CaCO₃ болон Fe₃O₄ нанобөөмсийг гарган авах, тэдгээрийн хэрэглээ

С.Энхтөр¹, М.Батпүрэв¹, Х.Отгонзаяа², О.Гэрэлмаа¹, С.Мөнхцэцэг¹, Н.Төвжаргал¹, Г.Эрдэнэ-Очир¹, Л.Энхтөр¹, Ц.Нинжбадгар³, Д.Рэнцэнмядаг², Р.Галбадрах^{1,*}

¹ Физикийн тэнхим, Монгол улсын их сургууль, Их сургуулийн гудамж 1, Сүхбаатар дүүрэг, 14201 Улаанбаатар хот, Монгол улс

² Химийн тэнхим, Монгол улсын их сургууль, Их сургуулийн гудамж 1, Сүхбаатар дүүрэг, 14201 Улаанбаатар хот, Монгол улс

³ Шинэ Монгол Технологийн Дээд Сургууль

Энэхүү ажлаар кальцийн карбонат (CaCO₃) болон төмрийн оксид (Fe₃O₄)--ын микро болон нано хэмжээт бүтцүүдийг гарган авлаа. Тундасжуулах болон аэрозолийн аргаар гарган авах авсан дээжид CaCO₃-н кальцит, ватирит бүтцүүд байгаа нь оптик болон электрон микроскопийн хэмжилтээр ажилглагдсан. Туршилтын үр дүн микро хэмжээтэй CaCO₃-н бөөмсийг дээрх хоёр аргаар гарган авах боломжтойг харуулав. Электроны микроскопийн зургаас төмрийн оксидын нанонунтгийн хэмжээ ойролцоогоо 8 нм байгаа нь тогтоогдов. Мөн нил улаан туяаны шингээлтийн спектрт 586 см⁻¹ долгион тоонд Fe-O-н валентийн хэлбэлзэл илэрсэн нь төмрийн оксидын нанонунтгийг амжилттай гарган авсныг баталж байна.

Түлхүүр үг: наноматериал, кальцийн карбонат, аэрозоль, кальыит, ватирит, төмрийн оксид.

ОРШИЛ

Кальцийн карбонатийн микро болон нанохэмжээст төрөл бүрийн бүтцүүд нь сүүлийн жилүүдэд судлаачдын анхаарлыг ихээр татсаар байна [1]. Кальцийн карбонат (СаСО₃)-ийн нанобөөм нь хорвуу чанар багатай, биологийн орчинд тэсвэртэй, хувийн гадаргуун талбай ихтэй (сүвэрхэг шинж чанартай) зэрэг олон давуу талтай учир эмийн үндсэн найрлаганд ашиглаж болохоос гадна хорт хавдарын эсийг эмчлэх зорилгоор эмийг зөөвөрлөгч болгон ашиглах боломжтой [2-4]. Кальшийн карбонатийн нанобөөмсийг полимерик материалд хольцолж өгснөөр тэдгээрийн гадны нөлөөлөлийн эсэргүүцэх чадвар, уян харимхай чанаруудыг илүү сайжруулдаг шинж ба үйлдвэрлэлийн өртөгийг бууруулж өгдөг [5-13]. CaCl₂ (кальцийн хлорид) болон Na₂CO₃ (натрийн карбонат) тус бодисуудыг тодорхой концентраци бүхий усан уусмал хэлбэрт оруулж, хооронд нь холих үед, СаСО₃(кальцийн карбонат) үүсч NaCl (натрийн хлорид) давхар үүснэ.

 $CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 \downarrow +2NaCl \quad (1)$

