยเหลือทิ้งจึงสามารถใช้เป็นวัสดุทดแทนผลิตภัณฑ์ที่มีจำหน่ายเชิงพาณิชย์ได้เป็นอย่างดี



รูปที่ 4.11 ผลิตภัณฑ์ต้นแบบทรายอะราโกไนต์จากเปลือกหอยแมลงภู่ (A), ภาพทรายอะราโกไนต์ภาพจากกล้องจุลทรรศน์ (B) และภาพการซ้อนทับกันของแผ่นอะราโกไนต์แคลเซียมคาร์บอเนตจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (C)

ตารางที่ 4.3 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ทรายอะราโกไนต์ที่มีจำหน่ายเชิงพาณิชย์

ผลิตภัณฑ์		ข้อมูลผลิตภัณฑ์	
CaribSea Aragonite Aragamax Select Substrate		ขนาด	6.8 กิโลกรัม (15 ปอนด์)
		ราคา	587 บาท (17.99 ดอลลาร์)
		ราคาต่อ 1 กิโลกรัม	87 บาท
		องค์ประกอบ	ปะการัง และเปลือกหอย
Nature's Ocean Aragonite Sand		ขนาด	9 กิโลกรัม (20 ปอนด์)
		ราคา	498 บาท (15.29 ดอลลาร์)
		ราคาต่อ 1 กิโลกรัม	55 บาท
		องค์ประกอบ	ปะการัง และเปลือกหอย
Atlantic crushed coral		ขนาด	18 กิโลกรัม (40 ปอนด์)
		ราคา	550 บาท (16.90 ดอลลาร์)
		ราคาต่อ 1 กิโลกรัม	31 บาท
		องค์ประกอบ	ปะการัง และเปลือกหอย
Pacific coral aragonite		ขนาด	20 กิโลกรัม
		ราคา	2,740 บาท (84.40 ดอลลาร์)
		ราคาต่อ 1 กิโลกรัม	137 บาท
		องค์ประกอบ	ปะการัง

กระบวนการผลิตทรายอะราโกไนต์ (นวัตกรรมการผลิตหลักยังคงเหมือนเดิม แต่มีการปรับปรุงกระบวนการผลิตเพื่อให้เหมาะสมกับการแปรรูปเป็นทรายอะราโกไนต์)

1. ล้างเปลือกหอยด้วยน้ำ
2. อบเปลือกหอยที่ล้างแล้วที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. แช่เปลือกหอยที่อบแล้วในสารละลาย 50% ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทิ้งไว้ข้ามคืน ซึ่งจะส่งผลให้เปลือกหอยแตกตัวเป็นแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตขนาดเล็ก
4. ล้างทำความสะอาดด้วยน้ำ และคัดขนาด
5. แช่แคลเซียมคาร์บอเนตที่คัดขนาดแล้วในสารละลาย 50% ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทิ้งไว้ข้ามคืนอีกครั้งหนึ่ง เพื่อกำจัดสารอินทรีย์ที่ยังหลงเหลืออยู่ให้หมด
6. ล้างทำความสะอาดด้วยน้ำ 2 ครั้ง อบให้แห้ง จากนั้นปล่อยให้เย็นแล้วบรรจุใส่ถุงปิดสนิท

ข้อดีของผลิตภัณฑ์และวิธีการผลิต

- เป็นอะราโกไนต์แคลเซียมคาร์บอเนตบริสุทธิ์จากธรรมชาติ 100%
- ปรับสภาพน้ำให้มีความเหมาะสมกับการดำรงชีวิต และการเจริญเติบโตของสัตว์ทะเลสวยงาม
- รักษาค่าความเป็นกรด-ด่างของน้ำให้อยู่ในช่วงที่เหมาะสม pH 7.5 - 8.5

- มีพื้นที่ผิวสูง (1.0 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งมากกว่าผลิตภัณฑ์ที่มีจำหน่ายเชิงพาณิชย์ถึง 7 เท่า) สำหรับกรองสิ่งปนเปื้อน ตลอดจนเป็นที่อยู่ของจุลินทรีย์ที่มีประโยชน์
- ปราศจากสารประกอบอินทรีย์ และสารประกอบไนโตรเจน ที่ส่งผลต่อการเจริญเติบโตของสาหร่าย และตะไคร่น้ำ
- เป็นแหล่งแคลเซียมสำหรับสัตว์น้ำที่ต้องใช้แคลเซียมในการเจริญเติบโต เช่น กุ้งและปูทะเลสวยงาม
- ปราศจากสารเคมีเติมแต่ง
- ขนาดของเม็ดทรายอะราโกไนต์สามารถปรับเปลี่ยนได้ตามต้องการ
- ทรายอะราโกไนต์มีความสวยงามจากโครงสร้างของเปลือกหอยตามธรรมชาติ ซึ่งไม่สามารถทำได้ด้วยการบำบัดแบบธรรมดา
- ลดการทำลายสิ่งแวดล้อมจากการนำปะการังมาใช้เป็นวัสดุดิบ
- กระบวนการผลิตเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ไม่ใช้สารเคมีที่มีอันตราย และไม่ก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม
- เป็นการนำของเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมมาใช้ประโยชน์

ทรายอะราโกไนต์พร้อมใช้ ผลิตจากของเสียจากอุตสาหกรรมอาหารและอุตสาหกรรมเครื่องประดับ ด้วยกระบวนการที่มีตรงกับสิ่งแวดล้อม ไม่มีการสร้างของเสียเพิ่มเติม ผลิตภัณฑ์เป็นวัสดุจากธรรมชาติ 100 % สามารถใช้ทดแทนทรายอะราโกไนต์ที่ทำจากปะการังได้อย่างมีประสิทธิภาพ

นวัตกรรมการแปรรูปเปลือกหอยเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตเพื่อประยุกต์ที่หลายหลายนี้ นอกจากมีศักยภาพในการนำไปใช้งานแล้ว กระบวนการผลิตยังเป็นวิธีการที่ง่าย ไม่ซับซ้อน ลงทุนต่ำ วัสดุอุปกรณ์สามารถหาซื้อได้ในประเทศทั้งหมด ไม่เสียค่าใช้จ่ายในการกำจัดของเสีย นอกจากนั้นวัตถุดิบยังนำมาจากของเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรม ซึ่งมีปริมาณมากและราคาถูก

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

คณะผู้วิจัยประสบความสำเร็จในการพัฒนางานวิจัยให้เป็นนวัตกรรมการแปรรูปเปลือกหอยเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตพร้อมใช้สำหรับบพประยุกต์ที่หลากหลาย ดังที่แสดงในรายงาน คือ (1) Security markers สำหรับตรวจสอบการปลอมแปลงเอกสาร ผลิตภัณฑ์เลียนแบบ ด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง และการมองด้วยตาเปล่า (2) แคลเซียมคาร์บอเนตเติมแต่งชนิดโปร่งแสงสำหรับพอลิเมอร์ (3) สีเกล็ดประกายมุกสำหรับงานวิจัยพื้นฐาน และงานศิลปะ (4) ทรายอะราโกไนต์ สำหรับเลี้ยงสัตว์ทะเลสวยงาม โดยนวัตกรรมการแปรรูปเป็นนวัตกรรมที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม กระบวนการผลิตไม่ซับซ้อน วัสดุอุปกรณ์สามารถหาซื้อได้ในประเทศ สามารถนำไปใช้หรือถ่ายทอดให้ผู้ที่สนใจทันที วัตถุดิบเป็นของเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรม ซึ่งมีปริมาณมากและราคาถูก เป็นการพัฒนาผลงานวิจัยให้กลายเป็นนวัตกรรมที่สามารถนำไปใช้ได้จริงทั้งด้านการใช้งาน และแนวโน้มด้านการลงทุน ถือได้ว่านวัตกรรมแปรรูปเปลือกหอยเหลือทิ้งเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตเพื่อการประยุกต์ใช้ที่หลากหลายเป็นการพัฒนานวัตกรรมเพื่อความยั่งยืนอย่างแท้จริง

ภาคผนวก

ภาคผนวก 1
การเผยแพร่ผลงานทางวิชาการ

1.1 ผลงานวิจัยตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการระดับนานาชาติ: C. Lertvachirapailoon, T.

Jirapisitkul, P. Pienpinijtham, K. Wongravee, C. Thammacharoen, S. Ekgasit, Air-gap-enhanced pearlescent effect in periodic stratified bilayers of *Perna viridis* shell, *Journal of Materials Science*, 49, 6282-6289 (2014).

1.2 ผลงานนำเสนอในการประชุมทางวิชาการระดับนานาชาติ 4 ครั้ง

- Color Expression of Pearlescent Pigment from Green Mussel Shells, Small Sciences Symposium, 10th-12nd December 2012, SINGAPORE
- Color expression associate of pearlescent plates from green mussel shell, The 30th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand (MST 31), 23rd-25th January 2013, Burapha University, Chanthaburi, THAILAND
- Bio-inspiration from Asian green mussel shells: Security Markers Based on Dye-loaded Stacked Aragonite Microcrystals, Pure and Applied Chemistry International Conference 2014 (PACCON2014), 8th-10th January 2013, Centara Hotel and Convention Centre, Khon Kaen, THAILAND
- Security Markers based on Dye-loaded Stacked Aragonite Microcrystals, The 31st Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand (MST 31), 29th-31st January 2014, Suranaree University of Technology, Nakhonratchasima, THAILAND

Air-gap-enhanced pearlescent effect in periodic stratified bilayers of *Perna viridis* shell

Chutiparn Lertvachirapaiboon · Thiluksakorn Jirapisitkul ·
Prompong Pienpinijtham · Kanet Wongravee ·
Chuchaat Thammacharoen · Sanong Ekgasit

Received: 7 March 2014 / Accepted: 23 May 2014
© Springer Science+Business Media New York 2014

Abstract Pearlescent effect is a unique optical phenomenon originated by an interference of visible light with biomaterial having periodic structure such as pearls, mother-of-pearls, mollusk shells, beetle wings, and butterfly wings. The pearlescent effect exhibits series of vivid colors at a particular spot as an angle of observation is changed. In this paper, the pearlescent effect in Asian green mussel (*Perna viridis*) shell was investigated. The nacreous layer of the shells is an assembly of stratified bilayers of alternate aragonite calcium carbonate and organic matrix. A consecutive chemical/thermal treatment was employed to remove the organic layer. The enhanced pearlescent effect, indicated by more vivid and brighter colors, was due to a greater refractive index difference within the treated structure as the organic layers were replaced by air gaps of the same thickness. The modified transfer matrix method developed for the stratified bilayers system was employed to verify enhanced pearlescent effect. The results from theoretical simulation corroborated the visual observation as a 4-time full-width-at-half-maximum increment of the reflectance peak, and a broader spectral coverage was achieved after the replacement of organic layers by air gaps.

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s10853-014-8353-6) contains supplementary material, which is available to authorized users.

C. Lertvachirapaiboon · T. Jirapisitkul · P. Pienpinijtham ·
K. Wongravee · C. Thammacharoen · S. Ekgasit (✉)
Sensor Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of
Science, Chulalongkorn University, 254 Phayathai Road,
Patumwan, Bangkok 10330, Thailand
e-mail: sanong.e@chula.ac.th

Introduction

Mollusk shells are one of model natural materials receiving considerable research attentions in the past two decades due to their excellent mechanical properties and unique pearlescent effect [1–7]. The basic structure of the mollusk shells that provides the pearlescent colors is an alternate layer of aragonite calcium carbonate and organic matrix composed of proteins, chitin, peptides, lipid, and polysaccharides [1, 8–10]. The pearlescent effect expressed by the shells is the result of the interaction between the incident white light and the periodic stratified bilayers. Liu et al. [6] demonstrated that the pearlescent colors of *Pinctada Margaritifera* shell were due to the diffraction induced by the grating-like structure of the shell. Tan et al. [7] described that the exceptionally vivid pink and blue-green pearlescent colors in the abalone (*Haliotis Glabra*) shell were due to the interaction of light with the uniform stack of calcium carbonate layers.

Asian green mussel (AGM) shell is one of sea shells with highly stable structure composed of thin aragonite calcium carbonate layers bound by thin organic binding layers [1, 8–10]. They are very hard and are very difficult to be destroyed. Every year, over 100,000 tons of the shells become an agricultural waste [11]. Most of the shells are disposed as landfill [12]. There were several reports on using the wasted mussel shells as a raw material for high-value applications [13–18]. For examples, the mussel shells were utilized as an ingredient for high strength cement and mortar [13–15]. The calcined mussel shells exhibited promising applications in environmental remediation as an excellent absorber for heavy metals, especially arsenic and mercury ions [16]. Calcium oxide with high surface area after calcination at 1,050 °C was employed as an efficient solid alkaline catalyst for biodiesel production having a

high yield of 94.1 % [17, 18]. Although the previous reports have demonstrated several applications of calcium carbonate from mussel shells, the benefit of pearlescent colors derived from the stratified structure has not been explored. This paper is the first to exploit the unique structural assembly of the AGM shells in order to realize novel applications of the optical effect.

Recently, Lopez et al. confirmed that the organic binding layer is the major contributor for the excellent mechanical property of the red abalone nacre [19]. In their research, by submerging abalone nacre in 0.5 N NaOH at 20 °C for 10 days under constant shaking, the organic binder was selectively removed without altering structural integrity of the aragonite calcium carbonate. The stratified assemble of aragonite constituent of the abalone nacre was still intact after the treatment. In this work, a rapid and simple protein removal protocol without destroying the structural assembly of the stratified aragonite layers of the AGM shell was demonstrated. By performing a consecutive alkaline/thermal treatment (boiled in 0.5 M NaOH @2.5 bar for 2 h and baked @200 °C for 2 h), a pearlescent-enhanced stratified bilayers of aragonite/air was obtained. Scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) were used to verify the structural integrity of the shell. A decrease of organic content after the treatment was confirmed by thermal gravimetric analysis (TGA). A development of the air gaps inside the treated shell was confirmed by an incorporation of dyes. Finally, a theoretical calculation based on the transfer matrix method corroborated the pearlescent enhancement as the organic layers were replaced by air gaps. The treatment technique for organic matrix removal in AGM shells can be used for enhanced pearlescent effect in other natural pearlescent materials such as pearls, mother-of-pearls, and some mollusk shells. Moreover, the generated air gaps inside treated shells could be exploited as a storage sites or encapsulating pockets for active ingredient.

Experimental

Shells treatment

Sodium hydroxide (NaOH) pellets were purchased from Merck (Thailand). Tap water was employed as the solvent throughout the experiment. The wasted AGM shells from seafood industry were thoroughly cleaned to remove residual tissues and other contaminants. The shells were then boiled in sodium hydroxide solution (0.5 M) under a high pressure (2.5 bar) for 2 h. The detached periostacum, i.e., the green organic layer covering the outer surface of the shells, was removed by washing with water. The dried shells were later baked at 200 °C for 2 h. The thermally treated shells were

then immersed in water for 24 h to remove the degraded organic matrix. The dissolution of organic residues could be noticed as the water turned brownish yellow. The shells were thoroughly cleaned with water and air dried before keeping in a desiccator for further investigation. The treated shells were slightly whitened with an enhanced pearlescent effect as indicated by a greater reflection with a more vivid color compared to the virgin shells (Fig. 1).

Optical image acquisition

To record the pearlescent effect of the virgin and the treated shells, photographic images were taken with a

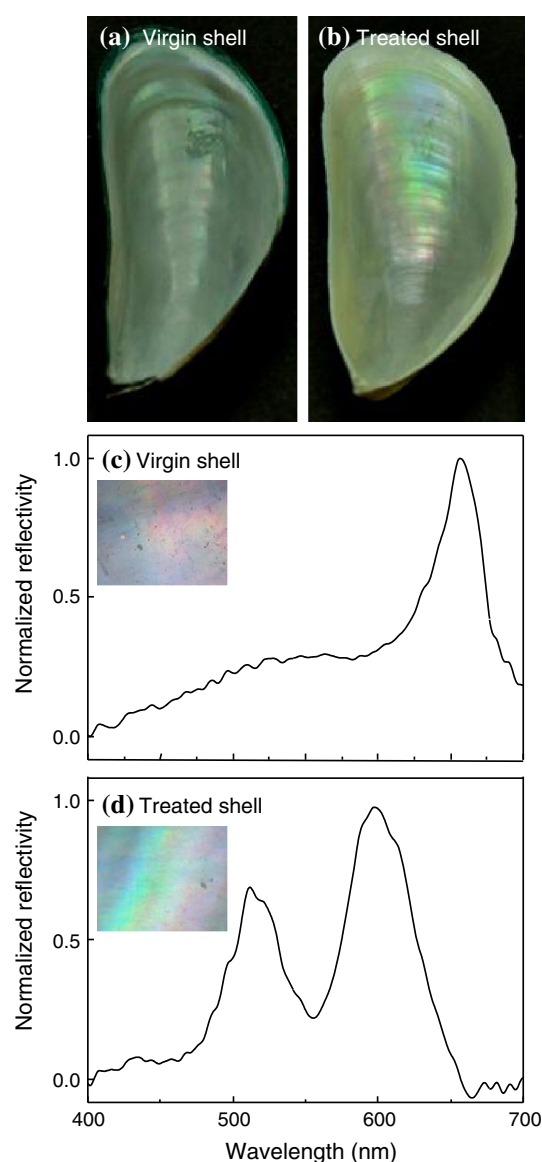


Fig. 1 Photographic images of **a** virgin and **b** treated AGM shells. Normalized reflection spectra of **c** virgin and **d** treated shells. The inserts are $\times 500$ magnification OM images of the shells under the bright-field illumination

Nikon D90 digital camera. The pearlescent colors of the fragmented shells were recorded by a CCD camera (Carl Zeiss, AxioCam HRc) attached on an optical microscope (OM, Carl Zeiss Axio Scope.A1). The reflection spectra of both the virgin and the treated shells were collected by a fiber optic spectrometer (OceanOptics USB4000 portable UV–Vis spectrometer) coupled to the OM.

Organic content determination

The organic contents in the virgin and treated shells were quantitatively determined by thermal gravimetric analysis (PerkinElmer, Pyris 1). The shells were crushed to small fragments. The ground shell (~ 10 mg) was loaded into a ceramic crucible and heated up to 850°C at a heating rate of $20^\circ\text{C}/\text{min}$ under a nitrogen environment.

Structural characterization

Scanning electron microscope (SEM, JEOL, JSM-6510A) was employed for the structural investigation of the stratified architecture of the AGM shells under a low acceleration voltage of 5 kV. To collect SEM images, a specimen was wrapped with an aluminum foil before mounting onto a modified stub with the cross-sectioned surface normal to the electron beam. Surface topology, thickness of aragonite layers, and their roughness (R_a) were determined by an atomic force microscope (AFM, SPA 400, SII NanoTechnology Inc.). The AFM images were recorded by a non-contact mode with a scanning rate of 1 Hz using silicon cantilever with a tip rounding size of 20 nm, force constant of 17 N/m, and a resonance frequency of 139 kHz.

The air gaps determination

The developed air gaps between aragonite layers after the removal of organic binder were verified by a dye-diffusion experiment. Solutions of rhodamine 6G (R6G, 1 mM, 5 μL), methylene blue (MB, 1 mM, 5 μL), and water were diffused into the generated air gaps via capillary effect by placing a drop of the solution on the treated shell. The dye residual on the shell surface was removed by washing several times until the water become colorless. An incorporation of the dye into the air gaps was examined by the OM under bright-field and dark-field illuminations.

Results and discussion

The pearlescent colors originated by an interaction between visible light with materials having periodic stratified layers are well studied [20, 21]. An AGM shell is a stratified assembly of alternated 200–500-nm-thick aragonite

calcium carbonate layers bound by 20–30-nm-thick organic binding layers. After a removal of organic layer via a consecutive alkaline/thermal treatment, the shell expresses a more vivid pearlescent effect, Fig. 1a and b. Although the treated shell was more brittle than the virgin shell due to the loss of organic binder, the original structure retained without any dimensional change. The reflection spectrum of the virgin shell shows a narrow peak at 657 nm and a broad shoulder at 450–600 nm corroborating the red and yellow colors observed in the OM image (Fig. 1c). The reflection spectrum of the treated shell, on the other hand, shows broad reflection covering 475–650 nm spectral range with peaks centered at 512 and 598 nm while expresses vivid green, yellow, and red pearlescent colors under a normal observation (Fig. 1b, d). The spectral change corroborated the brighter pearlescent colors observed in treated shell compared to that of the virgin shell.

The Raman spectra of the virgin and treated AGM shells indicated aragonite calcium carbonate via its characteristic external lattice vibrations at 147, 183, and 194 cm^{-1} , a strong scattering at 209 cm^{-1} , and a doublet at $703\text{--}706\text{ cm}^{-1}$ (Fig. S1a; Table S1) [22, 23]. The corresponding FT-IR spectra in Fig. S1b confirmed the aragonite crystal by the characteristic in-plane bending with a doublet at 705 and 708 cm^{-1} [7, 24–26]. Since the molecular information did not show any spectroscopic signature of calcite or vaterite forms, the calcium carbonate building block of the AGM shell is presumably pure aragonite crystal.

The decrease of organic content upon the treatment was confirmed by TGA thermogram having two major weight losses (Fig. 2). The first weight loss at $200\text{--}300^\circ\text{C}$ was due to organic matrix decomposition. The TG curve indicates that the organic content in the virgin shell was 6.9 % while that of the treated shell was 2.1 %. A 4.8 % reduction was due to the degradation and dissolution of organic matrix from the shell. The remaining organic matrix in the treated shell was expected to be an un-removable organic matrix within the aragonite tiles [24–27]. The existence of organic matrix in both the virgin and treated shells was confirmed by the amide I absorption at 1630 cm^{-1} (Fig. S1b). The second decomposition with $\sim 42\%$ weight loss at $600\text{--}800^\circ\text{C}$ was due to the liberation of carbon dioxide as calcium carbonate was thermally decomposed to calcium oxide. According to the results from thermal and spectroscopic analyses, the treatment process removed organic matrix from the nacreous layer without altering the aragonite crystal as the Raman and FT-IR spectra of the treated shell are the same as those of the virgin shell, Fig. S1.

SEM images of cross-sectioned shells in Fig. 3a and b show unique stratified assembly of aragonite layers of AGM shell. Based on the cross-sectioned and top-view SEM images, an individual pseudo-hexagonal aragonite tile has 3–5

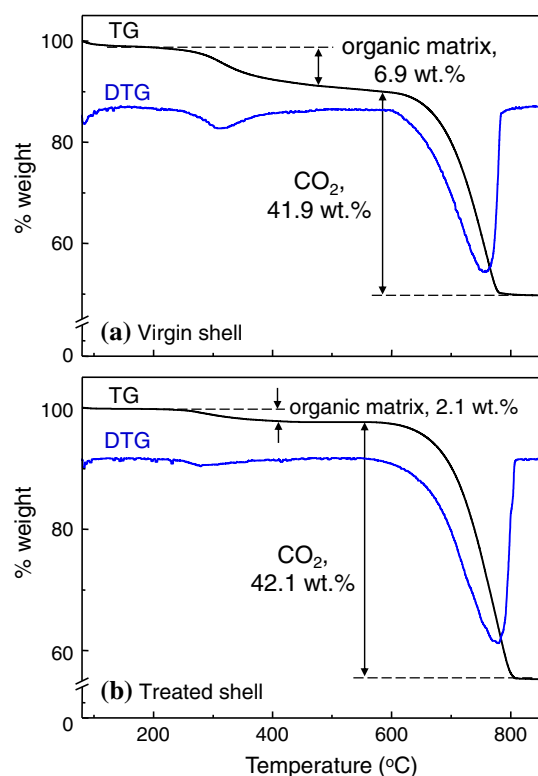


Fig. 2 Thermal gravimetric (TG) thermogram and the corresponding differential thermal gravimetric (DTG) thermogram of **a** virgin and **b** treated AGM shells

micrometer bisector length and ~ 350 nm thickness. A single layer consists of aragonite tiles connected together. Our observation agreed with those previous reports [1, 8–10]. The organic binder between aragonite layers is not noticeable in the SEM image due to its extreme thinness of 20–30 nm [1, 2, 8–10, 28–30]. However, a significant electrostatic charge up of the bombarding electron beam in Fig. 3a indicated the presence of a non-conductive organic layer [28]. An improvement in clarity of the SEM image after the treatment (Fig. 3b) implied a disappearance of the organic binder.

To verify thickness and surface roughness of aragonite layers, surface topologies of stacked aragonite layers were investigated. AFM images in Fig. 3c and d indicate an average thickness of the aragonite layer in virgin and treated shells are 366 and 370 nm, respectively. The average roughness (R_a) of the treated and non-treated aragonite layers was 1.3 nm. The insignificant difference in thicknesses and similarity in surface roughness of the virgin and the treated shells suggested that the treatment process did not alter the original structure of the shell. The structural stability is may be due to the mineral bridges connecting between aragonite layers [2, 28–31]. Figure 3e shows schematic drawing of nacreous assembly and related changes upon the alkaline/thermal treatment.

