

การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการสลายเมทิลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาดูด้วยแสง ซิงค์ออกไซด์ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ และซิงค์ออกไซด์บนไฮดรอกซีอะพาไทต์

จากชีวมวลกระดูกปลากะพงขาว

Comparative Degradation Efficiency of Methylene Blue Using Zinc Oxide, Hydroxyapatite, and ZnO/Hydroxyapatite Photocatalysts Derived from *Lates Calcarifer* Bone Biomass

พรพนิต เกกينة¹, อักษนีญา มะยิดา¹, เนตนาปัด อ่องสุวรรณ² และ เสาวภา โชติสุวรรณ³

Pornpanit Kekina¹, Akhniya Mayida¹, Netnapid Ongsuwan²

& Saowapa Chotisuwan³

¹สาขาวิชาเคมี คณะศึกษาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี

²สาขาวิชาวิทยาศาสตร์การอาหารและโภชนาการ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี

³สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี

¹Chemistry Program, Faculty of Education, Prince of Songkla University, Pattani Campus

²Department of Food Science and Nutrition, Faculty of Science and Technology,
Prince of Songkla University, Pattani Campus

³Department of Science, Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University,
Pattani Campus

Submitted 06/04/2026 ; Revised 05/05/2026 ; Accepted 08/05/2026

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์จากชีวมวลกระดูกปลากะพงขาว การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์บนไฮดรอกซีอะพาไทต์ ที่มีซิงค์ออกไซด์ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ด้วยกระบวนการโซล-เจลและใช้แป้งมันสำปะหลังเป็นตัวให้ความเสถียร ตรวจสอบลักษณะเฉพาะและสัณฐานวิทยา รวมถึงองค์ประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทต์ นาโนซิงค์ออกไซด์ และซิงค์ออกไซด์บนไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี และการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดร่วมกับการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน พบว่าผลึกไฮดรอกซีอะพาไทต์มีรูปแบบเฮกซะโกนัล มีหมู่ฟังก์ชันสำคัญที่ผิวคือไฮดรอกซิลและฟอสเฟต อัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมและฟอสฟอรัสเท่ากับ 1.64 และเปรียบเทียบประสิทธิภาพการสลายเมทิลีนบลูด้วยไฮดรอกซีอะพาไทต์ นาโนซิงค์ออกไซด์ และซิงค์ออกไซด์บนไฮดรอกซีอะพาไทต์โดยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดูด้วยแสงยูวี-ซี (4 วัตต์) เป็นเวลา 180 นาที พบว่าไฮดรอกซีอะพาไทต์แสดงประสิทธิภาพการสลายเมทิลีนบลูสูงกว่านาโนซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์บนไฮดรอกซีอะพาไทต์ โดยเมื่อความเข้มข้นของเมทิลีนบลูเท่ากับ 5 และ 20 พีพีเอ็ม การสลายเมทิลีนบลูอยู่ที่ร้อยละ 43.74 ± 0.13 และ 44.13 ± 0.59 ตามลำดับ

คำสำคัญ: ไฮดรอกซีอะพาไทต์ อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ การสลายเมทิลีนบลู โฟโตคะตะไลซิส

*ผู้ประสานงานหลัก (Corresponding Author)

E-mail: saowapa.c@psu.ac.th

การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการสลายเมทิลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาดูด้วยแสง ซิงค์ออกไซด์

ไฮดรอกซีอะพาไทต์ และซิงค์ออกไซด์บนไฮดรอกซีอะพาไทต์ จากชีวมวลกระดูกปลากะพงขาว

Abstract

This research investigated the synthesis of hydroxyapatite from *Lates calcarifer* bone biomass. Additionally, zinc oxide nanoparticles and zinc oxide supported on hydroxyapatite (15% wt) were synthesized using the sol-gel method, with cassava starch serving as a stabilizer. X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy equipped with energy-dispersive X-ray microscopy were employed to characterize the morphology and chemical composition of the synthesized hydroxyapatite, zinc oxide nanoparticles, and zinc oxide supported on hydroxyapatite samples. The hydroxyapatite crystal had a hexagonal morphology, incorporating hydroxyl and phosphate functional groups, with a calcium-to-phosphorus molar ratio of 1.64. The photocatalytic process using UV-C light (4 Watt) was conducted to investigate the methylene blue degradation efficiencies of hydroxyapatite, zinc oxide nanoparticles, and zinc oxide supported on hydroxyapatite. The results showed that after 180 minutes of photocatalysis, hydroxyapatite demonstrated greater degradation efficiency of methylene blue compared to zinc oxide nanoparticles and zinc oxide supported on hydroxyapatite. At concentrations of 5 and 20 ppm, the degradation of methylene blue by hydroxyapatite was $43.74 \pm 0.13\%$ and $44.13 \pm 0.59\%$, respectively.

Keywords: hydroxyapatite, zinc oxide nanoparticles, methylene blue degradation, photocatalysis

บทนำ

ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (HAp) มีสูตรเคมีคือ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ประกอบไปด้วยแคลเซียม ฟอสเฟต และหมู่ไฮดรอกซิล [1] โดยทั่วไป HAp จากธรรมชาติสามารถพบและสังเคราะห์ได้จากแหล่งธรรมชาติต่าง ๆ ได้แก่ กระดุกปลา [2, 3] กระดุกไก่ [4] และกระดุกวัว [5] โดย HAp มีความปลอดภัยต่อชีวิตมนุษย์ สามารถดูดซับไอออนหรือโมเลกุลได้ตามธรรมชาติ มีสมบัติการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปในระดับหนึ่ง จึงเป็นวัสดุที่มีแนวโน้มดีสำหรับการปกป้องสิ่งแวดล้อม สามารถนำ HAp ไปประยุกต์ใช้ในหลากหลายสาขา [1, 5] รวมถึงการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปในกระบวนการบำบัดน้ำเสีย [4] และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสลายสารอินทรีย์ [6] ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงของ HAp อธิบายได้จากการเกิดอนุมูลไฮดรอกซิล ($\text{OH}\cdot$) และซูเปอร์ออกไซด์ ($\text{O}_2\cdot^-$) ที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูงภายใต้การฉายรังสียูวี (UV) ซึ่งนำไปสู่การสลายตัวของสีย้อมต่าง ๆ เช่น สีย้อมกลุ่มเอโซ (Azo) [7] และเมทิลีนบลู [3] ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์เฮเทอโรไซคลิกที่มีหมู่ซัลโฟนิคในโครงสร้างโมเลกุล เป็นสีย้อมที่นิยมใช้กันมากที่สุดในสาขาเคมี ยา และอุตสาหกรรม โดยสีย้อมได้รับการออกแบบให้ยึดเกาะ คงทน และทนต่อกระบวนการทางเคมี การปนเปื้อนเมทิลีนบลูในน้ำเสียจะก่อให้เกิดมลภาวะในแหล่งน้ำ จึงควรมีการบำบัดสีในน้ำเสียก่อนที่จะปล่อยออกสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ [3, 8] โดยวิธีการดั้งเดิมในการสลายเมทิลีนบลู เช่น กระบวนการทางชีวภาพ ทางกายภาพ และทางเคมี มีประสิทธิภาพไม่สูงมากในการสลายสีย้อมได้อย่างสมบูรณ์ [9] การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงได้กลายเป็นเทคโนโลยีที่สำคัญในการสลายสารปนเปื้อนอินทรีย์รวมถึงสีย้อมที่ทำปฏิกิริยาอินทรีย์ในกระบวนการบำบัดน้ำเสีย ทั้งนี้ปัจจัยต่าง ๆ ได้แก่ ค่า pH สันฐานวิทยา องค์ประกอบทางเคมี และสถานะอื่น ๆ ในกระบวนการเตรียมอาจส่งผลต่อโครงสร้างและประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงของ HAp [7] อย่างไรก็ตาม HAp มีค่าช่องว่างแถบพลังงาน (band gap energy) ค่อนข้างกว้าง (5–6 eV) จำเป็นต้องเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสง เช่น ซิงค์ออกไซด์บนไฮดรอกซีอะพาไทต์ (ZnO-HAp) [2, 10] โดย 100 mg ZnO/HAp composite แสดงร้อยละการสลายเมทิลีนบลูที่เข้มข้น 10 ppm ปริมาตร 50 mL ได้สูงเกือบร้อยละ 90 เมื่อฉายแสงยูวีความยาวคลื่น 365 nm ในเวลา 5 นาที [10]

อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO-NPs) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงที่สามารถสลายสารปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม เนื่องจากสมบัติที่สำคัญหลายประการ เช่น ความเฉื่อยทางเคมี ความไวต่อแสงสูง การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนสูง มีความเสถียร ช่องว่างแถบพลังงาน (3.37 eV) และไม่เป็นพิษ นอกจากนี้ ZnO-NPs ยังเป็นสารดูดซับที่มีศักยภาพสูง เนื่องจากมีความสามารถในการดูดซับโลหะได้ดี [11, 12]

งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการสังเคราะห์ HAp จากชีวมวลกระดุกปลาพะงาขาว (*Lates calcarifer*) ที่เป็นเศษอาหารจากร้านอาหารในจังหวัดปัตตานี และตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO-HAp ด้วยวิธีเคมีสีเขียว (green chemistry) โดยใช้แป้งมันสำปะหลังในการสังเคราะห์ ZnO-NPs แล้วเปรียบเทียบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงสำหรับการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วย HAp, ZnO-HAp และ ZnO-NPs ที่สังเคราะห์ได้ เพื่อใช้ประโยชน์จากชีวมวลกระดุกปลาและการสังเคราะห์สารแบบเคมีสีเขียว

วัตถุประสงค์

1. เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์บนไฮดรอกซีอะพาไทต์ (ZnO-HAp) จากชีวมวลกระดูกปลากะพงขาว
2. เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพ ทางเคมี สัณฐานวิทยา และองค์ประกอบทางเคมีของไฮดรอกซีอะพาไทต์ (HAp) จากชีวมวลกระดูกปลากะพงขาว และตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์บนไฮดรอกซีอะพาไทต์
3. เพื่อประเมินประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของไฮดรอกซีอะพาไทต์ ซิงค์ออกไซด์บนไฮดรอกซีอะพาไทต์ และอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO-NPs) สำหรับการสลายสีของเมทิลีนบลู

วิธีดำเนินการวิจัย

สารเคมีและวัสดุ

ชีวมวลกระดูกปลากะพงขาว จากร้านไทปัน ซีฟู้ด จังหวัดปัตตานี โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, A.R. grade, Qrec) ซิงค์อะซีเตตไดไฮเดรต (CH_3COO)₂Zn•2H₂O, A.R. grade, KemAus) เมทิลีนบลู (methylene blue, LAB grade, KemAus) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (25% NH₄OH, A.R. grade, Loba Chemie™) และแป้งมันสำปะหลังเกรดการค้า

การสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (HAp) จากชีวมวลกระดูกปลากะพงขาว

ขั้นตอนการสังเคราะห์ซึ่งดัดแปลงวิธีการจาก [3] แสดงดังภาพที่ 1 โดยเก็บตัวอย่างชีวมวลกระดูกปลากะพงขาว นำไปทำต้มในน้ำเดือดเพื่อกำจัดสิ่งสกปรก เช่น เนื้อ ไขมัน และสิ่งปนเปื้อนอื่น ๆ จากนั้นแช่ในสารละลาย 2% NaOH 1:5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารอินทรีย์ที่เหลืออยู่ ล้างให้สะอาดและนำไปอบและเผาที่อุณหภูมิ 1,000 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง บดตัวอย่างให้ละเอียด และเก็บตัวอย่างไว้ในโถสุญญากาศ



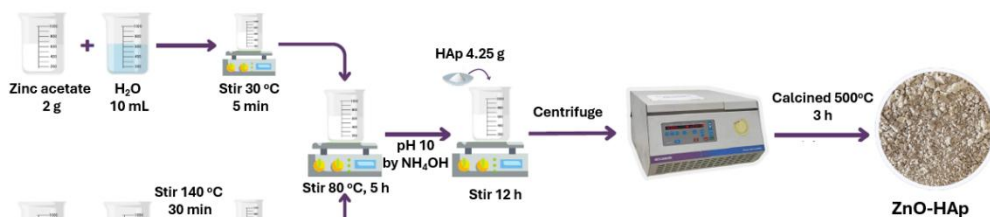
ภาพที่ 1 ขั้นตอนการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (HAp) จากชีวมวลกระดูกปลากะพงขาว

การเตรียมอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์

สังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO-NPs) ด้วยวิธีโซล-เจล ซึ่งดัดแปลงวิธีการจาก Khorsand Zak และคณะ [11] โดยละลายซิงค์อะซิเตต ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) จำนวน 13.5 กรัม ในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 50 มิลลิลิตร ปั่นกวนที่อุณหภูมิ 30 °C เป็นเวลา 10 นาที ในขณะเดียวกันละลายแป้งมันสำปะหลังหนัก 10 กรัม ในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 150 มิลลิลิตร แล้วปั่นกวนที่อุณหภูมิ 140 °C เป็นเวลา 50 นาที เพื่อให้ได้สารละลายใสของแป้ง จากนั้นเติมสารละลายซิงค์อะซิเตตที่เตรียมได้ลงในสารละลายแป้งใสอย่างช้า ๆ เมื่อส่วนผสมเริ่มเป็นเจลแล้วให้กวนอย่างต่อเนื่องในอ่างน้ำร้อนที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวอย่างเจลไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง นำผลิตภัณฑ์ขั้นสุดท้ายไปเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และเก็บตัวอย่างไว้ในโถสุญญากาศ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์บนไฮดรอกซีอะพาไทต์ (ZnO-HAp)

สังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์บนไฮดรอกซีอะพาไทต์ (ZnO-HAp) ที่อัตราส่วน 15:85 โดยน้ำหนัก ซึ่งดัดแปลงวิธีการจาก Van-Pham และคณะ [2] ดังภาพที่ 2 ด้วยการละลายซิงค์อะซิเตต ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ในน้ำปราศจากไอออน ปั่นกวนที่อุณหภูมิ 30 °C เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นเติมสารละลายซิงค์อะซิเตตที่เตรียมได้ลงในสารละลายแป้งใสอย่างช้า ๆ เมื่อส่วนผสมเริ่มเป็นเจลแล้วให้ปั่นกวนอย่างต่อเนื่องในอ่างน้ำร้อนที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง วัดค่า pH และอุณหภูมิเมื่อครบเวลาที่กำหนด จากนั้นเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้จากชีวมวลกระดูกปลากะพงขาว และสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 25 จนกระทั่ง pH ของสารละลายเท่ากับ 10 ภายใต้การปั่นกวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำส่วนผสมไปปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอน และนำตัวอย่างแห้งไปเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วเก็บตัวอย่างไว้ในโถสุญญากาศ