Их хэмжээгээр үйлдвэрлэх тохиолдолд техникийн хувьд нэгэн төрлийн урвалын орчинг

бий болгоход төвөгтэй. Урвалын орчин нь урвалжын концентраци, холих хурд, рН, температур гэх мэт олон хүчин зүйлсээс хамаардаг. Туршилтын үр дүнд бий болсон бүтээгдэхүүн кальцийн карбонат нь 3 өөр төрлийн хэлбэртэй [9]. Үүнд: кальцит, ватерит, аргонит гэсэн үндсэн фазууд байх ба дангаараа болон холимог хэлбэрээр оршин байна. Их хэмжээгээр үйлдвэрлэх зорилготой кальцийн карбонатийн нанобөөмсийг гарган авах өөр нэг арга нь механик - химийн боловсруулалтын арга юм. Энэхүү арга нь CaCl₂ болон Na₂CO₃ бодисуудыг хуурай нунтаг хэлбэрээр нь хольсон хольцыг бөмбөгөн эсвэл таталцлын тээрэмд тээрэмдэж эцсийн бүтээгдэхүүнийг гарган авдаг [9, 14]. Үүссэн бүтээгдэхүүн нь хатуу NaCl (давсан)-д бие даасан нанобөөмсүүд шигтгэгдэж үүсдэг. Хэдийгээр энэхүү арга нь харьцангуй энгийн цөөн тооны параметрүүдээс хамаарах боловч тээрэмдэх, дулааны боловсруулалт хийх, бүтээгдэхүүнээс давсыг ионжуулсан усаар угааж салган авч, хатаах зэрэг ажлууд нь нилээд эрчим хүч шаардсан, эцсийн бүтээгдэхүүн гарган авах шат дамжлага ихтэй зэрэг сул талтай. Өөр нэг арга нь микро уусмалын орчинд шохойн уусмалыг карбонатжуулах замаар өндөр даралттай нэгэн төрлийн орчинг ашиглаж урвал

^{*} Electronic address: galbadrakh@num.edu.mn

явуулж тунадасжуулж гарган авах арга юм [15-16]. Тус арга нь эдийн засгийн хувьд үр ашиг бага тул үйлдвэрлэлд өргөн хэрэглэгддэггүй. Бид энэхүү ажилд CaCO₃ нанобөөмсийг массаар үйлдвэрлэх боломжтой аэрозолийн болон тунадасжуулах аргуудыг туршив.

Соронзон нанонунтгийг тэдгээрийн өвөрмөц физик химийн шинж чанарт үндэслэн төрөл бүрийн биоанагаахын хэрэглээ болох соронзон резонанст томографи (MRI), микробиологийн соронзон тусгаарлагч, хүрээлэн буй орчны бохирдол зэрэгт өргөнөөр ашиглах бүрэн боломжтой юм. Соронзон нанонунтгууд синтезлэсний дараа хялбархан аггломерацид орж бөөгнөрдөг. Гадаргуугийн бүрэлт нь энэхүү асуудлыг γp ашигтайгаар шийдвэрлэх боломжийг олгодог.

Энэхүү ажлын зорилго нь кальцийн карбонат (CaCO₃) болон төмрийн оксид (Fe₃O₄)-ын микро болон нано хэмжээт бүтцүүдийг өөрсдийн лабораторийн нөхцөлд гарган авч, тэдгээрийн физик болон химийн шинж чанарыг судлахад чиглэсэн болно.

ТУРШИЛТ

СаСО3 гарган авах.

Аэрозолийн арга. 0,05 моль концентрацитай Na₂CO₃ (Xilong Scientific Co. > 99.8%) 6a CaCl₂ (Xilong Scientific Co. > 99.8%)-н тус бүр 5 л усан уусмал бэлтгэнэ. Уусмал тус бүрийг аэрозол үүсгэгч төхөөрөмж болох агаар чийгшүүлэгч мЛ/цаг (HD-878А)-д 300 хийж хурдаар ууршуулсан. Усан уусмалыг ультрасоникоор үйлчлэн цацаргах үед Na₂CO₃ ба CaCl₂ бодисуудыг агуулсан 3 микрон орчим дундаж диаметртэй усан дуслууд агаарт үүсэх ба эдгээр дуслууд 10 см диаметртай, 17 м урт хуванцар хоолойгоор урсах явцдаа хоорондоо урвалд орж кальцийн карбонатын микро болон нано бөөмсүүдийг үүсгэнэ. Зураг 1.-д туршилтын схемийг үзүүлэв.

Хуванцар хоолойг цилиндр баганын гадуур мушгин ороож спираль хэлбэртэйгээр байрлуулсан ба гадаад диаметр нь 50 см, өндөр нь 1.2 метр болно. Na₂CO₃ ба CaCl₂ агуулж байгаа аэрозолийн 2 уур ариутгаж цэвэрлэсэн хоолойн дээд хэсгээр нэгэн зэрэг орж, хоорондоо холилдож стихометрийн харьцаагаар урвал явагдана.