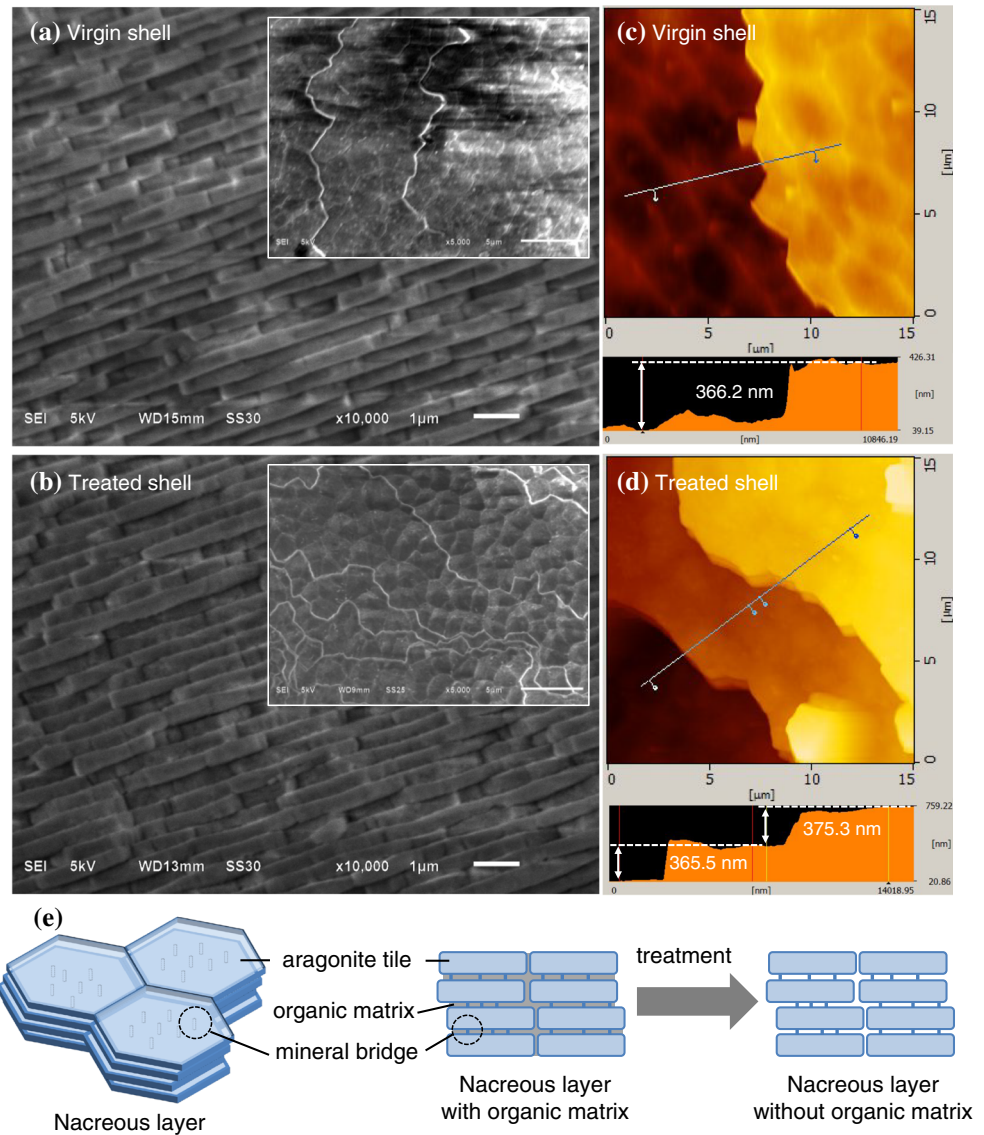
The existence of the air gaps was confirmed by the dye-diffusion experiments where the vacancies were filled with

dyes and transparent liquid, while the corresponding optical changes were monitored by an OM (Fig. 4). When the air gaps were filled with water (Fig. 4c), the OM image of the water-filled shell was the same as that of the un-modified shell (Fig. 4b). However, when the treated shells were filled with rhodamine 6G (R6G, Fig. 4d) and methylene blue (MB, Fig. 4e), the characteristic color of the dye was enhanced under the dark-field illumination. The expressions of the colors were due to the multiple reflections within the stratified bilayers under the oblique angle of incidences as the radiation was coupled into the structures via the dark-field illumination. These results suggested the existence of air gaps after the organic matrix removal. The OM images of the dye-filled shells under the bright-field illumination were similar to those of the un-modified shell. A slight variation of the color expression in bright-field illumination in Fig. 4b–e was due to the minor interference of the reflection beyond the first layer. A pale color of the incorporated dyes observed under the bright-field illuminations in Fig. 4d and e is due to the interference of reflectance beyond the surface. The bright-field illuminated reflectance was dominated by the reflection of the first 25-bilayers beyond the surface (Fig. S2). Since the water-soluble dyes can be efficiently trapped within the generated air gaps (i.e., the dyes remain within the treated shells after a multiple washing), the treated shells with nanometer size air gaps can be employed as solid encapsulation media.

In the case of the virgin shell, the dye cannot diffuse into the organic layers, even when the shell was ground into small pieces (Fig. S3). The structural stability of the shell is very excellent as an insignificant change was observed after an hour of boiling in hot water. However, some dye can be adsorbed onto the surface of the untreated shell. As a result, color expression of the virgin shell under the bright-field illumination was similar to that of the dark-field illumination since the observed color was due to the adsorbed dye on the surface, Fig. S3b.

As shown in Fig. 1, the generated air gaps significantly affect the optical expression of the treated shell. The air gaps increased the difference in reflective indices at the interface of the aragonite layer ($n = 1.6$) as the organic binder ($n = 1.5$) was replaced by air ($n = 1.0$). To theoretically verify the effect of air gaps on the observed pearlescent colors, the modified transfer matrix method was employed for the calculation of the reflectance. A schematic representation of the interaction between incident light and nacreous layer is shown in Fig. 5. The virgin shell is the stratified bilayers consisting of aragonite calcium carbonate layers (thickness = 200–500 nm) and organic binding layers (thickness = 20–30 nm) [1, 6, 7, 28–30]. According to the result in Fig. 3, the treated shell consists of the same aragonite layers separated by air gaps of the same thickness as that of the organic layers.

Fig. 3 Cross-sectioned SEM images of **a** virgin and **b** treated AGM shells (*scale bar* = 1 μm). The inserts are the corresponding top-view images (*scale bar* = 5 μm). The SEM images were acquired without a coating of conductive metals. The thickness of the aragonite layer is estimated from AFM images of **c** virgin and **d** treated AGM shells. **e** Schematic drawing of organic matrix removal in nacreous layer without alternation of aragonite building block



The shell consists of N isotopic bilayers. The aragonite calcium carbonate is represented by layer A, while organic matrix and air are represented by layer B. The j th bilayer consists of layer A and layer B with thicknesses of d_A and d_B and a reflective indices of n_A and n_B , respectively. The stratified bilayer is bounded by air (i.e., air function as both incident medium and substrate). When an incident radiation of wavelength λ impinges on the stratified bilayers with an angle of incidence θ , the Fresnel reflection and transmission coefficients are given by [32, 33]

$$r_{\parallel, \perp} = \frac{(M_{11} + M_{12}q_{\text{air}})q_{\text{air}} - (M_{21} + M_{22}q_{\text{air}})}{(M_{11} + M_{12}q_{\text{air}})q_{\text{air}} + (M_{21} + M_{22}q_{\text{air}})}, \quad (1)$$

$$t_{\parallel, \perp} = \frac{2q_{\text{air}}}{(M_{11} + M_{12}q_{\text{air}})q_{\text{air}} + (M_{21} + M_{22}q_{\text{air}})}, \quad (2)$$

where $\parallel$ indicates parallel-polarized radiation and $\perp$ indicates perpendicular-polarized radiation. M_{mn} is an element of the characteristic matrix $M(2 \times 2)$ of the stratified

bilayers. The matrix M is expressed in terms of the experimental conditions and material parameters by

$$M = \prod_{j=1}^N \begin{bmatrix} \cos(k_A d_A) & \frac{-i}{q_A} \sin(k_A d_A) \\ -iq_A \sin(k_A d_A) & \cos(k_A d_A) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos(k_B d_B) & \frac{-i}{q_B} \sin(k_B d_B) \\ -iq_B \sin(k_B d_B) & \cos(k_B d_B) \end{bmatrix}, \quad (3)$$

where $i = (-1)^{1/2}$, $q_j = k_j/n_j^2$ for parallel-polarized radiation, and $q_j = k_j$ for perpendicular-polarized radiation. k_j ($k_j = [(2\pi/\lambda)^2 n_j^2 - k_{\text{air}}^2]^{1/2}$) is the wavevector in each layer, while k_{air} ($k_{\text{air}} = (2\pi/\lambda)[n_{\text{air}}^2 \sin^2 \theta]^{1/2}$) is the wavevector in the incident medium (air). The reflectance and transmittance are given in terms of the Fresnel reflection and transmission coefficients as

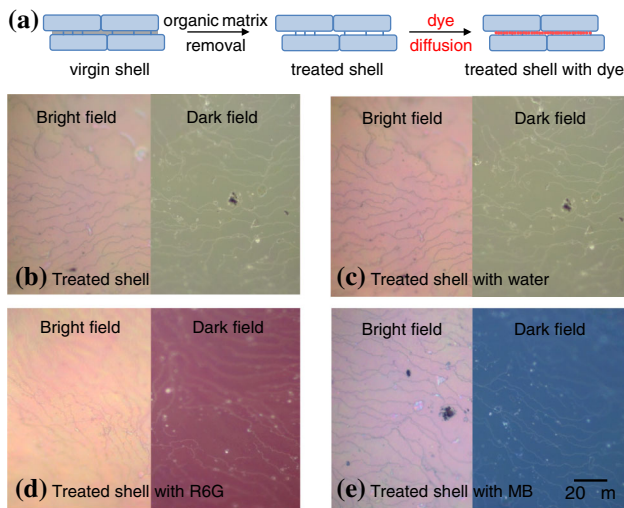


Fig. 4 **a** Schematic drawing of dye diffuses into the treated AGM shell structure. **b** OM images ($\times 500$ magnification) of treated shell under *bright-field* and *dark-field* illuminations. The corresponding OM images with water-, R6G-, and MB-filled air gaps are shown in **c**, **d**, and **e**, respectively

$$R_{\parallel} = |r_{\parallel}|^2 \quad \text{and} \quad T_{\parallel} = \frac{\text{Re}[k_{\text{air}}/\epsilon_{\text{air}}]}{k_{\text{air}}/n_{\text{air}}^2} |t_{\parallel}|^2; \quad (4)$$

for parallel-polarized radiation,

$$R_{\perp} = |r_{\perp}|^2 \quad \text{and} \quad T_{\perp} = \frac{\text{Re}[k_{\text{air}}]}{k_{\text{air}}} |t_{\perp}|^2; \quad (5)$$

for perpendicular-polarized radiation,

$$R = (R_{\perp} + R_{\parallel})/2 \quad \text{and} \quad T = (T_{\perp} + T_{\parallel})/2; \quad (6)$$

for non - polarized radiation.

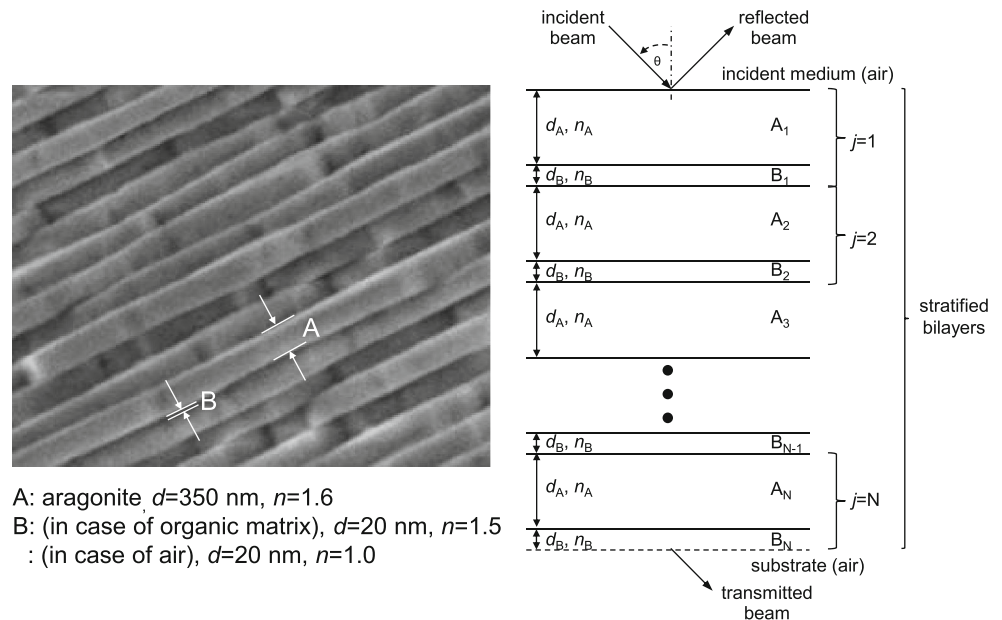
Fig. 6 shows 3D plots of angle-dependent reflection spectra of a virgin shell consisting of alternate aragonite layers

(350 nm thick) and organic binder layers (20 nm thick) with $N = 1000$. When a white light ($\lambda = 400\text{--}700$ nm) impinged on the virgin shell with a normal angle of incidence ($\theta = 0^\circ$), the reflection spectrum showed a predominant total reflection band centered at 589 nm (FWHM = 6.4 nm, Fig. S4a). The band indicated a selective reflection of yellow color of the incident white light. Since all components of the stratified layers are assumed transparent with zero extinction coefficients, the selective reflection is originated by the interference within the stratified bilayers. The reflection band blue shifts (i.e., with 589–460 nm reflection maxima) as the angle of incidence was increased from 0° to 80° , Fig. S4. The blue shift of the angle-dependent reflection is the origin of pearlescent phenomenon (i.e., the color at a particular spot changes with the angle of incidence) observed in nacreous materials such as green mussel shells, pearls, mother-of-pearl, and abalone shells [4–7].

In case of the treated shell, the organic binder was replaced by the air gap of the exact same thickness. The pearlescent phenomenon was also observed with a more vivid color and greater intensity. A greater blue shift (with reflection maxima of 590–440 nm) and a wider FWHM of the reflectivity (Fig. 6b and Fig. S4b) support the visual observation shown in Fig. 1b. Under a normal incidence ($\theta = 0^\circ$), a 4-time more intense reflectance is expected from the treated shell compared to that of the virgin shell as indicated by an increase of the FWHM from 6.4 nm (virgin shell, Fig S4a) to 25.1 nm (treated shell, Fig. S4b).

The influences of the number of bilayers on the pearlescent effect were investigated. As indicated by the reflectivity plots in Fig. S5, the reflectance of the treated shell reaches total reflection ($R = 1$) with the number of bilayers of 50. The reflectance of the virgin shell, on the

Fig. 5 A cross-sectioned SEM image of AGM shell and the corresponding schematic representation of stratified bilayers. The thicknesses and reflective indexes of the stratified layers were adopted from our experimental results and literatures [1, 6, 7, 28–30]. The aragonite layers, organic binder, and air gaps were assumed non-absorbing in the visible region (i.e., absorption coefficient $k = 0$)



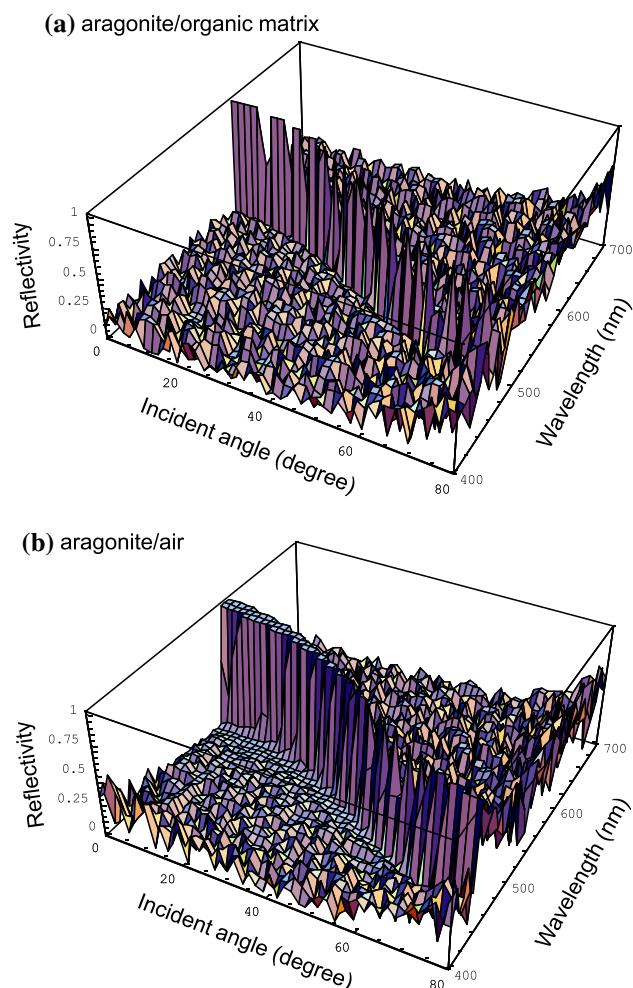


Fig. 6 3D plots of angle-dependent reflection spectra of stratified bilayers representation of **a** virgin and **b** treated shells. The following parameters were employed: $n_A = 1.6$, $n_B = 1.5$ (organic matrix) or 1.0 (air), $d_A = 350$ nm, $d_B = 20$ nm, $N = 1,000$ bilayers, $\theta = 0^\circ$ – 80° , and $\lambda = 400$ – 700 nm

other hand, reaches total reflection with a number of bilayers of 200. Moreover, the FWHM of the total reflection band of the treated shell was 3-time broader than that of the virgin shell ($\theta = 40^\circ$). The simulated results confirmed a brighter and more vivid color of the pearlescent effect visually observed in the treated shell (i.e., a wider range of blue shift and broader FWHM) compared to those of the virgin shell.

Conclusions

The pearlescent effect of Asian green mussel shells can be enhanced by the replacement of organic binding layers with air gaps. A consecutive alkaline/thermal treatment could efficiently remove the organic binding layers without altering the structure of the aragonite layers assemble. The

formation of air gaps were confirmed by the dye-diffusion experiment. Their characteristic colors were enhanced by the multiple reflections within the stratified bilayers when viewing under the dark-field illumination. The corresponding OM images under the bright-field illumination were similar to those of the treated shell as the normal reflection was dominated by those of the surface. The theoretical simulation corroborated the enhanced pearlescent effect by the air gaps as greater reflectance, and a broader spectral coverage was achieved after organic matrix removal. In addition, the developed air gaps could be exploited as storage sites or encapsulating pockets for active ingredient as demonstrated by the dye-diffusion experiment.

Acknowledgements The authors gratefully acknowledge financial supports from the National Research University Project of Thailand, Office of the Higher Education Commission (WCU-020-FM-57) and the National Research Council of Thailand (NRCT).

References

1. Leung HM, Sinha SK (2002) Scratch and indentation tests on seashells. *Tribol Int* 42:40–49
2. Meyers MA, Chen PY, Lin AYM, Seki Y (2008) Biological materials: structure and mechanical properties. *Prog Mater Sci* 53:1–206
3. Sun J, Bhushan B (2012) Hierarchical structure and mechanical properties of nacre: a review. *RSC Adv* 2:7617–7632
4. Snow MR, Pring A, Self P, Losic D, Shapter J (2004) The origin of the color of pearls in iridescence from nano-composite structures of the nacre. *Am Miner* 89:1353–1358
5. Addadi L, Weiner S (1997) Biomineralization: a pavement of pearl. *Nature* 389:912–915
6. Liu Y, Shigley JE, Hurwit KN (1999) Iridescence color a shell of the mollusk *Pinctada Margaritifera* caused by diffraction. *Opt Express* 4:177–182
7. Tan TL, Wong D, Lee P (2004) Iridescence of a shell of mollusk *Haliotis Glabra*. *Opt Express* 12:4847–4854
8. Jackson AP, Vincent JFV, Turner RM (1988) The mechanical design of nacre. *Proc R Soc B* 234:415–440
9. Weiss IM, Renner C, Strigl MG, Fritz M (2002) A simple and reliable method for the determination and localization of chitin in abalone nacre. *Chem Mater* 14:3252–3259
10. Zhang G, Xu J (2013) From colloidal nanoparticles to a single crystal: new insights into the formation of nacre's aragonite tablets. *J Struct Biol* 182:36–43
11. Food and Agriculture Organization of the United Nation (FAO) (2011). <http://www.fao.org/fishery/species/2691/en>. Accessed 15 May 2014
12. Chaiya W, Gheewala SH (2007) Life cycle assessment of MSW-to-energy schemes in Thailand. *J Clean Prod* 15:1463–1468
13. Ballester P, Mármol J, Sánchez L (2007) Use of limestone obtained from waste of the mussel cannery industry for the production of mortars. *Cem Concr Res* 37:559–564
14. Mosher S, Cope WG, Weber FX, Shea D, Kwak TJ (2010) Effects of Lead on Na^+ , K^+ -ATPase and hemolymph ion concentrations in the freshwater mussel *Elliptio Complanata*. *Environ Toxicol* 27:268–276
15. Lertwattanaruk P, Makul N, Siripattarapavatt C (2012) Utilization of ground waste seashells in cement mortars for masonry and plastering. *J Environ Manag* 111:133–141

16. Seco-Reigosa N, Peña-Rodríguez S, Nóvoa-Muñoz JC, Arias-Estévez M, Fernández-Sanjurjo MJ, Álvarez-Rodríguez E, Núñez-Delgado A (2013) Arsenic, chromium and mercury removal using mussel shell ash or a sludge/ashes waste mixture. *Environ Sci Pollut Res* 20:2670–2678
17. Nair P, Singh B, Upadhyay SN, Sharma YC (2012) Synthesis of biodiesel from low FFA waste frying oil using calcium oxide derived from *Meretrix meretrix* as a heterogeneous catalyst. *J Clean Prod* 29:82–90
18. Rezaei R, Mohadesi M, Moradi GR (2013) Optimization of biodiesel production using waste mussel shell catalyst. *Fuel* 109:534–541
19. Lopez MI, Martinez PEM, Meyers MA (2014) Organic interlamellar layers, mesolayers and mineral nanobridge: contribution to strength in abalone (*Haliotis rufescence*) nacre. *Acta Biomater* 10:2056–2064
20. Kinoshita S, Yoshioka S (2005) Structural colors in nature: the role of regularity and irregularity in the structure. *ChemPhysChem* 6:1442–1459
21. Sun J, Bhushan B, Tong J (2013) Structural coloration in nature. *RSC Adv* 3:14862–14889
22. Parker JE, Thompson SP, Lennie AR, Potter J, Tang CC (2010) A study of the aragonite-calcium transformation using Raman spectroscopy, synchrotron powder diffraction and scanning electron microscopy. *CrysEngComm* 12:1590–1599
23. Perdikouri C, Kasioptas A, Geisler T, Schmidt BC, Putnis A (2011) Experimental study of the aragonite to calcite transition in aqueous solution. *Geochim Cosmochim Acta* 75:6211–6224
24. Balmain J, Hannoyer B, Lopez E (1999) Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction analyses of mineral and organic matrix during heating of mother of pearl (Nacre) from the shell of the mollusc *Pinctada maxima*. *J Biomed Mater Res* 48:749–754
25. Verma D, Katti K, Katti D (2006) Photoacoustic FTIR spectroscopic study of undisturbed nacre from red abalone. *Spectrochim Acta A* 64:1051–1057
26. Yan Z, Jing G, Gong N, Li C, Zhou Y, Xie L, Zhou R (2007) N40, a novel nonacidic matrix protein from pearl oyster nacre, facilitates nucleation of aragonite in vitro. *Biomacromolecules* 8:3597–3601
27. Levi-Kalisman Y, Falini G, Addadi L, Weiner S (2001) Structure of the nacreous organic matrix of a bivalve mollusk shell examined in the hydrated state using cryo-TEM. *J Struct Biol* 135:8–17
28. Lin A, Meyers MA (2005) Growth and structure in abalone shell. *Mat Sci Eng A Struct* 390:27–41
29. Espinosa HD, Rim JE, Barthelat F, Buehler MJ (2009) Merger of structure and material in nacre and bone—perspectives on *de novo* biomimetic materials. *Prog Mater Sci* 54:1059–1100
30. Bevelander G, Nakahara H (1969) An electron microscope study of the formation of the nacreous layer in the shell of certain bivalve molluscs. *Calcif Tissue Res* 3:84–92
31. Rousseau M, Lopez E, Stempflié P, Brendlé M, Franke L, Guette A, Naslain R, Bourrat X (2005) Multiscale structure of sheet nacre. *Biomaterials* 26:6254–6262
32. Hasen WN (1968) Electric fields produced by the propagation of plane coherent electromagnetic radiation in a stratified medium. *J Opt Soc Am* 58:380–390
33. Ekgasit S, Thammacharoen C, Knoll W (2004) Surface plasmon resonance spectroscopy based on evanescent field treatment. *Anal Chem* 76:561–568



NANYANG
TECHNOLOGICAL
UNIVERSITY

WILEY-VCH

NANO MICRO
small sciences symposium

Frontiers in Nanomedicine

December 10 – 12, 2012

Origin of Color in Pearlescent Plates from Green Mussel Shell

Chutiparn Lertvachirapaiboon, Thiluksakorn Jirapisitkul, Kanet Wongravee, Chuchaat Thammacharoen, and Sanong Ekgasit*

Sensor Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University

254 Phayathai Rd., Patumwan, Bangkok 10330, Thailand. Tel/Fax: (+66)-218-7585.

We have investigated the pearlescent phenomena of nacreous layer of *Perna viridis* (green mussel shell) as the nacreous layer of this mussel shell showed vivid and fascinating optical phenomena. To observe the various colors of nacreous layer, mussel shell was disintegrated by chemical technique to small plates so-call 'pearlescent plates'. Figure 1 shows the colors of aragonite plates are corresponded to the thickness of aragonite layer (a-c) and correlation spectrum between experimental data and theoretical calculated reflection spectrum (d). The color of blue, green, and red belonged to thickness of aragonite layers of 250, 310, and 350 nm, respectively. Reflection spectrum of each thickness of pearlescent plate showed a good correlation between experimental and theoretical data. The results indicated that the color was originated from the interaction between the incident light and the stratified nacreous layer. The color was dictated by the thickness of aragonite layer and air gap between aragonite layers. This work should have potential applications in solid support material, slow and/or control release material due to air gap between aragonite layers. Furthermore, as the distinctive spectrum of pearlescent plates showed distinctive reflection peak associated with layer architecture which was sensitive to reflective index change, they have potential application as optical sensor.

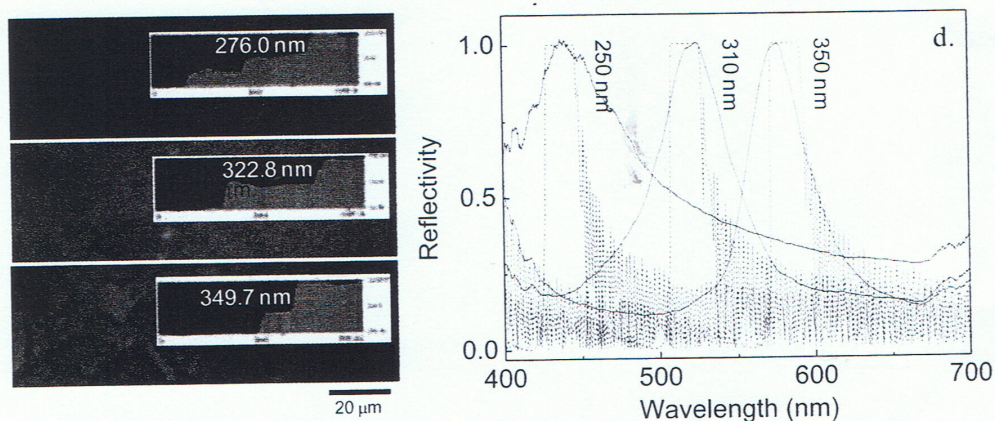


Figure 1: Different color in pearlescent plates; blue, green, and red color belong to the thickness of aragonite layer of 250, 310 and 350 nm, respectively (a-c) and correlation spectrum between experimental and theoretical calculated reflection spectrum (d).

Acknowledgements

The researchers gratefully appreciated financial supports from the National Research Council of Thailand (NRCT) and Chulalongkorn University Centenary Academic Development Project (Under the Center of Innovative Nanotechnology, Chulalongkorn University).

- [1] Liu, Y.; Shigley, J. E.; Hurwit, K. N. "Iridescence color of a shell of the mollusk *Pinctada Margaritifera* caused by diffraction," *Opt. Express* **1999**, 4, 177-182.
- [2] Oaki, Y.; Imai, H. "The hierarchical architecture of Nacre and Its Mimetic material," *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6571-6575.



Color Expression of Pearlescent Pigment from Green Mussel Shells

Chutiparn Lertvachirapaiboon, Thiluksakorn Jirapisitkul, Prompong Pienpinijtham, Kanet Wongravee, Chuchaat Thammacharoen, and Sanong Ekgasit*

Sensor Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University
254 Phayathai Rd., Patumwan, Bangkok 10330, Thailand

Telephone and Fax: 0-2218-7585; Website: www.sru.research.chula.ac.th; E-Mail: Sanong.E@Chula.ac.th



Introduction

We have investigated the pearlescent phenomena of nacreous layer of *Perna viridis* (green mussel) shell as the nacreous layer of this mussel shell showed vivid and fascinating optical phenomena. To observe the colors of nacreous layer, mussel shell was disintegrated by chemical technique to small plates so-called 'pearlescent pigment'. The basic structure of pearlescent pigment was alternated layers of aragonite layer and air gap. The express color of pearlescent pigment strongly depended on thickness of aragonite layers. The color of blue, green, and red belonged to thickness of aragonite layers of 250, 310, and 350 nm, respectively. Reflection spectrum of pearlescent pigment showed a good correlation between experimental and theoretical data. This work should have potential applications in solid support material, slow and/or control release material. As the distinctive spectrum of pearlescent pigment showed distinctive reflection peak associated with layer architecture which was sensitive to reflective index change, they have potential application as optical sensor.

