

# การพัฒนาแผ่นกรองจุลินทรีย์จากไฮดรอกซีอะพาไทต์และไททาเนียมไดออกไซด์

## The Development of Microbial Filtration Membrane from Hydroxyapatite and Titanium Dioxide

วัลย์ลิกา สุขสำราญ<sup>\*</sup>

Wallika Suksomran<sup>\*</sup>

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏเทพสตรี

Chemistry Program, Faculty of Science and Technology, Thepsatri Rajabhat University

Received : 15 May 2016

Accepted : 12 January 2017

Published online : 9 February 2017

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาเกี่ยวกับการพัฒนาแผ่นกรองจุลินทรีย์จากไฮดรอกซีอะพาไทต์และไททาเนียมไดออกไซด์ สารตัวอย่างถูกเตรียมจากการผสมไฮดรอกซีอะพาไทต์กับไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{HA/TiO}_2$ ) สารผสม  $\text{HA/TiO}_2$  ที่ได้ถูกวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะด้วยฟลูออริสเซนซ์อินฟราเรดสเปกโตรสโคปี เอ็กซ์เรย์ดิฟเฟรคชัน และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด การทดสอบการกรองเชื้อจุลินทรีย์และปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า จุลินทรีย์ประมาณร้อยละ 70-99 ถูกกำจัดออกไปเมื่อกรองด้วยผ้ากรอง 2 ชั้น ในขณะที่การกรองด้วยผ้า 4 ชั้นสามารถกำจัดเชื้อจุลินทรีย์ออกได้เกือบหมด ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกแสดงผลโดยการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู เมื่ออัตราส่วนของนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ในสารผสม  $\text{HA/TiO}_2$  เพิ่มขึ้นจาก 1.5 เป็น 2.0 และ 2.5 โมล ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกเพิ่มขึ้นโดยสารผสม  $\text{HA/nano-TiO}_2$  ให้ค่าปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกและการกรองจุลินทรีย์สูงที่สุด

**คำสำคัญ :** ไททาเนียมไดออกไซด์ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ การกรองจุลินทรีย์ ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก

### Abstract

This research project describes with the development of microbial filtration membrane from hydroxyapatite and titanium dioxide. The samples were prepared by hydroxyapatite/titanium dioxide ( $\text{HA/TiO}_2$ ) blending. The mixtures of hydroxyapatite and titanium dioxide were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), microbial filtration test and the photocatalytic activity. The results showed that about 70-99% of the microbe can be removed by the two-layer filter cloth, while the four-layer filter cloth can remove almost all the microbe. The photocatalytic activities were also determined by decomposition of methylene blue solution. With an increasing ratio of nano- $\text{TiO}_2$  in the mixture of  $\text{HA/TiO}_2$  from 1.5 to 2.0 and 2.5 mole, the photocatalytic activity of the mixture increased such that  $\text{HA/nano-TiO}_2$  mixture exhibited the highest photocatalytic activity and microbial filtration.

**Keywords :** titanium dioxide, hydroxyapatite, microbial filtration, photocatalytic activity

<sup>\*</sup>Corresponding author. E-mail: wallika.s@gmail.com

## บทนำ

ไฮดรอกซีอะพาไทต์ ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) นอกจากจะเป็นองค์ประกอบหลักในกระดูกและฟันแล้ว ยังถูกนำมาใช้เป็นวัสดุทางด้านไบโอเซรามิกส์ การดูดซับและตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย ในช่วงไม่นานมานี้ยังได้มีการศึกษาไฮดรอกซีอะพาไทต์ ในด้านการดูดซับแบคทีเรีย ไวรัส แก๊สในกลุ่มสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์และแอมโมเนียอีกด้วย และยังพบว่าการเติมไอออนของเงิน ( $\text{Ag}^+$ ) และไอออนของไททาเนียม ( $\text{Ti}^{4+}$ ) เข้าในโครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทต์เกิดเป็น  $(\text{Ag,Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  หรือ  $(\text{Ag,Ti})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  ได้แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่ามีผลต่อการต้านเชื้อแบคทีเรียได้ดี ในขณะที่ไททาเนีย (Titania) หรือไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) เป็นสารตัวหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจด้วยคุณสมบัติที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้ทั้งในด้านเซลล์แสงอาทิตย์ แก๊สเซ็นเซอร์และตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalysts) และไททาเนียมไดออกไซด์ยังไม่เป็นพิษอีกด้วย ดังนั้นจึงได้มีการนำไฮดรอกซีอะพาไทต์และไททาเนียมไดออกไซด์มาผสมรวมกันเป็นวัสดุในการประยุกต์ใช้ในด้าน การต้านเชื้อจุลินทรีย์และทางด้านสิ่งแวดล้อม โดยพบว่าความสามารถในการดูดซับเชื้อจุลินทรีย์ การทำลายเชื้อจุลินทรีย์และการสลายสารอินทรีย์ของสารผสมระหว่างไฮดรอกซีอะพาไทต์กับไททาเนียมไดออกไซด์ มีประสิทธิภาพที่ดี ได้มีการวิจัยเกี่ยวกับการเตรียมวัสดุเชิงประกอบไททาเนียมไดออกไซด์/ไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีการที่แตกต่างกัน เช่นการเคลือบไททาเนียมไดออกไซด์ลงบนไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีการโซลเจลหรือทำโดยวิธีไททาเนียมไดออกไซด์เคลือบลงผลึกเดี่ยวของไฮดรอกซีอะพาไทต์ (hydroxyapatite single crystal) หรือการเตรียมวัสดุเชิงประกอบไททาเนียมไดออกไซด์/ไฮดรอกซีอะพาไทต์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนไททาเนียมแอมมิน (Anmin *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2008; Taga, 2009 & Yang *et al.*, 2007) ในการศึกษาครั้งนี้จึงเป็นการพัฒนาแผ่นกรองจุลินทรีย์ที่เตรียมจากการผสมไฮดรอกซีอะพาไทต์กับไททาเนียมไดออกไซด์ เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการกรองเชื้อจุลินทรีย์