Зураг 1. Туршилтын угсармал багажын схем зураг.

Уур спираль хоолой дундуур аажим урсан өнгөрч хоолойн төгсгөлд ирэхэд урвал бүрэн явагдаж хоолойн дотор хананд эцсийн бүтээгдэхүүн бүрэн конденсацлагдан суух ба хоолойн төгсгөлөөс зөвхөн чийглэг, ханасан агаар болон давсны усан дуслууд гарч байхаар урвалын орчинг тохируулсан. Хоолойн хананд суусан дээжийг авахдаа урвалын камерын оройн хэсэг болон төгсгөл хэсгүүдийг тус тусад нь салган авч халуун агаараар хатааж бэлтгэсэн.

Тунадасжуулах арга. Na₂CO₃ ба CaCl₂ –н тус бүр 0.1 моль концентрацитай 500 мл уусмал бэлтгэнэ. Соронзон хутгуур бүхий колбон дахь CaCl₂ уусмал дээр Na₂CO₃ уусмалыг хийж, 120 секундын турш холино. Үүний дараа филтер цаас бүхий шүүгч төхөөрөмжөөр ойролцоогоор 2-4 минут орчим шүүж тунадасыг ялган авч, этилийн спиртээр сайтар угаасны дараа 60°С-т хатаах шүүгээнд хатаана.



Зураг 2. Дээжийг филтерийн цаасаар шүүн ялгаж буй байдал.

Энэ арга нь хамгийн хялбар бөгөөд хямд өртөгтэй үйлдвэрлэлд нэвтрэх боломжтой аргуудын нэг юм. Гадаргуугийн бүтцийн судалгааг оптик микроскопи болон SEM (Scanning electron microscopy) багажууд, найрлага бүтцийн шинжилгээг XRD (X-ray diffractometer) багаж ашиглан хийсжэ. Хэмжилтийн үр дүнгээс харахад ихэвчлэн кальцийн карбонатийн өчүүхэн ватеритын бөөмс агуулсан кальцит төлөвийн бөөмс ажиглагдсан.

Төмрийн оксидын нано нунтаг (Fe₃O₄) гарган авах.

Төмрийн оксидын нанонунтгийг гарган авахдаа 250 мл багтаамжтай 3 хүзүүт колбонд тоосгон өнгийн нунтаг улаан төмрийн ацетилацетонатаас 1,0 г (2.83 ммоль) хэмжээтэй авч бензилийн спиртээс 20 мл (185 ммоль) хийхэд улаан шаргал өнгийн суспенз үүссэн. Урвалын хольцтой колбыг эргэх хөргөгчтэй холбож, халаагчийг 220 градуст тохируулан 8 цагийн турш рефлакс явуулсан. Рефлакс эхэлж халаагч 160°С-т хүрэхэд бөмбөлөг үүсгэн буцлах ба 20 минут буцалсны дараа 1 цагийн турш улаан хүрэн өнгөтэй түүнээс хойш суспенз байдалтай буцалсаар рефлаксын цаг дуусахад хар өнгийн суспенз үүссэн. Халаагчийг унтрааж хөргөгчний усыг хаалгүйгээр хэсэг хугацаанд хөргөгчний хөргөсний дараа усыг хааж колботой суспензийг эргэх хөргөгч, халаагчаас салган сайтар хөргөсөн. Төмрийн оксидын нанонунтгийг илүүдэл бензилийн спиртээс салгахын тулд бензилийн спирттэй хольцоо 20°С-т 10000 эрг/мин хурдаар 15 минут центрифугдэн салгасан. Дараа нь метанолоор угаан ультрасоникоор метанолд уусган дахин 20°С-т 10000 эрг/мин хурдаар 15 минут центрифугдэнэ. Энэ үйлдлийг 3 удаа давтаж ялгарсан төмрийн оксидыг тасалгааны температурт хатаасан. 31-34%-ийн гарцтай хар өнгөтэй нунтаг гарган авсан.