Experimental

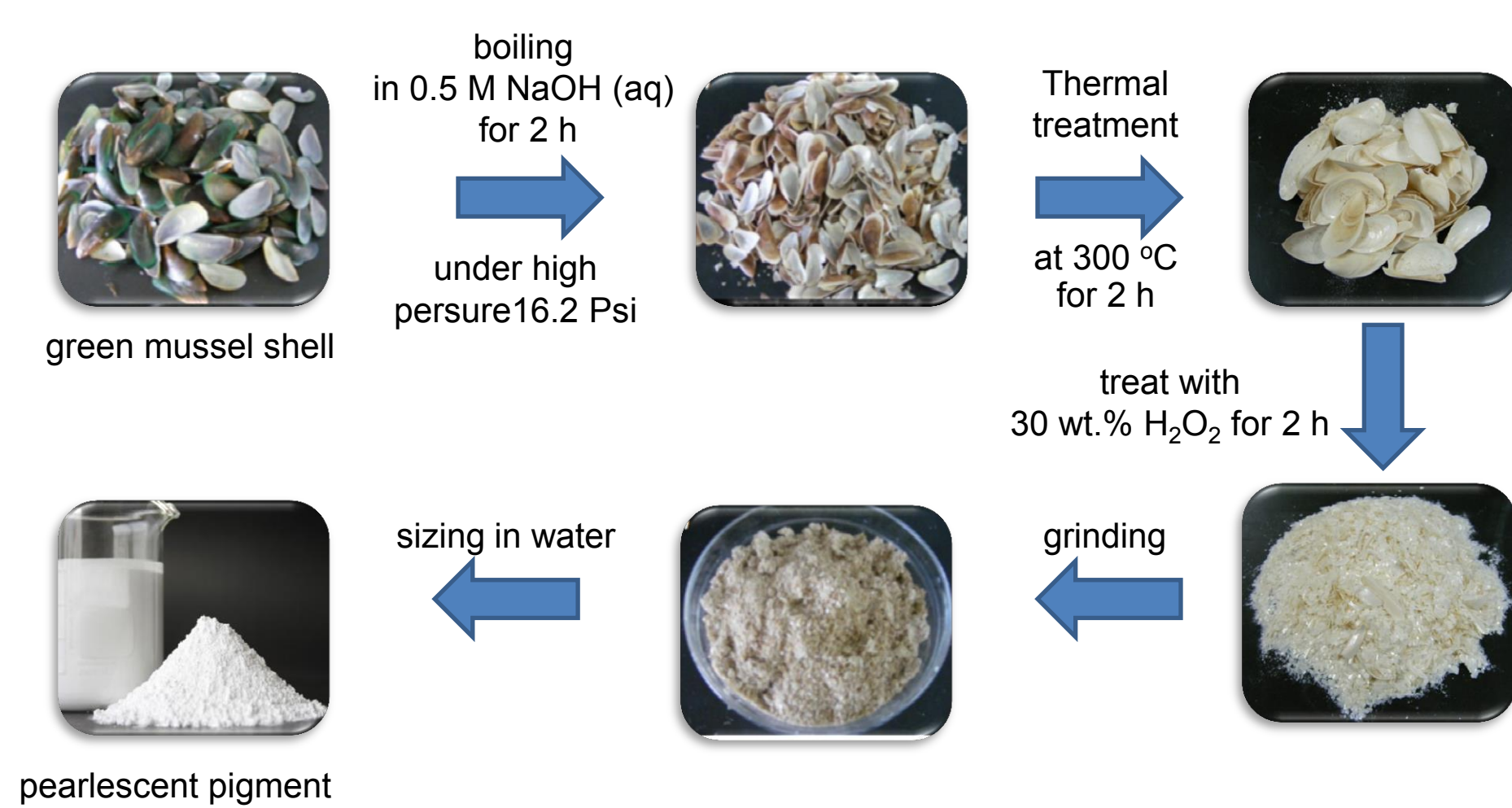


Figure 1. Schematic diagram of pearlescent pigment fabrication.

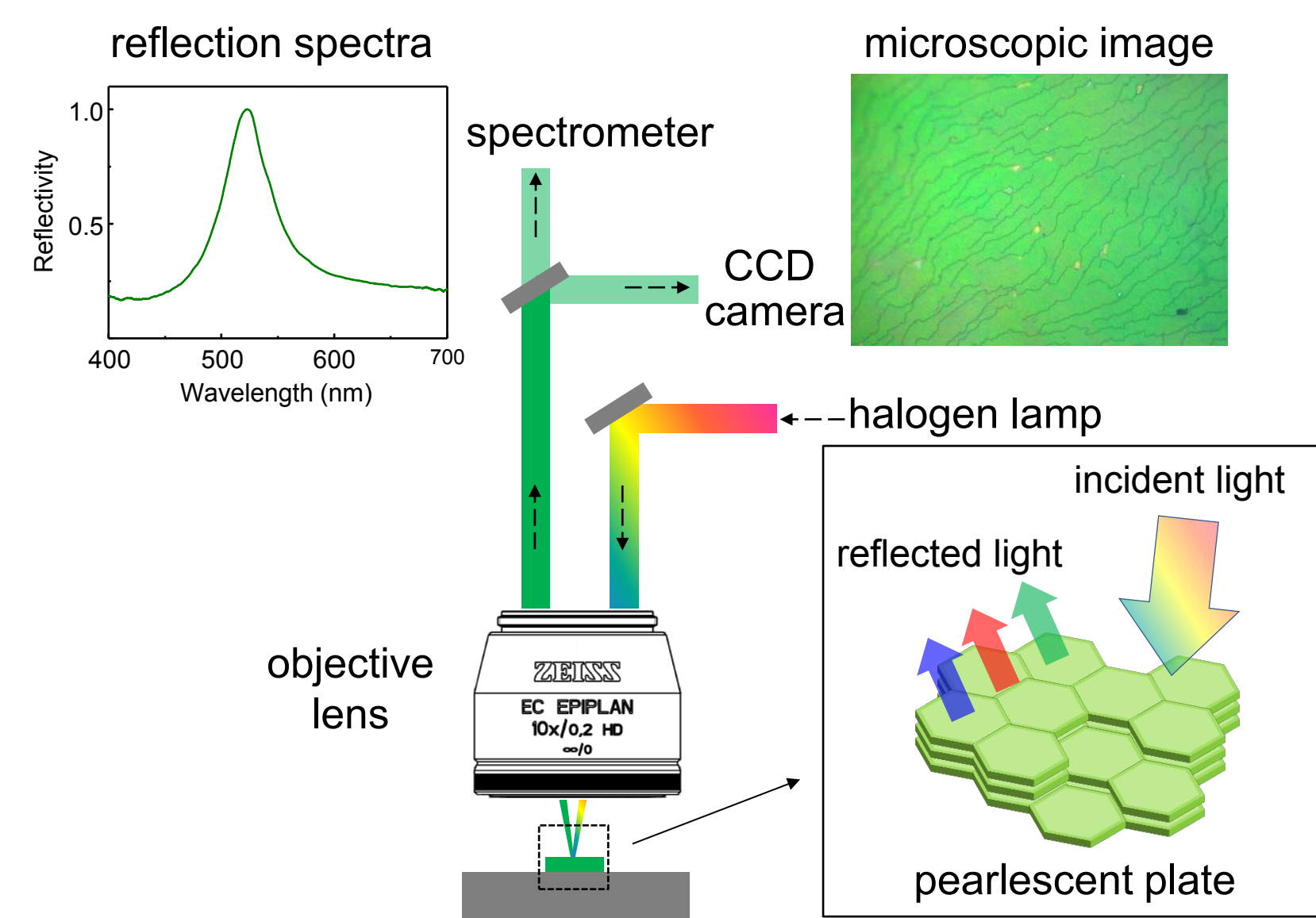


Figure 2. Instrumental setup for color expression experiment.

RESULTS AND DISCUSSION

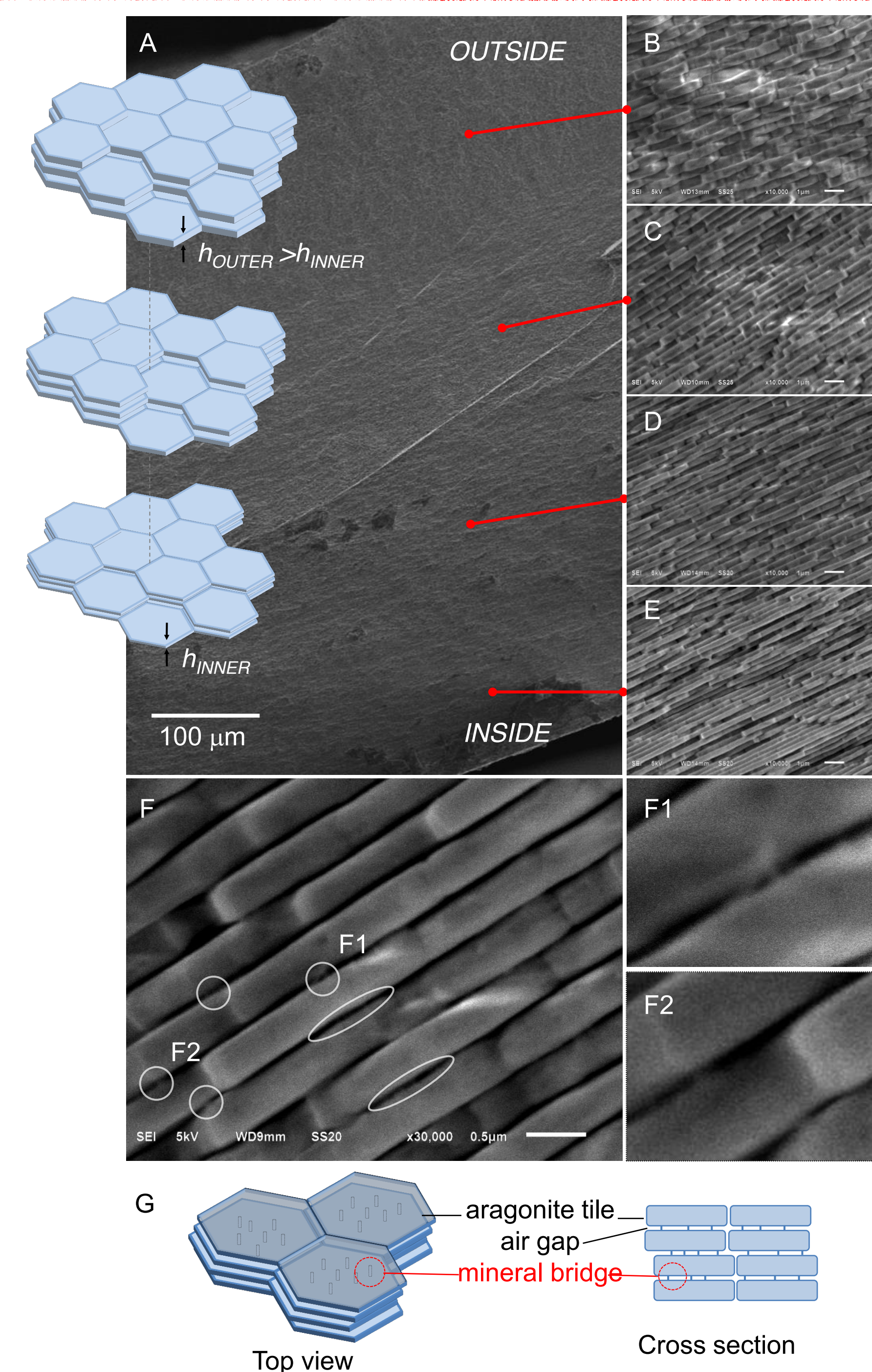


Figure 3. Cross section SEM image of green mussel shell (A), thickness of aragonite layers at different regions (B-E), alternated layers of aragonite layers and air gap (F), and enlarge image of F to represent mineral bridges between aragonite layers (F1 and F2). Schematic drawing basic structure of green mussel shell (G).

Cross section SEM images show different thickness of aragonite layers. The thickness of aragonite layers was increased from inside to outside of mussel shell as the growth direction of aragonite layers grew in [001] direction which was perpendicular to aragonite layers. The structure of aragonites plates could be maintained after treatment. As the stack of aragonite layers and mineral bridge between aragonite layers provide rigid structure, pearlescent plates did not disintegrate to individual aragonite layers or aragonite tiles. Thus, the alternated layers of aragonites and air gaps could exhibit vivid color due to interference of light in its own stratified layers.

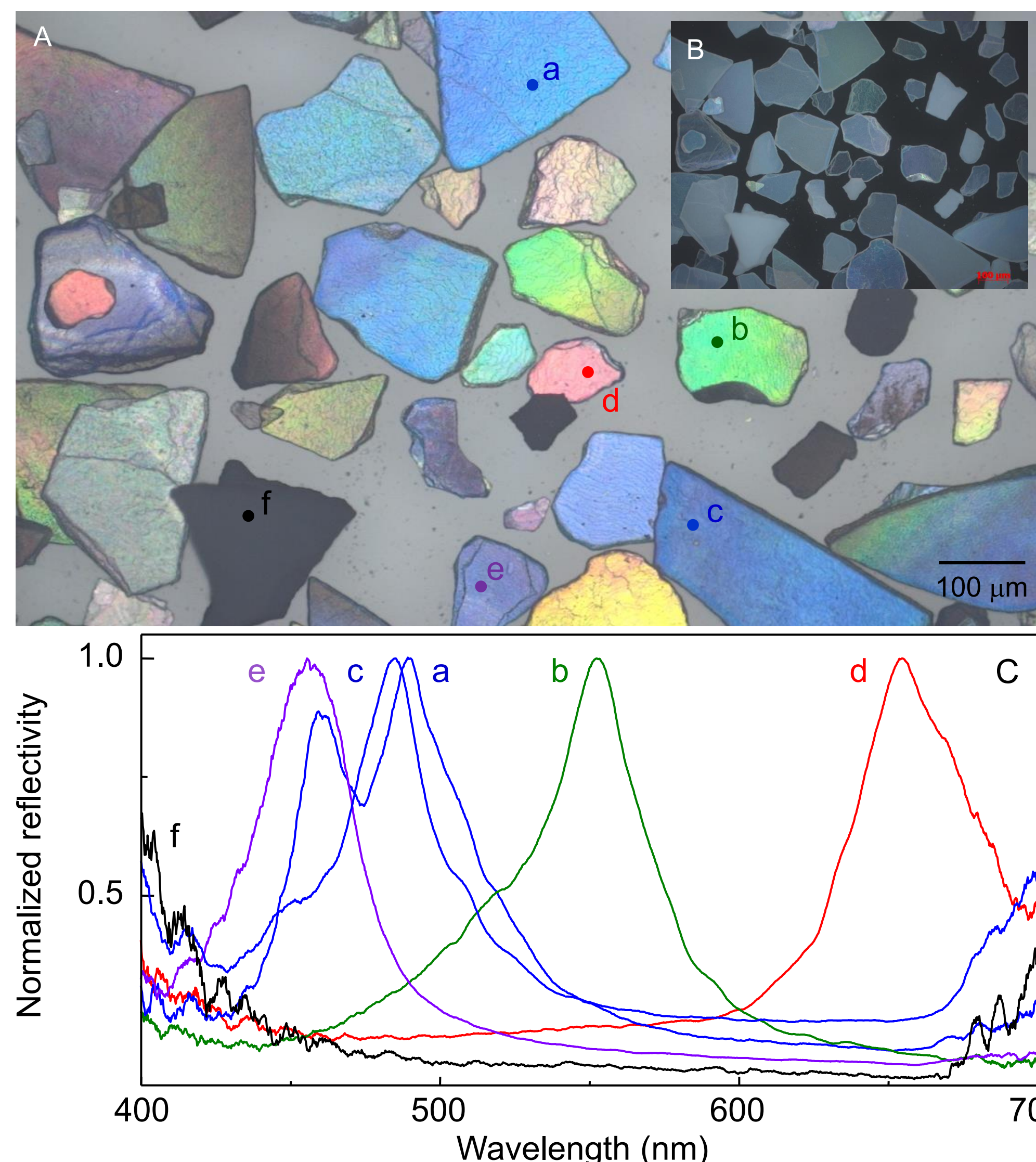


Figure 4. Microscopic images of pearlescent pigment under bright (A) and dark (B) field illumination and reflection spectrum of each pearl plate which corresponding to the color express in microscopic image (C).

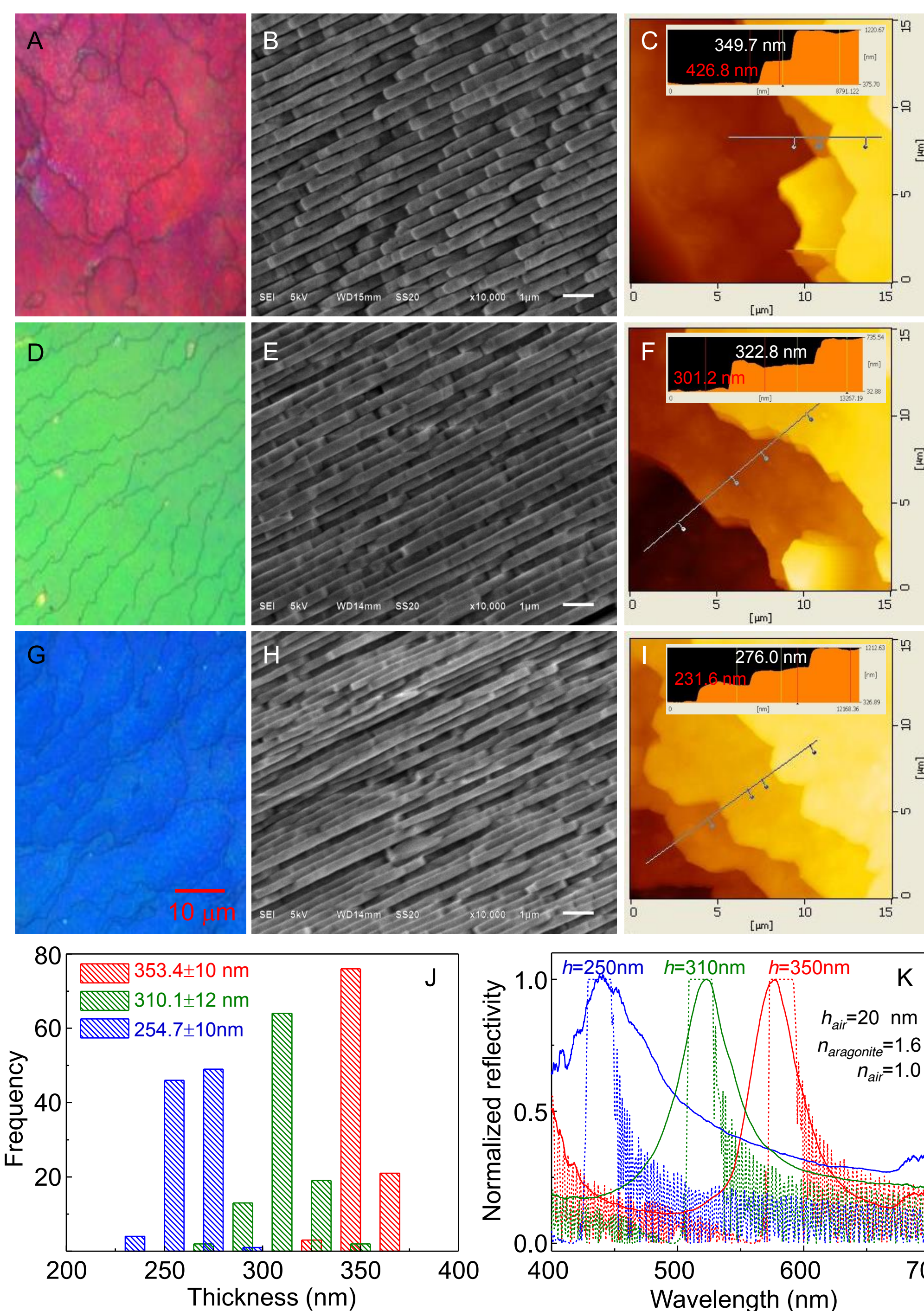


Figure 5. Microscopic images of pearlescent plates in various color: red (A), green (D), and blue (G). Cross section SEM image of red (B), green (E), and blue (H) pearlescent plates. AFM images and topology profiles of red (C), green (F), and blue (I) pearlescent plates. Histogram of thickness distribution of aragonite layers in various color of pearlescent plates (J). Experimental (solid line) and calculated (dash line) reflection spectrum of pearlescent plates (K).

The pearlescent pigment showed 3 main colors (red, green, and blue) which corresponded to the thickness of aragonite layers. The color of red, green, and blue belonged to aragonite layers thickness of 353.4 ± 10 , 310.1 ± 12 , and 254.7 ± 10 nm, respectively. Experimental observation and calculated spectroscopic data were systematically performed in order to verify the correlation between nacreous structure and color expression.

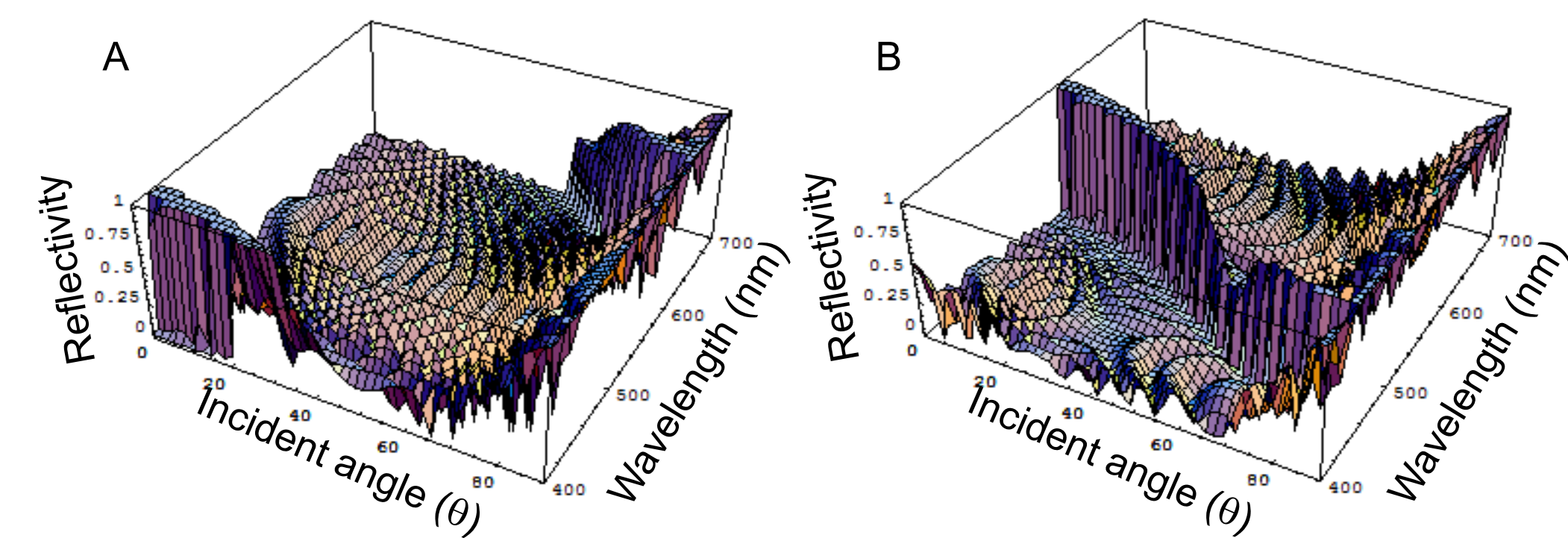


Figure 6. Calculated reflection spectrum of aragonite/air stratified layers with different aragonite layers thicknesses: 250 nm (A) and 350 nm (B) at the angle of incidence of 0-90 degree.

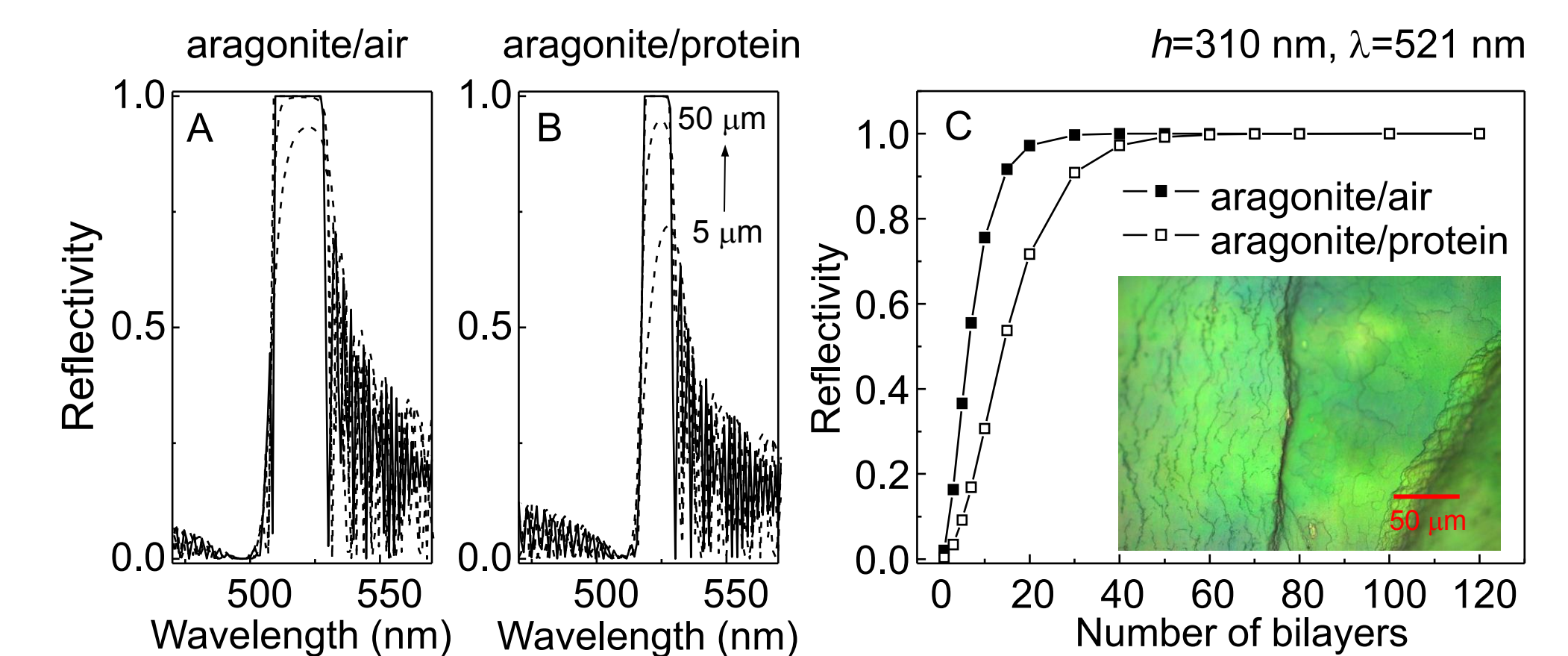


Figure 7. Calculated reflectivity of aragonite/air (A) and aragonite/protein stratified layers in various thickness (B) and the reflectivity as a function of number of bilayer (thickness) of aragonite/air (fill square) and aragonite/protein (open square) stratified layers (C).