## วิธีดำเนินการวิจัย

### 1. การเตรียมไฮดรอกซีอะพาไทต์

ละลาย  $\text{CaCO}_3$  ด้วยกรดไนตริก 20% v/v แล้วนำสารละลายของ  $\text{CaCO}_3$  ใส่ลงในขวดชมพู คนอย่างสม่ำเสมอ ค่อยๆ หยดสารละลาย  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  อย่างช้าๆ โดยมีอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Ca/P ในสารละลาย  $\text{CaCO}_3$  กับ  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  คิดเป็น 1.7 แล้ว ปรับ pH ของสารละลายโดยใช้สารละลาย  $\text{NH}_4\text{OH}$  เข้มข้น 1 โมลาร์ เพื่อให้ pH เป็น 9 ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสแก่สารละลายผสมเป็นเวลา 3 ชั่วโมงพร้อมทั้งคนสารละลายให้กระจายอย่างทั่วถึง นำสารละลายไปกรองโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 42 ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนสารละลายเป็นกลาง นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

### 2. การเตรียมไททาเนียมไดออกไซด์

เตรียมสารละลายไททาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ ( $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ) ในเอทานอลที่มีความเข้มข้น 0.15 โมลาร์ ค่อยๆ หยดน้ำปริมาตร 10 มิลลิลิตรลงไปพร้อมทั้งคนสารละลายอย่างสม่ำเสมอ นำไปประเหยเอทานอลออกแล้วนำไปอบเพื่อเอาน้ำออกที่ 80 องศาเซลเซียส นำผงที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (Manivannan *et al.*, 2008)

### 3. การเตรียมสารผสมไฮดรอกซีอะพาไทต์/ไททาเนียมไดออกไซด์

นำไฮดรอกซีอะพาไทต์และไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้ในขั้นตอนที่ 1 และ 2 มาผสมในอัตราส่วนโดยโมล  $\text{HA/TiO}_2$  เท่ากับ 7.5/2.5 8.0/2.0 และ 8.5/1.5

#### 4. การเตรียมแผ่นกรองจุลินทรีย์

นำสารผสม  $\text{HATiO}_2$  มาเติมน้ำปราศจากไอออนโดยให้สารตัวอย่างแขวนลอยคิดเป็นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก นำผ้าฝ้าย ขนาด  $5 \times 5$  ตารางเซนติเมตร ไปแช่ในสารแขวนลอยและคนอย่างสม่ำเสมอ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง นำไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส

#### 5. การทดสอบการกรองจุลินทรีย์

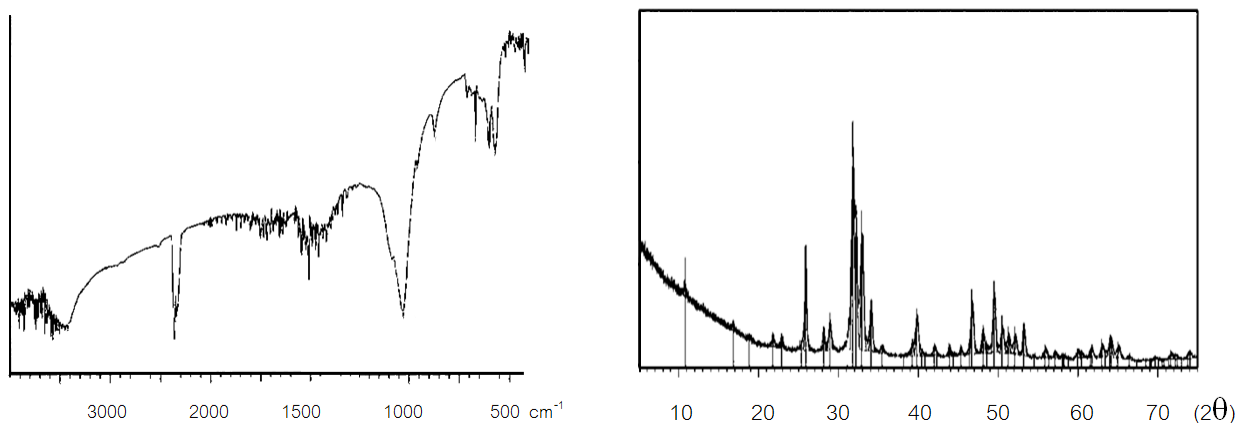
ทำการทดสอบคุณลักษณะทางชีววิทยาของแผ่นกรองที่ผ่านการชุบสารผสม  $\text{HATiO}_2$  ในด้านสแตนด์การ์ดเพลตเคานต์ (Standard Plate Count) โดยนำน้ำที่มีเชื้อจุลินทรีย์ที่ได้จากเพาะเชื้อจุลินทรีย์ตัวอย่างปริมาตร 50 มิลลิลิตร มากรองผ่านแผ่นกรองที่เตรียมได้พร้อมทั้งฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตจากหลอดกำเนิดแสงอัลตราไวโอเล็ตที่มีความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร โดยปริมาณสแตนด์การ์ดเพลตเคานต์เริ่มต้นจะได้รับการกรองผ่านผ้าฝ้ายที่ซักรีดแล้วแต่ไม่ผ่านชุบสารผสม  $\text{HATiO}_2$  จำนวน 1 ชั้น แล้วนำสารที่ผ่านการกรองไปตรวจสอบคุณลักษณะทางชีววิทยา หลังจากนั้นเพิ่มแผ่นกรองที่ผ่านการชุบสารผสม  $\text{HATiO}_2$  เป็น 2 และ 4 ชั้น นำของเหลวที่กรองได้ในแต่ละครั้งที่เพิ่มจำนวนชั้นของแผ่นกรองไปทดสอบคุณลักษณะทางชีววิทยา