ภาพที่ 2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์บนไฮดรอกซีอะพาไทต์ (ZnO-HAp)

การศึกษาสมบัติเฉพาะของ HAp, ZnO-NPs และ ZnO-HAp

วิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยใช้เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, Empyrean, PANalytical ประเทศเนเธอร์แลนด์) ซึ่งใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ $\text{Cu K}\alpha$ (ความยาวคลื่น 0.154 นาโนเมตร) แรงดันไฟฟ้าและกระแสเท่ากับ 45 kV และ 30 mA ตามลำดับ ใช้ช่วงการสแกน

ระหว่างมุม (2θ) คือ 5 ถึง 90 องศา step size (2θ) เท่ากับ 0.026 องศา และอัตราการสแกนอยู่ที่ 70.125 วินาที เปรียบเทียบเฟสของวัสดุกับข้อมูลของสารมาตรฐาน และระบุเฟสของผลึกที่ปรากฏในตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ได้ เรียกว่า Diffractograms และคำนวณขนาดของผลึกด้วยสมการ Debye-Scherrer โดยเฉลี่ยจากข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ XRD ดังสมการที่ (1)

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

โดย D คือ ขนาดผลึก (nm)

k คือ ค่าคงที่ของเชอร์เรอร์ (Scherrer constant)

β คือ ความกว้างของพีคที่ความสูงครึ่งหนึ่ง (full width at half maximum; FWHM)

θ คือ มุมของแบร็ก (Bragg's angle)

λ คือ ความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ (0.154 nm)

วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ได้ โดยใช้ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrophotometer, FT-IR, Bruker รุ่น Tensor 27 ประเทศเยอรมัน) ในช่วงความยาวคลื่น $400\text{--}4,000\text{ cm}^{-1}$ และศึกษาสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM, HITACHI รุ่น SU3900 ประเทศญี่ปุ่น) ร่วมกับเครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน (EDX) เพื่อศึกษาขนาดอนุภาค สัณฐานวิทยา และองค์ประกอบธาตุ โดยใช้แรงดันไฟฟ้า 20 kV

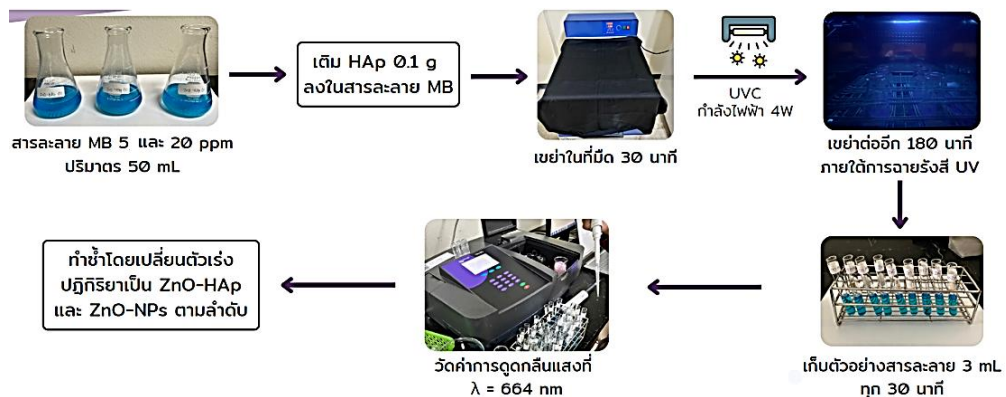
การประเมินประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสำหรับการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู

ศึกษาประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียสีย้อมสังเคราะห์เมทิลีนบลู (methylene blue) ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก (photocatalytic process) ดังภาพที่ 3 แล้วคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู และร้อยละประสิทธิภาพการสลาย MB ดังสมการที่ (2) โดยทำการทดลองสถานะ 3 ซ้ำ เพื่อหาค่าเฉลี่ยและวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ โดยวิเคราะห์ความแปรปรวนทางเดียว (ANOVA) สำหรับความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติระหว่างค่าเฉลี่ย ($p < 0.05$)

$$\text{ประสิทธิภาพในการสลายเมทิลีนบลู (\%)} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

โดย C_0 เป็นความเข้มข้นของเมทิลีนบลูเริ่มต้น

C เป็นความเข้มข้นของเมทิลีนบลูหลังกระบวนการโฟโตคะตะไลติก



ภาพที่ 3 ขั้นตอนการทดสอบประสิทธิภาพการสลายสารละลายเมทิลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาไฮดรอกซีอะพาไทต์ (HAp) อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO-NPs) และซิงค์ออกไซด์บนไฮดรอกซีอะพาไทต์ (ZnO-HAp)

ผลการวิจัย

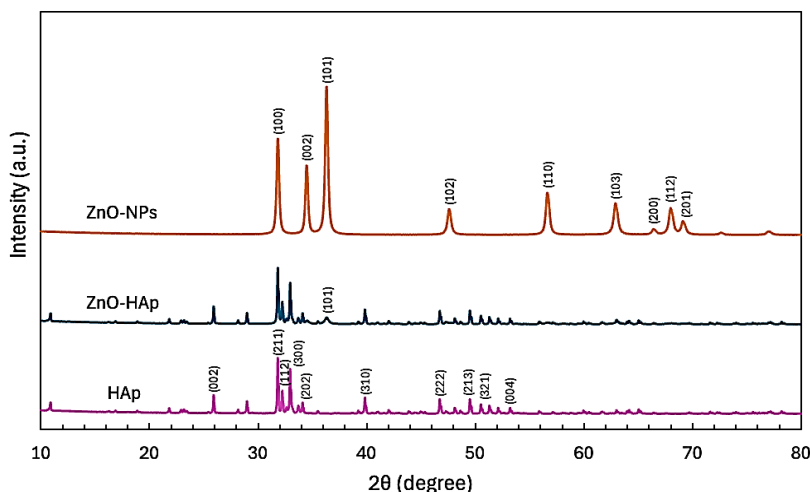
ลักษณะทางกายภาพของ HAp, ZnO-NPs และ ZnO-HAp

HAp ที่สังเคราะห์จากชีวมวลกระดูกปลากะพงขาว โดยแช่ในด่าง (2% NaOH) ซึ่งใช้กระดูกปลา 1:5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร แล้วทำให้แห้งโดยการอบและเผาที่อุณหภูมิ 1,000 °C แสดงดังภาพที่ 1 HAp ยังคงลักษณะรูปร่างของกระดูกปลา ลักษณะของสีมีการเปลี่ยนไปเป็นสีขาว เพราะและแตกหักง่าย เมื่อนำไปบดละเอียดน้ำหนักรวบรวมได้ของ HAp หลังจากการเผาคิดเป็นร้อยละผลผลิต เท่ากับ 60.85 ± 1.56 การสังเคราะห์อนุภาค ZnO-NPs จากซิงค์อะซิเตตโดยกระบวนการโซล-เจล และใช้แป้งเป็นตัวคงสภาพ (stabilizer) ได้ ZnO-NPs หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C มีลักษณะทางกายภาพเป็นผงสีขาว ขณะที่การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO-HAp พบว่า ZnO-HAp หลังจากการเผา 500 °C มีลักษณะทางกายภาพเป็นผงสีขาวอ่อนเช่นเดียวกัน