ҮР ДҮН БА ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Бид урвал (1)-ыг 2 замаар явна гэж тооцоолов. Нэгдүгээрт, Na₂CO₃ ба CaCl₂ агуулсан хоёр төрлийн аэрозолийн дуслууд хоорондын мөргөлдөөн агаарт дэгдэж нийлсэн дуслууд CaCO₃ цөмийг бий болгож, хийн урсгал тогтмол урсаж байгаа учраас мөргөлдөх үйл явцыг ихэсгэснээр бөөмсүүдийн хэмжээг өсгөхөд хүргэдэг ба дараа нь урвалын камерын дотоод хананд CaCO₃ микро болон нано бөөмс болж хуримтлагддаг. Хоёрдугаарт, Na₂CO₃ эсвэл CaCl₂ агуулсан дусал нь конденсат чийглэг орчинд эсвэл "конденсат гол" руу унаж, спираль камерын налуу урсдаг бөгөөд урвал (1) нь уусмал төлөвт орж, CaCO₃ талстыг үүсгэдэг. Дээрх урсдаг аэрозолоос конденсат руу Na₂CO₃ эсвэл CaCl₂-ийн тасралтгүй шилжсэний улмаас эдгээр бөөмүүд нь илүү том талстууд болж үүсдэг. Эхний тохиолдолд CaCO₃ талстыг ургах нь хоёр нэгтгэсэн дусал дахь урвалжуудын массаар хязгаарлагдана. Энэхүү таамагт үндэслэн үүссэн CaCO₃ бөөмийн бөмбөрцөг хэлбэрийг таамаглаж, d_{CaCO3} -ийн хамгийн бага диаметрийг 2 (томъёо) -оор тооцоолов.





Зураг 3. Аэрозолийн аргаар гарган авсан СаСО₃-ийн урвалын камерын а) эхлэл ба б) төгсгөл хэсгийн хананаас авсан дээжний зургийг оптик микроскопоор 1000 дахин өсгөн харуулав.

$$d_{caCO3} = d_{droplet} \sqrt[3]{C_{mol}^{CaCO3}/2 \rho_{CaCO3}}$$
(2)

Үүнд, $d_{droplet} = 3$ мкм (аэрозолын дуслын дундаж диаметр), $C_{mol}^{CaCO3} = 0.05 M = 0.05 \times 100.09 \ r/л = 5 \times 10^{-3} \ r/cm^3$ (урвал явагдаж эхлэхээс өмнөх CaCO₃-ийн бодит молийн агууламж (1)), $\rho_{CaCO3} = 2.711 \ r/cm^3$

(кальцитийн нягт [1]). Эдгээр тоон утгуудыг (2)д орлуулвал, $d_{CaCO3} \sim 290$ нм гэсэн утга гарна. Бөөмийн диаметр нь анхдагч уусмалын концентрациас хамаардаг тул эцсийн бүтээгдэхүүний хэмжээг тооцоолж болно. Жишээлбэл, СаСО3-ийн концентрацийг 10 дахин бууруубал, бөөмийн хэмжээ нь (2)тэгшитгэлээс 135 HM байна. Зураг 3-д аэрозолийн аргаар гарган авсан СаСО3-ийн нутаг дээжний зургийг оптик микроскопоор 1000 дахин өсгөн харуулав.



Зураг 4. Тунадасжуулах аргаар гарган авсан СаСО₃ийн дээж оптик микроскопоор 400 дахин өсгөн харуулав. /XRD үр дүн 46% ватирит агуулсан дээж/

Зураг 3б-Д бидний таамаглаж байсан хэмжээнээс харьцангуй том ТЭГШ өнцөгт хэлбэртэй 10 микроноос ихгүй кристаллиуд үүссэн байв. Учир нь 2 анхдагч уусмалуудын уурнууд спираль хоолойн төгсгөл хүртэл явах уртаас гадна мөргөлдөж бөөгнөрч зам бөөмсүүдийг байдал илүү томруулсан ажиглагдаж байна.





Зураг 5. а) Аэрозолийн болон б) тунадасжуулах аргаар гарган авсан CaCO₃--ийн Рентген дифрактометрийн хэмжилтийн үр дүн.