#### 6. การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก

การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการสลายสารละลายเมทิลีนบลูของสารตัวอย่างจากสารผสม  $\text{HATiO}_2$  โดยใช้สารละลายเมทิลีนบลูเข้มข้น  $1 \times 10^{-4}$  โมลาร์ต่อสารผสม  $\text{HATiO}_2$  2 กรัม จากนั้นนำไปฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่มีความยาวคลื่น 254 และ 365 นาโนเมตร เป็นเวลา 30 นาทีและ 60 นาที วัดความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยเครื่อง Ultraviolet Visible spectrophotometer (UV-Vis) นำค่าที่ได้มาคำนวณหาอัตราการสลายตัวของเมทิลีนบลู

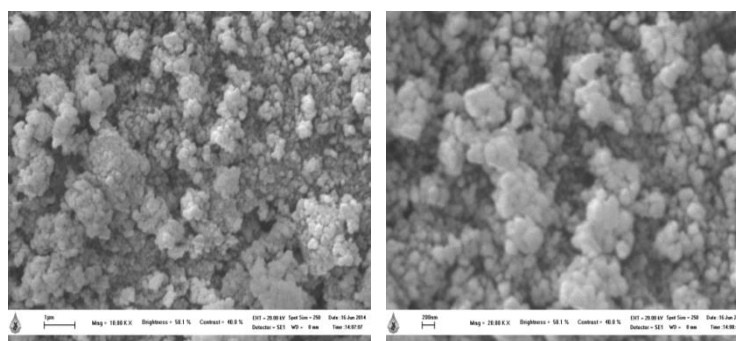
### ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

#### 1. การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของไฮดรอกซีอะปาไทต์



ภาพที่ 1 สเปกตรัมอินฟราเรดและสเปกตรัมเอ็กซ์เรย์ดิฟเฟรคชันของสารตัวอย่างไฮดรอกซีอะปาไทต์

จากการวิเคราะห์สารตัวอย่างไฮดรอกซีอะปาไทต์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี จากภาพที่ 1 แสดงให้เห็น characteristics bands ของไฮดรอกซีอะปาไทต์ โดย asymmetric stretching ( $V_3$ ) และ bending ( $V_4$ ) ของไอออน  $PO_4^{3-}$  ปรากฏที่  $1033$  และ  $569$   $cm^{-1}$  ตามลำดับ ในขณะที่ symmetric stretching ( $V_1$ ) ของไอออน  $PO_4^{3-}$  ปรากฏที่  $962$   $cm^{-1}$  แต่ symmetric stretching ( $V_2$ ) ของไอออน  $PO_4^{3-}$  ที่ประมาณ  $470$   $cm^{-1}$  ปรากฏไม่ชัดเจน เนื่องจากอยู่ในตำแหน่งเลขคลื่นที่ต่ำของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี และ stretching vibrations  $CO_3^{2-}$  ไม่พบที่  $1425$   $cm^{-1}$  แต่จะปรากฏที่  $875$   $cm^{-1}$  เล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าอาจจะมีคาร์บอเนตตกตะกอนร่วมด้วยบางส่วน และจากการเปรียบเทียบสเปกตรัมเอ็กซ์เรย์ดิฟเฟรคชันของสารตัวอย่างกับไฮดรอกซีอะปาไทต์มาตรฐาน จะพบว่าสารตัวอย่างจะมีสเปกตรัมที่ตรงกับจากไฮดรอกซีอะปาไทต์มาตรฐานในตำแหน่ง  $2\theta$  ที่  $26^\circ$   $32^\circ$   $33^\circ$   $40^\circ$   $47^\circ$   $50^\circ$  และ  $54^\circ$  (Hui, *et al.*, 2010)



(a)

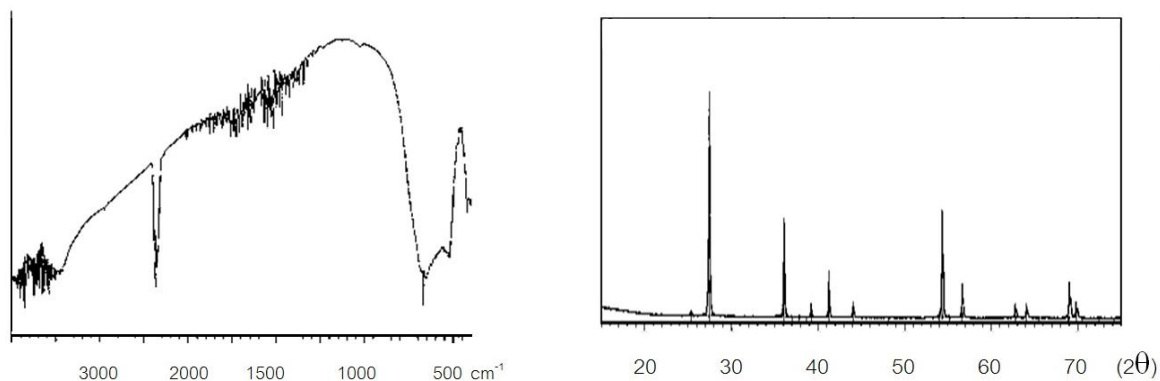
(b)