As the strong reflection spectrum of pearlescent pigment, they were tested for sensor application. Red-shift of spectrum could be observed when the air gaps were replaced by water.

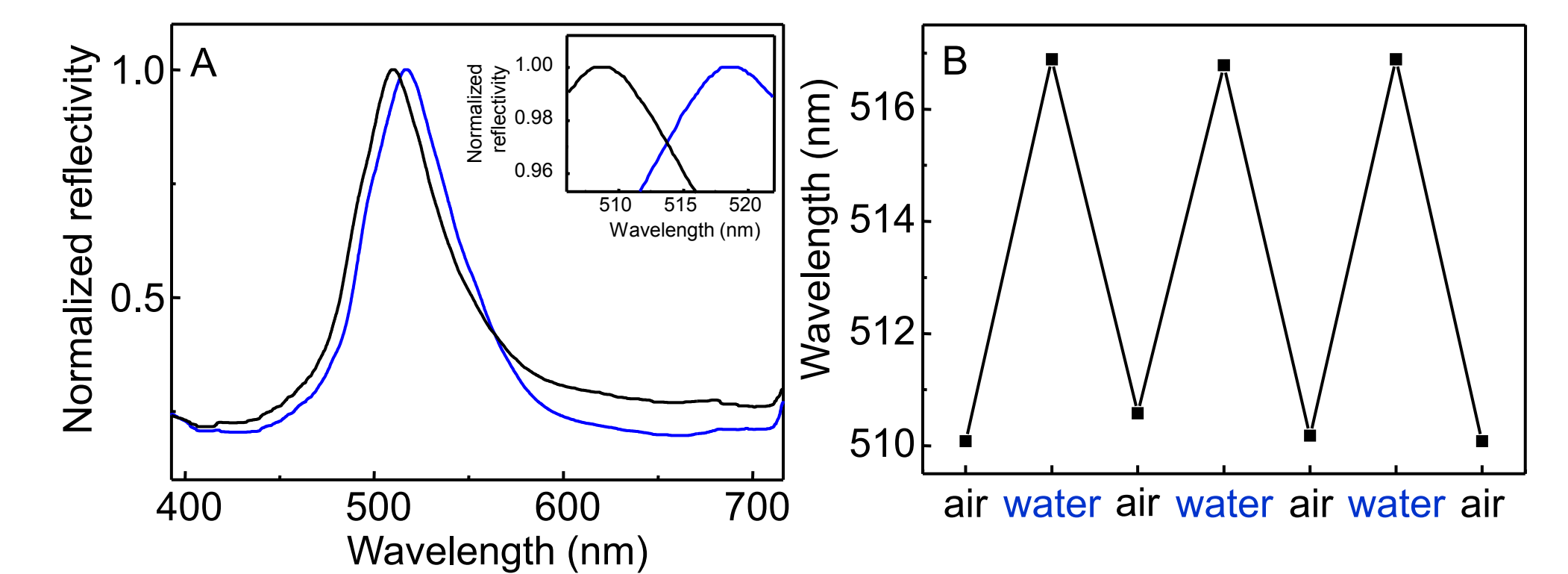


Figure 8. Normalized reflection spectrum of pearlescent pigment in environment of air (black line) and water (blue line) (A). Plot of maximum reflectivity as a function of air and water switching (B).

Conclusions

At the normal incident angle, the color expression of nacreous layer strongly depended on the thickness of aragonite layer. Three main colors of blue, green and red were observed. The different color express of pearlescent pigment was originated from the interaction between incident light and stratified nacreous layers with different aragonite layers thickness.

Future works

We have successfully developed high surface area aragonite multilayer. This material has potential application for using as a encapsulation due to its micro/nanoporous architecture. We aim to use this material in agricultural applications such as encapsulation of fertilizer, insecticide, hormone, active ingredient, and oil. The structure also shows potential for medical encapsulation.

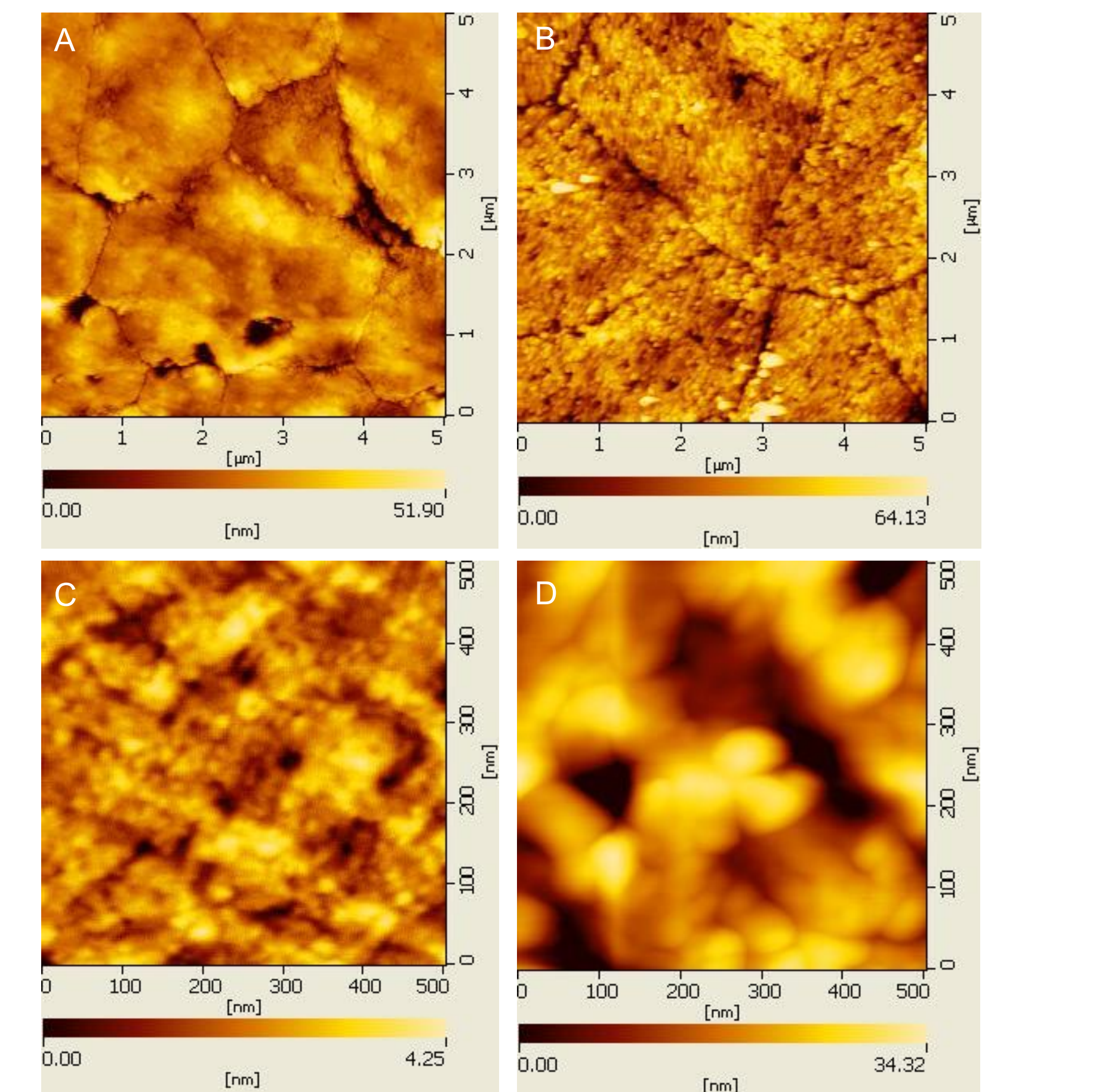


Figure 9. AFM images of aragonite layers before (A and C) and after (B and D) treatments.

ACKNOWLEDGEMENTS



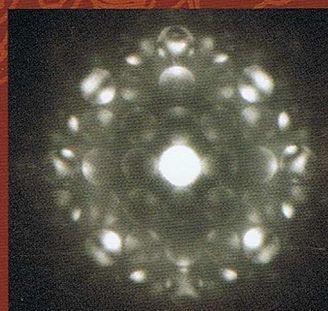
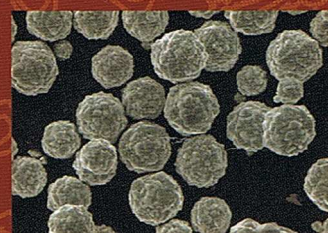
Proceedings of the
MST30 2013



Annual Conference

The 30th Annual Conference
of the Microcopy Society of Thailand

23-25 January 2013
Chanthaburi, Thailand



Oral Presentation

Origin of Color in Pearlescent Plates from Green Mussel Shell

Chutiparn Lertvachirapaiboon, Thiluksakorn Jirapisitkul, Kanet Wongravee, Chuchaat Thammacharoen, and Sanong Ekgasit^{*}
Sensor Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University
^{*}Corresponding author, e-mail: Sanong.e@chula.ac.th

Abstract

We have investigated the pearlescent phenomena of nacreous layer of *Perna viridis* (green mussel shell) as the nacreous layer of this mussel shell showed vivid and fascinating optical phenomena. To observe the various color of nacreous layer, mussel shell was disintegrated by chemical technique to small plates so-called pearlescent plates. Optic microscope with CCD camera was used to capture the color of pearlescent plates. Thickness of aragonite layer was observed by scanning electron microscope and scanning probe technique. Experimental observation and calculated spectroscopic data were systematically performed in order to verify the correlation between nacreous structure and color expression. The results indicated that the color was originated from the interaction between the incident light and the stratified nacreous layer. The color was dictated by the thickness of aragonite tile and air gap or protein layer between the tiles.

Introduction

Pearlescent is a unique optical phenomena on nacreous layer of green mussel shell. This phenomenon can be explained by interference and/or diffraction of light in micro/nanostructure of aragonite and protein stratified layer.[1-3] For this mussel shell, the thicknesses of aragonite layer and protein layer are in the range of 200-500 nm and 20-30 nm, respectively. We have been interesting in this mussel shell as its nacreous layer showed distinctive pearlescent phenomena and it could maintain stratified layer even though the protein layer was removed.

Experimental

The pearlescent plates were prepared from nacreous layer by boiling mussel shells in 0.5 M sodium hydroxide solution under high pressure (2.5 Bar) for 2 hours. Then, the shells were cleaned by water and thermal treatment at 200 °C for 2 hours in an oven. H₂O₂ (30 % wt.) was used to extract residual protein from nacreous layer. After the removal of protein, nacreous layer was disintegrated to small plates but still showed distinctively pearlescent color.

Results and Discussion

As shown in Figure 1, the pearlescent plates showed 3 main colors (blue, green, and red) which were observed by optical microscope under normal incident angle. The thickness of aragonite layers was investigated by scanning electron microscope and scanning probe technique. The colors of aragonite plates were corresponded to the thickness of aragonite layer. The color of blue, green, and red belong to thickness of aragonite layers of 250, 310, and 350 nm, respectively.

Figure 2a shows micrograph image of nacreous layer of different thickness. This image implied that the pearlescent was independent on thickness of nacreous layers. The calculation results also supported this phenomenon as the calculated reflection spectra showed superposition when the thicknesses of nacreous layer were increased from 5 to 50 micron (Figure 2b). Figure 2d show the extinction spectrum and calculated spectrum of nacreous layers with green pearlescent color. The extinction spectrum in visible region of nacreous layer was measured by UV-visible spectrometer. The extinction spectrum of nacreous layer with the thickness of 310 nm (green color) showed peak position at 536 nm. Moreover, the experimental data showed broad spectrum. This result indicated the variation in the thickness of aragonite layers. The calculated spectrum of pearlescent plates with the thickness of 310 nm agreed very well with the experimental data.

Conclusions

At the normal incident angle, the color of nacreous layer depended strongly on the thickness of aragonite layer. Three main colors of blue, green and red were observed at the normal incident angle. Hence, the nacreous layer in mussel shell could exhibit fascinating pearlescent phenomena due to the variation of thickness in natural nacreous layer.

Acknowledgements

The researchers gratefully appreciated financial supports from the National Research Council of Thailand (NRCT), Center of Innovation Nanotechnology Chulalongkorn University (CIN CU), and Faculty of Science Chulalongkorn University.



MST 30 AWARD CERTIFICATE

The Microscopy Society of Thailand would like to award the following contribution



 **FIRST PRIZE** 

Oral Presentation - Biological Science

Origin of color in pearlescent plates from green mussel shell

Chutiparn Leartvachirapaiboon, Thiluksakorn Jirapisitkul, Kanet Wongravee,
Chuchaat Thammacharoen, and Sanong Ekgasit

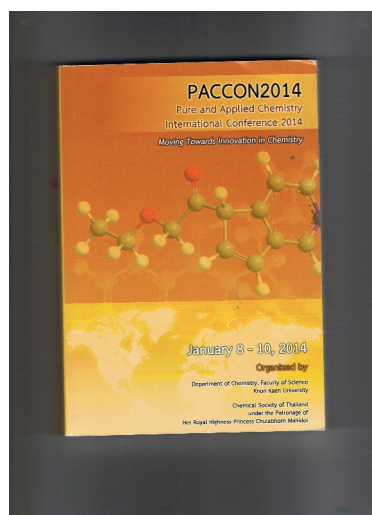
presented at

**THE 30TH ANNUAL CONFERENCE OF THE MICROSCOPY SOCIETY OF THAILAND
JANUARY 23-25, 2013, MANEECHAN RESORT, CHANTHABURI, THAILAND**

Dr. Surin Intayot
Dean, Faculty of Gems

Assist. Prof. Supin Chompoopong
MST President

Assoc. Prof. Torranin Chairjangsri
Technical Committee, Chair





BIO-INSPIRATION FROM ASIAN GREEN MUSSEL SHELLS: SECURITY MARKERS BASED ON DYE-LOADED STACKED ARAGONITE MICROCRYSTALS

Chutiparn Lertvachirapaiboon, Thiluksakorn Jirapisitkul, Prompong Pienpinijtham,
Chuchaat Thammacharoen, Sanong Ekgasit*

Sensor Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University,
254 Phayathai Rd., Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand; *E-mail: sanong.e@chula.ac.th

The newly generated air gaps after removal of protein in the shell structure were loaded with Rhodamine 6G. The incorporated dye provided multimodal security observation under bright and dark field illuminations.

Keywords: Stratified bilayers; *Perna viridis*; Security markers



BENZOPHENONES AND XANTHONES FROM *CRATOXYLUM* *SUMATRANUM* ROOTS

Cholpisut Tantapakul*, Wisanu Maneerat, Tawanun Sripisut, Surat Laphookhieo

Natural Products Research Laboratory, School of Science, Mae Fah Luang University, Tasud,
Muang, Chiang Rai 57100, Thailand; *E-mail: tcholpisut@gmail.com

The chemical investigation of *Cratoxylum sumatranum* roots led to isolation of two new benzophenones and three new xanthenes together with nine known compounds. Their structures were elucidated on the basis of spectroscopic methods. All compounds were evaluated for their cytotoxicity against three human cancer cell lines including human epidermoid carcinoma of oral cavity (KB) and breast adenocarcinoma (MCF-7).

Keywords: *Cratoxylum sumatranum*; Clusiaceae; Cytotoxicity



FLUORINATED ISATIN SULFONAMIDES: PUTATIVE PET- COMPATIBLE RADIOTRACERS FOR MOLECULAR IMAGING OF APOPTOSIS

Panupun Limpachayaporn, Stefan Wagner, Klaus Kopka, Otmar Schober, Sven Hermann,
Michael Schäfers, Günter Haufe*

Organisch-Chemisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Corrensstraße 40,
D-48149 Münster, Germany; *E-mail: haufe@uni-muenster.de, panupun.lim@gmail.com

In total 74 analogues of (S)-5-[1-(2-methoxymethylpyrrolidinyl)sulfonyl]isatin including fluorinated ones were synthesized successfully. The *in vitro* biological evaluation of the analogues towards caspases-3 and -7 indicated moderate to excellent inhibitory activities with IC₅₀ up to 4.79 nM and 0.951 nM respectively. More than a dozen of the synthetic fluorinated and iodinated analogues might be useful as potential PET and/or SPECT radiotracers for molecular imaging of apoptosis after radiolabeling with a positron and/or gamma emitter(s). In this study, *N*-fluorohydroxybutyl isatin sulfonamides were ¹⁸F-radiolabeled using cyclic sulfate ring-opening strategy and their *in vivo* biodistribution studies in a healthy mouse were performed by PET/CT imaging.

Keywords: Caspase inhibitor; Radiofluorination; Radiotracer; Molecular imaging; Positron Emission Tomography (PET)

NMC

XXIV. ICORS
Jena 2014



Conference Proceedings

EDITORS *Jürgen Popp & Volker Deckert*

Funded by



Platinum Sponsors



Gold Sponsors



Organized by



www.icors2014.org

Double-Locked Security Marker Platform Investigated by Surface Enhanced Raman Spectroscopy

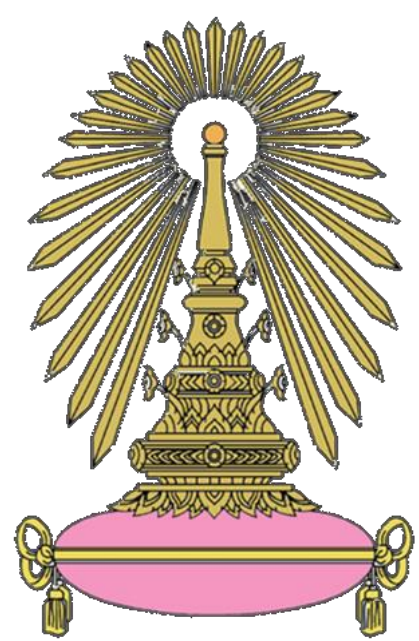
Chutipam Lertvachirapaiboon, Prompong Pienpinijtham,
Kanet Wongravee, Chuchaat Thammacharoen, Sanong Ekgasit

*Sensor Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University,
254 Phayathai Road, Patumwan, Bangkok, 10330, Thailand*

Introduction: A security marker is a material dealing with forgery prevention. Many techniques were used to protect high-value materials and documents such as watermarks, geometric lathe work, optically variable color-changing inks, holograms, microprinting, and fluorescent dyes. This work exploited the unique optical phenomena of a biomaterial and molecular information from surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) as a double-locked security marker platform. The aragonite microcrystals (AMCs) with flat surface were prepared by consecutive thermal/chemical treatment of mother-of-pearl (nacre). The unique reflection colors of AMCs were used as the first level security. For the second level security, the molecular information of tagged molecules was used for unique identification. Silver nanoparticles (AgNPs) were grown on AMCs by deposition-precipitation method in order to generate AgNPs-coated AMCs (AgNPs@AMCs) before deposition of tagged molecules onto AgNPs@AMCs surface. The strong SERS signal of tagged molecules could be obtained by surface enhanced Raman activity of AgNPs on AMCs surface.

Experimental: The nacre was baked at 300 °C for 2 h. The thermally treated nacre was then immersed in 50 wt. % hydrogen peroxide solution for 2 h in ultrasonic bath to remove the organic binder and facilitate a disintegration of nacre structure. AgNPs were coated on the surface of AMC by deposition-precipitation method. To immobilize tagged molecules, the AgNPs@AMCs were immersed into solution of tag molecules.

Results and discussion: The decomposition profile of organic binder at 200-300 °C was decreased from 6.5 % to 2.2 % as the organic binder between AMCs was removed by the treatment process. After treatment, the AMCs were obtained. AMCs are plate-shaped aragonite calcium carbonate with pseudo-hexagonal envelope with a thickness of 200-500 nm and lateral size of 4-6 µm. Raman microscopy showed external lattice vibration at 147, 183, and 194 cm⁻¹, a strong scattering at 209 cm⁻¹ and a doublet at 703 and 706 cm⁻¹ indicating aragonite polymorph of calcium carbonate crystal. After the deposition of AgNPs on AMCs, the colors of AMCs were slightly changed to pale yellow. The optical images of AMCs were observed by optical microscope under bright field illumination. The reflection colors from AMCs were originated by the flat surface of AMCs and interference effect of reflective index different between AMCs and environment. The specific molecular information



Double-Locked Security Marker Platform Investigated by Surface Enhanced Raman Spectroscopy

Chutiparn Lertvachirapaiboon, Prompong Pienpinijtham, Kanet Wongravee, Chuchaat Thammacharoen, and Sanong Ekgasit*

Sensor Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University
Phayathai Road., Patumwan, Bangkok 10330, THAILAND Tel/Fax. +662-218-7585; Sanong.E@chula.ac.th



Introduction

A security marker is a material dealing with forgery prevention. Many techniques such as watermarks, geometric lathe work, holograms, microprinting, fluorescent dyes, and color-shift printing were used to protect high-value materials and documents. This work exploited the unique optical phenomena of a biomaterial and molecular information from surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) as a “double-locked security marker” in color-shift printing. The pearlescent flakes (PFs) of aragonite calcium carbonate with flat surface were prepared by consecutive thermal/chemical treatment of Asian green mussel shell. The unique reflected colors of PFs were used as the first level security. For the second level security, the molecular information of tagged molecules was exploited. Silver nanoparticles (AgNPs) were grown on PFs by deposition-precipitation method in order to generate AgNPs-coated PFs (AgNPs@PFs) before deposition of tagged molecules. The strong SERS signal of tagged molecules could be probed by surface enhanced Raman spectroscopy.



Figure 1. Color-shift printing on \$100 bank note. When the bank note was tile, the color of number 100 changes from copper red to green (A-B). Optical microscope (OM) images observed with 5X (C) and 20X (D) objectives of mica pearlescent pigment.

Experimental

Pearlescent flakes preparation: The mussel shells was baked at 300 °C for 2 h. The thermally treated shells were then immersed in 50 wt.% hydrogen peroxide solution for 2 h to remove the organic matrix.

Double-locked security marker preparation: AgNPs were immobilized on the PFs surface by deposition-precipitation method. The AgNPs@PFs were then immersed into solution of tagged molecules. The AgNPs@PFs with tagged molecules were mixed with ordinary PFs for used as a double-locked security marker.

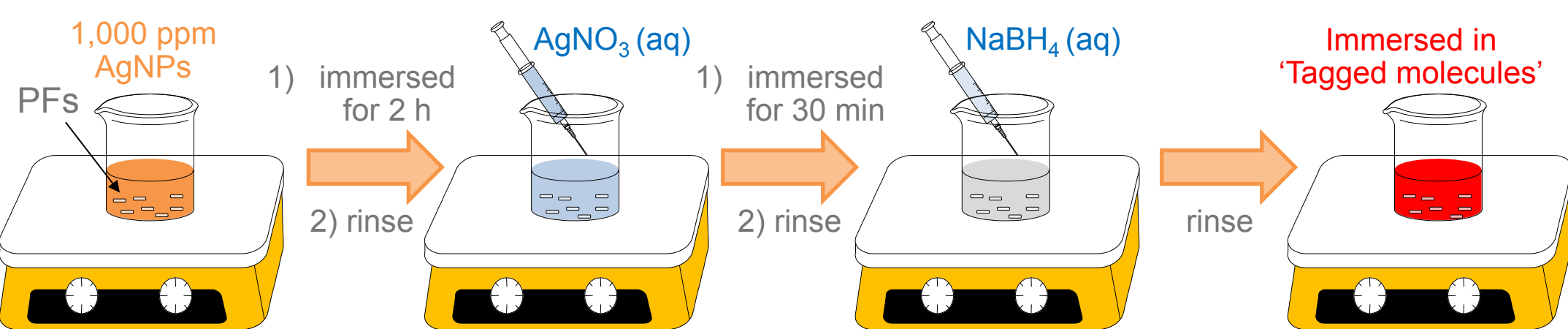


Figure 2. Schematic diagram of double-locked security marker preparation.

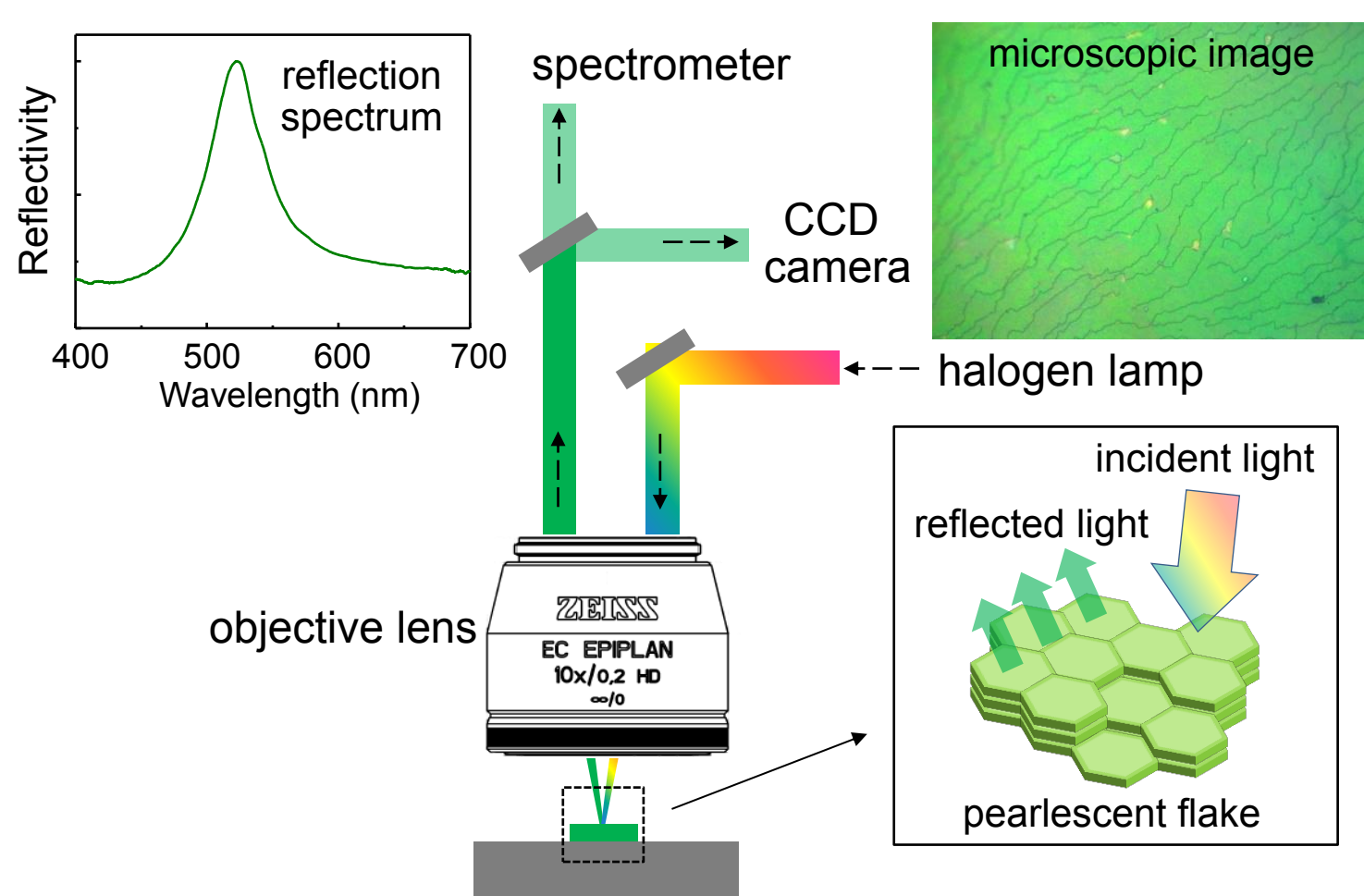


Figure 3. Instrumental setup for color expression experiment of the virtually white aragonite calcium carbonate. The expressed color under microscope is controlled by thickness of the aragonite plates.

