

Pengaruh Teknik Pengeringan yang Berbeza terhadap Ketumpatan, Keliangan dan Kebioaktifan β -Wolastonit daripada Batu Kapur Tempatan dan Jerami Padi (Effect of Different Drying Techniques on Density, Porosity and Bioactivity of β -Wollastonite from Local Limestone and Rice Straw)

HAMISAH ISMAIL, SHUN XIANG YAU, ROSLINDA SHAMSUDIN* & MUHAMMAD AZMI ABDUL HAMID

ABSTRAK

Pengaruh teknik pengeringan yang berbeza terhadap ketumpatan, keliangan dan kebioaktifan sampel β -wolastonit dikaji dan dibandingkan antara dua teknik pengeringan; kering beku pada -40°C dan di dalam inkubator pada suhu badan (36.5°C). Sampel β -wolastonit dihasilkan daripada batu kapur terkalsin dan abu jerami dengan nisbah $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ pada 45:55. Campuran ini diautoklaf selama 8 jam, kemudian dikeringkan dan disinter pada suhu 950°C selama 3 jam. Sampel β -wolastonit dibentuk menjadi silinder dan dikeringkan menggunakan dua teknik pengeringan iaitu kering beku pada suhu -40°C selama 12 jam dan pada suhu badan (36.5°C) selama dua hari di dalam inkubator. Kemudian, sifat ketumpatan, keliangan dan kebioaktifan sampel berbentuk silinder ini diperiksa. Didapati bahawa penggunaan teknik pengeringan kering beku menghasilkan sampel β -wolastonit yang lebih tumpat, (3.20 gcm^{-3}) berbanding pengeringan pada suhu badan (3.03 gcm^{-3}). Sampel yang dikering beku mempunyai bilangan liang yang lebih rendah berbanding dengan sampel yang dikeringkan pada suhu badan, masing-masing dengan 47.5% dan 53.8%. Bagi sifat kebioaktifan, selepas direndam selama 21 hari di dalam larutan SBF, didapati kalsium fosfat amorfus (ACP) dengan nisbah molar Ca/P yang berkisar antara 1.2 - 2.0 dan hidroksiapatit kurang kalsium (CDHA) dengan nisbah molar Ca/P pada 1.5 - 1.67, terhasil pada permukaan sampel β -wolastonit bagi kedua-dua teknik pengeringan.

Kata kunci: Abu jerami padi; β -wolastonit; kebioaktifan; keliangan; ketumpatan

ABSTRACT

The influences of different drying techniques on the density, porosity and bioactivity of β -wollastonite samples were studied and compared between two drying techniques; freeze-dried at -40°C and in an incubator at body temperature (36.5°C). β -wollastonite samples were produced from calcined limestone and rice straw ash with $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ ratio of 45:55. The mixture was autoclaved for 8 h, and then dried and sintered at 950°C for 3 h. β -wollastonite samples were formed into cylinders and dried using two techniques, namely the freeze drying technique at -40°C for 12 h and at body temperature (36.5°C) for two days in an incubator. Then, the cylindrical samples were examined for their density, porosity and bioactivity properties. It was found that the freeze drying technique had produced denser β -wollastonite samples, (3.20 gcm^{-3}) compared to drying at body temperature drying, (3.03 gcm^{-3}). Freeze-dried samples had less pores compared to samples dried at body temperature, at 47.5% and 53.8%, respectively. In terms of bioactivity properties, after 21 days of immersion in the SBF solution, amorphous calcium phosphate (ACP), with Ca/P molar ratio that ranged between 1.2 - 2.0 and calcium deficient hydroxyapatite (CDHA), with a Ca/P molar ratio of 1.5 - 1.67 were found on the surface of the samples for both drying techniques.

Keywords: Bioactivity; β -wollastonite; density; porosity; rice straw ash

PENGENALAN

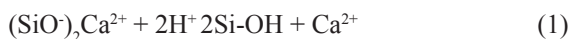
Wolastonit atau kalsium silikat (CaSiO_3) adalah mineral daripada kumpulan silikat yang mempunyai sifat polimorf iaitu alfa wolastonit atau juga dikenali sebagai pseudo-wolastonit ($\alpha\text{-CaSiO}_3$) yang terhasil pada suhu tinggi sekitar $1200 - 1450^{\circ}\text{C}$ dan beta wolastonit ($\beta\text{-CaSiO}_3$) pula boleh diperolehi secara semula jadi dan suhu untuk penghasilannya adalah antara $850 - 1125^{\circ}\text{C}$ (Shukur 2014). Wolastonit digunakan secara meluas dalam bidang biobahan kerana sifat kebioaktifan dan biodegradasi yang sangat baik (Rashita et al. 2014), simen (Yun et al. 2006) dan jubin (Tasci 2014).

Terdapat pelbagai jenis teknik pengeringan untuk mengeringkan sampel biobahan, contohnya teknik pengeringan secara konvensional seperti pengeringan menggunakan oven (Azeena et al. 2017). Terdapat teknik yang lebih baik dan mampu mempengaruhi struktur hasil akhir sesuatu bahan seperti teknik pengeringan kering beku (Liu et al. 2011), pengeringan secara semburan (Saadaldin & Rizkalla 2014) dan pengeringan menggunakan ketuhar (Orsat et al. 2007). Menurut Lu et al. (1998) teknik sinteran pemadatan serbuk sering digunakan untuk mendapatkan bahan seramik hidroksiapatit (HA) yang kebiasaannya diperolehi melalui kaedah basah-kimia dan seterusnya

dikeringkan secara pengeringan konvensional. Menurut Lu et al. (1998), teknik pengeringan konvensional ini seringkali menyebabkan terbentuknya agglomerat yang besar yang akan merendahkan sifat kekuatan bahan seramik HA akibat daripada kehadiran liang-liang, maka dengan itu, ia tidak dapat memenuhi keperluan untuk aplikasi sebagai implan biobahan. Oleh itu Lu et al. (1998) telah mensintesis seramik HA menggunakan kaedah basah-kimia dan dikeringkan secara kering beku menggunakan cecair nitrogen di dalam pengering kering beku yang telah diubah suai mengikut parameter tertentu. Keputusan yang diperolehi, HA yang dikeringkan secara kering beku mempunyai ketumpatan yang jauh lebih tinggi, kekuatan lenturan dan kekerasan yang tinggi berbanding dengan seramik HA yang dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C. Kaedah pengeringan kering beku menjanjikan suatu teknik yang dapat menyediakan serbuk halus yang homogen dan apabila disinter mempunyai ketumpatan yang tinggi.