**ภาพที่ 2** ภาพ SEM ของสารตัวอย่างไฮดรอกซีอะปาไทต์กำลังขยาย (a) 10,000 และ (b) 20,000 เท่า

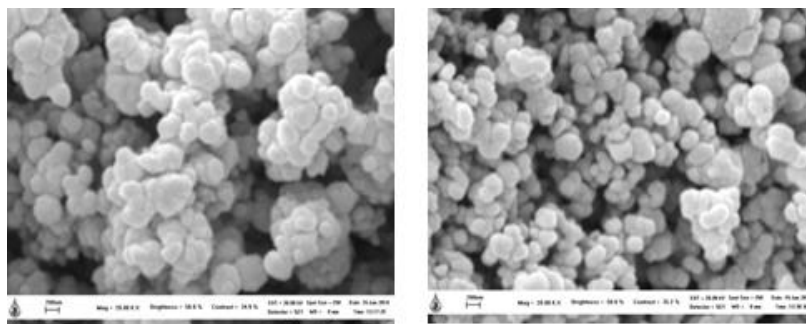
จากการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ภาพที่2) พบว่าไฮดรอกซีอะปาไทต์มีลักษณะจับกันเป็นกลุ่ม แต่เมื่อพิจารณาจะพบว่าการจับกลุ่มของไฮดรอกซีอะปาไทต์มีขนาดอยู่ระหว่าง 1-25 ไมครอน ซึ่งการเกิดผลึกของไฮดรอกซีอะปาไทต์จะเกิดด้วยหลายขั้นตอนคือ เริ่มจากผลึกเดี่ยวของอนุภาคไฮดรอกซีอะปาไทต์ หลังจากนั้นเกิดการจับเป็นกลุ่มก้อนเล็กๆ ก่อนแล้วขยายขนาดการจับกลุ่มเพิ่มขึ้น (Jokanovic *et al.*, 2006)

## 2. การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของไททาเนียมไดออกไซด์

จากการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เตรียมไททาเนียมไดออกไซด์จากสารละลาย  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (ภาพที่ 3) เทียบกับนาโนไททาเนียมไดออกไซด์จากบริษัท Aldrich และไททาเนียมไดออกไซด์จากบริษัท Carlo Erba พบว่าสารตัวอย่างไททาเนียมไดออกไซด์ทั้งสามตัวอย่างจะปรากฏพีคที่  $500-700$   $cm^{-1}$  ซึ่งแสดงถึงการสั่นของ Ti-O ในผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ (Beranek & Kisch, 2008) และจากการวิเคราะห์สารตัวอย่างไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลาย  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟเฟรคชัน (ภาพที่ 3) พบว่าสารตัวอย่างไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลาย  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  มีโครงสร้างตรงกับ rutile คิดเป็น 94% และตรงกับ anatase คิดเป็น 19%



ภาพที่ 3 สเปกตรัมอินฟราเรดและสเปกตรัมเอ็กซ์เรย์ดิฟเฟรคชันของ  $\text{TiO}_2$  ที่เตรียมจากสารละลาย  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$



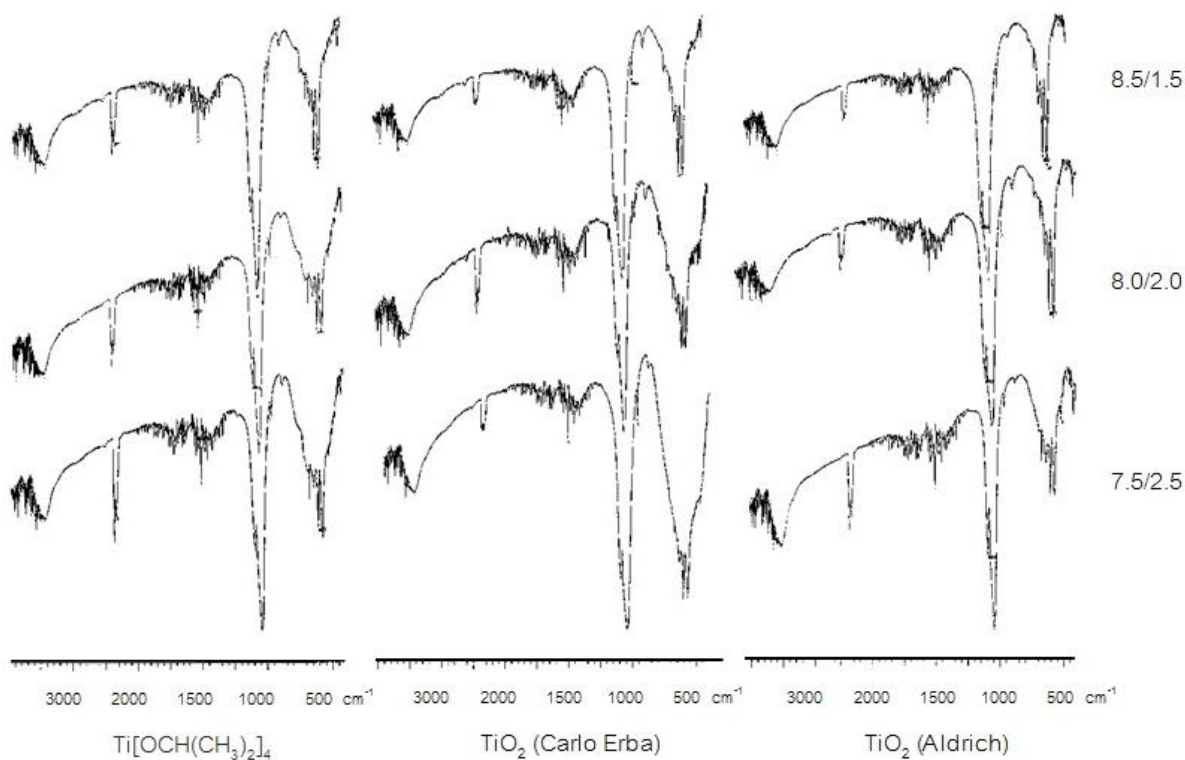
ภาพที่ 4 ภาพ SEM กำลังขยาย 20,000 เท่าของสารตัวอย่างไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลาย  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ภาพที่ 4) พบว่าสารตัวอย่างไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีนี้จะมีลักษณะเป็นทรงกลม โดยขนาดอนุภาคที่มีลักษณะกลมนั้นมีขนาดอยู่ระหว่าง 50-100 นาโนเมตร จับตัวรวมกันเป็นก้อนอยู่รวมกัน