Results and Discussion

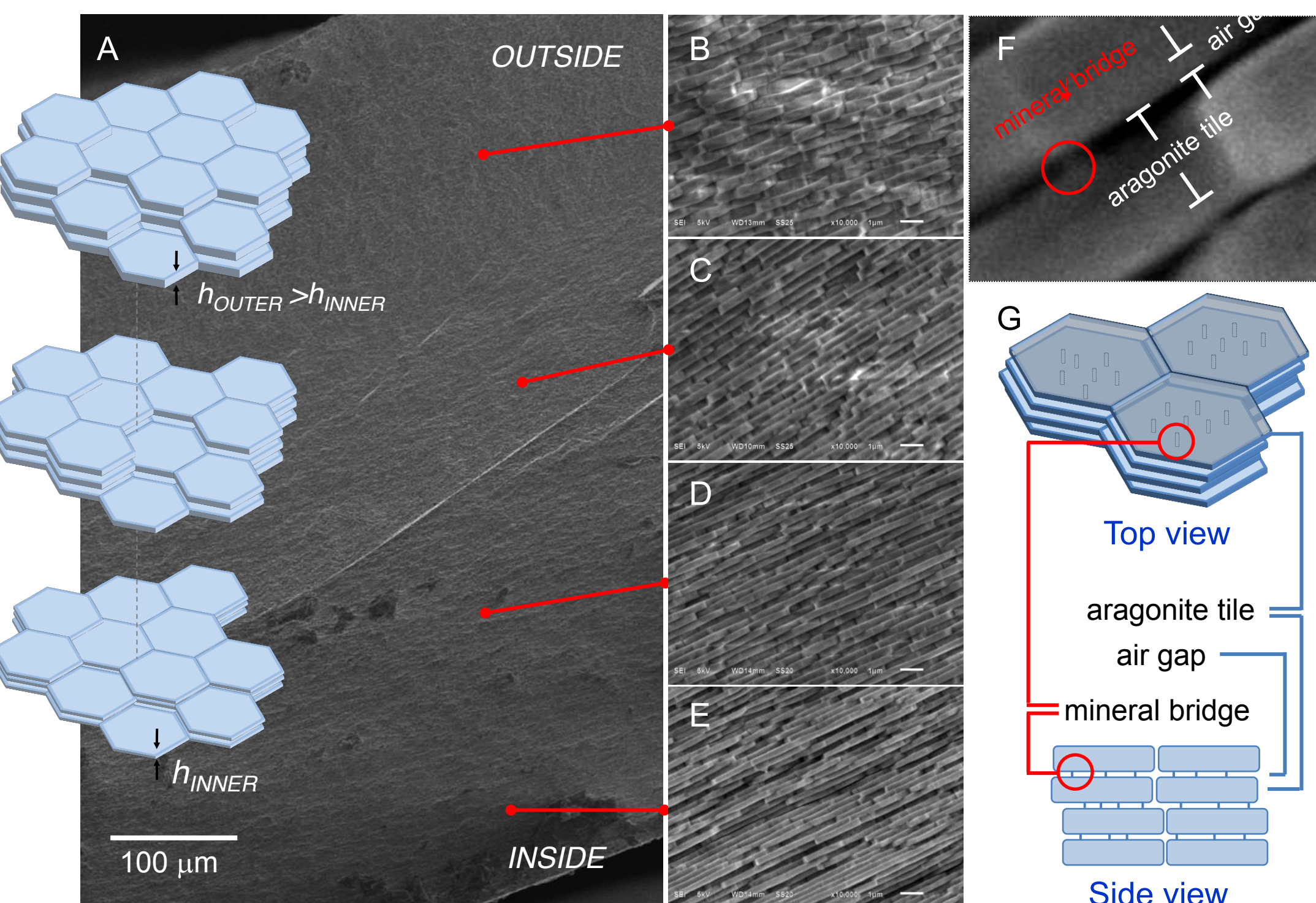


Figure 4. Cross section SEM image of mussel shell (A), thickness of aragonite layers at different regions (B-E). The mineral bridges and air gaps between aragonite layers (F). Schematic drawing of basic structure of shell (G).

1st Level security marker: Inherent vivid color expression

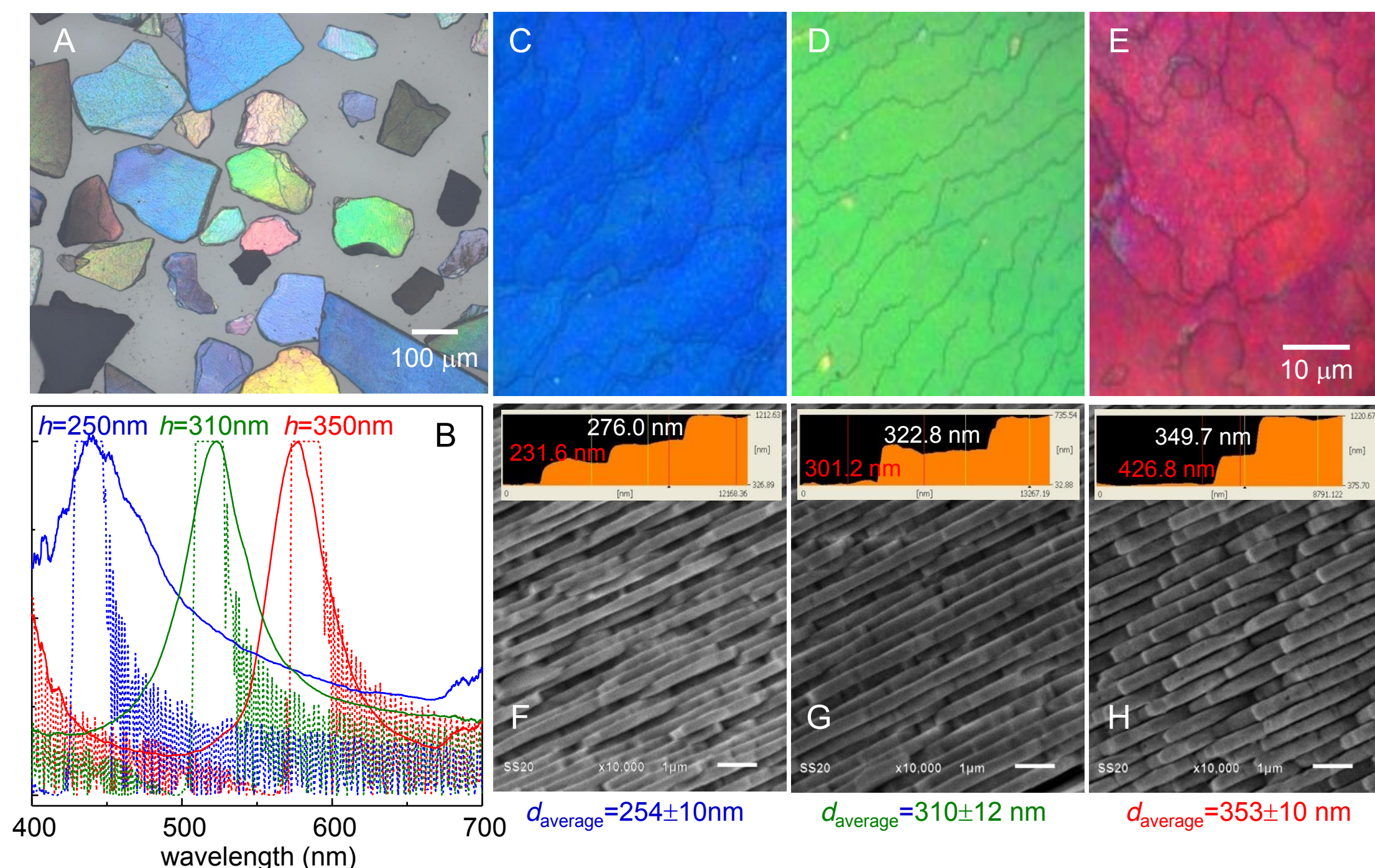


Figure 5. OM images of aragonite pearlescent flakes (A). Experimental (solid line) and calculated (dash line) reflection spectrum of pearlescent flakes (B). OM images (100X objective) of white flakes expressing blue (C), green (D), and red (E) pearlescent colors and their corresponded cross section SEM images (F-H).

2nd Level security markers: SERS

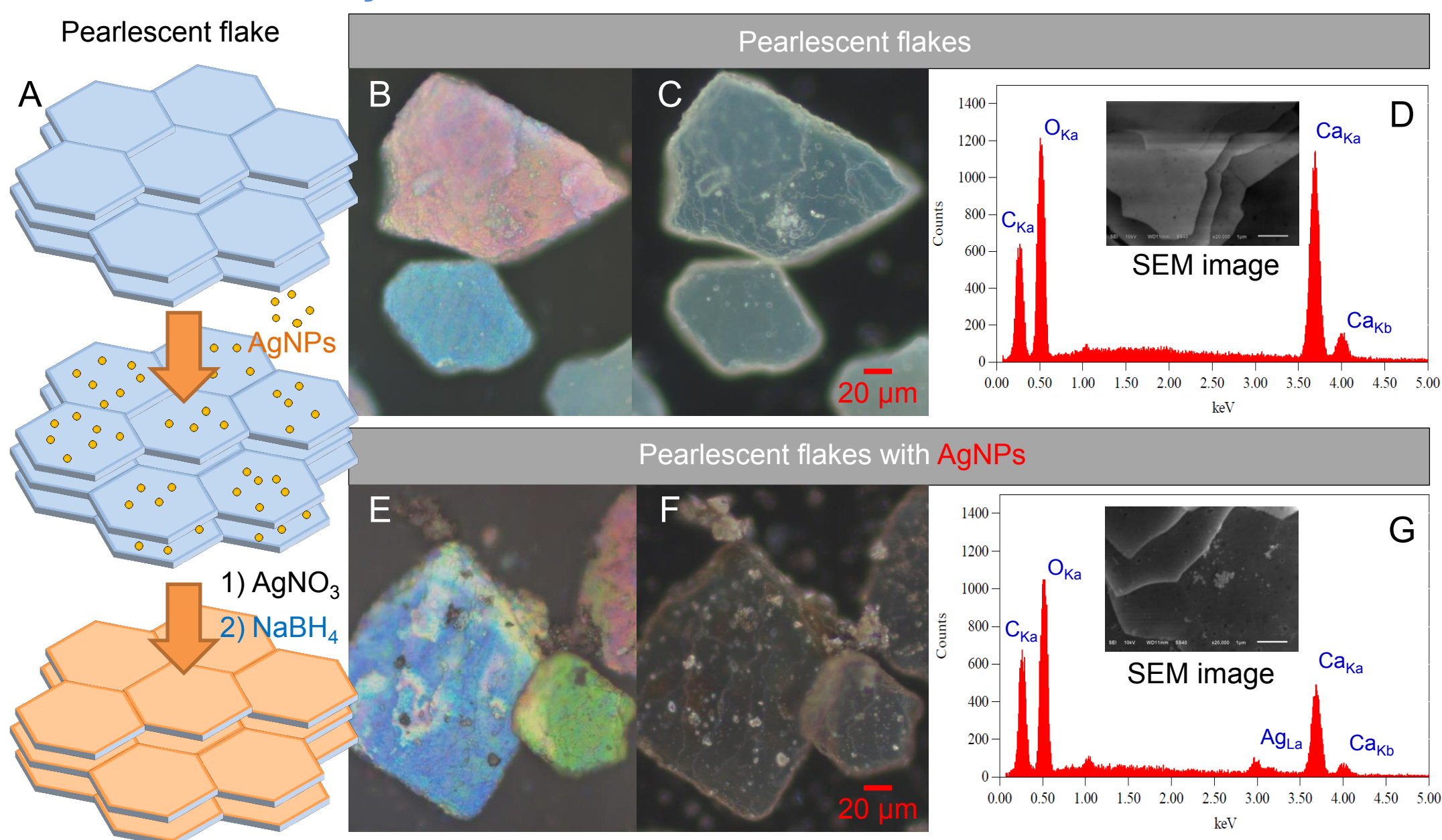


Figure 6. Schematic diagram shows deposition-precipitation of AgNPs on PFs (A). OM images (50X objective) under bright and dark field illumination of PFs (B and C) and AgNPs@PFs (E and F). EDX spectra of PFs (D) and AgNPs@PFs (G) and insets show their SEM images.

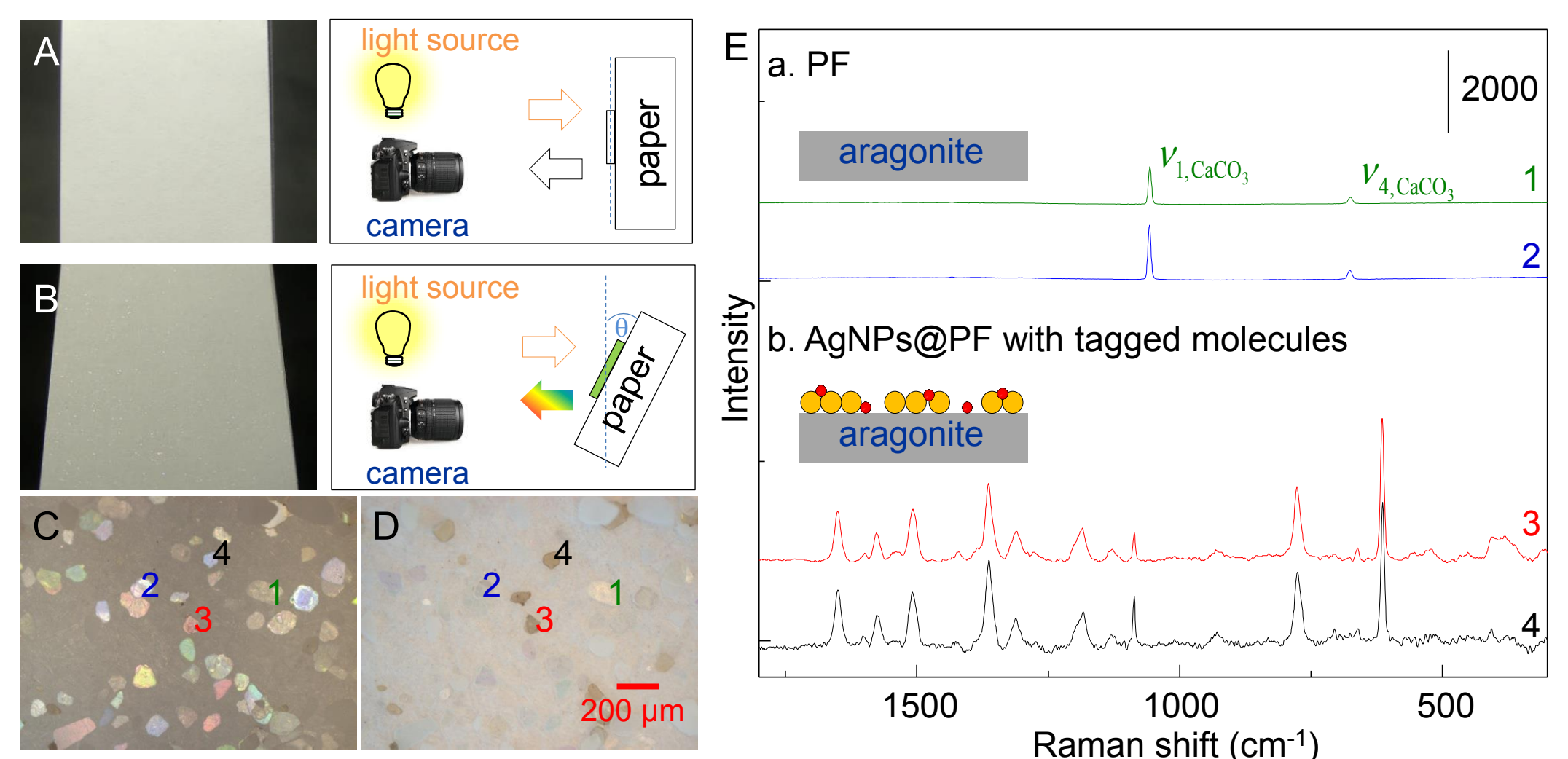
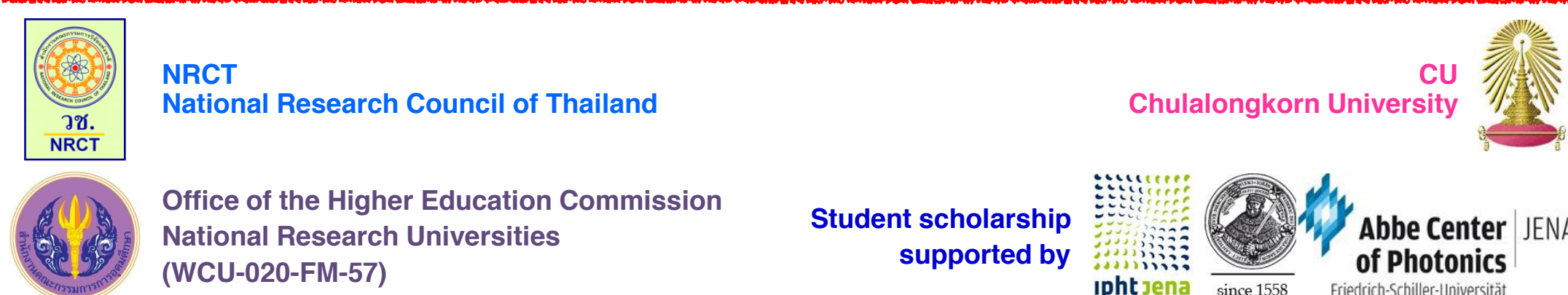


Figure 7. Photographic images of double-locked security marker on a white paper at normal (A) and tile (B) angles. OM images (10X objective) under bright (C) and dark (D) field illuminations. Raman spectra of virgin PFs (spectrum 1 and 2) and R6G-tagged molecules (10^{-7} M) on AgNPs@PFs (spectrum 3 and 4) (E).

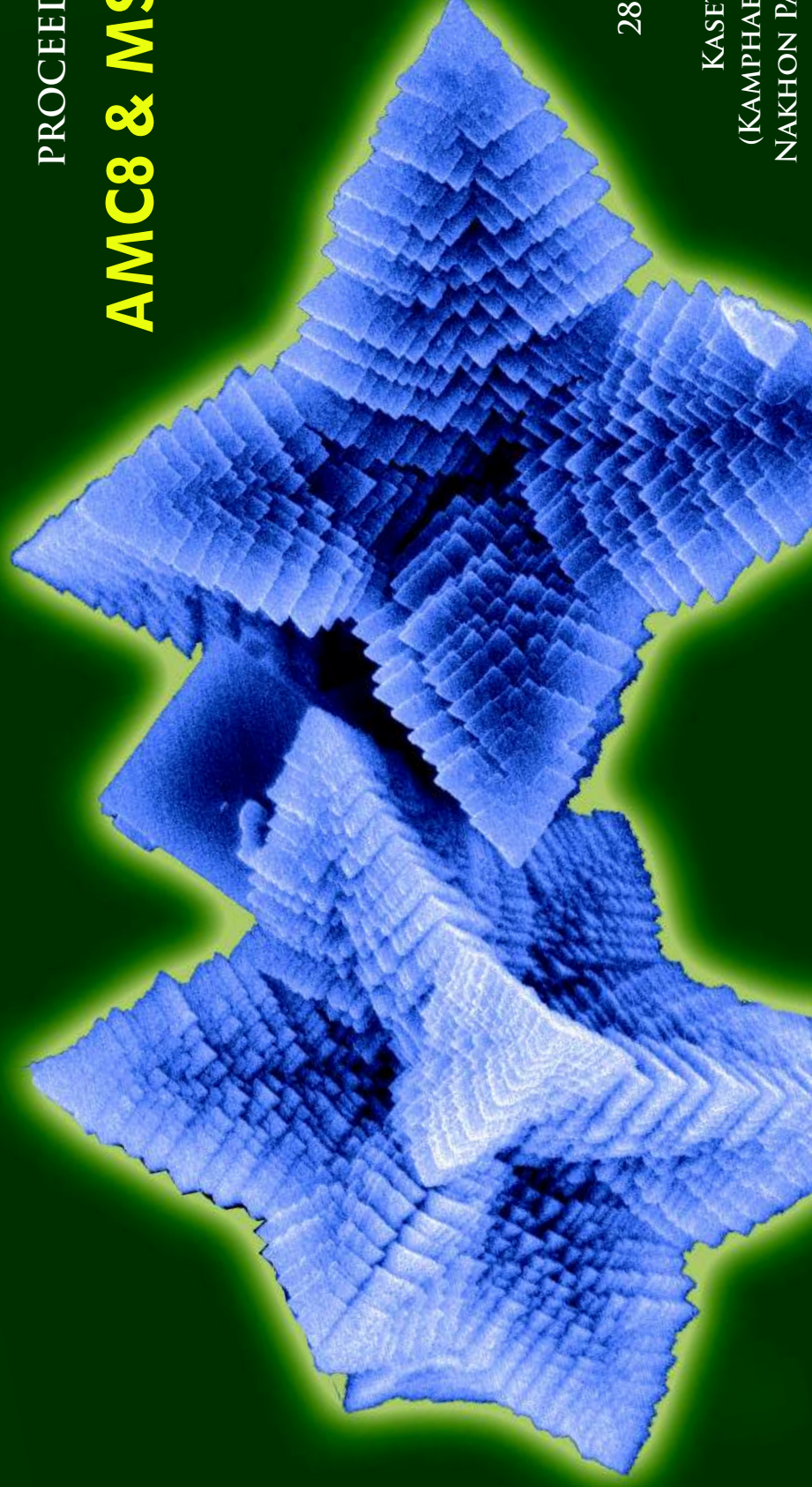
Conclusions

Double-locked security marker platform of AgNPs@PFs with unique optical phenomena and strong SERS signal was explored. The bio-inspired material demonstrated promising applications for forgery prevention of precious materials, brand name products, legal documents, contracts, and banknotes.

ACKNOWLEDGEMENTS



PROCEEDINGS OF THE **AMC8 & MST32 2015**



28-30 JANUARY 2015

KASETSART UNIVERSITY
(KAMPHAENG SAEN CAMPUS)
NAKHON PATHOM, THAILAND

Conference Website:
www.mst32.microscopythailand.org

AMC8

The 8th ASEAN Microscopy Conference

The Microscopy Society of Thailand
Official Website: www.microscopythailand.org

MST32

The 32nd Annual Conference and General
Meeting of the Microscopy Society of Thailand

SPONSORS:



HOST ORGANISATIONS:



Extraordinary Optical Transmission of Natural Aragonite Plates

Chutiparn Lertvachirapaiboon, Chuchaat Thammacharoen, Sanong Ekgsat*
Sensor Research Unit, Department of Chemistry Faculty of Science, Chulalongkorn University
254 Phayathai Rd. Patumwan, Bangkok 10330, Thailand
*Corresponding author, e-mail: sanong.e@chula.ac.th

Abstract

Aragonite plates were prepared from nacre of *Perna viridis* shells by a consecutive thermal/chemical treatment. Briefly, the cleaned nacre were baked at 300 °C for 2 h before immersing in 30 wt. % hydrogen peroxide to remove the degraded organic binder. Figures 1A and 1B show scanning electron microscope and cross-section scanning electron microscope images of nacre, respectively. After the organic matrix was removed, nacre was disintegrated into individual aragonite plates in ultrasonic radiation. The aragonite plates were washed by water several times to remove residual chemicals, degraded organic binder, and dust particles and then dried in an oven at 100 °C. The white powder of aragonite plates, Figure 1D was kept in a desiccator for further investigation. A scanning electron microscope image in Figure 1E shows pseudo-hexagonal shape of obtained aragonite plates. The average-bisector-size of aragonite plates was $3\pm0.5\text{ }\mu\text{m}$, as indicated by histogram in Figure 2A. A light optical microscope image in Figure 2B shows plate-shaped aragonite plate under bright-field and dark-field illuminations. The reflected colors of aragonite plates under bright-field illumination were originated by the interference effect of air/aragonite plate/air structural architecture. Aragonite plates showed colorless under dark-field illumination as aragonite plate was a transparent material. According to transparent property of aragonite plates, a qualitative analysis on transmission ability of aragonite plates compared with precipitated calcium carbonate was verified by immobilization of aragonite plates and precipitated calcium carbonate into a transparent urethane film (Hit2K, Nippon paint). The composite solutions were coated on glass slide. The transmittance of the urethane/aragonite plates and urethane/precipitated calcium carbonate films were then measured using fiber optic spectrometer. Figure 2C shows percent transmittance at 550 nm of urethane/aragonite plates and urethane/precipitated calcium carbonate films as a function of calcium carbonate loading. The transmittance of urethane/aragonite plates film was 3.8 times greater than that of urethane/precipitated calcium carbonate composite film. The aragonite plates from nacre could be employed as a transparent filler for polymer coating.

OP

References

1. C. Lertvachirapaiboon et al. Air-gap-enhanced pearlescent effect in periodic stratified bilayers of *Perna viridis* shell. J. Mater. Sci. 2014, Vol. 49, 6282-6289.



The Best Oral Presentation Award

Physical Science

Extraordinary optical transmission of natural aragonite plates

*Chutiparn Lertvachirapai boon,
Chuchaat Thammacharoen, Sanong Ekgasit*

Presented at

**The 8th ASEAN Microscopy Conference
&**

The 32nd Annual Conference and Meeting of the Microscopy Society of Thailand

*Kasetsart University Conference Hall at Kamphaeng Saen Campus, Nakhon Pathom, Thailand
January 28-30, 2015*



(Assoc. Prof. Dr. Torranin Chairuangsrri)
President of the Microscopy Society of Thailand

(Asst. Prof. Dr. Seksom Attamangkune)
Dean of Faculty of Agriculture at Kamphaeng Saen
Chairperson of the Local Organizing Committee

01, 28
Proceedings of the

MST31 2014



Annual Conference

**The 31st Annual Conference
of the Microscopy Society of Thailand**

**29-31 January 2014
Nakhonratchasima, Thailand**



Oral Presentation

Security Markers Based on Dye-Loaded Stacked Aragonite Microcrystals

Chutipam Lertvachirapaiboon, Thiluksakorn Jirapisitkul, Kanet Wongravee, Chuchatt Thammacharoen, and Sanong Ekgasit*

Sensor Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University
254 Phayathai Rd., Patumwan, Bangkok 10330, Thailand. Tel/Fax: (+66)-218-7585.