โครงสร้างผลึกของ HAp, ZnO-NPs และ ZnO-HAp โดยใช้เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

ผลของการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ HAp, ZnO-HAp และ ZnO-NPs แสดงดังภาพที่ 4 พบว่า HAp ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 2θ ได้แก่ 25.9°, 31.8°, 32.2°, 32.9°, 34.1°, 39.8°, 46.7°, 49.5°, 50.5° และ 53.2° ตรงกับระนาบผลึก (002), (211), (112), (300), (202), (310), (222), (213), (321) และ (004) ตามลำดับ สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS-090432 บ่งชี้ว่าตัวอย่าง HAp ที่เตรียมได้มีรูปทรงแบบเฮกซะโกนัล [5, 13] เช่นเดียวกับ ZnO-HAp ซึ่งปรากฏพีคตำแหน่งเดียวกับ HAp แต่จะปรากฏพีคเพิ่มเติมที่ตำแหน่ง 36.3° สอดคล้องกับพีคการเลี้ยวเบนของระนาบผลึก (101) ซึ่งเป็นพีคของ ZnO และตัวอย่าง ZnO-NPs ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 31.8°, 34.5°, 36.3°, 47.6°, 56.6°, 62.9°, 66.4°, 68.0° และ 69.1° สอดคล้องกับระนาบผลึก (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112)

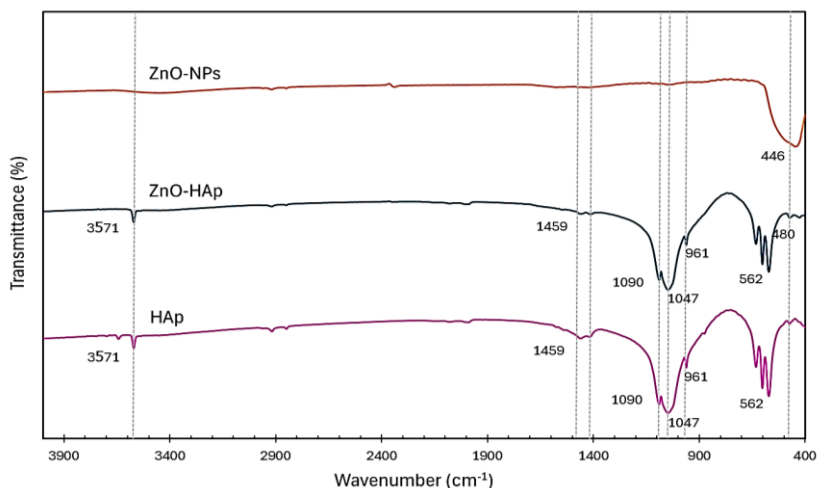
และ (201) ตามลำดับ บ่งชี้ว่าตัวอย่างที่เตรียมได้มีรูปทรงแบบเฮกซะโกนัล ตามข้อมูลมาตรฐาน JCPDS-01-007-2551 [14] และจากการคำนวณขนาดผลึก (Crystallite size) ของ HAp, ZnO-HAp และ ZnO-NPs ตามสมการของเชอร์เรอร์ ได้ขนาดผลึกคือ 56.18, 37.90 และ 56.18 nm ตามลำดับ



ภาพที่ 4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ (HAp) อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ (ZnO-NPs) และซิงก์ออกไซด์บนไฮดรอกซีอะพาไทต์ (ZnO-HAp)

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของ HAp, ZnO-NPs และ ZnO-HAp ด้วยเครื่องฟูเรียร์-ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (FT-IR)

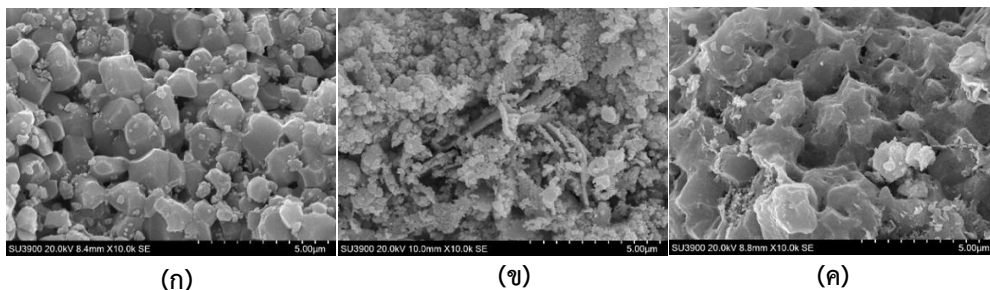
การวิเคราะห์สเปกตรัม FT-IR ของ HAp, ZnO-NPs และ ZnO-HAp เพื่อตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันที่ผิวดังภาพที่ 5 พบพิกที่เป็นลักษณะเฉพาะของไฮดรอกซีอะพาไทต์ ได้แก่ เลขคลื่น 1,047, 1,091, 962 และ 562 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งที่พิก 1,022 และ 1,091 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบไม่สมมาตรของกลุ่มฟอสเฟต (PO_4^{3-}) พิกที่เลขคลื่น 1,459 cm^{-1} สัมพันธ์กับการสั่นของกลุ่มคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) และที่เลขคลื่น 3571 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืด (stretching vibration) ของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) [5, 15] ส่วนสเปกตรัม FT-IR ของ ZnO-HAp พบพิกที่เป็นลักษณะเฉพาะของไฮดรอกซีอะพาไทต์ตรงตำแหน่งเช่นเดียวกับสเปกตรัมของ HAp และพบพิกที่เป็นลักษณะเฉพาะของ ZnO ที่เลขคลื่น 446 cm^{-1} ของ ZnO-NPs และที่ 480 cm^{-1} ของ ZnO-HAp ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืดของพันธะระหว่างซิงค์ (Zn) กับออกซิเจน (O) ซึ่งตำแหน่งดังกล่าวนี้ ยืนยันการมีอยู่ของ ZnO-NPs [16]



ภาพที่ 5 สเปกตรัม FT-IR ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ (HAp) อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO-NPs) และ ซิงค์ออกไซด์บนไฮดรอกซีอะพาไทต์ (ZnO-HAp)

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของ HAp, ZnO-NPs และ ZnO-HAp ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM-EDX)