### 3. สารผสมไฮดรอกซีอะปาไทต์/ไททาเนียมไดออกไซด์

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (ภาพที่ 5) พบพีคของหมู่  $\text{PO}_4^{3-}$  ที่ประมาณ 565- 567, 962 และ  $1033\text{-}1037\text{ cm}^{-1}$  และ  $\text{OH}^-$  ประมาณ  $3400\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีคหลักของไฮดรอกซีอะปาไทต์ เมื่อนำไฮดรอกซีอะปาไทต์มาผสมกับไททาเนียมไดออกไซด์จากแหล่งต่างๆ คือไททาเนียมไดออกไซด์จากบริษัท Carlo Erba นาโนไททาเนียมไดออกไซด์จากบริษัท Aldrich และไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้จากสารละลาย  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  พบว่าเมื่ออัตราส่วนของไททาเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้น พบว่า พีคที่  $500\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  กว้างขึ้น ซึ่งเป็นตำแหน่งการสั่นของ Ti-O แสดงให้เห็นว่ามีอัตราส่วนของไททาเนียมไดออกไซด์มากขึ้น แต่ลักษณะพีคในตำแหน่งนี้ต่างจากสารประกอบไฮดรอกซีอะปาไทต์ที่มีการแทนที่ไททาเนียมเข้าไปในโครงสร้างของไฮดรอกซีอะปาไทต์ซึ่งจะมีพีคในลักษณะที่แคบกว่า ดังนั้นลักษณะพีคของสารตัวอย่างที่กว้างแสดงให้เห็น

ว่าเป็นการผสมรวมกันระหว่างไฮดรอกซีอะปาไทต์กับไททาเนียมไดออกไซด์มากกว่าเป็นการแทนที่ไททาเนียมในโครงสร้างของไฮดรอกซีอะปาไทต์ (Amin *et al.*, 2007) เมื่อเปรียบเทียบแหล่งที่มาของไททาเนียมไดออกไซด์ที่นำมาผสมกับไฮดรอกซีอะปาไทต์ พบว่านาโนไททาเนียมไดออกไซด์เข้าไปผสมกับไฮดรอกซีอะปาไทต์ได้มากที่สุด อาจเนื่องมาจากเป็นอนุภาคขนาดเล็กจึงสามารถแทรกเข้าไปอยู่ในผลึกของไฮดรอกซีอะปาไทต์ได้มากกว่า ในขณะที่ไททาเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ใช่ขนาดนาโนเมตรและไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์จากสารละลาย  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  พบว่าการแทรกเข้าไปอยู่ของไททาเนียมไดออกไซด์ในผลึกของไฮดรอกซีอะปาไทต์ไม่แตกต่างกันในอัตราส่วน HA/TiO<sub>2</sub> 8.5/1.5 แต่ไททาเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ใช่ขนาดนาโนเมตรพบฟีดที่กว้างมากขึ้นกว่าอย่างเห็นได้ชัด เมื่ออัตราส่วน HA/TiO<sub>2</sub> เป็น 8.0/2.0 และ HA/TiO<sub>2</sub> 7.5/2.5 ตามลำดับ

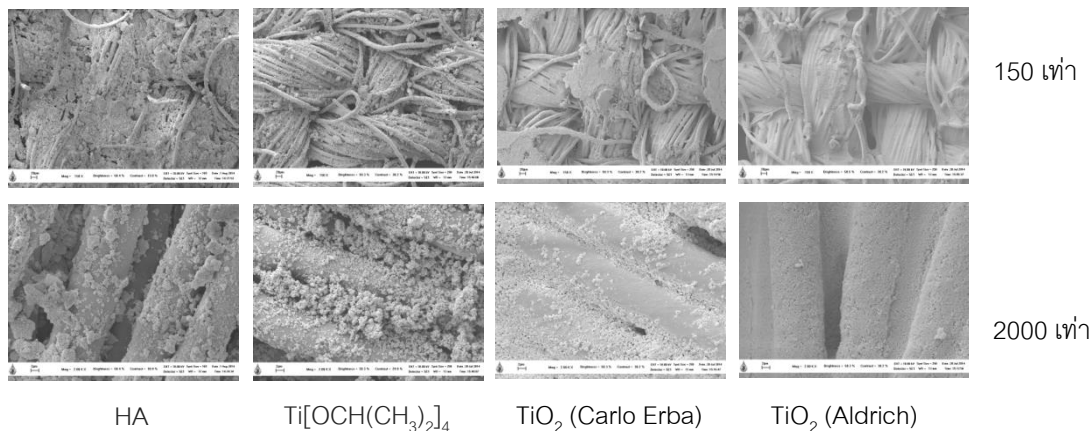


ภาพที่ 5 สเปกตรัมอินฟราเรดของสารผสม HA/TiO<sub>2</sub> ที่เตรียมจาก TiO<sub>2</sub> จากแหล่งต่างๆ

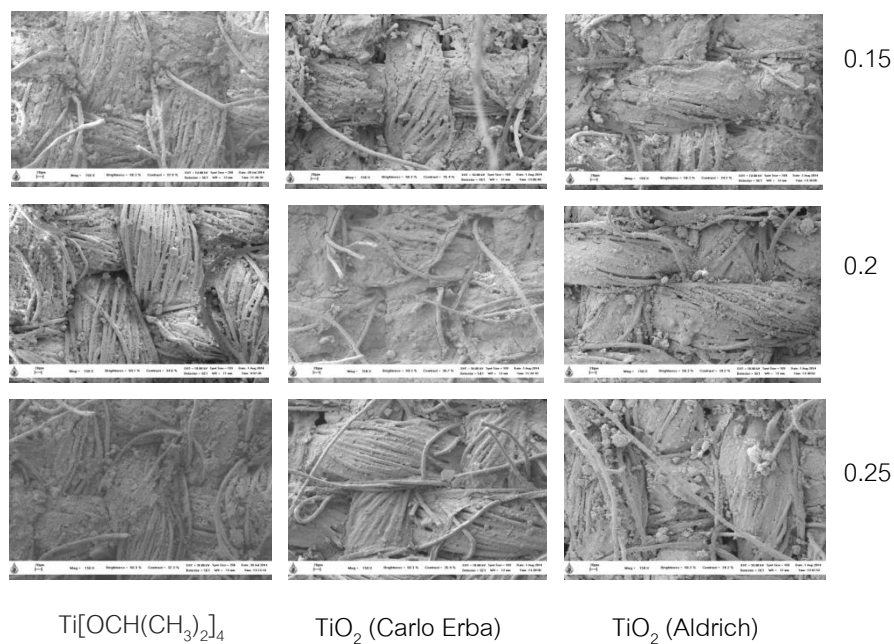
#### 4. การทดสอบวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะแผ่นกรองจุลินทรีย์