Kebioaktifan adalah keupayaan suatu bahan membentuk fasa karbonat apatit pada permukaan sampel apabila direndam dalam larutan bendalir tubuh tersimulasi (SBF) secara *in vitro*, *in vivo* dan *ex vivo* (Ben-nissan 2014). Ujian *in vitro* dilakukan dalam persekitaran makmal iaitu dengan merendam sampel dalam larutan SBF dengan pH dan ion dalam larutan menyamai larutan dalam badan manusia, sementara itu, ujian secara *in vivo* dilakukan dengan memasukkan sampel ke dalam haiwan. Melalui teknik *ex vivo* pula, sampel sel dikeluarkan daripada haiwan atau manusia dan diuji dalam persekitaran makmal (*in vitro*) (Vallet-Regi 2014). Teknik *ex vivo* ini juga turut dikenali sebagai teknik *in situ*. Kebiasaannya sifat bioaktif suatu bahan ditentukan menggunakan teknik *in vitro* terlebih dahulu sebelum dimasukkan ke dalam haiwan melalui teknik *in vivo*. Rajah 1 menunjukkan secara ringkas mekanisme pembentukan apatit bagi seramik kaca silikat yang menggunakan teknik rendaman dalam larutan SBF secara *in vitro*. Terdapat lima langkah dalam mekanisme pembentukan lapisan apatit bagi sistem CaO-SiO₂ seperti dalam Rajah 1 dan digambarkan seperti berikut:

- a. Semasa rendaman sampel kaca silikat dalam larutan SBF, berlaku suatu tindak balas pertukaran ion alkali daripada sampel dengan H⁺ daripada larutan SBF seperti dalam (1).

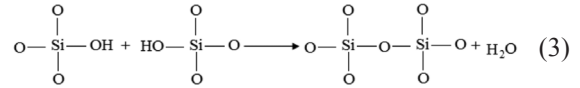


- b. Pembebasan ion Ca²⁺ menyebabkan berlakunya proses hidrolis kumpulan silika pada sampel seramik kaca silikat yang menghasilkan satu lapisan kaya-silanol (≡Si-OH) pada permukaan sampel seramik kaca silikat (Liu et al. 2004) seperti dalam (2).

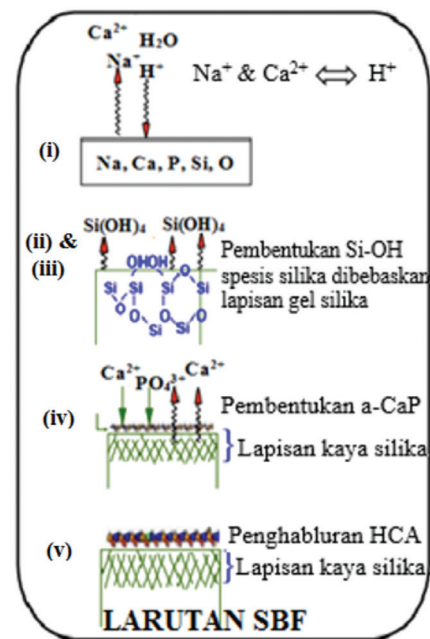


- c. Pada peringkat ini, nilai pH larutan SBF meningkat kerana ion H⁺ di dalam larutan SBF digantikan dengan ion Ca²⁺ daripada sampel seramik kaca silikat. Ion Ca²⁺

dalam larutan SBF adalah bersifat elektrostatik iaitu mudah tertarik kepada lapisan kaya-silanol yang baru terbentuk yang bercas negatif. Ion Ca²⁺ akan melarut ke dalam larutan SBF dan berlaku pertukaran dengan ion H⁺ daripada larutan SBF yang mana mengganggu rangkaian seramik CaO-SiO₂ seperti dalam (3). Pada masa ini kepekatan superpenepuan larutan SBF meningkat.



- d. Pelekatan ion Ca²⁺ pada permukaan sampel kaca silikat disebabkan oleh tarikan elektrostatik pada permukaan bercas negatif oleh ≡Si-O⁻, diikuti oleh penyerapan PO₄³⁻/HPO₄²⁻ pada permukaan ion Ca²⁺. Perpindahan antara ion Ca²⁺ dan PO₄³⁻/HPO₄²⁻ daripada permukaan sampel seramik pada permukaan lapisan kaya SiO₂ akan membentuk lapisan Ca-P₂O₅ dan diikuti dengan pertumbuhan amorfus CaO-P₂O₅ iaitu gabungan antara bahan larut kalsium dan fosfat yang berasal dari larutan SBF.
- e. Langkah terakhir ini adalah pembentukan suatu lapisan apatit berasaskan CaO-P₂O₅ dengan anion OH⁻/CO₃²⁻ daripada larutan SBF pada permukaan sampel seramik dan membentuk suatu lapisan iaitu lapisan karbonat apatit. Semasa proses pembentukan apatit, berlaku perubahan perubahan nilai pH, kepekatan ion larutan SBF dan berat sampel seramik. Faktor ini saling mempengaruhi antara satu sama lain dalam tindak balas mekanisme pembentukan apatit seperti dalam Rajah 1.