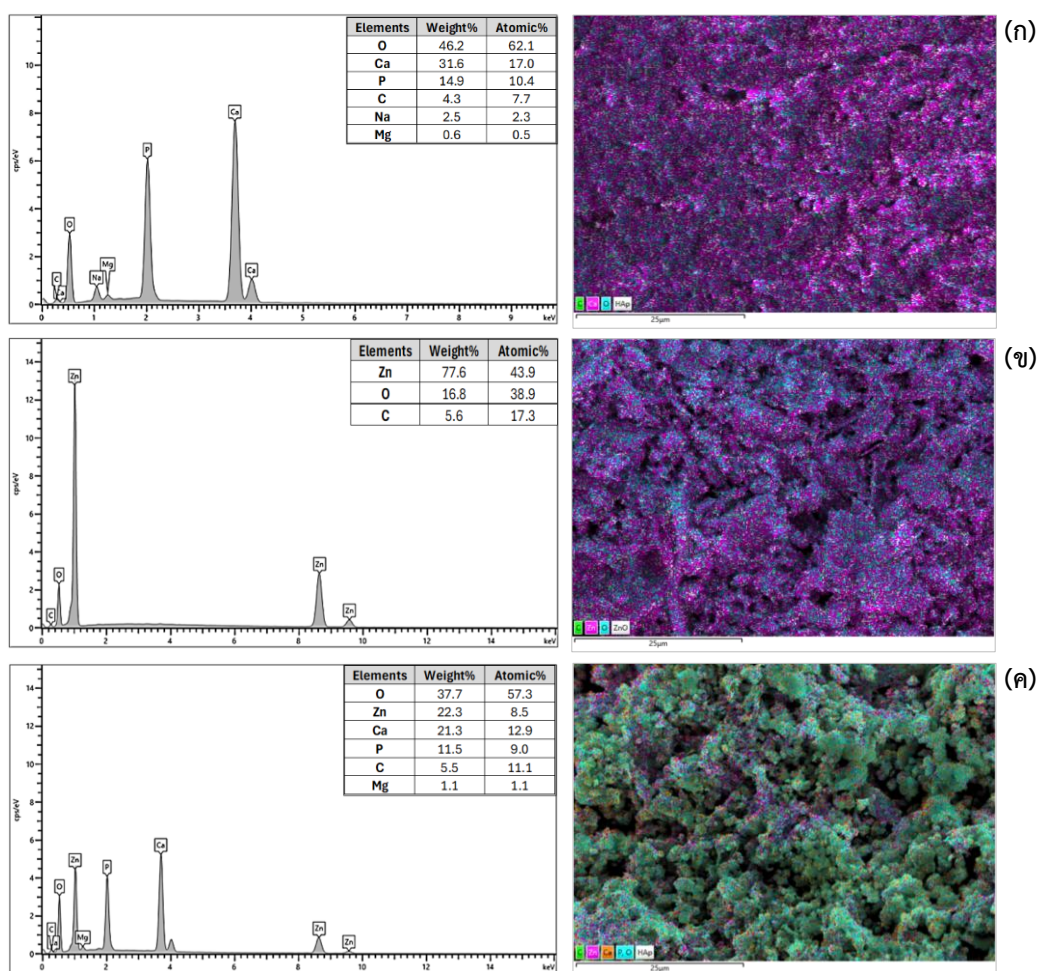
สัณฐานวิทยาของ HAp, ZnO-NPs และ ZnO-HAp จากกล้อง SEM ดังภาพที่ 6 แสดงให้เห็นการก่อตัวของอนุภาค HAp ซึ่งมีลักษณะไม่เป็นระเบียบและมีขนาดไม่สม่ำเสมอ พบมากที่ขนาดอนุภาค 10 ไมครอน และเห็นได้ชัดว่าอนุภาคส่วนใหญ่มีลักษณะแบบเฮกซะโกนัล ในภาพที่ 6ข แสดงภาพของ ZnO-NPs พบว่า อนุภาคกระจายตัวกันเป็นกลุ่มรวมกันแน่นหนา มีขนาดอนุภาคตั้งแต่ 0.6-2 ไมครอนเมตร ในขณะที่ ZnO-HAp แสดงดังภาพที่ 6ค สังเกตได้ว่าอนุภาคมีลักษณะไม่สม่ำเสมอเมื่อเทียบกับ HAp มีลักษณะรวมกันเป็นก้อนมากขึ้น มีขนาดอนุภาคประมาณ 14 ไมครอน และมีอนุภาคของ ZnO ค่อนข้างน้อยบนผิว HAp



ภาพที่ 6 ภาพถ่าย SEM ของ (ก) HAp, (ข) ZnO-NPs และ (ค) ZnO-HAp ที่กำลังขยาย x10,000

การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการสลายเมทิลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาดูด้วยแสง ซิงค์ออกไซด์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ และซิงค์ออกไซด์บนไฮดรอกซีอะพาไทต์ จากชีวมวลกระดูกปลากะพงขาว

การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีโดย EDX ของ HAp, ZnO-NPs และ ZnO-HAp แสดงดังภาพที่ 7 โดยภาพที่ 7ก แสดงองค์ประกอบทางเคมีของ HAp พบว่า ประกอบด้วยธาตุออกซิเจน (O), ฟอสฟอรัส (P) และแคลเซียม (Ca) โดยมีอัตราส่วนโดยโมล Ca/P คือ 1.64 ใกล้เคียงกับ 1.67 ของ HAp และยังพบธาตุโซเดียม (Na) และแมกนีเซียม (Mg) ปริมาณเล็กน้อย ภาพที่ 7ข แสดงองค์ประกอบทางเคมีของ ZnO-HAp พบว่า ประกอบด้วยธาตุคาร์บอน (C), ออกซิเจน (O), ฟอสฟอรัส (P), แคลเซียม (Ca) และซิงค์ (Zn) อีกทั้งยังพบแมกนีเซียม (Mg) ปริมาณเล็กน้อย นอกจากนี้อัตราส่วน Ca/P ของตัวอย่างคือ 1.43 ซึ่งต่ำกว่า 1.67 ของ HAp ที่เป็นสัดส่วนตามทฤษฎี และการวิเคราะห์ EDX ของตัวอย่าง ZnO-NPs ที่เตรียมได้ แสดงในรูปที่ 7ค พบว่า ประกอบด้วยธาตุออกซิเจน (O) และซิงค์ (Zn) นอกจากนี้ ยังพบธาตุคาร์บอน (C) และจากภาพ SEM mapping (ภาพที่ 7ค) พบการกระจายตัวของ ZnO ที่ไม่สม่ำเสมอบน HAp

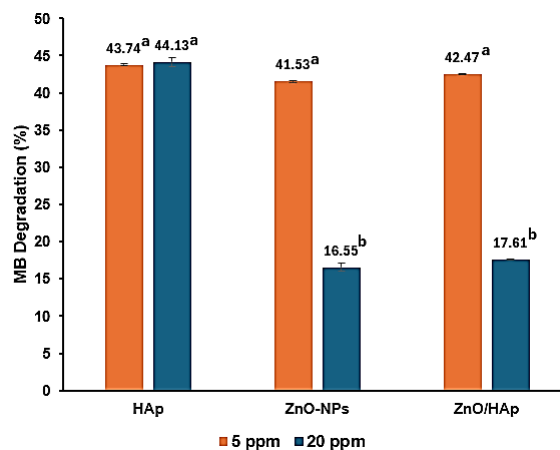


ภาพที่ 7 สเปกตร้า EDX และภาพถ่าย mapping ของ (ก) HAp, (ข) ZnO-NPs และ (ค) ZnO-HAp