จากภาพ SEM (ภาพที่ 6-8) พบว่า การเกาะติดเนื้อผ้าฝ้ายของสารผสม HA/TiO<sub>2</sub> จากไททาเนียมไดออกไซด์จากทุกแหล่งมีความสม่ำเสมอและติดในเนื้อผ้ามากขึ้นเมื่ออัตราส่วนของไททาเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้น แต่ยังมีกรจับเป็นกลุ่มๆ ที่มีขนาดต่างกันกระจายกันไป แต่ในกรณีของผ้าฝ้ายที่ชุบด้วยนาโนไททาเนียมไดออกไซด์จากบริษัท Aldrich และไททาเนียมไดออกไซด์จากบริษัท Carlo Erba เพียงอย่างเดียวมีลักษณะกระจายอย่างสม่ำเสมอ เกาะติดผ้าได้ดีกว่าสารตัวอย่างที่มีเฉพาะไฮดรอกซีอะปาไทต์และไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้จากสารละลาย  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  อาจเนื่องมาจาก

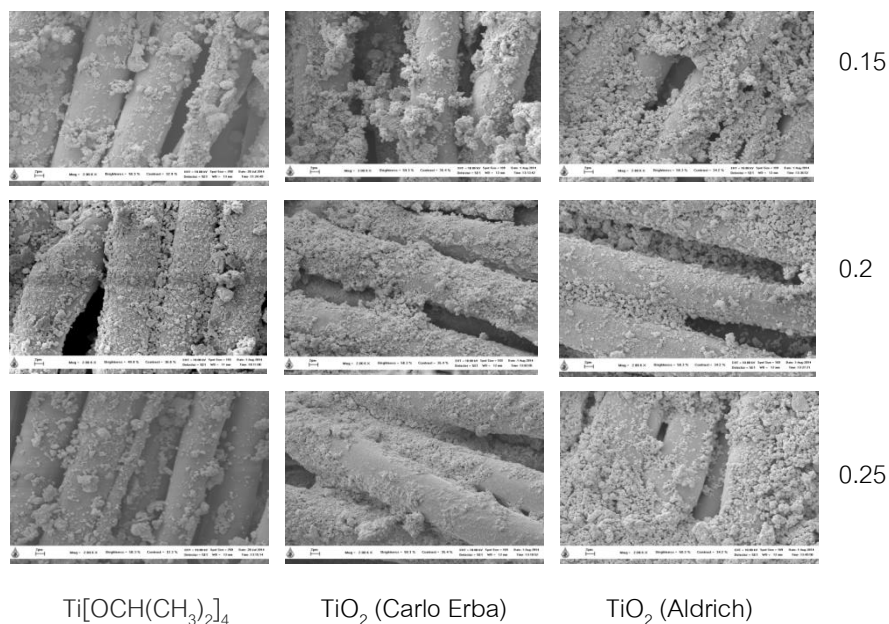
ไฮดรอกซีอะพาไทต์และไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้จากสารละลาย  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  มีขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่าและมีลักษณะที่จับตัวเป็นกลุ่มที่มีขนาดต่างๆ กันไป ทำให้การเกาะติดเนื้อผ้ามีความสม่ำเสมอน้อยกว่า



ภาพที่ 6 ภาพ SEM ของผ้าที่ชุบด้วยสาร HA และ  $TiO_2$  จากแหล่งต่างๆ



ภาพที่ 7 ภาพ SEM กำลังขยาย 150 เท่าของผ้าที่ชุบด้วยสารผสม  $HA/TiO_2$  ในอัตราส่วนต่างๆ



ภาพที่ 8 ภาพ SEM กำลังขยาย 2000 เท่าของผ้าที่ชุบด้วยสารผสม HA/TiO<sub>2</sub> ในอัตราส่วนต่างๆ

### 5. การทดสอบการกรองจุลินทรีย์

จากการทดสอบคุณลักษณะทางชีววิทยาของแผ่นกรองจากสารผสม HA/TiO<sub>2</sub> (ตารางที่ 1) โดยกรองผ่านแผ่นผ้าฝ้าย จำนวน 2 และ 4 ชั้น พบว่า สารตัวอย่างไฮดรอกซีอะพาไทต์ผสมกับไททาเนียมไดออกไซด์จากแหล่งต่างๆ ให้แนวโน้มที่เหมือนกันคือ เมื่ออัตราส่วนของไททาเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นสามารถลดปริมาณของเชื้อจุลินทรีย์ได้มากขึ้น และเมื่อแผ่นกรองเพิ่มจาก 2 ชั้นเป็น 4 ชั้นทำให้ประสิทธิภาพการกรองเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาที่จำนวนแผ่นกรอง 2 ชั้นในอัตราส่วนของ HA/TiO<sub>2</sub> เท่ากับ 7.5/2.5 พบว่าการกรองจุลินทรีย์ออกไปได้มากที่สุดคือ ร้อยละ 99.81 ซึ่งเป็นค่าใกล้เคียงกับการใช้นาโนไททาเนียมไดออกไซด์เพียงอย่างเดียว แสดงให้เห็นว่า เมื่อเตรียมวัสดุเพื่อกรองจุลินทรีย์โดยการลดปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ลงแล้วเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ลงไปทำให้มีประสิทธิภาพการกรองเชื้อจุลินทรีย์สูงขึ้น และมีประสิทธิภาพในการกรองเชื้อจุลินทรีย์ได้มากกว่าการใช้ไฮดรอกซีอะพาไทต์เพียงอย่างเดียวหลายเท่าตัวคือ จากร้อยละ 1.92 มาเป็นร้อยละ 99.81, 99.23 และ 96.33 เมื่อผสมไฮดรอกซีอะพาไทต์กับไททาเนียมไดออกไซด์จาก nano-TiO<sub>2</sub> (Aldrich) TiO<sub>2</sub> ที่เตรียมจากสารละลาย Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> และ TiO<sub>2</sub> (Carlo Erba) ตามลำดับ และนอกจากนี้ยังพบว่า การใช้ไททาเนียมไดออกไซด์มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่านาโนเมตรเพียงอย่างเดียวมีประสิทธิภาพในการกรองจุลินทรีย์ต่ำแต่มีประสิทธิภาพสูงขึ้นอย่างมากเมื่อนำมาผสมกับไฮดรอกซีอะพาไทต์ เช่นในกรณีที่ผ้าชุบด้วยไฮดรอกซีอะพาไทต์และ TiO<sub>2</sub> (Carlo Erba) เพียงอย่างเดียวเห็นได้ว่ามีร้อยละการกรองเชื้อจุลินทรีย์น้อยมาก แต่เมื่อนำมาผสมกันพบว่าให้ประสิทธิภาพการกรองเชื้อจุลินทรีย์มากขึ้นจากร้อยละ 4.62 เป็นร้อยละ 88-96