RAJAH 1. Mekanisme kebioaktifan sampel seramik kaca silika yang menggunakan teknik *in vitro*

Terdapat pelbagai jenis kumpulan kalsium ortofosfat yang terhasil selepas ujian kebioaktifan ditentukan oleh nisbah molar kalsium kepada fosforus (Ca/P). Jadual 1 menunjukkan nisbah molar Ca/P, nama dan singkatan, formula kimia, serta nilai pH pada suhu 25°C bagi 11 jenis daripada kumpulan kalsium ortofosfat. Menurut Dorozhkin (2009) parameter yang paling penting untuk menentukan jenis kumpulan kalsium ortofosfat adalah nisbah molar Ca/P, kebesan atau keasidan dan kelarutan serta parameter ini sangat berkait rapat dengan nilai pH larutan selepas ujian kebioaktifan.

Dalam kajian ini, batu kapur terkalsin dan abu jerami padi telah digunakan untuk menghasilkan β -wolastonit berdasarkan gambarajah fasa sistem CaO-SiO₂ (Zhao 2007), seterusnya dijadikan bentuk silinder dan dikeringkan menggunakan dua teknik pengeringan iaitu kering beku (-40°C) dan pengeringan dalam inkubator pada suhu badan (36.5°C). Sampel β -wolastonit berbentuk silinder dikaji sifat ketumpatan menggunakan piknometer gas, keliangan diuji menggunakan teknik sesaran cecair dan kebioaktifan diuji dengan rendaman dalam larutan SBF. Selepas proses rendaman dalam larutan SBF, sampel dianalisis menggunakan alat pembelauan sinar-X (XRD), mikroskop elektron imbasan (FESEM) yang digabungkan dengan EDX untuk analisis morfologi dan analisis kimia. Kesan teknik pengeringan yang berbeza iaitu menggunakan teknik kering beku pada suhu -40°C dan menggunakan inkubator pada 36.5°C (suhu badan) terhadap sifat ketumpatan, keliangan dan kebioaktifan dikaji.

BAHAN DAN KAEDAH

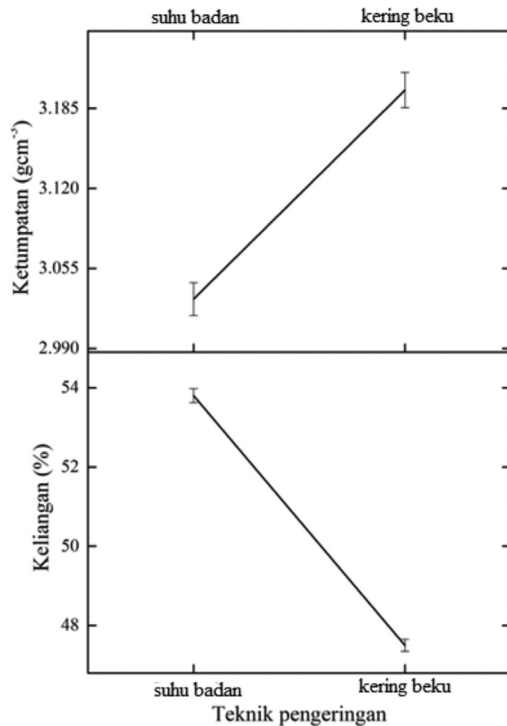
Bahan pemula untuk kajian ini adalah abu jerami padi yang diperolehi daripada proses pembakaran jerami padi

pada suhu 950°C selama satu jam dan batu kapur terkalsin yang dihasilkan daripada pengkalsinan batu kapur pada suhu 1100°C selama 5 jam. Jerami padi dan batu kapur masing-masing diperolehi dari Kedah dan Perak, Malaysia. Proses penyediaan adalah mengikuti kaedah penghasilan β -wolastonit abu jerami dan batu kapur terkalsin dengan nisbah CaO:SiO₂ 45:55, penerangan lengkap seperti dalam kajian sebelum ini (Hamisah et al. 2016). Masa sinteran bagi menghasilkan sampel β -wolastonit abu jerami adalah 3 jam. Fasa serbuk selepas sinteran ditentukan dengan alat pembelauan sinar-X. Serbuk hasilan selepas sinteran dimasukkan dalam acuan teflon berbentuk silinder (12 mm tinggi \times 6 mm diameter) dikeringkan melalui dua teknik iaitu secara kering beku dan dalam inkubator. Mesin pengering kering beku jenis *Labconco Freezone Plus 4.5L* digunakan pada suhu -40°C selama 12 j. Manakala bagi sampel yang dikeringkan pada suhu badan dimasukkan dalam inkubator model *Binder* yang diset pada suhu 36.5°C selama 48 j selepas dipadatkan dalam acuan teflon.

Ketumpatan sampel yang dikeringkan pada suhu badan dan kering beku diukur dengan menggunakan alat piknometer gas (Micromeritics jenis Accupyc II 1340 V) dengan tekanan gas nitrogen pada 20 psi berdasarkan piawai BS 7134. Sebanyak 5 bacaan ketumpatan diambil dan dipuratakan. Peratus keliangan dalam sampel berbentuk silinder diukur menggunakan teknik sesaran cecair dan dilakukan pada suhu persekitaran. Etanol digunakan sebagai cecair sesaran kerana sifatnya tidak melarut dan mudah meresap ke dalam sampel tanpa mengalami sebarang pembengkakan atau pengecutan pada sampel. Sebanyak tiga sampel digunakan untuk analisis keliangan dan kemudian dipuratakan. Berat awal sebelum direndam dalam etanol ditimbang dan dilabel sebagai W₀. Sampel berbentuk silinder yang dikeringkan pada suhu