*Corresponding author, e-mail: Sanong.e@chula.ac.th

Abstract

Perna viridis (Asian green mussel) shells are an assembly of alternate-stratified bilayers of aragonite calcium carbonate and protein. The protein in the shell structure could be removed by consecutive thermal/chemical treatment. The decrease in protein content from 6.9 % wt. to 2.1 % wt. as determined by thermal gravimetric analysis indicated a removal of inter-aragonite crystals protein binder. After removal, the protein layers were replaced by vacant spaces while the geometrical structure of the shell was still intact. The generated air gaps were loaded with dyes. The incorporated dye provided multimodal security observation under bright and dark filed illuminations. Under bright filed illumination, the regular optical microscope (OM) image of aragonite/air stratified bilayers was observed. The incorporated dye within the structure could be visualized under dark field illumination. The bio-inspired material demonstrated the unique potential applications for forgery of valuable protection such as brand name products, legal documents, contracts and banknotes.

Introduction

Security markers is the field of materials that deals with forgery prevention. Many techniques were used to protect high-value materials and documents such as water marks, geometric lathe work, optically variable color-changing inks, holograms, microprinting, and fluorescent dyes.^{1,2} This article presents the unique optical materials which obtained from the nature. The Asian green mussel (AGM) shells show the fantastic optical phenomena so-called 'pearlescent phenomena'. These phenomena can be explained by interference and/or diffraction of light in micro/nanostructure of aragonite and protein binder layers.³⁻⁵ For this mussel shell, the thicknesses of aragonite layers and protein layers are in the range of 200-500 nm and 20-30 nm, respectively. The protein in shell structure could be removed by consecutive thermal/chemical treatment. After removal, the protein layers were replaced by vacant space while the geometrical structure of the shell was still preserved. The newly generated air gaps were loaded with dyes. The incorporated dye could be used as the multimodal security observation under different optical microscope mode.

Experimental

The AGM shells were cleaned in order to remove residual tissues and other contaminants. The shell were later baked at 300 °C for 2 h. The thermally treated shells were then immersed in 50% wt. hydrogen peroxide solution for 24 h to remove the degrade protein. After treatment, the treated shells were disintegrated to small fragments. The decrease in protein content was determined by thermal gravimetric analysis (TGA). The microcrystals of aragonite calcium carbonate after treatment was verified by Raman spectroscopy. To develop the security markers, the stacked aragonite microcrystals were immersed in dye for 30 min to induce the dye into generated air gaps. The residual dye was removed by cleaning several times until the washing water become colorless. The stacked aragonite microcrystals and incorporated dye in its structure were visualized by optical microscope.

Results and Discussion

After protein binder in AGM shells were removed by consecutive thermal/chemical treatment, the stack aragonite microcrystals were obtained. The decrease in protein content was investigated by TGA analysis.⁶ The decomposition profile at 200-300 °C which indicated the decomposition of protein was decreased from 6.9 % to 2.1 % as the most of protein binder within the shells was removed by treatment. Raman microscopy showed unique external lattice vibration at 147, 183, and 194 cm⁻¹, a strong scattering at 209 cm⁻¹, and a doublet at 703 and 706 cm⁻¹ indicating aragonite microcrystal.⁷ The security marker of this material was explored by using optical microscope. When the air gaps were filled with dye, the bright filed image was the same as those of original stack aragonite microcrystal. However, when the stack aragonite microcrystals were filled with dye, the characteristic color of the dyes was enhanced under the dark field illumination. The expressions of the colors were due to the multiple reflection within the multilayer under the oblique angle of incidences when the radiation was coupled via the dark field illumination. The incorporated dye provided multimodal security observation under bright and dark filed illumination.



31st MST Award Certificate



Best Oral Presentation : Biological Science

*C. Lertvachirapaiboon, T. Jirapisitkul, K. Wongravee,
C. Thammacharoen and S. Ekgasit*

**“Security Markers Based on Dye-Loaded Stacked Aragonite
Microcrystals”**

**The 31st Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand
January 29-31, 2014, Khao Yai, Nakhon Ratchasima**

Saroj Rujirawat

Dr. Saroj Rujirawat
Conference Chair
31st MST

Supin Chompoopong

Assoc. Prof. Dr. Supin Chompoopong
President
The Microscopy Society of Thailand

ภาคผนวก 2

ผลงานนวัตกรรมระดับนานาชาติและระดับชาติ

2.1 รางวัลเหรียญทองเกียรติยศ (Gold Medal with the Congratulations from the Jury)

ผลงาน: เทคโนโลยีการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเลเป็นวัตถุดิบคุณภาพสูงสำหรับภาคอุตสาหกรรม

หน่วยงานให้รางวัล Geneva Invention (40th International Exhibition of Inventions of Geneva, Geneva, Switzerland, 1-4 April 2012)

2.2 รางวัลเหรียญทอง (Gold Medal)

ผลงาน: เทคโนโลยีการผลิตวัสดุมูลค่าสูงจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

หน่วยงานให้รางวัล Korea Invention Promotion Association, Seoul International Innovation Fair 2011, Seoul, Korea)

2.3 รางวัลชนะเลิศการประกวด รางวัลความคิดริเริ่มทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเพื่อการพัฒนาอย่างยั่งยืน ครั้งที่ 7 พ.ศ. 2557 (7th Sci & Tech Initiative and Sustainability Awards)

ผลงาน: แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นจากธรรมชาติและนวัตกรรมการประยุกต์ใช้

หน่วยงานให้รางวัล สมาคมวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย (สวคท.) ร่วมกับบริษัท ดาว เคมิคอล ประเทศไทย จำกัด และบริษัท เอสซีจี เคมิคอลส์ จำกัด

DIPLOME



SALON INTERNATIONAL DES INVENTIONS GENÈVE

Après examen, le Jury International a décidé

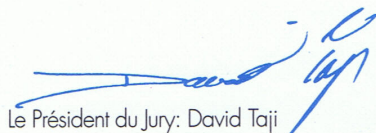
de remettre à: **Sanong EKGASIT**

pour l'invention: **Carbonate de calcium obtenu à partir de déchets de coquilles de moules vertes**

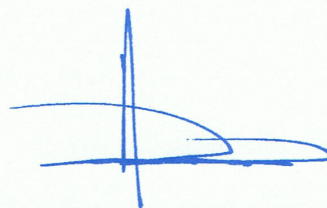


MÉDAILLE D'OR
GOLD MEDAL
GOLDMEDAILLE

Avec les félicitations du jury
With the congratulations of the jury
Mit höchsten Empfehlungen des Preisgerichtes


Le Président du Jury: David Tajj

Genève, le 20 avril 2012



Le Président du Salon: Jean-Luc Vincent

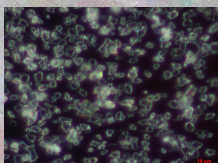
Green Mussel Calcium Carbonate



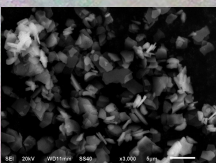
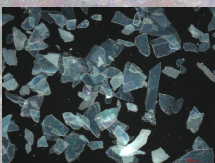
Waste Green Mussel Shells



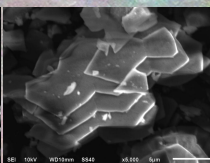
Treated Green Mussel Shells



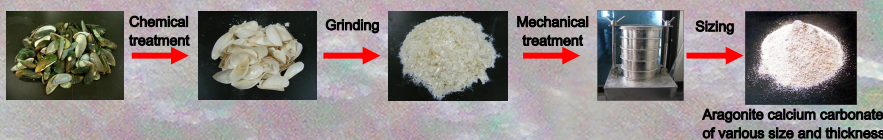
Pearlescent Calcium Carbonate (Optical Microscope)



Pearlescent Calcium Carbonate (Scanning Electron Microscope)



Various calcium-carbonate-based materials (i.e., aragonite sand, pearlescent powder, aragonite powder, and nanocalcium carbonate) were prepared from wasted green mussel shell from seafood industry using a combination of chemical and mechanical processes. By removing protein, the stratified calcium carbonated layer still show optical effect similar to the virgin one. Not only this technology have alleviate the wasted agricultural products, it helps to create value of this functional materials. The obtained calcium carbonate could be employed for various applications such as pigment and filler in cosmetics, pearlescent filler in coating, efficient catalyst for biodiesel production, and encapsulation for agricultural applications. The production of calcium-carbonate-based materials can be processed as follows:



Pearlescent Plates 200 - 500 μm

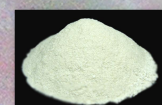


Aragonite Sand

- Color sand
- Aquarium sand
- Artificial corals



Pearlescent Plates 15-50 μm

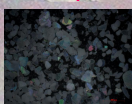
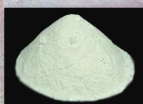


Pearlescent Calcium Carbonate

- Shimmer for Cosmetic
- Decorative Items
- Pearlescent Coating/Filler
- Pearlescent Ink/Pigment



Pearlescent Plates 50-100 μm

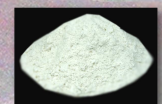


Porous Calcium Carbonate

- Insect repellent encapsulation
- Perfume encapsulation
- Fertilizer encapsulation
- Hormone encapsulation



Pearlescent Plates 5-15 μm



Calcium Carbonate Powder

- Foundation for Cosmetic
- Calcium carbonate clay for Decorative Artworks and Design



Inventors

Associate Professor Dr.Sanong Ekgasit
Associate Professor Chuchaat Thammacharoen
Dr.Kanet Wongravee
Mr.Taveesak Janduang
Miss Thiluksakorn Jirapisitkul
Mr.Supeera Nootchanat
Email : sanong.e@chula.ac.th

State of Invention

Ready to transfer for commercial applications

Affiliation

Sensor Research Unit
Department of Chemistry, Faculty of Science
Chulalongkorn University
254 Phayathai Road, Bangkok 10330, Thailand
Telephone/Fax: (+66) 2218 7585

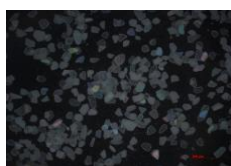


FUNDING AGENCIES

Green Mussel Calcium Carbonate

Pearlescent Plates 5-15 μm

Foundation of
Cosmetic



Clay for
Decorative
Artworks and
Design



Calcium Carbonate
Powder

Pearlescent Plates 15-30 μm

Cosmetic Shimmer
Decorative Items
Pearlescent
Coating/Filler



Pearlescent
Ink/Pigment



Pearlescent
Calcium Carbonate

Porous Calcium Carbonate

Insect repellent,
Perfume,
Fertilizer, and
Hormone
encapsulation



Pearlescent Plates 50-100 μm

Aragonite Plates

Color sand



Artificial coral



Aquarium Sand



Pearlescent Plates 200-500 μm

Inventors :

Assoc. Prof. Dr. Sanong Ekgasit
Assoc. Prof. Chuchaat Thammacharoen
Dr. Kanet Wongravee
Mr. Taveesak Janduang
Miss Thiluksakorn Jirapisitkul
Mr. Supeera Nootchanat

Telephone/Fax: (+662) 218 7585

Affiliation :

Sensor Research Unit (SRU)
Department of Chemistry,
Faculty of Science,
Chulalongkorn University
254 Phyathai Road, Bangkok
10330, Thailand

Email: sanong.e@chula.ac.th

Website: www.sru.research.chula.ac.th



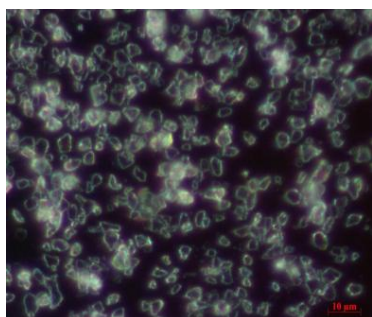
Green Mussel Calcium Carbonate



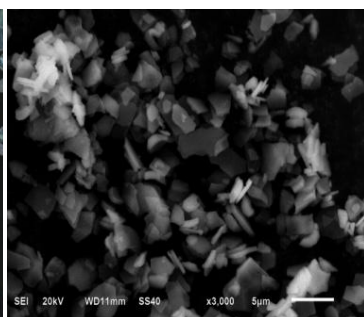
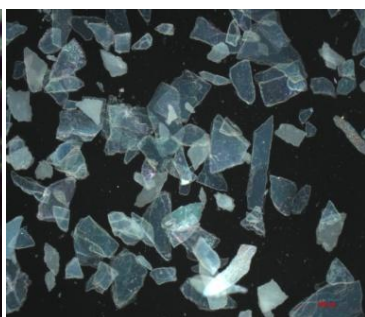
Wasted Green Mussel Shells



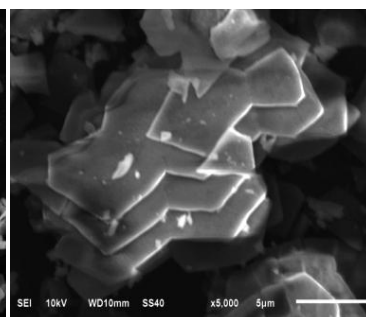
Treated Green Mussel Shells



**Pearlescent Calcium Carbonate
(Optical Microscope)**



**Pearlescent Calcium Carbonate
(Scanning Electron Microscope)**



Various calcium-carbonate-based materials (i.e., aragonite sand, pearlescent powder, aragonite powder) were prepared from wasted green mussel shell from seafood industry using a combination of chemical and mechanical processes. Not only this technology have alleviate the wasted agricultural products, it helps to create value of this functional materials. The obtained calcium carbonate could be employed for various applications such as pigment and filler in cosmetics, pearlescent filler in coating, efficient catalyst for biodiesel production, and encapsulation for agricultural applications. The production of calcium-carbonate-based materials can be processed as follows:

**Chemical
treatment**

Grinding

**Mechanical
treatment**

Sizing



**Aragonite calcium
carbonate of various size
and thickness**

KOREA INVENTION PROMOTION ASSOCIATION



SIIF Seoul
2011 International
Invention Fair 2011

Gold Prize

is hereby awarded to

SANONG EKGASIT

from Thailand

in recognition of excellent and creative efforts to invent

Technology for Value Creation of Wasted Green Mussel Shells from Sea Food Industry

exhibited at

the Seoul International Invention Fair 2011

organized by

the Korea Invention Promotion Association

in Seoul, KOREA

December 1 - 4, 2011



최종협

Choi Jong-hyub
President

Korea Invention Promotion Association



4. เทคโนโลยีการผลิตวัสดุมูลค่าสูงจากเปลือกหอยแมลงภู๋เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรม อาหารทะเล (Technology for Value Creation of Wasted Green Mussel Shells from Sea Food Industry)

ผู้ประดิษฐ์: รองศาสตราจารย์ ดร. สนอง เอกสิทธิ์

รองศาสตราจารย์ชูชาติ ธรรมเจริญ

ดร. คณศ วงษ์ระวี

นางสาวจุลิกษกร จิรพิสิฐกุล

รูปแบบของผลิตภัณฑ์: แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีประกายมุกพร้อมใช้

ผงแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นผลิตจากเปลือกหอยแมลงภู๋

จุดเด่นของนวัตกรรม: เกร็ดแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นที่มีความแวววาวเป็นประกายคล้ายมุก

ผลิตจากเปลือกหอยแมลงภู๋เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล เกร็ดแคลเซียมคาร์บอเนตขนาดต่างๆ สามารถนำไปประยุกต์ใช้หลากหลาย เช่น ทราวยเทียม สารเติมแต่งในการเคลือบผิว เครื่องสำอาง การประยุกต์ใช้ที่โดดเด่นของเกร็ดแคลเซียมคาร์บอเนตคือการใช้เป็นตัวเก็บกักสารออกฤทธิ์เนื่องจากมีลักษณะเป็นชั้นซ้อนกันและมีช่องว่างระหว่างชั้น กรรมวิธีการแปรรูปเกร็ดแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีประกายคล้ายมุกจากเปลือกหอยแมลงภู๋ไม่ยุ่งยาก ไม่ต้องใช้เครื่องมือราคาแพง ทำให้ต้นทุนการผลิตต่ำ และมีศักยภาพเชิงพาณิชย์

การประยุกต์ใช้: เป็นสารเติมแต่งในอุตสาหกรรมสีและสารเคลือบผิว

สารเติมแต่งในเครื่องสำอาง

เครื่องประดับ ตกแต่ง และออกแบบ

อุตสาหกรรมเกษตร โดยเป็นตัวกลางกักเก็บและนำส่งสารออกฤทธิ์ ปุ๋ย ฮอริโมน

อาหารเสริม ตัวนำส่งยาและสารออกฤทธิ์

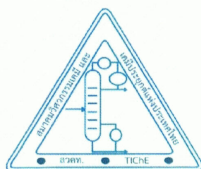
สถานะของนวัตกรรม: เทคโนโลยีการผลิตพร้อมถ่ายทอดสู่ภาคการผลิตเชิงพาณิชย์

ตัวอย่างผลิตภัณฑ์: เกร็ดประกายมุกขนาดต่างๆ

ทราวยเทียม (Aragonite Sand) จากเปลือกหอยแมลงภู๋

แหล่งทุน: ศูนย์นวัตกรรมนาโนเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รางวัลจากการประกวดนวัตกรรมในงาน SIIF2011: เหรียญทอง (Gold Medal)



สมาคมวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย

มอบประกาศเกียรติคุณฉบับนี้ให้ไว้เพื่อแสดงว่า

นายชุตีพันธ์ เลิศวชิรไพบุลย์

ได้รับรางวัล ยอดเยี่ยม

ระดับบัณฑิตศึกษา ประเภททั่วไป

การประกวดรางวัลความคิดริเริ่มทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเพื่อการพัฒนาอย่างยั่งยืน ครั้งที่ ๗

ให้ไว้ ณ วันที่ ๓๐ มิถุนายน ๒๕๕๗

รองศาสตราจารย์ ดร.อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ

(รองศาสตราจารย์ ดร.อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ)
นายกสมาคมวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย



แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นจากธรรมชาติและนวัตกรรมการประยุกต์ใช้

ทีมหอย

นายชุตินันท์ เลิศวชิรไพบุลย์ รศ. ดร.ชูชาติ ธรรมเจริญ รศ. ดร.สนอง เอกสิทธิ์
หน่วยปฏิบัติการวิจัยอุปกรณ์รับรู้ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

นวัตกรรมการแปรรูปเปลือกหอยเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมให้เป็นแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นที่มีสมบัติเชิงแสงที่โดดเด่นสำหรับการประยุกต์ใช้ที่หลากหลาย พัฒนาโดยคณะนักวิจัยชาวไทย เป็นนวัตกรรมที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม กระบวนการไม่ซับซ้อน ใช้วัสดุอุปกรณ์ที่หาได้ในประเทศ สร้างมูลค่าให้กับขยะที่ต้องเสียค่าใช้จ่ายในการกำจัด นวัตกรรมและเทคโนโลยีที่พัฒนาขึ้นพร้อมสำหรับการต่อยอดเชิงพาณิชย์

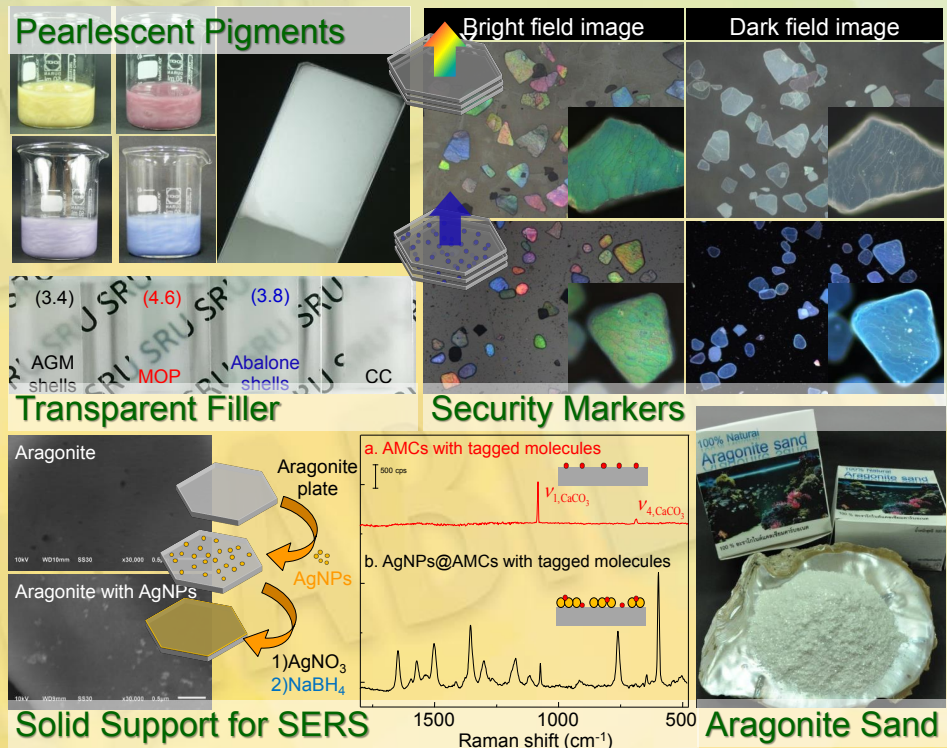


เปลือกหอยเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล
และอุตสาหกรรมเครื่องประดับ

ผลิตภัณฑ์แคลเซียมคาร์บอเนตต้นน้ำ

ECO-INNOVATION

- แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นจากธรรมชาติ
ความบริสุทธิ์สูง ราคาถูก และมีวัตถุดิบไม่จำกัด
- แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นมีลักษณะ
แผ่นบางผิวเรียบสกัดได้จากเปลือกหอยเท่านั้น
- มีพื้นที่ผิวสูง ขีดเกาะกับวัสดุรองรับได้ดี
ปรับเปลี่ยนสมบัติเชิงพื้นผิวได้ง่าย
- กระจายตัวได้ดีในน้ำ ตัวทำละลายอินทรีย์ และ
พอลิเมอร์
- MADE IN THAILAND
(เป็นนวัตกรรมของคนไทย 100%)



ตัวอย่างการประยุกต์ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นจากเปลือกหอย

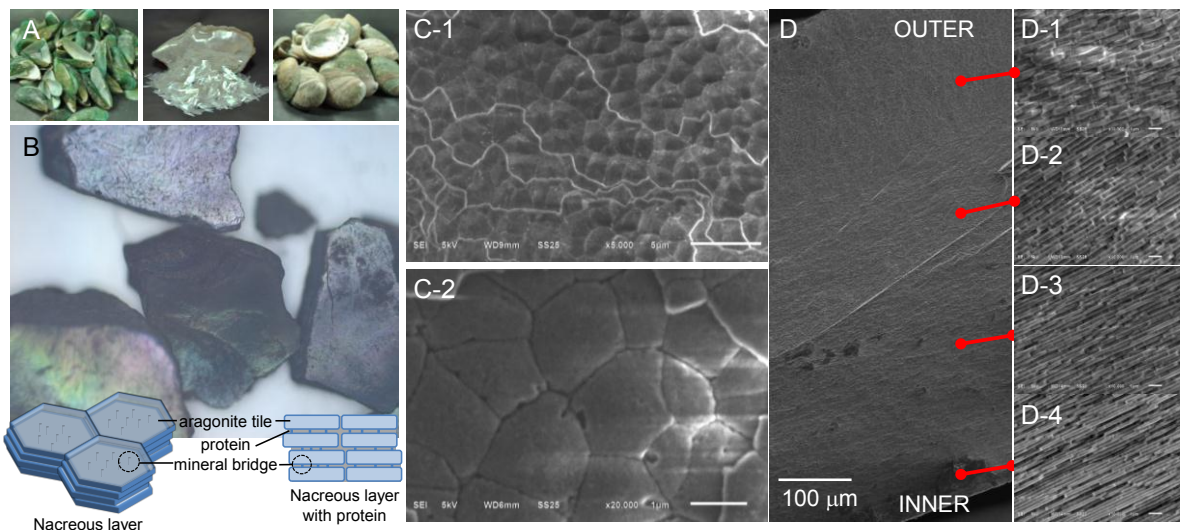
ประเทศไทยเป็นผู้นำด้านการเพาะเลี้ยงชายฝั่งของภูมิภาคอาเซียนกว่า 20 ปี

ประเทศไทยจะเป็นผู้นำด้านการแปรรูปและสร้างมูลค่าของเสียจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

สรุปสำหรับผู้บริหาร (Executive Summary)
นวัตกรรมการผลิตแผ่นประกายมุกจากเปลือกหอยแมลงภู๋เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล
Innovative Process for Manufacturing Pearlescent Plates from Waste Green Mussel Shells from Seafood Industry

1. หลักการและเหตุผล / ความสำคัญและที่มาของปัญหา

อุตสาหกรรมอาหารทะเล และอาหารทะเลแปรรูปถือเป็นอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ที่มีความสำคัญต่อประเทศ การขยายตัวของอุตสาหกรรมส่งออกอาหารทะเลทำให้มีการเพิ่มขึ้นของของเสียที่เกิดจากอุตสาหกรรมดังกล่าว หนึ่งในของเสียนี้คือเปลือกหอยจากอุตสาหกรรมอาหาร เช่น เปลือกหอยแมลงภู๋ เปลือกหอยเป่าฮื้อ นอกจากเปลือกหอยจากอุตสาหกรรมอาหารแล้วยังหมายรวมถึงเปลือกหอยจากอุตสาหกรรมอื่น ๆ เช่น เศษเปลือกหอยมุก จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ ซึ่งวิธีการกำจัดคือการฝังกลบ การกำจัดขยะเหล่านี้มีค่าใช้จ่ายสูง และก่อให้เกิดมลพิษกับสิ่งแวดล้อม ข้อมูลทางกายภาพของเปลือกหอยเหล่านี้คือแคลเซียมคาร์บอเนตอัญรูปอะราโกไนต์ ขนาดประมาณ 2-5 ไมโครเมตร ความหนา 0.2-0.5 ไมโครเมตร และโปรตีน ผู้วิจัยได้พัฒนาวิธีการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู๋ เปลือกหอยเป่าฮื้อ และเปลือกหอยมุกเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่น ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ต้นน้ำสำหรับบพประยุกต์ที่หลากหลาย เช่น (1) Security markers (2) แคลเซียมคาร์บอเนตเติมแต่งชนิดโปร่งแสง (3) สีเกล็ดประกายมุก เป็นต้น



รูปที่ 1 (A) ภาพเปลือกหอยชนิดต่างที่มีสมบัติเชิงแสงที่โดดเด่น ได้แก่ เปลือกหอยแมลงภู๋ (ซ้าย) เปลือกหอยมุก (กลาง) เปลือกหอยเป่าฮื้อ (ขวา), (B) ภาพชิ้นส่วนของเปลือกหอยแมลงภู๋จากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง และภาพวาดแสดงโครงสร้างของเปลือกหอยแมลงภู๋, (C) ภาพแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน, (D) ภาพตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงความหนาของแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งสามารถพบโครงสร้างในลักษณะคล้ายกันในเปลือกหอยเป่าฮื้อและเปลือกหอยมุก