Харин зураг За- д бидний тооцолж байсан хэмжээтэй дөхөхүйц хэмжээтэй байсан ба аэрозолын үүсвэр бий болсон нь илүү жижиг хэмжээтэй, бөмбөрцөг усан дуслуудаас харахад илэрхий харагдаж байв. Зураг 5-д аэрозолийн болон тунадасжуулах аргаар гарган авсан дээжийн Рентген дифрактометрийн хэмжилтийн үр дүнг үзүүлэв. Туршилтын үр дүнгээс харахад бага зэргийн NaCl-тай, CaCO₃ –ийн кальцит фаз илэрхий эрчим өгсөн байна. Зарим дээжүүдийн хувьд дангаараа СаСО3 –ийн ватирит фазын эрчим ажиглагдаагүй ч сул эрчмүүд ажиглагдсан. Аэрозолийн аргаар гарган авсан найрлаганд дээж кальцит, давс харин тунадасжуулах аргаар гарган авсан дээжийн найрлаганд ватирит - 46%, кальцит - 54% байгааг MAUD программаар агуулгатай тооцоолов.

Зураг 6-д SEM үр дүнгээс харахад ихэнх тохиолдолд шоо дөрвөлжин, тэгш өнцөгт хэлбэрүүд ажиглагдаж байсан ба энэ нь кальцит төлөв, тэгш өнцөгтүүд дунд эсвэл дангаараа бөөрөнхий хэлбэрүүд байгаа нь ватирит төлөв агуулж байгаа нь харагдаж байна.





(б)



Зураг 6. Аэрозолийн аргаар гарган авсан дээжний SEM зургуудаас а)кальцит төлөв давамгайлсан б) ватирит төлөв давамгайлсан байдал.

Зураг 7 дээр гарган авсан төмрийн оксидын нанонунтгийн SEM зургийг үзүүлэв. Зургаас харахад нанонунтаг нь бөмбөрцөг хэлбэртэй, хэмжээний хувьд нилээд жигд мөн уусмалдаа аггрегацид орсон нь харагдаж байна.





Зураг 7. а. Fe₃O₄ нанонунтгийг 5000 дахин; б. Fe₃O₄ нанонунтгийг 10000 дахин томруулсан зураг.

Зураг 8-д төмрийн оксидын нанонунтгийн рентген дифрактометрийн үр дүнг харуулсан байна. Үр дүнгээс 2Ө = 30.10, 35.40, 430, 56.90, 62.60-д илэрсэн пикүүд талстын хавтгайд

харгалзан тус тус (220), (311), (400), (422), (440) байсан нь Fe₃O₄ буюу магнетитын стандарт карт болох JCPDS No.19-0629-ийн утгуудтай тохирч байгаагаас гарган авсан төмрийн оксидын нанонунтаг нь инверс шпинель талст бүтэцтэй болохыг харуулж байна.



Зураг 8. *Fe₃O₄* нанонунтгийн рентген дифрактометрийн хэмжилтийн үр дүн.

Төмрийн оксидын нанонунтгийн функциональ бүлгийг нил улаан туяаны шингээлтийн спектроскопиор тодорхойлоход 586 см-1 долгионы тоонд Fe-O булгийн валентын хэлбэлзэл, 1397 см-1 долгионы тоонд С-О булгийн валентын хэлбэлзэл тус тус илэрсэн бөгөөд энэ нь бусад судлаачдын хийсэн ажилтай тохирч байгаа нь бид төмрийн оксидын нанонунтгийг амжилттай синтезлэсэн гэж үзэж байна (Зураг 10).



Зураг 10. Fe₃O₄ нанонунтгийн нил улаан туяаны шингээлтийн спектр.