JADUAL 1. Sifat kalsium ortofosfat berdasarkan nisbah molar Ca/P

Nisbah molar Ca/P	Sebatian	Formula kimia	Nilai pH pada suhu 25°C
0.5	Monokalsium fosfat monohidrat (MCPM)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	- 2.0
0.5	Monokalsium fosfat anhidrat (MCPA)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	
1.0	Dikalsium fosfat dihidrat (DCPD), mineral brusit	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	2.0 - 6.0
1.0	Dikalsium fosfat anhidrus (DCPA), mineral monetit	CaHPO ₄	
1.33	Oktakalsium fosfat (OCP)	Ca ₈ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₄ ·5H ₂ O	5.5 - 7.0
1.5	α -Trikalsium fosfat (α -TCP)	α -Ca ₃ (PO ₄) ₂	
1.5	β -Trikalsium fosfat (β -TCP)	β -Ca ₃ (PO ₄) ₂	
-2.2	Kalsium fosfat amorfus (ACP)	Ca _x H _y (PO ₄) ₂ ·nH ₂ O, n = 3-4.5; 15 - 20% H ₂ O	5.0 - 12.0
1.5-1.67	Hidroksiapatit kurang kalsium (CDHA)	Ca _{10-x} (HPO ₄) _x (PO ₄) _{6-x} (OH) _{2-x} , (0 <x <1)	6.5 - 9.5
1.67	Hidroksiapatit (HA)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	9.5 - 12.0
1.67	Fluoroapatit (FA)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	7.0 - 12.0
1.67	Oksiapatit (OA atau OAp)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ O	
2.0	Tetrakalsium fosfat (TTCP), mineral hilgenstokit	Ca ₄ (PO ₄) ₂ O	



RAJAH 2. Keliangan dan ketumpatan sampel β -wolastonit menggunakan teknik pengeringan suhu badan dan kering beku

badan dan kering beku direndam dalam etanol selama 24 jam. Selepas 24 jam rendaman, sampel dikeluarkan, ditimbang dan dilabel sebagai W_1 . Peratusan keliangan sampel yang dikeringkan pada suhu badan dan kering beku dihitung menggunakan (4):

$$\text{Keliangan (\%)} = (W_1 - W_0) / (\rho V_0) \times 100 \quad (4)$$

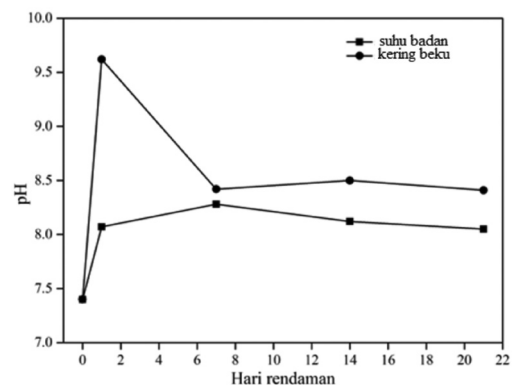
dengan ρ ialah ketumpatan etanol = 0.789 gmL^{-1} ; V_0 ialah isi padu etanol; W_0 ialah berat awal sampel silinder; dan W_1 ialah berat akhir sampel silinder.

Ujian kebioaktifan secara *in vitro* dilakukan secara rendaman dalam larutan simulasi badan (SBF), mengikut formula yang diperkenalkan oleh Kokubo dan Takadama (2006). Sampel berbentuk silinder yang dikeringkan pada suhu badan dan kering beku direndam dalam larutan SBF masing-masing selama 1, 7, 14 dan 21 hari pada suhu 36.5°C di dalam inkubator. Larutan SBF ditukar setiap 3 hari bagi memastikan ion-ion fosfat di dalam larutan SBF mencukupi untuk bertindak balas dengan sampel kajian dan juga untuk mengelak keadaan superketepuan berlaku. Nilai pH bagi larutan SBF diukur selepas selesai setiap tempoh rendaman dengan menggunakan pH meter (*HANNA Instrument, HI2211*). Selepas rendaman, perubahan fasa dikaji dengan menggunakan pembelauan sinar-X (XRD, *D8 Advance*), manakala morfologi dan analisis kimia (Ca dan P) dianalisis menggunakan mikroskop elektron imbasan medan pancaran (FESEM) yang digabungkan dengan EDX (FESEM/EDX, *Merlin Compact Zeiss/IncaEnergy*).

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

Bacaan pH larutan SBF daripada rendaman kedua-dua jenis sampel β -wolastonit tersebut diambil pada hari pertama, 7, 14 dan 21 (Rajah 3). pH larutan SBF kawalan adalah 7.40, setara dengan nilai pH bendalir badan manusia. Nilai pH larutan SBF bagi sampel yang dikeringkan pada suhu badan didapati meningkat kepada 8.07 pada hari pertama rendaman dan terus meningkat kepada 8.25 untuk hari ke-7 rendaman. Bagi rendaman ke-14 nilai pH didapati menurun kepada 8.12 dan semakin menurun kepada 8.05 pada hari rendaman ke-21. Situasi yang sama juga diperoleh kepada nilai pH larutan SBF daripada rendaman sampel β -wolastonit yang dikeringkan secara kering beku. Tetapi peningkatan nilai pH yang berlaku adalah drastik pada hari pertama rendaman dengan bacaan pH9.62. Nilai pH larutan SBF menurun untuk hari ke-7, dengan bacaan 8.42. Tetapi pada hari ke-14 nilai pH larutan SBF didapati meningkat semula kepada 8.50 dan mengalami sedikit penurunan pada hari ke-21 dengan bacaan 8.41. Nilai pH larutan SBF sampel rendaman pengeringan kering beku lebih tinggi daripada sampel pengeringan suhu badan disebabkan oleh kadar pembebasan dan pemelarutan ion kalsium dan silikon yang tinggi. Ini disebabkan oleh permukaan sampel yang dikeringkan secara kering beku lebih padat dan kurang berliang maka jumlah ion kalsium dan silikon yang dibebaskan daripada permukaan sampel β -wolastonit adalah tinggi tetapi proses pemelarutan menjadi lambat kerana permukaan yang padat dan kurang berliang. Menurut Dorozhkin (2009) dan Sainz et al. (2010), faktor yang mempengaruhi nilai pH larutan SBF adalah daripada tindak balas antara ion-ion daripada sampel yang melarut ke dalam larutan SBF semasa proses rendaman.