2. วัตถุประสงค์ของโครงการ

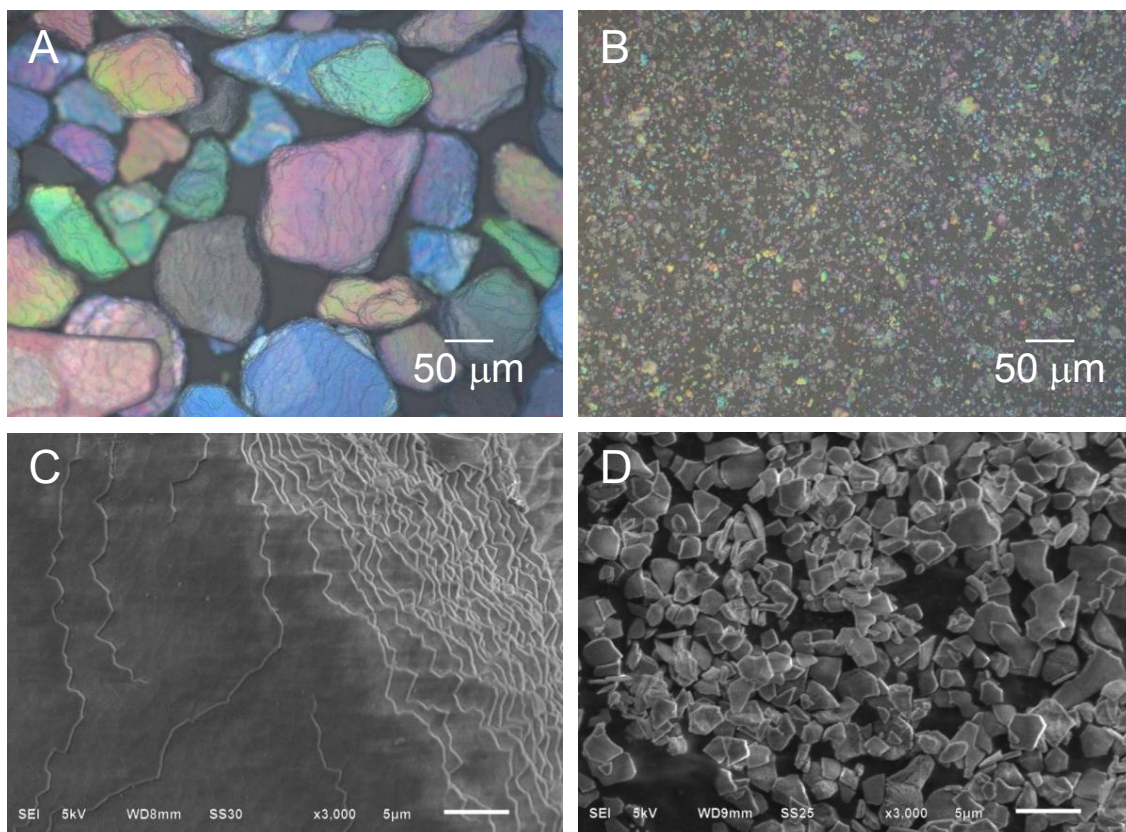
สร้างมูลค่าเชิงพาณิชย์ให้กับเปลือกหอยเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล โดยการแปรรูปเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นที่มีสมบัติเชิงแสงที่โดดเด่น

3. ระเบียบวิธีวิจัย

1. ค้นคว้าเอกสารและข้อมูลที่เกี่ยวข้อง
2. พัฒนารูปแบบการแปรรูปขยะเปลือกหอยให้กลายเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่น
3. ศึกษาข้อมูลพื้นฐานของแคลเซียมคาร์บอเนตที่แปรรูปได้ ได้แก่ ลักษณะทางกายภาพ ข้อมูลเชิงโมเลกุล และสมบัติเชิงแสง
4. ทดลองนำแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นไปใช้ในบทประยุกต์ต่าง ๆ คือ (1) Security markers (2) Solid support materials (3) แคลเซียมคาร์บอเนตเติมแต่งชนิดโปร่งแสงสำหรับพอลิเมอร์ (4) สารเคลือบกันน้ำ (5) สีเคลือบประกาย และ (6) ทราเยอะราโกไนต์

4. ผลการวิจัย

การแปรรูปขยะเปลือกหอยเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมเครื่องประดับ สามารถทำได้โดยการอบให้ความร้อนเพื่อให้โปรตีนในเปลือกหอยสลายตัว และใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ล้างสารประกอบอินทรีย์ที่ได้จากการสลายตัวของโปรตีน กระบวนการแปรรูปไม่ซับซ้อนและไม่สร้างมลพิษให้กับสิ่งแวดล้อม จากผลการทดลองพบว่าแคลเซียมคาร์บอเนตที่แปรรูปได้จากเปลือกหอยชนิดต่างๆ เป็นแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นอัญรูปอะราโกไนต์ ผิวเรียบ มีความสามารถในการสะท้อนแสงที่โดดเด่น ขนาดของแผ่นแคลเซียมต่างกันเล็กน้อย สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลากหลายดังต่อไปนี้



รูปที่ 2 (A, C) ภาพจากกล้องจุลทรรศน์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของ แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นซ้อน และ (B, D) แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่น ที่แปรรูปได้จากเปลือกหอย

1. **Security markers** สำหรับตรวจสอบการปลอมแปลงเอกสาร และผลิตภัณฑ์เลียนแบบ แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นสำหรับ security markers สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่าหรือใช้กล้อง smart phone ที่มีเลนส์เสริมจะทำให้สังเกตเห็นแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตได้ชัดเจนยิ่งขึ้น การใช้งานสามารถทำได้โดยทำให้แคลเซียมคาร์บอเนตกระจายตัวในน้ำ แล้วฉีดพ่นลงบนวัสดุรองรับ เช่น กระดาษติดภาพขณะบรรจุผลิตภัณฑ์
2. **Solid support materials** สำหรับงานวิจัยทางด้าน Molecular spectroscopy แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นเหมาะสำหรับการปรับเปลี่ยนสมบัติเชิงพื้นผิว ด้วยการยึดเกาะพื้นผิวด้วยอนุภาคนาโนเมตรเพื่อการวิจัยทางด้าน Molecular spectroscopy
3. **แคลเซียมคาร์บอเนตเติมแต่งชนิดโปร่งแสงสำหรับพอลิเมอร์** แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นขนาด 1-10 ไมครอน หนา 200-500 นาโนเมตร สามารถนำมาใช้เป็นสารเติมแต่งในพอลิเมอร์ โดยจะทำให้คุณสมบัติความโปร่งแสงของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตทั่วไปถึง 4.6 เท่า
4. **สารเคลือบกันน้ำ (Superhydrophobic coating) spectroscopy** แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นเหมาะสำหรับการปรับเปลี่ยนสมบัติเชิงพื้นผิวเพื่อให้มีสมบัติกันน้ำสำหรับงานเคลือบผิว
5. **สีเกล็ดประกายมุก (Pearlescent pigments)** คุณสมบัติที่โดดเด่นในการสะท้อนแสงและลักษณะแผ่นซ้อน ทำให้แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นที่แปรรูปได้มีความแวววาว และมีสีหลากหลายขึ้นอยู่กับมุมของแสงที่ตกกระทบ สามารถนำมาใช้เป็นสีเกล็ดประกายมุกเพื่อสร้างเอกลักษณ์ให้กับงานศิลปะ
6. **ทรายอะราโกไนต์ (Aragonite Sand)** สำหรับเลี้ยงสัตว์ทะเลสวยงาม

5. ความเป็นนวัตกรรมของโครงการ

นวัตกรรมการจัดการความรู้: การแปรรูปเปลือกหอยเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเลให้เป็นวัตถุดิบต้นน้ำเชิงพาณิชย์

นวัตกรรมกระบวนการผลิตและแปรรูป: กระบวนการที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมที่พัฒนาขึ้นจากองค์ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับโครงสร้างของเปลือกหอย

นวัตกรรมวัสดุชีวภาพ: แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีสมบัติเชิงแสงโดดเด่น ที่สกัดได้จากเปลือกหอยเท่านั้น ไม่สามารถผลิตได้จากกระบวนการทางอุตสาหกรรม

ผลิตภัณฑ์นวัตกรรม: ผลิตภัณฑ์ต้นแบบที่หลากหลายมีสมบัติโดดเด่นที่พัฒนาต่อเนื่องจาก ขนาด รูปร่าง สมบัติเชิงแสง สมบัติเชิงเคมี ของแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอย

นวัตกรรมทางสังคม: สร้างจิตสำนึกที่ดีในการเห็นคุณค่าของธรรมชาติและการอนุรักษ์สิ่งแวดล้อม

6. สรุปผลการวิจัย

คณะผู้วิจัยประสบความสำเร็จในการพัฒนานวัตกรรมการแปรรูปเปลือกหอยเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นสกัดได้จากเปลือกหอยเท่านั้น มีสมบัติเชิงแสงที่โดดเด่น ประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย กระบวนการแปรรูปเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ไม่ซับซ้อน ใช้วัสดุอุปกรณ์ที่หาได้ในประเทศ เป็นการสร้างมูลค่าให้กับขยะที่ต้องเสียค่าใช้จ่ายในการกำจัด พร้อมสำหรับการต่อยอดเชิงพาณิชย์ นวัตกรรมการแปรรูปแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นจากขยะเปลือกหอยและนวัตกรรมการประยุกต์ใช้งานเป็นนวัตกรรมที่ตอบรับกับการเติบโตของอุตสาหกรรมแปรรูปอาหารทะเลของประเทศไทย มีศักยภาพในการนำมาใช้และการพัฒนาต่อยอด เป็นนวัตกรรมของคนไทยเพื่อคนไทยได้ใช้ประโยชน์

ภาคผนวก 3
ทรัพย์สินทางปัญญา

ร่างสิทธิบัตร เรื่อง แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอย และกรรมวิธีการผลิต
(calcium carbonate flakes from shells and method of producing the same)

รายละเอียดการประดิษฐ์

1. ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์

แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอย และกรรมวิธีการผลิต

5 (calcium carbonate flakes from shells and method of producing the same)

2. ลักษณะและความมุ่งหมายของการประดิษฐ์

10 การประดิษฐ์นี้เปิดเผยกรรมวิธีการผลิตแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอย โดยการอบให้ความร้อนเพื่อทำลายโปรตีนในโครงสร้างของเปลือกหอยและล้างโปรตีนที่ละลายตัวแล้วออกไปด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นที่มีฤทธิ์เป็นด่าง แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่ผลิตได้มีลักษณะเป็นผงสีขาวละเอียด แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่ผลิตได้มีรูปร่างเป็นแผ่นขนาด 3-10 ไมโครเมตรหนา 0.2-0.5 ไมโครเมตรขึ้นอยู่กับชนิดของเปลือกหอย สามารถแขวนลอยและกระจายตัวได้ดีในของเหลว เช่น น้ำ แอลกอฮอล์ สารละลายอินทรีย์

15 ความมุ่งหมายของการประดิษฐ์นี้คือการผลิตแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอย โดยกรรมวิธีการผลิตแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่เปิดเผยนี้เป็นกรรมวิธีการผลิตที่มีประสิทธิภาพ เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ไม่ต้องใช้เครื่องมือที่ซับซ้อน สามารถขยายกำลังการผลิตให้สอดคล้องกับความต้องการ ซึ่งเป็นการสร้างมูลค่าให้กับของเสียจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรมที่หลากหลาย เช่น อุตสาหกรรมกระดาษและเนื้อเยื่อกระดาษ อุตสาหกรรมสี อุตสาหกรรมยาง อุตสาหกรรมพลาสติก อุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมยา ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพดิน และการบำบัดน้ำเสีย

20

3. สาขาวิทยาการที่เกี่ยวข้องกับการประดิษฐ์

วัสดุศาสตร์

25 4. ภูมิหลังของศิลปะหรือวิทยาการที่เกี่ยวข้อง

แคลเซียมคาร์บอเนตมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว ไม่ละลายน้ำ ในธรรมชาติจะพบในรูปของหินคาร์บอเนต นอกจากนั้นยังพบว่าแคลเซียมคาร์บอเนตยังเป็นองค์ประกอบหลักของสิ่งมีชีวิตบางชนิด เช่น เปลือกหอย ปะการัง เป็นต้น โดยอัญรูปของแคลเซียมคาร์บอเนตที่พบได้ในธรรมชาติมี 3 แบบ คือ แคลไซต์ อะราโกไนต์ และวาเทอไรต์ แคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขายในเชิงพาณิชย์มีอยู่ 2 ลักษณะ คือ แคลเซียมคาร์บอเนตธรรมชาติ (ground calcium carbonate, GCC) และแคลเซียมคาร์บอเนตสังเคราะห์ (precipitated calcium carbonate, PCC) แคลเซียมคาร์บอเนตธรรมชาติจะหมายถึงหินปูน

30

อัญรูปแคลไซต์ การเกิดหินปูนในธรรมชาติเกิดจากการทำปฏิกิริยาของแคลเซียมไฮดรอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ที่ละลายอยู่ในน้ำตามธรรมชาติได้เป็นแคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งต้องใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนั้นแคลเซียมคาร์บอเนตธรรมชาติยังมีสารประกอบแคลเซียมในรูปแบบอื่น ๆ ปะปนอยู่ด้วย เช่น แคลเซียมไฮดรอกไซด์ แคลเซียมออกไซด์ แคลเซียมคาร์บอเนตสังเคราะห์ได้จากการนำแคลเซียมคาร์บอเนตธรรมชาติมาเผาให้ได้แคลเซียมออกไซด์ และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ จากนั้นนำแคลเซียมออกไซด์มาละลายน้ำให้ได้เป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์ แล้วนำสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์มาทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ให้ได้เป็นแคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งวิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้สังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตในอุตสาหกรรม แคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้มีความบริสุทธิ์สูงกว่าแคลเซียมคาร์บอเนตธรรมชาติ

- 5 ปริมาณการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตทั่วโลกทั้งแคลเซียมคาร์บอเนตธรรมชาติ และแคลเซียมคาร์บอเนตสังเคราะห์อยู่ที่ 74 ล้านตัน (ค.ศ.2011) อุตสาหกรรมที่มีการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตมากที่สุดคือ อุตสาหกรรมกระดาษ (39%) รองลงมาคืออุตสาหกรรมพลาสติก (26%) โดยปริมาณการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตยังเพิ่มมากขึ้นทุกปี ส่งผลให้มีการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น ตลอดจนพัฒนาวิธีการสังเคราะห์เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของแคลเซียมคาร์บอเนต
- 10 เหมาะสมกับการใช้งานมากขึ้น โดยมีสิทธิบัตรและเอกสารทางวิชาการที่เปิดเผยวิธีการประดิษฐ์แคลเซียมคาร์บอเนตยกตัวอย่างดังต่อไปนี้

1. Bleakley I.S. และ Jones T.R. (สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ 5,342,600 ออกเมื่อวันที่ 30 สิงหาคม ค.ศ.1994) เปิดเผยวิธีการผลิตแคลเซียมคาร์บอเนต โดยการผสมหินปูนกับน้ำแล้วกวนเป็นเวลา 25 นาที เพื่อให้ได้เป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์ แยกสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ออกจากหินปูนที่เหลือโดยการกรอง เทสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ลงในเครื่องกวนผสม โดยให้ความเร็วรอบในการกวนผสมเท่ากับ 22,500 รอบต่อนาที เติมห๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยอัตราเร็ว 0.04 โมลต่อนาที ขณะที่เติมห๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ให้ลดความเร็วรอบในการกวนเหลือ 2,000 รอบต่อนาที เติมห๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จนกระทั่งสารละลายมีค่าความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ pH 7 จึงหยุดเติม กรองตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนตออกจากของผสมแล้วทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

2. Liu S., Michael M.J., William F.C. และ Patrick M.D. (สิทธิบัตร เลขที่ WO 2004/071450 A2 ออกเมื่อวันที่ 26 สิงหาคม ค.ศ.2004) เปิดเผยกรรมวิธีการผลิตแคลเซียมคาร์บอเนต โดยเตรียมสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 14.8% โดยน้ำหนัก จากการละลายแคลเซียมออกไซด์น้ำหนัก 6,868 กรัม แยกเฉพาะสารละลายสีขาวขุ่นของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ออกมาเติมห๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยอัตราเร็ว 25 ลิตรต่อนาที ภายใต้การกวนผสม ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือตะกอนของแคลเซียมคาร์บอเนต เติมห๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จนกระทั่งสารละลายมีค่าความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ pH 7 จึงหยุดเติม กรองตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้ออกจากสารละลายแล้วทำให้แห้งโดยการอบที่

อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส ไข่ข้ามคืน แคลเซียมคาร์บอเนตที่ผลิตได้นี้มีขนาดของอนุภาคประมาณ 1-4 ไมโครเมตร

3. Howard D.K., Finan M.A. และ Lees M.J. (สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ 4,559,214 ออกเมื่อวันที่ 17 ธันวาคม 1985) เปิดเผยกรรมวิธีการผลิตแคลเซียมคาร์บอเนต จากการทำปฏิกิริยาของสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ในกรดพอลิมาเลอิก และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ กับสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต โดยค่อย ๆ เทสารทั้งสองผสมกันภายใต้การกวน ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนต หลังจากปฏิกิริยาลิ้นสุดกวนผลิตภัณฑ์ของผสมต่อไปอีก 15 นาที กรองแคลเซียมคาร์บอเนตออกจากสารละลายแล้วทำให้แห้ง โดยผลิตภัณฑ์แคลเซียมคาร์บอเนตที่ผลิตได้ จะเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีพื้นที่ผิวสูง (23 ตารางเมตรต่อกรัม)

4. You K.J. (สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ 5,910,214 ออกเมื่อวันที่ 8 มิถุนายน ค.ศ.1999) เปิดเผยวิธีการผลิตแคลเซียมคาร์บอเนต โดยการเติมก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ความเข้มข้น 30% โดยปริมาตร ลงในสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 8% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยอัตราเร็วในการเติมอยู่ที่ 60 ลิตรต่อนาที หลังจากปฏิกิริยาลิ้นสุดกรองตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนตแล้วทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง แคลเซียมคาร์บอเนตที่ผลิตได้มีขนาดเฉลี่ย 0.6 ไมโครเมตร ค่อยเติมแคลเซียมคาร์บอเนตลงในสารละลายผสมของโซเดียมพอลิอะคริเลต และโคพอลิเมอร์ของกรดอะคริลิกกับกรดมาเลอิก ภายใต้การกวนผสมที่ความเร็ว 60 รอบต่อนาที เติมแคลเซียมคาร์บอเนตจนมีความเข้มข้นเท่ากับ 60% โดยน้ำหนัก ปรับความเร็วในการกวนผสมเป็น 2,000 รอบต่อนาที กวนผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์มาเข้าเครื่องบดแบบเปียก (wet-grinded) ขนาดของเม็ดบดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มิลลิเมตร บดที่ความเร็วรอบ 60 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 40 นาที ผลิตภัณฑ์แคลเซียมคาร์บอเนตหลังจากบดมีขนาดสม่ำเสมอ โดยมีขนาดเฉลี่ย 0.3 ไมโครเมตร

5. Yu J., Lei M., Cheng B., และ Zhao X. (ค.ศ.2004) สังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตโดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต และสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ เริ่มจากการผสมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตกับสารละลายพอลิเมอร์ เช่น พอลิอะคริลิกแอซิด พอลิเอทิลีนไกลคอล และพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และปรับความเป็นกรด-ด่างของสารละลายเท่ากับ pH 10 จากนั้นเติมสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ลงไปในการกวนผสมอย่างรวดเร็วเป็นเวลา 1 นาที จากนั้นตั้งสารละลายที่ทำปฏิกิริยาแล้วไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์จะมีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับการเลือกชนิดของโพลิเมอร์ เช่น ได้เป็นผลึกของแคลไซต์เมื่อใช้พอลิอะคริลิกแอซิด และจะได้โครงสร้างแบบเดนไดรต์ (dendrite) เมื่อใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์

6. Nishida I. (ค.ศ. 2004) สังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตจากการทำปฏิกิริยาของสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในภาชนะที่มีการให้คลื่นอัลตราโซนิก (ความถี่

24 kHz) จากอัลตราโซนิกโฮโมจีไนเซอร์ (ultrasonic homogenizer) โดยควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายที่ pH 8.8 และอุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยาที่ 30 ± 0.5 องศาเซลเซียส แคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ได้เป็นอัญรูปวาเทอไรต์ซึ่งมีขนาดเล็กและพื้นที่ผิวสูง

7. Bang J. และคณะ (ค.ศ.2011) ได้พัฒนาวิธีการสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตโดยการทำปฏิกิริยาระหว่างสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ และฟองก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยความเข้มข้นของสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์อยู่ที่ 0.1-0.5 โมลาร์ และอัตราการฟองฟองก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ที่ 0.4-1.0 ลิตรต่อนาที่ วิธีนี้มีข้อดีกว่าการฟองก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ธรรมดา คือปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วกว่า ผลิตภัณฑ์แคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ได้มีขนาดสม่ำเสมอ โดยมีขนาดประมาณ 1.5 ไมโครเมตร
- 10 จากข้อมูลภูมิหลังศิลปะวิทยาการ ทั้งสิทธิบัตรและบทความทางวิชาการเป็นการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น ตลอดจนพัฒนาวิธีการสังเคราะห์เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของแคลเซียมคาร์บอเนตเหมาะสมกับการใช้งานมากขึ้น อย่างไรก็ตามวัตถุดิบที่ใช้ในการสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตยังต้องใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากหินคาร์บอเนตเป็นวัสดุตั้งต้นน้ำ แต่ธรรมชาติยังมีแหล่งแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากสิ่งมีชีวิตโดยเฉพาะจากเปลือกหอย เปลือกหอยธรรมชาติเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีทั้ง 3 อัญรูปคือ แคลไซต์ อะราโกไนต์ และวาเทอไรต์ โดยเฉพาะอัญรูปอะราโกไนต์จะเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งมีลักษณะเป็นแผ่นที่มีขนาดสม่ำเสมอ โดยมีขนาดของแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตประมาณ 3-10 ไมโครเมตรหนา 0.2-0.5 ไมโครเมตร ขึ้นอยู่กับชนิดของเปลือกหอย โครงสร้างพื้นฐานของเปลือกหอยจะประกอบด้วยแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตเรียงซ้อนทับกันเป็นชั้นอย่างเป็นระเบียบ โดยมีโปรตีนบาง ๆ เป็นตัวเชื่อมประสานระหว่างแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนต ทำให้แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตไม่สามารถแยกออกจากกันได้ แต่โปรตีนที่อยู่ระหว่างแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตนั้นสามารถสลายตัวได้ที่อุณหภูมิประมาณ 150-300 องศาเซลเซียส ทำให้โครงสร้างของเปลือกหอยไม่แข็งแรงและพร้อมที่จะสลายตัวเป็นแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตแผ่นเล็ก ๆ ได้ จากนั้นแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากการอบด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในอ่างอัลตราโซนิก เพื่อล้างโปรตีนที่สลายตัว และทำให้แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตแต่ละแผ่นแยกออกจากกัน แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากกระบวนการดังกล่าวไม่ได้ทำปฏิกิริยาเคมีใด ๆ กับสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยกรรมวิธีการสร้างแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยนี้เป็นวิธีการที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม กระบวนการไม่ซับซ้อน และสามารถเพิ่มกำลังการผลิตให้สอดคล้องกับความต้องการของภาคอุตสาหกรรมได้

5. คำอธิบายรูปเขียนโดยย่อ

- 30 รูปที่ 1 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แสดงแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีประกายมุกที่ผลิตได้จากเปลือกหอยมุก ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า

- รูปที่ 2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มี
 ปรักายมุกที่ผลิตได้จากเปลือกหอยมุก ที่กำลังขยาย 3,000 เท่า
- รูปที่ 3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มี
 ปรักายมุกที่ผลิตได้จากเปลือกหอยมุก ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า
- 5 รูปที่ 4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แสดงแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีปรักายมุกที่ผลิตได้จากเปลือก
 หอยแมลงภู่ ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า
- รูปที่ 5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มี
 ปรักายมุกที่ผลิตได้จากเปลือกหอยแมลงภู่ ที่กำลังขยาย 3,000 เท่า
- รูปที่ 6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มี
 10 ปรักายมุกที่ผลิตได้จากเปลือกหอยแมลงภู่ ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า
- รูปที่ 7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แสดงแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีปรักายมุกที่ผลิตได้จากเปลือก
 หอยแมลงเป่าฮื้อ ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า
- รูปที่ 8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มี
 ปรักายมุกที่ผลิตได้จากเปลือกหอยเป่าฮื้อ ที่กำลังขยาย 3,000 เท่า
- 15 รูปที่ 9 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มี
 ปรักายมุกที่ผลิตได้จากเปลือกหอยเป่าฮื้อ ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า
- รูปที่ 10 แถบกระเจิงแสงรามาน (Raman scattering spectrum) ของแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มี
 ปรักายมุกที่ผลิตได้จากเปลือกหอยมุก

20 6. การเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์

กรรมวิธีการผลิตแผ่นปรักายมุกจากเปลือกหอยสองฝา ซึ่งเป็นของเสียจากอุตสาหกรรม
 ประมง สามารถทำได้โดยล้างเปลือกหอยสองฟาด้วยน้ำ นำไปอบเพื่อทำลายโปรตีนในโครงสร้างของ
 เปลือกหอยและล้างโปรตีนที่สลายตัวแล้วออกไปด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นที่มีฤทธิ์
 เป็นด่าง โดยกรรมวิธีการผลิตแผ่นปรักายมุกจากเปลือกหอยสองฟามีขั้นตอนโดยสมบูรณ์ดังต่อไปนี้

- 25 (1) ล้างเปลือกหอยโดยการแช่เปลือกหอยในน้ำ กำจัดเศษดิน เศษเนื้อ และเพรียงที่ติดอยู่กับเปลือก
 หอยด้วยการถูออก เปลือกหอยที่ใช้เป็นหอยสองฝา รวมถึงแต่ไม่จำกัดเพียงเปลือกหอยแมลงภู่
 เปลือกหอยมุก เป็นต้น
- (2) บดเปลือกหอยให้เป็นชิ้นเล็ก ๆ ขนาดประมาณ 5-20 มิลลิเมตร สำหรับวิธีการบด ทำได้โดยวิธีที่
 ทรากันโดยทั่วไป เช่น การทุบ การหัก การบีบให้แตก เป็นต้น
- 30 (3) วางเปลือกหอยที่ทุบเป็นชิ้นเล็ก ๆ แล้วในถาด เกลี่ยให้หนาพอกันทั้งถาด เรียงถาดซ้อนกันเป็นชั้น ๆ
 ในเตาอบ