ДҮГНЭЛТ

Бидний туршилтаас харахад энгийн агаар чийгшүүлэгчийг ашиглан хэт авианы чичиргээний тусламжтай кальцийн карбонатын микро болон хэдэн зуун нанометр хэмжээтэй бөөмсүүдийг гарган авах боломжтой нь харагдаж байна. Урвалын камерын төгсгөл хэсгээс цуглуулсан кальцийн карбонатын нунтаг дээж нь урвалын камерын эхэн хэсгүүдийн ханан дээр хуримтлагдсан дээжүүдээс фаз болон найрлага, бөөмийн хэмжээ зэргээрээ ялгаатай байна. Усан орчин дахь урвалын камерын төгсгөл дээр ихэвчлэн 10 ба түүнээс бага микрон хэмжээтэй кальцитын том талстууд ургасан байсан бол оройн хэсгээс ихэвчлэн микрон хэмжээтэй ватеритийн жижиг хэсгүүд ажиглагдав. Тиймээс, ватеритийн жижиг хэсгүүдийн гарцын хэмжээг нэмэгдүүлэхийн тулд урвалын камерын загварыг өөрчлөх, өргөтгөж сайжруулах шаардлагатай бөгөөд ингэснээр урвал (1) гол төлөв усан орчинд биш харин аэрозоль орчинд явагдана. Тунадасжуулах аргаар кальцийн карбонатыг гарган авахад XRD хэмжилтийн үр дүн дан ганц СаСО3 шугам харуулж байв. Найрлагын агууламжийг MAUD программаар тооцолоход ватирит фазын агууламж хамгийн ихдээ 46% хүртэл, үлдсэн хувьд нь кальцит агуулж байгаа дээжийг гарган авч чадсан. Цэвэр кальцит фазаас тогтсон СаСО3 дээжийг гарган авч чадсан.

Мөн бид CVD (chemical vapor deposition) аргаар нүүрстөрөгчийн нанохоолой гарган авахад катализатор болгон ашиглах зорилгоор төмрийн нанонунтгийн спиртийн орчинд урвалын аргаар гарган авсан. Төмрийн оксидын нанонунтгийн бүтэц, шинж чанарыг XRD, SEM, FTIR спектрометрээр тус тус тодорхойлсон. Хэмжилтийн үр дүнгээс төмрийн оксидын нанонунтаг нь рентген бүтцийн анализаар инверс шпинель талст бүтэцтэй, ТЕМ-ийн үр дүнгээс бөмбөрцөг хэлбэртэй, 8 нм хэмжээтэй, FTIR-ийн үр дүнгээс 586 см⁻¹ долгионы тоонд Fe-O бүлгийн валентын хэлбэлзэл илэрсэн зэрэг нь Fe₃O₄ нанонунтгийг амжилттай синтезлэсэн нь харагдаж байна.

Цаашид судалгааны зорилго аэрозолийн болон тундасжуулах аргуудыг сайжруулах замаар цэвэр ватиритын фаз агуулсан СаСО₃ бөөмсийг гарган авахад чиглэнэ. Өөрөөр хэлбэл, нанохэмжээст СаСО₃ гарган авахад анхаарч, технологийн горимыг илүү нарийвчлалттай тогтооно. Үүнээс гадна төмрийн нанонунтгийг ашиглан СVD аргаар нүүрстөрөгчийн нанохоолойг гарган авах шат дараалсан туршилтууд тавих болно.

ТАЛАРХАЛ

Энэхүү ажлыг хийж гүйцэтгэхэд МУИС-ийн "Зочин Профессорын төсөл 2018" "Хатуу төлөвийн квант онолын аргыг ашиглаж өндөр даралттай хайлшийн эвдрэлийн эх үүсвэрийг судлах, уян харимхайн шинж чанарын судалгаа" төслөөс санхүүгийн тусламж үзүүлсэн болно.

НОМ ЗҮЙ

- E Sulistiyono, M Handayani, F Firdiyono and E N Fajariani, Precipitation Rate Investigation on synthesis of precipitated calcium carbonate, IOP Conference series: Materials Science and Engineering, Volume 333, Number 1.
- [2] Maleki Dizaj S, Barzegar-Jalali M, Zarrintan MH, Adibkia K, Lotfipour F, Calcium carbonate nanoparticles as cancer drug delivery system, Expert Opinion on Drug Delivery, 2015;12(10):1649-60.
 DOI:10.1517/17425247.2015.1049530, Epub 2015 May 25.
- [3] Jinghui Bai, Jian Xu, Jian Zhao and Rui Zhang, Hyaluronan and calcium carbonate hybrid nanoparticles for colorectal cancer chemotherapy, Materials Research Express, Volume 4, Number 9, DOI: 10.1088/2053-1591/aa822d, Published 1 September 2017 • © 2017 IOP Publishing Ltd.
- [4] Biradar S, Ravichandran P, Gopikrishnan R, Goornavar V, Hall JC, Ramesh V, Baluchamy S, Jeffers RB, Ramesh GT, Calcium carbonate nanoparticles: synthesis, characterization and biocompatibility, J Nanosci Nanotechnol. 2011 Aug; 11(8):6868-74, DOI: 10.1166/jnn.2011.4251.
- [5] Y.S. Thio, A.S. Argon, R.E. Cohen, M.Weinberg, Toughening of isotatic polypropylene with CaCO3 particles, Polymer 43 (13) (2002) 3661–3674.
- [6] Qing-Xin Zhang, Zhong-Zhen Yu, Xiao-Lin Xie, Yiu-Wing Mai, Crystallization and impact energy of polypropylene/CaCO3 nanocomposites with nonionic modifier, Polymer 45 (17) (2004) 5985–5994.
- [7] Paula A. Zapata, Humberto Palza, Boris Díaz, Andrea Armijo, Francesca Sepúlveda, J.