Corak pembelauan sinar-X (XRD) bagi sampel β -wolastonit bagi kedua-dua jenis pengeringan selepas rendaman dalam larutan SBF sehingga 21 hari ditunjukkan dalam Rajah 4. Didapati keamatan fasa β -wolastonit (β - CaSiO_3 , no. rujukan JCPDS: 43-1460) pada sudut 30° mengalami penurunan sepanjang tempoh rendaman

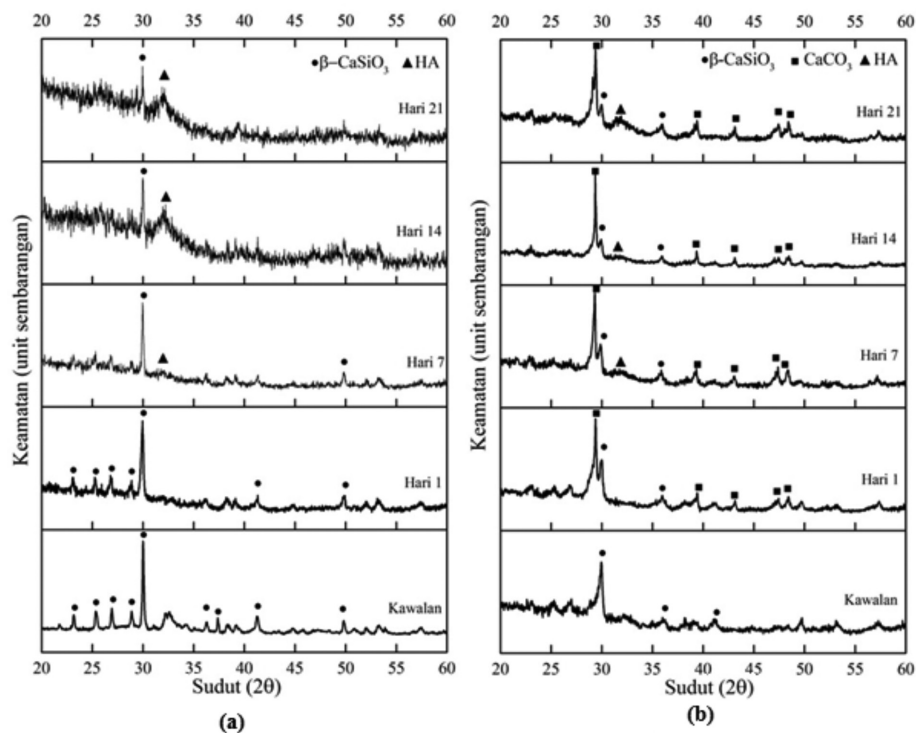


RAJAH 3. Nilai pH larutan SBF selepas tempoh rendaman tertentu sampel β -wolastonit yang dikeringkan pada suhu badan dan kering beku

untuk sampel bagi kedua-dua jenis pengeringan. Selepas sehari rendaman, tiada perubahan fasa yang berlaku pada sampel β -wolastonit yang dikeringkan pada suhu badan, tetapi bagi sampel β -wolastonit yang dikeringkan secara kering beku menunjukkan kehadiran fasa kalsit (CaCO_3) pada sudut 29.3° dengan no. rujukan JCPDS: 00-05-586. Fasa CaCO_3 hanya ditemui pada permukaan sampel yang dikeringkan secara kering beku disebabkan oleh kadar pembebasan ion kalsium yang lebih banyak daripada permukaan yang lebih padat berbanding dengan sampel yang dikeringkan pada suhu badan. Fasa hidroksiapatit (HA) dengan no. rujukan JCPDS: 00-09-0302 dikesan hadir pada hari ke-7 rendaman bagi kedua-dua sampel β -wolastonit. Fasa CaCO_3 masih wujud untuk sampel β -wolastonit yang dikeringkan secara kering beku pada hari ke-7 rendaman. Pada hari rendaman ke-14 sehingga ke-21, keamatan fasa β - CaSiO_3 bagi sampel β -wolastonit yang dikeringkan pada suhu badan mengalami penurunan dan fasa HA semakin jelas kelihatan. Sementara itu, bagi sampel yang dikeringkan secara kering beku didapati fasa CaCO_3 adalah dominan, di samping fasa β - CaSiO_3 dan HA pada hari rendaman ke-14 dan ke-21. Kehadiran fasa CaCO_3 pada hari pertama rendaman juga turut diperoleh oleh Mozafari et al. (2010) daripada ujian kebioaktifan yang direndam dalam larutan SBF bagi sampel biokaca SiO_2 - CaO - P_2O_5 yang dihasilkan melalui sol gel. Begitu juga dengan Mami et al. (2008) seawal selepas 4 jam rendaman daripada ujian kebioaktifan sampel biokaca SiO_2 - CaO - P_2O_5 yang dihasilkan melalui sol gel direndam dalam larutan SBF. Maka dengan ini dapat disimpulkan

bahawa sampel β -wolastonit yang dikeringkan pada suhu badan mempamerkan sifat kebioaktifan yang lebih baik berbanding sampel β -wolastonit yang dikeringkan secara kering beku. Ini adalah disebabkan oleh keliangan yang tinggi yang mempercepatkan proses pemelarutan antara ion Ca dan Si daripada sampel β -wolastonit dengan ion daripada larutan SBF. Menurut Li et al. (2015), untuk menghasilkan suatu bahan implan dalam kejuruteraan tulang, suatu kriteria yang perlu diambil kira adalah keliangan dalam bahan implan yang mencukupi untuk memastikan keberkesanan pertumbuhan apatit dengan tulang induk, walau bagaimanapun, kehadiran keliangan yang terlalu banyak akan mengurangkan kekuatan implan tersebut.