- (4) อบเปลือกหอยที่อุณหภูมิ 150-300 องศาเซลเซียส อุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 200-250 องศาเซลเซียส อุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดคือ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 0.5-8 ชั่วโมง ระยะเวลาที่เหมาะสมคือ 2-4 ชั่วโมง ระยะเวลาในการอบที่เหมาะสมที่สุดคือ 2 ชั่วโมง
- (5) นำเปลือกหอยออกจากเตาอบ ทำให้เปลือกหอยเย็นลงที่อุณหภูมิห้อง
- 5 (6) แช่เปลือกหอยในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้น 10 – 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ภายในสภาวะต่าง โดยต่างที่ใช้ รวมถึงแต่ไม่จำกัดเพียงโซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (potassium hydroxide) แคลเซียมไฮดรอกไซด์ (calcium hydroxide) ความเข้มข้นของต่างในสารละลายเท่ากับ 0.05-1.0 โมลาร์ เป็นระยะเวลา 0.5-48 ชั่วโมง โดยแช่ในอ่างอัลตราโซนิกความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เหมาะสมคือ 30-50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เหมาะสมที่สุดคือ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และความเข้มข้นสุดท้ายของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เหมาะสมคือ 0.1-0.5 โมลาร์ ความเข้มข้นสุดท้ายของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เหมาะสมที่สุดคือ 0.1 โมลาร์ ระยะเวลาในการแช่เปลือกหอยที่เหมาะสมคือ 1-6 ชั่วโมง ระยะเวลาในการแช่เปลือกหอยที่เหมาะสมที่สุดคือ 2 ชั่วโมง
- 10 (7) ปลอ่ยให้เปลือกหอยจากขั้นตอนที่ (6) ตกตะกอน
- (8) เทสารละลายด้านบนออกให้เหลือเฉพาะเปลือกหอยที่ตกตะกอนแล้วจากขั้นตอนที่ (7)
- (9) ล้างเปลือกหอยจากขั้นตอนที่ (8) ด้วยน้ำโดยการแช่น้ำแล้วกววนโดยใช้เครื่องกววน ที่ความเร็วรอบการกววนเท่ากับ 150-500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5-20 นาที แล้วปลอ่ยให้เปลือกหอยตกตะกอน จากนั้นเทสารละลายด้านบนออก ทำเช่นนี้อีกหนึ่งครั้ง ความเร็วรอบในการกววนที่เหมาะสมคือ 200-400 รอบต่อนาที ความเร็วรอบในการกววนที่เหมาะสมที่สุดคือ 200 รอบต่อนาที ระยะเวลาในการกววนที่เหมาะสมคือ 5-10 นาที ระยะเวลาในการกววนที่เหมาะสมที่สุดคือ 5 นาที
- 20 (10) ล้างเปลือกหอยจากขั้นตอนที่ (9) ด้วยเอทานอลโดยการแช่เปลือกหอยจากขั้นตอนที่ (9) ในเอทานอลแล้วกววนโดยใช้เครื่องกววน ที่ความเร็วรอบ 150-500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5-20 นาที แล้วปลอ่ยให้เปลือกหอยตกตะกอน จากนั้นเทสารละลายด้านบนออก ทำเช่นนี้อีกหนึ่งครั้ง
- 25 (11) ทำให้เปลือกหอยที่ผ่านการล้างในขั้นตอนที่ (10) แห้ง โดยการเกลยบนภาต เกลยให้กระจายทั่วภาต แล้วตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง

ตัวอย่างที่ 1

- ซึ่งเปลือกหอยมุก 1 กิโลกรัม ล้างเปลือกหอยมุกโดยการแช่น้ำ กำจัดเศษดิน เศษเนื้อ และ
- 30 เพรียงที่ติดอยู่กับเปลือกหอยด้วยการถูออก ทำให้เปลือกหอยมุกเป็นชิ้นเล็ก ๆ ขนาดประมาณ 5-20 มิลลิเมตร โดยการทุบ วางเปลือกหอยมุกที่ทุบเป็นชิ้นเล็กในภาต แล้วเกลยให้หนาทั่วกันทั้งภาต นำไปอบ

ที่อุณหภูมิในการอบอยู่ที่ 200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำให้เปลือกหอยเย็นลงที่อุณหภูมิห้อง เทเปลือก
 หอยลงในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในสภาวะต่าง ที่ความ
 เข้มข้นของด่างเท่ากับ 0.1 โมลาร์ นำไปวางในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ
 แคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่นที่มีประกายมุก ตั้งทิ้งไว้ให้ตกตะกอน ล้างแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้
 5 ด้วยน้ำโดยเทน้ำให้ท่วมแล้วกวาดโดยใช้ใบกวานที่ความเร็ว 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที ปล่อยให้
 แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอน เทสารละลายด้านบนออก ทำเช่นนี้อีกหนึ่งครั้ง ล้างแผ่นแคลเซียม
 คาร์บอเนตที่ได้ด้วยเอทานอลโดยการเทเอทานอลให้ท่วม ใช้ใบกวานที่ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที เป็น
 เวลา 5 นาที ปล่อยให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ตกตะกอน เทสารละลายด้านบนออก ทำเช่นนี้อีกหนึ่งครั้ง เท
 ผลิตภัณฑ์ที่ได้ลงบนภาดเกลี่ยให้กระจายทั่วภาด ตั้งผลิตภัณฑ์ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

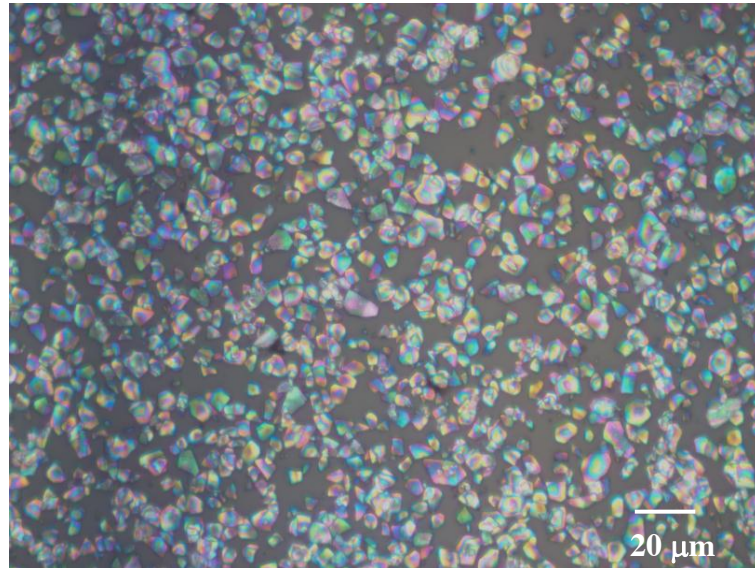
10

ตัวอย่างที่ 2

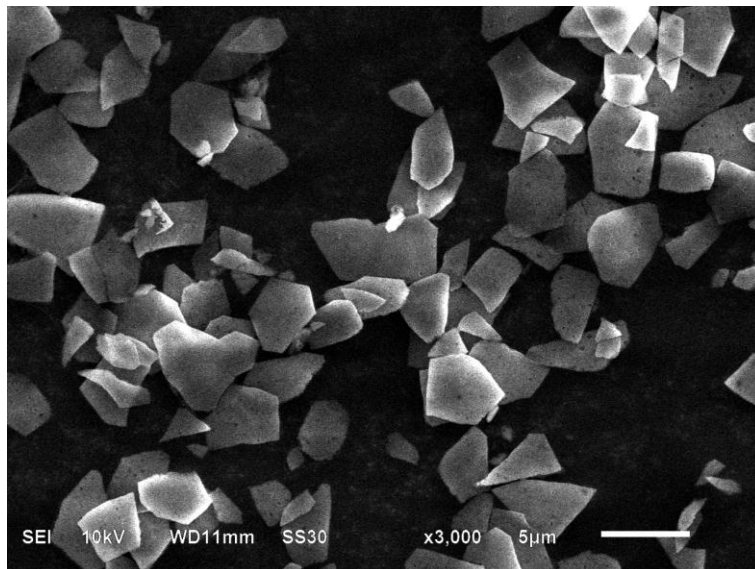
ซึ่งเปลือกหอยแมลงภู่ 1 กิโลกรัม ล้างเปลือกหอยแมลงภู่โดยการแช่ในน้ำ กำจัดเศษดิน เศษ
 เนื้อ และเพรียงที่ติดอยู่กับเปลือกหอยด้วยการถูออก ทำให้เปลือกแมลงภู่เป็นชิ้นเล็ก ๆ ขนาดประมาณ
 5-20 มิลลิเมตร โดยการทุบ วางเปลือกหอยแมลงภู่ที่ทุบเป็นชิ้นเล็กในภาด แล้วเกลี่ยให้หนาทั่วกันทั้งภาด
 15 นำไปอบที่อุณหภูมิในการอบอยู่ที่ 200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำให้เปลือกหอยเย็นลงที่อุณหภูมิห้อง
 จากนั้นนำเปลือกหอยที่ผ่านการอบแล้วเทลงในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 50 เปอร์เซ็นต์
 โดยน้ำหนัก ในสภาวะต่าง ที่ความเข้มข้นของด่างเท่ากับ 0.1 โมลาร์ นำไปวางในเครื่องอัลตราโซนิก
 เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือแคลเซียมคาร์บอเนตแบบแผ่น ตั้งทิ้งไว้ให้ตกตะกอน ล้างแผ่น
 แคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้ด้วยน้ำโดยเทน้ำให้ท่วมแล้วกวาดโดยใช้ใบกวานที่ความเร็ว 200 รอบต่อนาที เป็น
 20 เวลา 5 นาที ปล่อยให้แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอน เทสารละลายด้านบนออก ทำเช่นนี้อีกหนึ่งครั้ง
 ล้างแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้ด้วยเอทานอลโดยการเทเอทานอลให้ท่วม ใช้ใบกวานที่ความเร็วรอบ
 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที ปล่อยให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ตกตะกอน เทสารละลายด้านบนออก ทำเช่นนี้
 อีกหนึ่งครั้ง เทผลิตภัณฑ์ที่ได้ลงบนภาดเกลี่ยให้กระจายทั่วภาด ตั้งผลิตภัณฑ์ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

กรรมวิธีการประดิษฐ์ที่ดีที่สุด เป็นไปตามกรรมวิธีตามตัวอย่างที่ 1 และ 2 ที่ได้กล่าวมาแล้ว

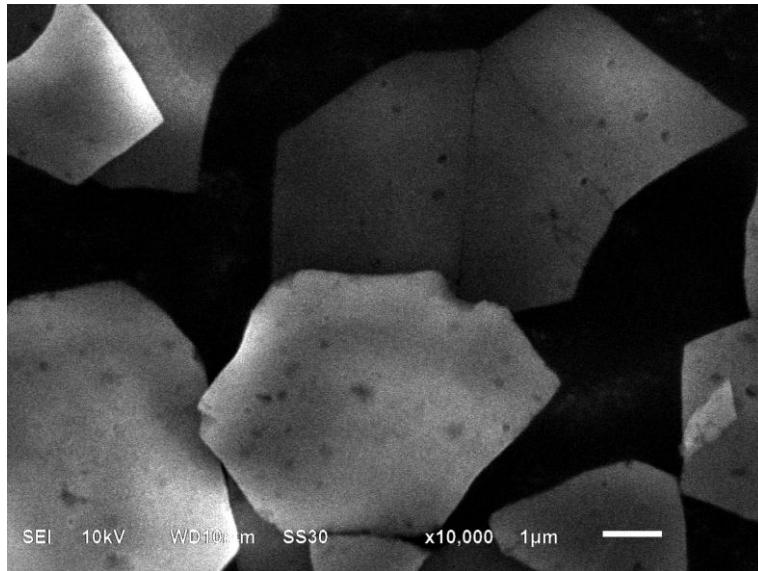
25



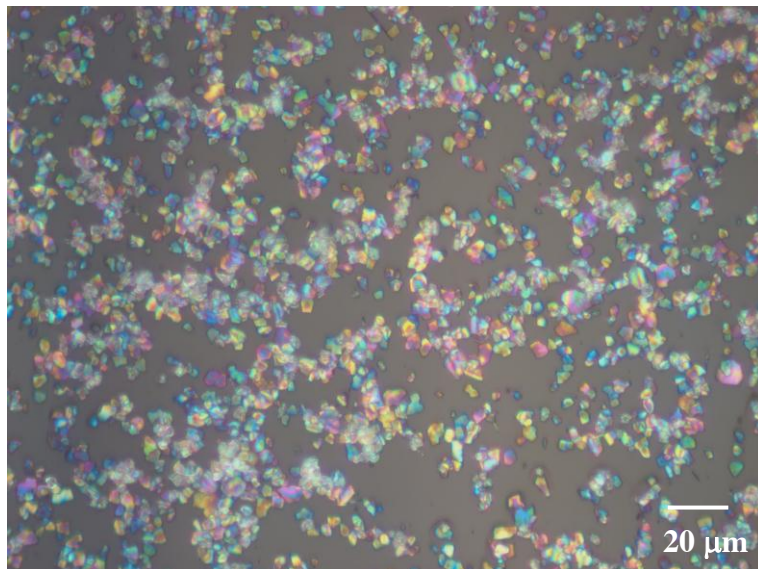
รูปที่ 1



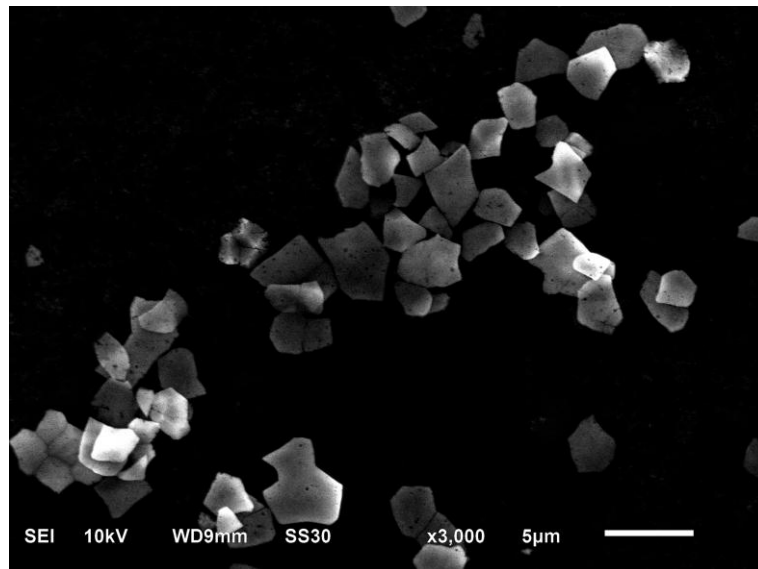
รูปที่ 2



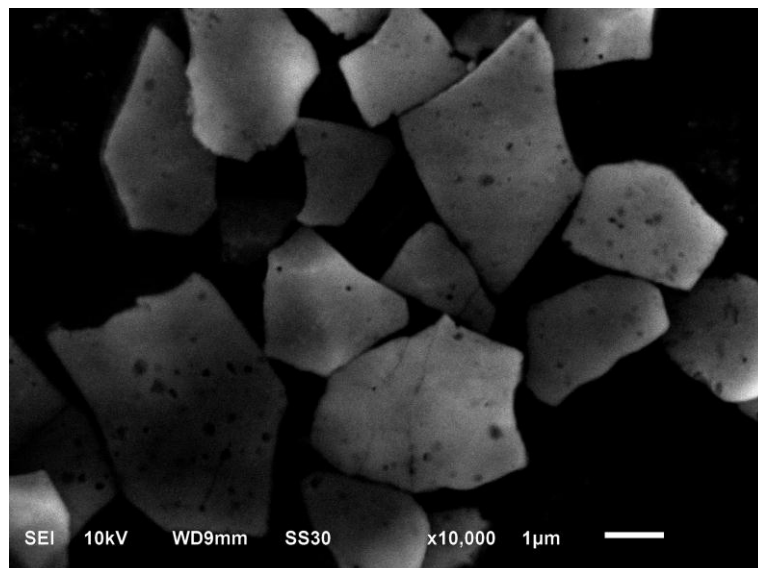
รูปที่ 3



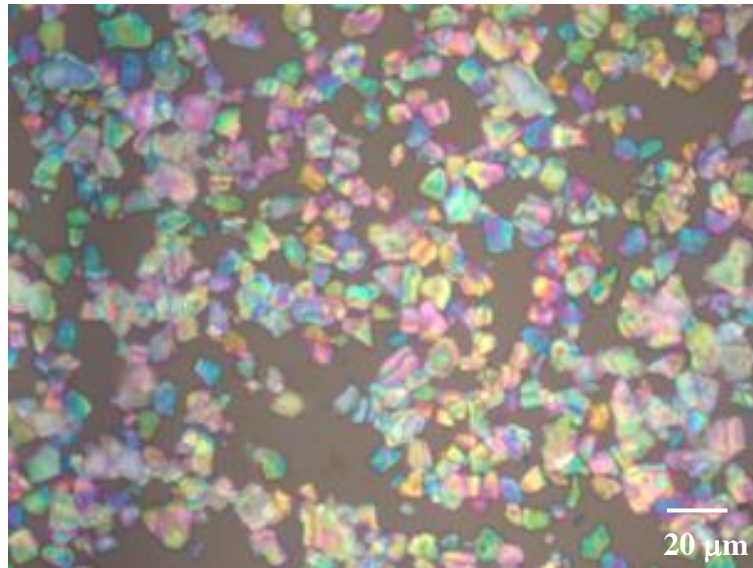
รูปที่ 4



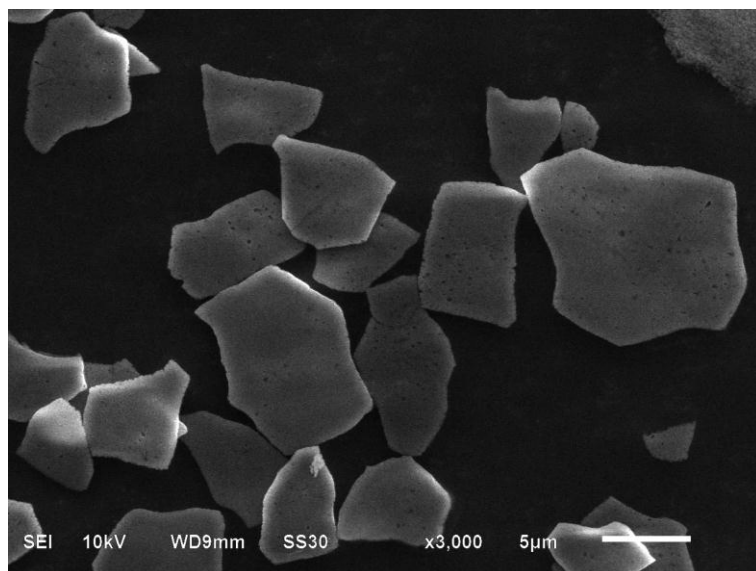
รูปที่ 5



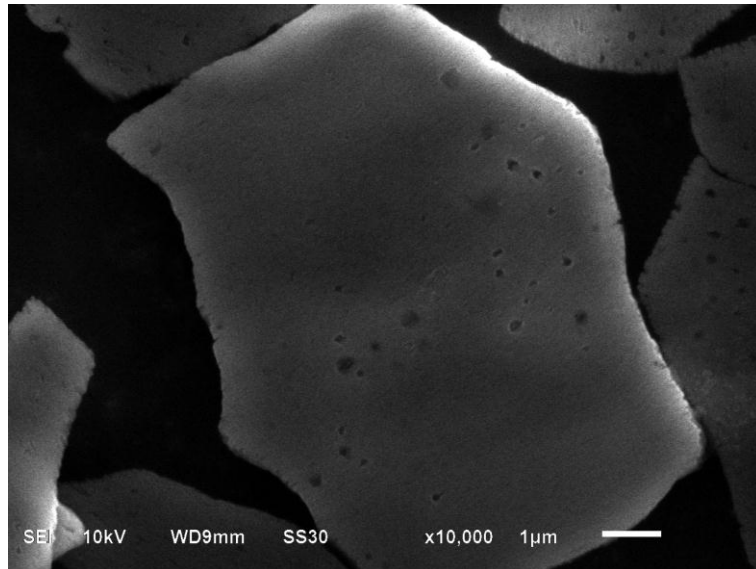
รูปที่ 6



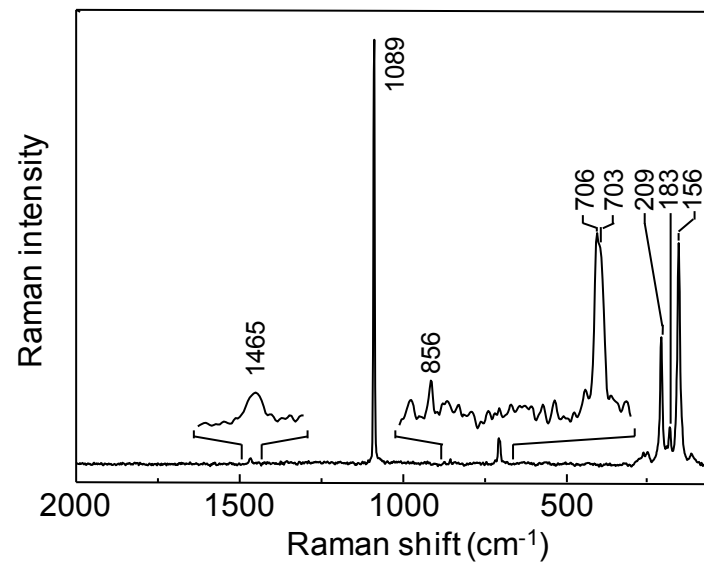
รูปที่ 7



รูปที่ 8



รูปที่ 9



รูปที่ 10

ข้อถกเถียง

1. วิธีการสร้างเกร็ดประกายมุกจากเปลือกหอยสองฝา เช่น หอยมุก หอยแมลงภู่ มีลักษณะพิเศษคือ ประกอบด้วยชั้นตอนดังนี้

- 5 ก. ล้างเปลือกหอยโดยการแช่เปลือกหอยในน้ำ กำจัดเศษดิน เศษเนื้อ และเพรียงที่ติดอยู่กับเปลือกหอยด้วยการถูออก เปลือกหอยที่ใช้เป็นหอยสองฝา รวมถึงแต่ไม่จำกัดเพียงเปลือกหอยแมลงภู่ เปลือกหอยมุก เป็นต้น
- ข. บดเปลือกหอยให้เป็นชิ้นเล็ก ๆ ขนาดประมาณ 5-20 มิลลิเมตร สำหรับวิธีการบด ทำได้โดยวิธีที่ทราบกันโดยทั่วไป เช่น การทุบ การหัก การบดให้แตก เป็นต้น
- 10 ค. วางเปลือกหอยที่ทุบเป็นชิ้นเล็ก ๆ แล้วในภาชนะ เกลี่ยให้หนาพอกันทั้งภาชนะ เรียงภาชนะซ้อนกันเป็นชั้น ๆ ในเตาอบ
- ง. อบเปลือกหอยที่ได้จากขั้นตอน ค.
- ที่อุณหภูมิ 150-300 องศาเซลเซียส
 - ระยะเวลาในการอบ 0.5-8 ชั่วโมง
- 15 จ. ทำให้เปลือกหอยเย็นลงที่อุณหภูมิห้อง
- ฉ. แช่เปลือกหอยในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในสภาวะต่างในอ่างอัลตราโซนิก
- ความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์อยู่ที่ 10 – 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
 - ความเข้มข้นของสารละลายต่างอยู่ที่ 0.05-1.0 โมลาร์ โดยชนิดของต่างรวมถึงแต่ไม่จำกัดเพียงโซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ แคลเซียมไฮดรอกไซด์
 - ระยะเวลาในการแช่ 0.5-48 ชั่วโมง
- 20 ช. ปล่อยให้เปลือกหอยจากขั้นตอนที่ ฉ. ตกตะกอน
- ซ. เทสารละลายด้านบนจากขั้นตอน ช. ออกให้เหลือเฉพาะเปลือกหอยที่ตกตะกอนแล้ว
- ฅ. ล้างเปลือกหอยจากขั้นตอนที่ ช. ด้วยน้ำโดยการแช่เปลือกหอยจากขั้นตอนที่ ช. ในน้ำแล้ว
- กวนโดยใช้เครื่องกวน
- ความเร็วรอบการกวนเท่ากับ 150-500 รอบต่อนาที
- 25 - ระยะเวลาในการกวน 5-20 นาที
- ปล่อยให้เปลือกหอยตกตะกอน จากนั้นเทสารละลายด้านบนออก ทำเช่นนี้อีกหนึ่งครั้ง
- ญ. ล้างเปลือกหอยจากขั้นตอนที่ ฅ. ด้วยเอทานอลโดยการแช่เปลือกหอยจากขั้นตอนที่ ฅ. ในเอทานอลแล้วกวนโดยใช้เครื่องกวน
- ความเร็วรอบการกวนเท่ากับ 150-500 รอบต่อนาที
- 30 - ระยะเวลาในการกวน 5-20 นาที
- ปล่อยให้เปลือกหอยตกตะกอน จากนั้นเทสารละลายด้านบนออก ทำเช่นนี้อีกหนึ่งครั้ง

ญ. ทำให้เปลือกหอยที่ผ่านการล้างในขั้นตอนที่ ญ. แห่ง โดยการเทลงบนภาต เกลี่ยให้กระจายทั่วภาต แล้วตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง

- 5 2. วิธีการสร้างแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีประกายมุกจากเปลือกหอยแมลงหอยสองฝา ตามข้อถ้อสิทธิที่ 1 ที่ซึ่ง อุณหภูมิในการอบอยู่ที่ 150-300 องศาเซลเซียส
3. วิธีการสร้างแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีประกายมุกจากเปลือกหอยสองฝา ตามข้อถ้อสิทธิที่ 1 ที่ซึ่ง เวลาในการอบอยู่ที่ 0.5-8 ชั่วโมง
4. วิธีการสร้างแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีประกายมุกจากเปลือกหอยสองฝา ตามข้อถ้อสิทธิที่ 1 ที่ซึ่ง ความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์อยู่ที่ 10-50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
- 10 5. วิธีการสร้างแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีประกายมุกจากเปลือกหอยสองฝา ตามข้อถ้อสิทธิที่ 1 ที่ซึ่ง เวลาในการแช่สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์อยู่ที่ 0.5-48 ชั่วโมง
6. วิธีการสร้างแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีประกายมุกจากเปลือกหอยสองฝา ตามข้อถ้อสิทธิที่ 1 ที่ซึ่ง ใช้ และไม่ใช่อ่างอัลตราโซนิก

15

บทสรุปการประดิษฐ์

- การประดิษฐ์นี้เกี่ยวข้องกับกรรมวิธีการสร้างแผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีประกายมุกเพื่อใช้เป็นสีประกายมุกโดยการแปรรูปจากเปลือกหอยสองฝา ด้วยกรรมวิธีที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม กระบวนการผลิตไม่ซับซ้อน และสามารถเพิ่มกำลังการผลิตให้สอดคล้องกับความต้องการของภาคอุตสาหกรรม โดยการอบให้
- 20 ความร้อนเพื่อทำลายโปรตีนในโครงสร้างของเปลือกหอยและล้างโปรตีนที่ละลายตัวออกไปด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นที่มีฤทธิ์เป็นด่าง แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีประกายมุกที่ผลิตได้มีขนาด 3-5 ไมโครเมตร ความหนา 0.2-0.5 ไมโครเมตร แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีประกายมุกที่ผลิตได้มีลักษณะเป็นผงสีขาวละเอียด สามารถแขวนลอยและกระจายตัวในของเหลว เช่น น้ำ แอลกอฮอล์ สารละลายอินทรีย์ ได้ดีเมื่ออยู่ในรูปของแข็งแขวนลอยในของเหลว หรือฝังตัวในของแข็งใส จะสะท้อนแสงได้ดี มีลักษณะเป็น
 - 25 ประกายคล้ายมุก สามารถนำไปทำเป็นสีประกายมุกเพื่อประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรมที่หลากหลาย เช่น อุตสาหกรรมสี อุตสาหกรรมหมึกพิมพ์ อุตสาหกรรมเคลือบผิว อุตสาหกรรมเครื่องสำอาง เป็นต้น

30