ตารางที่ 1 การทดสอบคุณลักษณะทางชีววิทยาของสารตัวอย่างที่ชุบลงผ้าฝ้าย

สารตัวอย่าง	Removing percentage (%)		สารตัวอย่าง	Removing percentage (%)	
	2 ชั้น	4 ชั้น		2 ชั้น	4 ชั้น
nanoTiO <sub>2</sub> (Aldrich)	98.28	99.27	สารผสมHA/TiO <sub>2</sub> (Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ) 8.5/1.5	68.97	88.46
สารผสมHA/nanoTiO <sub>2</sub> (Aldrich) 8.5/1.5	92.76	96.77	สารผสมHA/TiO <sub>2</sub> (Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ) 8.0/2.0	72.41	90.00
สารผสมHA/nanoTiO <sub>2</sub> (Aldrich) 8.0/2.0	93.79	94.23	สารผสมHA/TiO <sub>2</sub> (Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ) 7.5/2.5	74.14	99.23
สารผสมHA/nanoTiO <sub>2</sub> (Aldrich) 7.5/2.5	99.87	99.81	TiO <sub>2</sub> (Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> )	74.14	85.38
สารผสมHA/TiO <sub>2</sub> (Carlo Erba) 8.5/1.5	87.65	88.33	TiO <sub>2</sub> (Carlo Erba)	3.45	4.62
สารผสมHA/TiO <sub>2</sub> (Carlo Erba) 8.0/2.0	92.65	95.42	HA	1.72	1.92
สารผสมHA/TiO <sub>2</sub> (Carlo Erba) 7.5/2.5	95.59	96.33			

## 6. การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก

จากผลการศึกษากการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก (ตารางที่ 2) พบว่าการฉายแสงที่มีความยาวคลื่น 256 และ 365 นาโนเมตร มีการสลายตัวของเมทิลีนบลูของสารตัวอย่างทุกตัวมีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน การใช้นาโนไททาเนียมไดออกไซด์อย่างเดียวเกิดการสลายตัวของเมทิลีนบลูมากที่สุดนั่นคือมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงดีที่สุด เนื่องจากนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่นำมาใช้ในการวิจัยนี้เป็นารผสมกันของ anatase กับ rutile จึงทำให้ค่าปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกมีค่าสูง และจากการศึกษาพบว่า rutile มีค่าปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกต่ำกว่า anatase (Prieto-Mahaney *et al.*, 2009) และจากการศึกษาของ Li *et al.* (2015) โดยนำไททาเนียมไดออกไซด์ทั้งสองเฟสนั้นมาผสมกันมีค่าปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่สูงกว่าการใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เพียงเฟสเดียว โดยการผสม anatase 77% กับ rutile 23% มีค่าปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่สูงที่สุด ในกรณีของไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสารละลาย Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> มีโครงสร้างตรงกับ rutile คิดเป็น 94% และตรงกับ anatase 19% สามารถเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้ดี แต่ยังคงเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกน้อยกว่านาโนไททาเนียมไดออกไซด์จากบริษัท Aldrich และไททาเนียมไดออกไซด์ จากบริษัท Carlo Erba และนอกจากนี้

ไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสารละลาย  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  ซึ่งมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่านาโนไททาเนียมไดออกไซด์จากบริษัท Aldrich และไททาเนียมไดออกไซด์ จากบริษัท Carlo Erba จึงทำให้ไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสารละลาย  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  เกิดการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงของการสลายตัวของเมทิลีนบลูลดลง สอดคล้องกับผลการศึกษาของ Xu *et al.* (1999) ที่พบว่าเมื่อไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นการสลายตัวของเมทิลีนบลูลดลง

เมื่อผสมไฮดรอกซีอะพาไทต์กับไททาเนียมไดออกไซด์ในอัตราส่วนต่างๆ พบว่าเกิดการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงของการสลายตัวของเมทิลีนบลูมากกว่าการใช้ไฮดรอกซีอะพาไทต์เพียงอย่างเดียว การผสมกับนาโนไททาเนียมไดออกไซด์จากบริษัท Aldrich ไททาเนียมไดออกไซด์จากบริษัท Carlo Erba และไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสารละลาย  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  เกิดการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงของการสลายตัวของเมทิลีนบลูลดลงตามลำดับ โดยการผสมไฮดรอกซีอะพาไทต์กับนาโนไททาเนียมไดออกไซด์พบว่ามีการสลายตัวของเมทิลีนบลูสูงและมีค่าใกล้เคียงกับการใช้นาโนไททาเนียมไดออกไซด์เพียงอย่างเดียว โดยปริมาณของไททาเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 1.5 เป็น 2.0 และ 2.5 ไมล พบว่ามีการสลายตัวของเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้น