Rajah 5 menunjukkan morfologi sampel β -wolastonit yang dikeringkan pada suhu badan (5(ai) - 5(ei)) dan kering beku (5(aii) - 5(eii)). Selepas sehari rendaman, morfologi permukaan sampel β -wolastonit berubah daripada bentuk tidak sekata dan bergumpal kepada struktur seperti jaringan yang sangat poros (Rajah 5(ai) - 5(bi)) bagi sampel pengeringan pada suhu badan. Didapati suatu lapisan amorfus terbentuk pada permukaan sampel β -wolastonit yang dikeringkan pada suhu badan selepas rendaman hari ke-7 (Rajah 5(ci)). Sehingga rendaman hari ke-14 dan 21, didapati lapisan amorfus semakin banyak dan jelas kelihatan pada permukaan sampel β -wolastonit yang dikeringkan pada suhu badan (Rajah 5(di) - 5(ei)). Sampel β -wolastonit yang dikeringkan secara kering beku mempunyai struktur yang lebih padat sebelum rendaman dan bertukar menjadi



RAJAH 4. Corak XRD sampel β -wolastonit yang dikeringkan pada (a) suhu badan dan (b) kering beku sebelum dan selepas rendaman dalam larutan SBF sehingga 21 hari

gugusan berbentuk sfera selepas sehari rendaman (Rajah 5(aii) - 5(bii)). Bentuk gugusan seperti sfera ini juga turut diperolehi oleh Mami et al. (2008) terhadap sampel biokaca $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ iaitu selepas 4 jam rendaman dalam larutan SBF. Didapati selepas 7 hari rendaman sampel β -wolastonit yang dikeringkan secara kering beku, bentuk gugusan tersebut membesar dan didapati terdapat hablur berbentuk jejarum pada permukaannya (Rajah 5(cii)). Pemanjangan tempoh rendaman kepada 14 dan 21 hari, didapati hablur berbentuk jejarum semakin jelas dan banyak pada permukaan sampel β -wolastonit yang dikeringkan secara kering beku (Rajah 5(dii) - 5(eii)).

Analisis kimia EDX sampel β -wolastonit yang dikeringkan pada suhu badan dan kering beku ditunjukkan dalam Jadual 2. Unsur kalsium (Ca) dan fosforus (P) dalam kedua-dua jenis sampel β -wolastonit tanpa rendaman sebanyak 9.00 dan 1.58 % at. bagi pengeringan suhu badan dan 16.75 dan 0.49 % at. bagi pengeringan kering beku. Peningkatan dan penurunan komposisi unsur Ca dan P dengan tempoh rendaman adalah hasil daripada tindak balas antara ion-ion Ca^{2+} dan Si^{4+} daripada sampel β -wolastonit dengan ion-ion daripada larutan SBF iaitu H^+ , OH^- dan PO_4^{3-} . Pembentukan apatit pada permukaan sampel β -wolastonit bagi kedua-duanya diukur menggunakan nisbah antara unsur Ca dan P (Ca/P). Pada hari pertama rendaman bagi kedua-dua sampel nilai nisbah Ca/P adalah tinggi masing-masing 3.18 dan 2.98. Ini adalah kerana kandungan ion PO_4^{3-} yang sedikit berbanding dengan ion Ca^{2+} yang mempengaruhi proses pemelarutan dan pembedakan mineral apatit pada permukaan sampel β -wolastonit (Zhao & Chang 2004). Nisbah Ca/P bagi sampel β -wolastonit yang dikeringkan pada suhu badan sepanjang tempoh rendaman sehingga 21 hari adalah dalam julat 1.56 - 3.18. Keputusan ini menunjukkan bahawa apatit yang terbentuk pada permukaan sampel β -wolastonit dikeringkan pada suhu badan adalah jenis kalsium fosfat amorfus (ACP) dan hidroksiapatit kurang kalsium (CDHA) selepas tempoh rendaman dari hari ke-7 sehingga ke-21 dengan julat nisbah Ca/P antara 1.56 - 1.75 (Dorozhkin 2009; Eanes et al. 1973). Menurut Dorozhkin (2010), julat nisbah Ca/P bagi ACP adalah 1.0 - 2.2 dan bagi CDHA adalah 1.5 - 1.67. Ini turut disahkan oleh morfologi sampel β -wolastonit yang dikeringkan pada suhu badan menunjukkan kehadiran suatu lapisan amorfus (Rajah 4(ci) - 4(ei)), maka dengan ini boleh disimpulkan lapisan amorfus tersebut adalah ACP. Selain itu, keputusan bacaan pH dalam julat 7.4 - 8.25 turut mengesahkan bahawa sampel β -wolastonit yang dikeringkan pada suhu badan menunjukkan nilai pH bagi ACP (pH = 5.0 - 12) dan CDHA (pH = 6.5 - 9.5) sama seperti dalam Jadual 1. Manakala bagi sampel yang dikeringkan secara kering beku sepanjang tempoh rendaman sehingga 21 hari adalah dalam julat 1.63 - 2.98 (Jadual 2). Keputusan ini menunjukkan bahawa apatit yang terbentuk pada permukaan sampel β -wolastonit

dikeringkan secara kering beku adalah jenis ACP dengan julat Ca/P antara 1.73 - 1.76 dan CDHA dengan nisbah Ca/P 1.63 (Dorozhkin 2009; Eanes et al. 1973). Apatit yang terbentuk pada hari rendaman antara hari ke-7 hingga 14 adalah jenis ACP dengan julat nisbah Ca/P yang terbentuk adalah 1.73 - 1.76. Walau bagaimanapun, lapisan ACP tidak kelihatan dan hanya kelihatan hablur CDHA yang berbentuk jejarum (Rajah 4(cii) - 4(eii)) di atas permukaan sampel β -wolastonit kering beku. Pada hari rendaman ke-21, nisbah Ca/P yang diperolehi adalah 1.63 dan memenuhi Ca/P bagi kumpulan DCHA (Dorozhkin 2009). Keputusan pH turut mengesahkan bahawa lapisan pada permukaan sampel β -wolastonit dikeringkan secara kering beku adalah jenis ACP (pH = 5.0 - 12) dan CDHA (pH = 6.5 - 9.5) kerana nilai bacaan pH antara 7.4 - 9.62. Nisbah Ca/P yang berubah sepanjang rendaman tertentu adalah disebabkan oleh proses pembedakan dan pemelarutan mineral apatit sepanjang ujian kebioaktifan dijalankan (Zhao & Chang 2004).