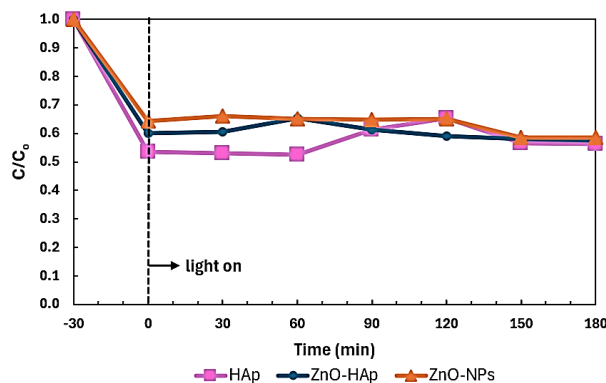
การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการสลายเมทิลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาดัวยแสง ซึ่งก่อกอไซด์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ และซิงค์ออกไซด์บนไฮดรอกซีอะพาไทต์ จากชีวมวลกระดูกปลากะพงขาว

การประเมินประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการสลายเมทิลีนบลู

การศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการสลายเมทิลีนบลูที่ 2 ความเข้มข้นคือ 5 และ 20 ppm เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HAp, ZnO-NPs และ ZnO-HAp 0.1 กรัม แสดงดังภาพที่ 8 พบว่าที่ความเข้มข้น 5 ppm ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพอยู่ที่ 43.74 ± 0.13^a , 41.53 ± 0.12^a และ 42.47 ± 0.10^a ตามลำดับ หลังการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการ 180 นาที และที่ความเข้มข้น 20 ppm พบว่า HAp แสดงประสิทธิภาพการสลายเมทิลีนบลูดีที่สุดที่ $44.13 \pm 0.59\%$ ขณะที่ ZnO-NPs และ ZnO-HAp มีค่าการสลายเมทิลีนบลู 17.61 ± 0.10^b และ $16.55 \pm 0.52\%$ ตามลำดับ เมื่อตรวจสอบการดูดซับบนตัวเร่งขณะกวนสารละลายในที่มีเมทิลีนบลู HAp ZnO-NPs และ ZnO-HAp พบว่าความเข้มข้นของเมทิลีนบลูลดลงอย่างรวดเร็ว ดังภาพที่ 9 แต่เมื่อทำการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการฉายแสง UV-C (4 วัตต์) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 180 นาที พบว่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด



ภาพที่ 8 ประสิทธิภาพการสลายด้วยแสง UV-C ของเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 5 และ 20 ppm ที่อุณหภูมิห้อง สำหรับ HAp, ZnO-NPs และ ZnO-HAp



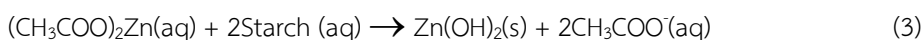
ภาพที่ 9 การลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลูที่ 5 ppm เมื่อเก็บในที่มืดและเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วย HAp, ZnO-NPs และ ZnO-HAp โดยการฉายแสง UV-C เป็นเวลา 180 นาที

อภิปรายผลการวิจัย

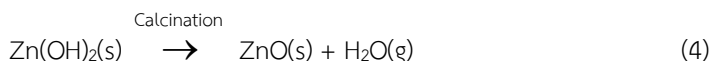
การสังเคราะห์ HAp, ZnO-NPs และ ZnO-HAp

การต้มชีวมวลกระดูกปลากะพงสดทำให้แยกเนื้อปลาลอกจากกระดูกได้ง่าย และการแช่กระดูกปลาในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 2 เป็นการทำให้กระดูกปลาทำปฏิกิริยาสพอนิฟิเคชันกับไขมันและคอลลาเจนที่ติดกับกระดูกปลา ทำให้เหลือเพียงกระดูกปลาที่มีสีค่อนข้างขาวดังภาพที่ 1 และเมื่อนำกระดูกปลากะพงที่ผ่านการกำจัดไขมันไปเผา ทำให้สารอินทรีย์ที่ยังเหลืออยู่ถูกเผาไหม้ออกไปเหลือเพียง HAp ที่มีสีค่อนข้างขาวหรือเหลืองอ่อนและสารอนินทรีย์บางตัวที่ตกค้าง เช่น Na และ Mg ซึ่ง HAp ที่เตรียมจากกระดูกปลากะพงขาวอาจมี Na มาจากขั้นตอนการเตรียม HAp ที่มีการแช่ต่างเพื่อกำจัดคอลลาเจนและมี Mg ปริมาณน้อยในกระดูกปลาทั่วไป [17] ทั้งนี้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค FT-IR (ภาพที่ 5) ยืนยันว่ามีหมู่ฟอสเฟตและหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวของ HAp ที่สังเคราะห์ได้ และผลจาก XRD (ภาพที่ 4) ยืนยันว่าเป็น HAp ที่มีรูปทรงผลึกเป็นเฮกซะโกนัล สังเกตได้ในภาพถ่าย SEM (ภาพที่ 7ก) และอัตราส่วนโดยโมลของ Ca:P มีค่าเท่ากับ 1.64 ซึ่งใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎี

สำหรับกระบวนการสังเคราะห์ ZnO-NPs เกิดปฏิกิริยาทางเคมี (3) ดังนี้



โดยโมเลกุลของแป้งซึ่งเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ประกอบด้วยอะไมโลสและอะไมโลเพกตินจะเกิดไฮโดรลิซิสในน้ำเมื่อให้ความร้อน ทำหน้าที่เป็นสารให้ความเสถียรโดยหมู่ -OH ของแป้งเกิดอันตรกิริยากับ Zn^{2+} ของ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ และโมเลกุลอะไมโลสจะเกิดเป็นโครงสร้างร่างแหจับน้ำไว้ภายในเกิดเป็นเจล [11] เมื่อนำไปเผา ดังปฏิกิริยา (4) อนุภาคของซิงค์ออกไซด์จึงไม่รวมตัวกันจนเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ ดังภาพจาก SEM (ภาพที่ 6 และ 7)

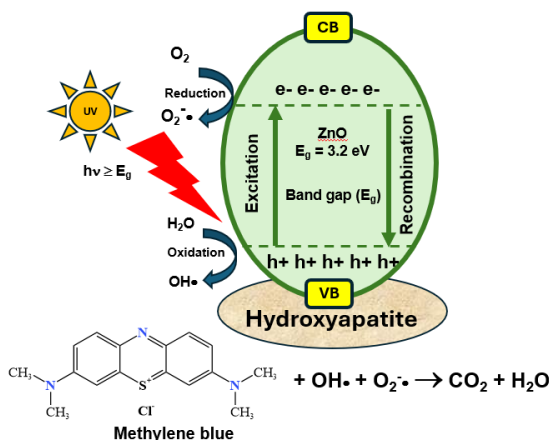


เมื่อนำตัวอย่าง ZnO-HAp ไปตรวจสอบด้วย FT-IR ปรากฏการสั่นที่เลขคลื่นที่เป็นของหมู่ฟอสเฟตและหมู่ไฮดรอกซิลของ HAp อย่างชัดเจนและยังพบการสั่นที่บ่งชี้ถึงหมู่ฟังก์ชัน -Zn-O แม้จะไม่เด่นชัดเนื่องจากอัตราส่วนของ ZnO:HAp มีค่าต่ำ (15:85) แสดงให้เห็นว่าสามารถสังเคราะห์ตัวเร่ง ZnO-HAp ได้ด้วยวิธีโซล-เจล และผลจาก XRD พบว่าปรากฏพีคตำแหน่งเดียวกับ HAp แต่ปรากฏพีคเพิ่มเติมที่ตำแหน่งมุม 36.3° ที่สอดคล้องกับพีคการเลี้ยวเบนของระนาบผลึก (101) ซึ่งเป็นพีคของ ZnO โดย ZnO เกาะติดบนผิวของ HAp ไม่ได้เข้าไปแทนที่แคลเซียม (Ca^{2+}) ภายในโครงสร้าง [14] และสังเกตได้ดังภาพถ่าย SEM (ภาพที่ 6ค และ 7ค) จากสมบัติทางเคมีและกายภาพแสดงให้เห็นว่า ZnO-NPs และ ZnO-HAp มีศักยภาพในการนำไปศึกษาการกำจัดเมทิลีนบลู

ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วย HAp, ZnO-NPs และ ZnO-HAp

ตัวเร่งทั้งสามชนิดเร่งปฏิกิริยาการสลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นของเมทิลีนบลู 5 ppm ได้ โดยไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p < 0.05$) แต่เมื่อความเข้มข้นเพิ่มเป็น 20 ppm ร้อยละการสลายเมทิลีนบลูมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ยกเว้นตัวเร่ง HAp (ดังภาพที่ 8) อาจเกิดจาก HAp มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลและประจุลบที่ผิว แล้วยังมีพื้นที่ผิวและรูพรุนมากกว่า ZnO-NPs และ

ZnO-HAp ดังภาพจากกล้อง SEM (ภาพที่ 6) ขั้นตอนการดูดซับจึงเกิดได้มากกว่า สำหรับกลไกของกระบวนการเร่งสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยแสง UV-C โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO-HAp คาดว่ามีกลไกการเกิดปฏิกิริยา [10, 18] ดังแสดงในภาพที่ 10



ภาพที่ 10 กลไกที่คาดว่าเกิดขึ้นในการสลายเมทิลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสง

เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสงได้รับพลังงานจากแสง UV-C มากกระตุ้นโดยพลังงานแสงนั้นจะต้องมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน (band gap energy, E_g) อิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ (VB) จะถูกกระตุ้นไปยังแถบนำไฟฟ้าหรือแถบคอนดักชัน (CB) ทำให้เกิดช่องว่างหรือโฮล (h^+) ที่แถบเวเลนซ์ โฮลในแถบเวเลนซ์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับประจุไฮดรอกซิลกลายเป็นอนุมูลไฮดรอกซิล ($\text{OH}\cdot$) ซึ่งเป็นอนุมูลอิสระหรือตัวออกซิแดนท์ที่รุนแรงในกระบวนการเร่งสลายด้วยแสง ในขณะเดียวกัน อิเล็กตรอนจากแถบการนำไฟฟ้าเคลื่อนที่ไปยังผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนจากสารละลายซึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสง กลายเป็นอนุมูลซูเปอร์ออกไซด์ (superoxide radicals, $\text{O}_2\cdot^-$) แล้วทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และสามารถแตกตัวเป็นอนุมูลไฮดรอกซิลที่มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรง ทำหน้าที่สลายโครงสร้างโมเลกุลของเมทิลีนบลู ซึ่งสุดท้ายจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ ซัลเฟต ไนเตรต และคลอไรด์ไอออน [10, 15, 18]

เมื่อเปรียบเทียบผลที่ได้ในงานวิจัยนี้กับงานวิจัยอื่นพบว่าประสิทธิภาพการสลายเมทิลีนบลูด้วยแสงของ HAp, ZnO-NPs และ ZnO-HAp ที่ได้จากชีวมวลกระดูกปลากะพงขาวในงานวิจัยนี้ยังมีประสิทธิภาพต่ำกว่างานวิจัยของ Manikandan และคณะ [10] ซึ่งสลาย 10 ppm MB ด้วย ZnO/HAp composites ได้ถึงร้อยละ 96.5 และงานวิจัยของ Matei และคณะ [15] ซึ่งสลายเมทิลีนบลูความเข้มข้นสูง 1,000 ppm ด้วย HAp ที่เคลือบบนแผ่นแก้ว ได้ร้อยละ 33 แต่สูงกว่างานวิจัยของ Mondal และคณะ [18] ซึ่งดูดซับ 5 ppm MB ด้วย HAp ได้ร้อยละ 11 และสลาย MB ได้ร้อยละ 13 สันนิษฐานได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้อาจได้รับพลังงานแสงไม่เพียงพอ เพราะใช้แหล่งกำเนิดแสงเป็นแสง UV-C ขนาด 4 วัตต์ ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร จากหลอด LED ที่มีค่าพลังงานคือ 4.88 eV อาจกระตุ้นอิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์ไปยังแถบการนำไฟฟ้าของ HAp และ ZnO ได้น้อย

ไม่เกิดการสร้างคู่อิเล็กตรอน-โฮล และอนุมูลอิสระที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบสำคัญ (reactive oxygen species, ROS) ที่มากพอในการสลายเมทิลีนบลูได้อย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้ยังมีปัจจัยที่ทำให้ประสิทธิภาพในการสลายเมทิลีนบลูมีค่าต่างกัน ได้แก่ สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ พื้นที่ผิวและความเป็นผลึก ตัวเร่งปฏิกิริยา HAp ที่สังเคราะห์ด้วยการแช่ในต่างและทำให้แห้งด้วยการเผานั้น เมื่อพิจารณาผล XRD พบว่าอนุภาค HAp ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะความเป็นผลึกมากกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO-HAp ซึ่งมี ZnO กระจายบนผิวหน้า HAp แม้จะมีขนาดผลึกไม่แตกต่างกัน ความเป็นผลึกมีผลต่อการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน สารที่มีความเป็นผลึกสูงอิเล็กตรอนจะสามารถเคลื่อนที่ได้ง่ายและรวดเร็ว อย่างไรก็ตาม ในงานวิจัยนี้ ประสิทธิภาพการกำจัดเมทิลีนบลูของ HAp อาจเกิดจากการดูดซับมากกว่าการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการ (ดังผลในภาพที่ 9) ซึ่งยังคงมีค่าสูงกว่าแม้ความเข้มข้นเมทิลีนบลูเพิ่มเป็น 20 ppm เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO-HAp และ ZnO-NP ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซล-เจล โดยการดูดซับเกิดได้ดีผ่านประจุบวกของเมทิลีนบลูกับประจุลบที่ผิวหน้าของ HAp รวมถึงการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างอะตอมไนโตรเจนของเมทิลีนบลูและหมู่ไฮดรอกซิลของ HAp [19] ทั้งนี้ การนำตัวเร่งกลับมาใช้ใหม่และการตรวจสอบความสมบูรณ์ของการเร่งปฏิกิริยา เช่น ค่าความต้องการออกซิเจนทางเคมี (chemical oxygen demand, COD) ของสารละลายเมทิลีนบลู ก่อนและหลังการเร่ง รวมถึงสถานะอื่น เช่น สัดส่วนของ ZnO:HAp โดยการเพิ่มปริมาณ ZnO การเพิ่มโลหะทรานซิชันอื่น ๆ ปริมาณของตัวเร่ง พื้นที่ผิวจำเพาะ (BET) ของตัวเร่งประจุที่ผิวตัวเร่ง กลไกการดูดซับประจุ การเพิ่มความเข้มข้นของเมทิลีนบลู ความสว่าง ชนิดของแหล่งแสง และการเพิ่มกำลังไฟฟ้าของแหล่งแสงยังต้องศึกษาต่อไป รวมถึงการลดต้นทุนการผลิต HAp เนื่องจากเมื่อคำนวณต้นทุนการผลิต HAp ในงานวิจัยนี้จะได้ต้นทุนที่สูง คือประมาณ 8 บาทต่อกรัม สูงกว่าราคาของวัสดุดูดซับทางการค้าที่เป็นถ่านกัมมันต์ (0.1 บาทต่อกรัม)