Andrés Ortiz, Maria Paz Ramírez, and Claudio Oyarzún, Effect of CaCO3 Nanoparticles on the Mechanical and Photo-Degradation Properties of LDPE, Molecules. 2019 Jan; 24(1): 126. Published online 2018 Dec 31. doi: 10.3390/molecules 24010126.

- [8] Virendra J. Patil, Ujwal D. Patil, Ravindra D. Kulkarni, Nippon Ghosh, Synthesis of Nano CaCO3/Acrylic Co-Polymer Latex Composites for Interior Decorative Paints, Polymer Composites, First published: 30 May 2016, https://doi.org/10.1002/pc.24075
- [9] T. Tsuzuki, K. Pethick, P.G. McCormick, Synthesis of CaCO3 nanoparticles by Mechanochemical processing, Journal of Nanoparticle Research 2, issue 4 (2000), pages 375–380.
- [10] M. Huber, W.J. Stark, S. Loher, M.Maciejewski, F. Krumeich, A. Baiker, Flame synthesis of calcium carbonate nanoparticles, Chemical Communications (2005) 648–650.
- [11] P.W. Heng, L. Chan, E.S. Tang, K. Chow, Calcium carbonate nanoparticles as an antitack additive for film coating of fine lactose particles, National University of Singapore, The University of Texas at Austin, College of Pharmacy, Pharmaceutics Division, 2008.
- [12] Seifan M, Ebrahiminezhad A, Ghasemi Y, Samani AK, Berenjian A, The role of magnetic iron oxide nanoparticles in the bacterially induced calcium carbonate precipitation, Appl Microbiol Biotechnol. 2018 Apr;102(8):3595-3606. Epub 2018 Mar 3, doi: 10.1007/s00253-018-8860-5.
- [13] Sanaz Abdolmohammadi, Samira Siyamak, Nor Azowa Ibrahim, Wan Md Zin Wan Yunus, Mohamad Zaki Ab Rahman, Susan Azizi, and Asma Fatehi, Enhancement of Mechanical and Thermal Properties of Polycaprolactone/Chitosan Blend by Calcium Carbonate Nanoparticles, Int J Mol Sci. 2012; 13(4): 4508–4522. Published online 2012 Apr 10. doi: 10.3390/ijms13044508
- [14] J. Sargheini, A. Ataie, S.M. Salili, A.A. Hoseinion, One-step facile synthesis of CaCO3 nanoparticles via mechano-chemical route, Powder Technology, 219(2012) 72-77,

Available online 22 December 2011, doi:10.1016/j.powtec.2011.12.011

- [15] Asaf Kleopas Sugih, Diwakar Shukla, H J Heeres, and Anurag CaCO3 Mehra, nanoparticle synthesis by carbonation of lime in solution microemulsion systems. Nanotechnology, Volume 18, Number 3(2007) 035607, Published 3 January 2007 • IOP Publishing Ltd, doi:10.1088/0957-4484/18/3/035607.
- [16] Herley Casanova, Lina P. Higuita, Synthesis of calcium carbonate nanoparticles by reactive precipitation using a high pressure jet homogenizer, Chemical Engineering Journal, 175 (2011) 569-578, doi:10.1016/j.cej.2011.09.051.
- [17] Richard C. Flagan, Nanoparticles and Nanostructures: Aerosol Synthesis and Characterization, In the book: Nanostructured Materials Science & Technology, edited by Gan-Moog Chow and Nina Ivanovna Noskova,
 © 1998 Springer Science+Business Media Dordrecht, Originally published by Kluwer Academic Publishers in 1998.