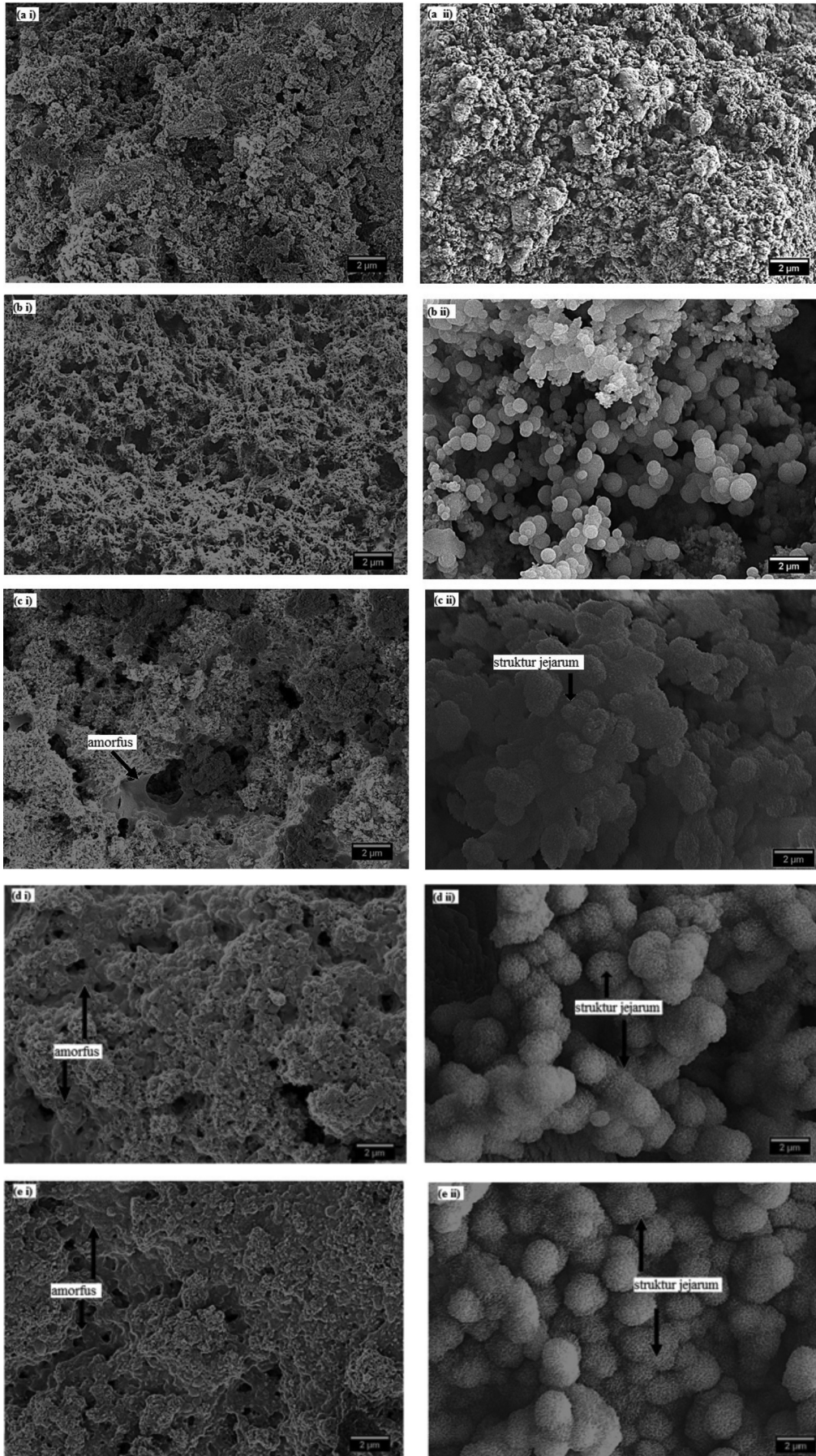
Rumusan yang boleh dibuat untuk kedua-dua sampel β -wolastonit yang dikeringkan pada suhu badan dan kering beku mengikuti mekanisme pembentukan apatit bagi seramik kaca silikat seperti dalam Rajah 1, berlaku 5 langkah utama iaitu pertukaran ion alkali H^+ daripada larutan SBF, diikuti dengan pembebasan ion Ca^{2+} dan berlakunya proses hidrolisis kumpulan silika dan menyebabkan bacaan pH meningkat. Selepas itu, perpindahan antara ion Ca^{2+} dengan $\text{PO}_4^{3-}/\text{HPO}_4^{2-}$ pada permukaan sampel β -wolastonit yang menghasilkan suatu lapisan amorfus apatit. Penerangan secara terperinci untuk mekanisme pembentukan apatit pada permukaan sampel β -wolastonit telah diterangkan dalam kajian sebelum ini (Hamisah et al. 2016).

KESIMPULAN

Ketumpatan bagi sampel β -wolastonit yang dikeringkan pada kering beku lebih tinggi dengan keliangan yang kurang berbanding dengan sampel β -wolastonit yang dikeringkan pada suhu badan. Sampel β -wolastonit yang dikeringkan pada suhu badan lebih bersifat bioaktif berbanding dengan sampel β -wolastonit kering beku. Kedua-dua jenis pengeringan menghasilkan kumpulan kalsium fosfat yang sama pada permukaan sampel β -wolastonit iaitu kalsium fosfat amorfus (ACP) dan hidroksiapatit kurang kalsium (CDHA). Ujian mekanik dan penambahan bahan biopolimer perlu dilakukan untuk penambahbaikan sifat β -wolastonit ini untuk aplikasi sebagai bahan implan.

PENGHARGAAN

Terima kasih kepada Kementerian Pengajian Tinggi yang membiayai projek penyelidikan melalui peruntukan geran TRGS/2/2014/UKM/02/4/3, Fakulti Sains & Teknologi, UKM dan Pusat Pengurusan Penyelidikan dan Instrumentasi (CRIM), UKM.