โดยสถานะที่ดีที่สุดของการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วย HAp, ZnO-NPs และ ZnO-HAp เกิดที่ความเข้มข้นของเมทิลีนบลูต่ำ ๆ (5 ppm) และประสิทธิภาพการเร่งของ ZnO-HAp และ ZnO-NPs ลดต่ำลงเมื่อความเข้มข้นของเมทิลีนบลูสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ

สรุปผลการวิจัย

ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่าสามารถเตรียม HAp จากชีวมวลกระดูกปลากะพงขาว ผ่านกระบวนการบำบัดด้วยต่างและการเผา นอกจากนี้ยังสังเคราะห์ ZnO-NPs และ ZnO-HAp โดยกระบวนการโซล-เจล และใช้แป้งมันสำปะหลังเป็นตัวให้ความเสถียร โดย HAp มีลักษณะผลึกแบบเฮกซะโกนัล โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของ Ca:P คือ 1.64 และ ZnO-NPs มีลักษณะผลึกแบบเฮกซะโกนัล ส่วนผลึกของ ZnO-HAp แสดงความเป็นผลึกเฮกซะโกนัลของ HAp เมื่อนำตัวเร่งดังกล่าวไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการสำหรับการสลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 5 และ 20 ppm พบว่า HAp แสดงประสิทธิภาพการสลายเมทิลีนบลูอยู่ที่ $43.74 \pm 0.13\%$ และ $44.13 \pm 0.59\%$ ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าตัวเร่ง ZnO-NPs และ ZnO-HAp หลังจากการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการเป็นเวลา 180 นาที

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี และสำนักเครื่องมือวิทยาศาสตร์และการทดสอบ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สำหรับความอนุเคราะห์การใช้เครื่องมือวิเคราะห์

เอกสารอ้างอิง

- [1] Ibrahim, M., Labaki, M., Giraudon, J., & Lamonier, J. (2020). Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 383 (August 2019), 121139.
- [2] Van-Pham, D.-T., Phat, V. V., Chiem, N. H., Thi, T., Quyen, B., & Ngoc, N. T. (2022). Synthesis of hydroxyapatite / zinc oxide nanoparticles from fish scales for the removal of hydrogen sulfide. *Environment and Natural Resources Journal*, 20(3), 323–329.
- [3] Credo, A. S., Pascual, M. G., Villagrancia, M. J. C., Villaruz, A. D., Roque, E. C., Lopez, E. C. R., & Rubi, R. V. C. (2023). Photocatalytic degradation of malathion using hydroxyapatite derived from *Chanos chanos* and *Pangasius dory* Bones. *Engineering Proceedings*, 37, 7.
- [4] Foroutan, R., Peighambardoust, S. J., Hosseini, S. S., Akbari, A., & Ramavandi, B. (2021). Hydroxyapatite biomaterial production from chicken (femur and beak) and fishbone waste through a chemical less method for Cd^{2+} removal from shipbuilding wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 413, 125428.
- [5] Adam, D., Ongsuwan, N., & Chotisuwan, S. (2023). Photoreforming of glycerol catalyzed by CuO/TiO_2 supported on hydroxyapatite. *Sains Malaysiana*, 52(9), 2713-2723.
- [6] Liandi, A. R., Rianom, W. H., Cahyana, A. H., Fathoni, A., & Wendari, T. P. (2024). Transforming seafood waste: Green mussel shell-derived hydroxyapatite as a catalyst for spirooxindole synthesis. *Bioresource Technology Reports*, 25, 101796.
- [7] Reddy, M. P., Venugopal, A., & Subrahmanyam, M. (2007). Hydroxyapatite photocatalytic degradation of calmagite (an azo dye) in aqueous suspension. *Applied Catalysis B: Environmental*, 69(3–4), 164–170.
- [8] Malekkiani, M., Heshmati, A., Magham, J., Ravari, F., & Dadmehr, M. (2022). Facile fabrication of ternary MWCNTs/ZnO/Chitosan nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and antibacterial activity. *Scientific Reports*, 12, 5927.
- [9] Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., & Herrmann, J. (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31(2), 145–157.

- [10] Manikandan, K., Kumar, N. D., Velmurugan, R., Gokulnath, M., & Parvathy, S. (2025). Enhanced efficiency of zinc oxide hydroxyapatite nanocomposite in photodegradation of methylene blue, ciprofloxacin, and in wastewater treatment. *Scientific Reports*, 15, 31819.
- [11] Khorsand Zak, A., Abd. Majid, W. H., Mahmoudian, M. R., Darroudi, M., & Yousefi, R. (2013). Starch-stabilized synthesis of ZnO nanopowders at low temperature and optical properties study. *Advanced Powder Technology*, 24(3), 618–624.
- [12] Buazar, F., Bavi, M., Kroushawi, F., Halvani, M., Hossieni, S. A., Bavi, M., Kroushawi, F., & Halvani, M. (2016). Potato extract as reducing agent and stabiliser in a facile green one-step synthesis of ZnO nanoparticles. *Journal of Experimental Nanoscience*, 11(3), 175–184.
- [13] Venkatesan, J. & Kim, S.-K. (2016). Hydroxyapatite from marine fish bone: isolation and characterization techniques (pp 17-28). In Kim, S.-K. (Ed.). *Marine Biomaterials: Characterization, Isolation and Applications* (1st ed.). CRC Press.
- [14] Muhammad, W., Ullah, N., Haroon, M., & Abbasi, B. H. (2019). Optical, morphological and biological analysis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) using: *Papaver somniferum* L. *RSC Advances*, 9(51), 29541–29548.
- [15] Matei, R.I., Baroi, A. M., Fistos, T., Fierascu, I., Grapin, M., Raditoiu, V., Raduly, F. M., Nicolae, C. A., & Fierascu, R. C. (2024). Clam shell-derived hydroxyapatite: a green approach for the photocatalytic degradation of a model pollutant from the textile industry. *Materials*, 17(11), 2492.
- [16] Barzinjy, A.A. & Azeez, H.H. (2020). Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using *Eucalyptus globulus* Labill. leaf extract and zinc nitrate hexahydrate salt. *SN Applied Sciences*, 2(5), 991.
- [17] Shi, P., Liu, M., Fan, F., Yu, C., Lu, W., & Du, M. (2018). Characterization of natural hydroxyapatite originated from fish bone and its biocompatibility with osteoblasts. *Materials Science and Engineering C*, 90, 706–712.
- [18] Mondal, S., De Anda Reyes, M. E., & Pal, U. (2017). Plasmon induced enhanced photocatalytic activity of gold loaded hydroxyapatite nanoparticles for methylene blue degradation under visible light. *RSC Advances*, 7(14), 8633–8645.
- [19] Aaddouz, M., Azzaoui, K., Akartasse, N., Mejdoubi, E., Hammouti, B., Taleb, M., Sabbahi, R., & Alshahateet, S.F. (2023). Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto hydroxyapatite nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*, 1288, 135807.