## ตารางที่ 2 ร้อยละของการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูภายใต้แสง UV

สารตัวอย่าง	ร้อยละของการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูภายใต้แสง UV			
	256 nm		365 nm	
	30 นาที	60 นาที	30 นาที	60 นาที
nanoTiO <sub>2</sub> (Aldrich)	96.99	99.38	96.04	99.65
สารผสมHA/nanoTiO <sub>2</sub> (Aldrich) 7.5/2.5	92.47	94.30	95.08	97.27
สารผสมHA/nanoTiO <sub>2</sub> (Aldrich) 8.0/2.0	88.16	94.57	51.36	96.78
สารผสมHA/nanoTiO <sub>2</sub> (Aldrich) 8.5/1.5	85.36	92.23	91.42	96.73
TiO <sub>2</sub> (Carlo Erba)	88.91	90.80	88.23	91.04
สารผสมHA/TiO <sub>2</sub> (Carlo Erba) 7.5/2.5	21.21	51.46	43.44	78.58
สารผสมHA/TiO <sub>2</sub> (Carlo Erba) 8.0/2.0	12.12	44.19	31.62	84.65
สารผสมHA/TiO <sub>2</sub> (Carlo Erba) 8.5/1.5	20.91	62.40	52.58	78.12
TiO <sub>2</sub> ( $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ )	45.73	58.51	62.41	72.22
สารผสมHA/TiO <sub>2</sub> $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ 7.5/2.5	23.35	34.94	25.62	29.94
สารผสมHA/TiO <sub>2</sub> $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ 8.0/2.0	26.52	32.77	21.22	27.73
สารผสมHA/TiO <sub>2</sub> $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ 8.5/1.5	24.30	27.25	14.93	26.92
HA	9.32	11.59	12.07	13.25

## สรุปผลการวิจัย

การทดสอบการกรองเชื้อจุลินทรีย์และปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของสารผสมระหว่างไฮดรอกซีอะปาทิตกับไททาเนียมไดออกไซด์ แสดงให้เห็นว่าสารผสม HA/nano-TiO<sub>2</sub> ให้ค่าปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกและการกรองจุลินทรีย์สูงที่สุดกว่าการผสม HA กับ TiO<sub>2</sub> ที่ได้จากแหล่งอื่น และพบว่าอัตราส่วนของนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ในสารผสม HA/TiO<sub>2</sub> เพิ่มขึ้นปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกจะเพิ่มขึ้น เมื่อทำการทดสอบการกรองเชื้อจุลินทรีย์ โดยกรองด้วยผ้ากรองที่ชุบสารผสม HA/TiO<sub>2</sub> จำนวน 2 ชั้น กำจัดจุลินทรีย์ได้ประมาณร้อยละ 70-99 เมื่อเพิ่มผ้าที่ชุบสารผสม HA/TiO<sub>2</sub> 4 ชั้นสามารถกำจัดเชื้อจุลินทรีย์ออกได้เกือบหมด

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับเงินสนับสนุนจากสำนักงานงบประมาณแผ่นดิน ปีงบประมาณ 2556 และผู้วิจัยขอขอบคุณศูนย์วิทยาศาสตร์และสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏเทพสตรีในการอำนวยความสะดวกการใช้เครื่องมือสำหรับงานวิจัย

## เอกสารอ้างอิง

- Anmin, H., Ming, L., Chengkang, C. & Dali, M. (2007). Preparation and characterization of a titanium-substituted hydroxyapatite photocatalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 267, 79–85.
- Anmin, H., Tong, L., Ming, L., Chengkang, C., Huiqin, L., & Dali, M. (2006). Preparation of nanocrystals hydroxyapatite/TiO<sub>2</sub> compound by hydrothermal treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63, 41–44.
- Beraneck, R., & Kisch, H. (2008). Tuning the optical and photoelectrochemical properties of surface-modified TiO<sub>2</sub>. *Photochem Photobiol Sci*, 7(1), 40-48.
- Hui, P., Meena, S.L., Singh, G., Agarawal, R.D. & Prakash, S. (2010). Synthesis of Hydroxyapatite Bio-Ceramic Powder by Hydrothermal Method. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 9, 683-692.
- Jokanovic, V., Izvonar, D., Dramicanin, M. D., Jokanovic, B., Zivojinovic, V., Markovic, D., & Dacic, B. (2006). Hydrothermal synthesis and nanostructure of carbonated calcium hydroxyapatite. *J Mater Sci : Mater Med*, 17, 539-546.
- Li, H., Shen, X., Liu, Y., Wang L., Lei, J., & Zhang, J. (2015). Facile phase control for hydrothermal synthesis of anatase-rutile TiO<sub>2</sub> with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 646, 380-386.
- Li, Q., Mahendra, S., Lyon, D. Y., Brunet, L., Liga, M. V., Li, D., & Alvarez, P. J. J. (2008). Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. *water research*, 42, 4591-4602.

- Manivannan A., Glaspell, G., & Dutta, P. (2008). Synthesis of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Particles and Their Structural Characteristics. *J Clust Sci*, 19, 391–399.
- Prieto-Mahaney, O-O., Murakami, N., Abe, R., & Ohtani, B. (2009). Correlation between Photocatalytic Activities and Structural and Physical Properties of Titanium(IV) Oxide Powders. *Chemistry Letters*, 38(3), 238-239.
- Taga, Y. (2009). Titanium oxide based visible light photocatalysts: Materials design and applications. *Thin Solid Films*, 517, 3167–3172.
- Xu, N., Shi, Z., Fan, Y., Dong, J. Shi, J., & Hu, Michael Z.-C. (1999). Effects of Particle Size of TiO<sub>2</sub> on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Suspensions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 373-379.
- Yang, L., Ning, X., Chen, K., & Zhou, H. (2007). Preparation and properties of hydroxyapatite filters for microbial filtration. *Ceramics International*, 33, 483–489.