RAJAH 5. Morfologi permukaan sampel β -wolastonit yang dikeringkan pada (i) suhu badan dan (ii) kering pada suhu beku (a) sebelum dan selepas direndam dalam larutan SBF (b) 1, (c) 7, (d) 14 dan (e) 21 hari

JADUAL 2. Analisis kimia EDX menunjukkan kandungan unsur Ca dan P secara pengeringan berbeza sebelum dan selepas rendaman dalam larutan SBF

Hari rendaman	Teknik pengeringan					
	Suhu badan			Kering beku		
	Ca (% at.)	P (% at.)	Ca/P	Ca (% at.)	P (% at.)	Ca/P
Kawalan	9.00	1.58	5.70	16.75	0.49	34.18
1	20.95	6.59	3.18	18.28	6.13	2.98
7	14.55	8.32	1.75	15.97	9.06	1.76
14	15.23	9.77	1.56	18.24	10.55	1.73
21	23.47	14.10	1.66	18.55	11.35	1.63

RUJUKAN

- Azeena, S., Subhapradha, N., Selvamurugan, N., Narayan, S., Srinivasan, N., Murugesan, R. & Chung, T.W. 2017. Antibacterial activity of agricultural waste derived wollastonite doped with copper for bone tissue engineering. *Materials Science and Engineering C* 71: 1156-1165.
- Ben-nissan, B. 2014. *Advances in Calcium Phosphate Biomaterials*. Hong Kong: Springer.
- Dorozhkin, S.V. 2009. Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine. *Materials* 2(2): 399-498.
- Eanes, E.D., Termine, J.D. & Nysten, M.U. 1973. An electron microscopic study of the formation of amorphous calcium phosphate and its transformation to crystalline apatite. *Calcified Tissue International* 12(1): 143-158.
- Hamisah, I., Roslinda, S. & Muhammad Azmi, A.H. 2016. Characteristics of β -wollastonite derived from rice straw ash and limestone. *Journal of the Australian Ceramic Society* 52: 163-174.
- Hamisah, I., Roslinda, S., Muhammad Azmi, A.H. & Rozidawati, A. 2016. Mekanisme pembentukan apatit pada permukaan sampel β -wollastonit yang dihasilkan daripada abu sekam padi. *Sains Malaysiana* 45(12): 1779-1785.
- Kokubo, T. & Takadama, H. 2006. How useful is SBF in predicting *in vivo* bone bioactivity? *Biomaterials* 27(15): 2907-2915.
- Li, H.C., Wang, D.G. & Chen, C.Z. 2015. Effect of zinc oxide and zirconia on structure, degradability and *in vitro* bioactivity of wollastonite. *Ceramics International* 41(8): 10160-10169.
- Liu, H., Nakagawa, K., Chaudhary, D., Asakuma, Y. & Tadó, M.O. 2011. Freeze-dried macroporous foam prepared from chitosan/xanthan gum/montmorillonite nanocomposites. *Chemical Engineering Research and Design* 89(11): 2356-2364.
- Liu, X., Ding, C. & Chu, P.K. 2004. Mechanism of apatite formation on wollastonite coatings in simulated body fluids. *Biomaterials* 25(10): 1755-1761.
- Lu, H., Qu, Z. & Zhou, Y. 1998. Preparation and mechanical properties of dense polycrystalline hydroxyapatite through freeze-drying. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 9(10): 583-587.
- Mami, M., Lucas-Girot, A., Oudadesse, H., Dorbez-Sridi, R., Mezahi, F. & Dietrich, E. 2008. Investigation of the surface reactivity of a sol-gel derived glass in the ternary system SiO_2 - $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$. *Applied Surface Science* 254(22): 7386-7393.
- Mozafari, M., Moztafzadeh, F. & Tahriri, M. 2010. Investigation of the physico-chemical reactivity of a mesoporous bioactive SiO_2 - $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ glass in simulated body fluid. *Journal of Non-Crystalline Solids* 356(28-30): 1470-1478.
- Orsat, V., Yang, W., Changrue, V. & Raghavan, G.S.V. 2007. Microwave-assisted drying of biomaterials. *Food and Bioproducts Processing* 85(3): 255-263.
- Rashita Abd Rashid, Roslinda Shamsudin, Muhammad Azmi Abdul Hamid & Azman Jalar. 2014. Low temperature production of wollastonite from limestone and silica sand through solid-state reaction. *Journal of Asian Ceramic Societies* 2(1): 77-81.
- Saadaldin, S.A. & Rizkalla, A.S. 2014. Synthesis and characterization of wollastonite glass-ceramics for dental implant applications. *Dental Materials: Official Publication of the Academy of Dental Materials* 30(3): 364-371.
- Sainz, M.A., Pena, P., Serena, S. & Caballero, A. 2010. Influence of design on bioactivity of novel CaSiO_3 - $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ bioceramics: *In vitro* simulated body fluid test and thermodynamic simulation. *Acta Biomaterialia* 6(7): 2797-2807.
- Shukur, M.M., Al-Majeed, E.A. & Obied, M.M. 2014. Characteristic of wollastonite synthesized from local raw materials. *International Journal of Engineering and Technology* 4(7): 426-429.
- Taşçı, E. 2014. The use of synthetic wollastonite in wall tile glazes. *Journal of the Australian Ceramics Society* 50(2): 43-51.
- Vallet-Regi, M. 2014. *Bioceramics with Clinical Applications*. UK: John Wiley & Sons Ltd.
- Yun, Y.H., Kim, S.B., Kang, B.A., Lee, Y.W., Oh, J.S. & Hwang, K.S. 2006. β -wollastonite reinforced glass-ceramics prepared from waste fluorescent glass and calcium carbonate. *Journal of Materials Processing Technology* 178(1-3): 61-66.
- Zhao, J.C. 2007. *Methods for Phase Diagram Determination*. Latham: Elsevier.
- Zhao, W. & Chang, J. 2004. Sol-gel synthesis and *in vitro* bioactivity of tricalcium silicate powders. *Materials Letters* 58(19): 2350-353.

Pusat Pengajian Fizik Gunaan
Fakulti Sains dan Teknologi
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan
Malaysia

*Pengarang untuk surat-menyurat; email: linda@ukm.edu.my

Diserahkan: 14 Februari 2018

Diterima: 13 September 2018