

## Pengaruh Suhu Sinteran terhadap Kebioaktifan Wolastonit daripada Abu Sekam Padi dan Batu Kapur

(Influence of Sintering Temperature on the Bioactivity of Wollastonite Derived from Rice Husk Ash and Limestone)

FARAH ATIQA ABDUL AZAM, HAMISAH ISMAIL, ROSLINDA SHAMSUDIN\*, MIN HWEI NG, ZALITA ZAINUDDIN & MUHAMMAD AZMI ABDUL HAMID

### ABSTRAK

Tujuan kajian ini adalah untuk mengenal pasti kesan rawatan suhu yang berbeza terhadap kebioaktifan wolastonit yang disintesis menggunakan teknik sol gel. Abu sekam padi dan batu kapur digunakan sebagai bahan awalan untuk menghasilkan wolastonit. Nisbah campuran kalsium oksida dan silika dioksida  $\text{CaO/SiO}_2$  ditentukan pada 55:45 dan dimasukkan ke dalam autoklaf pada suhu  $135^\circ\text{C}$  dengan tekanan 0.26 MPa selama 8 jam. Campuran serbuk  $\text{CaO}$  dan  $\text{SiO}_2$  tersebut disinter pada suhu yang berbeza ( $1150^\circ\text{C}$  dan  $1250^\circ\text{C}$ ) dan diuji sifat kebioaktifan secara rendaman dalam larutan cecair badan tersimulasi (SBF) selama 1,3,5,7 dan 14 hari secara in vitro. Sifat fizikal dan kebioaktifan wolastonit sebelum dan selepas direndam dalam larutan SBF dan beberapa pencirian telah dijalankan menggunakan teknik analisis XRD, FESEM, EDX dan FTIR. Campuran serbuk  $\text{CaO-SiO}_2$  yang telah diautoklaf dan disinter pada suhu  $1250^\circ\text{C}$  menghasilkan puncak tunggal pseudowolastonit. Ujian kebioaktifan menunjukkan lapisan amorfus kalsium fosfat (ACP) dengan julat nisbah Ca/P 1.9-1.51 terbentuk lebih pantas pada sampel wolastonit yang disinter pada suhu  $1250^\circ\text{C}$  berbanding pembentukan ACP pada sampel tersinter  $1150^\circ\text{C}$ .

Kata kunci: Abu sekam padi; batu kapur; kebioaktifan; wolastonit

### ABSTRACT

The aim of this work was to identify the sintering effect on the in vitro bioactivity of the synthesized wollastonite material using sol gel method. Rice husk ash and calcium oxide from limestone were taken as a precursor to produce wollastonite. Calcium oxide and silicon dioxide  $\text{CaO/SiO}_2$  were measured at an average ratio of 55:45 and placed in an autoclave at the temperature of  $135^\circ\text{C}$  with 0.26 MPa pressure for 8 h. The  $\text{CaO}$  and  $\text{SiO}_2$  powder mixtures have been sintered at different temperatures ( $1150^\circ\text{C}$  and  $1250^\circ\text{C}$ ) and then immersed in a simulated body liquid (SBF) solution for 1,3,5,7 and 14 days for in vitro bioactivity test. The physical properties and wollastonite bioactivity before and after immersed in SBF solution and some characterizations were carried out using XRD, FESEM, EDX and FTIR analysis techniques. The autoclaved  $\text{CaO-SiO}_2$  powder mixture sintered at  $1250^\circ\text{C}$  yields a single peak of pseudowollastonite. The bioactivity test showed that, the amorphous layer of calcium phosphate (ACP) with the Ca/P ratio of 1.9-2.01 was formed faster on wollastonite samples sintered at  $1250^\circ\text{C}$  compared to the formation of ACP layer for sample sintered at  $1150^\circ\text{C}$ .

Keywords: Bioactivity; limestone; rice husk ash; wollastonite

### PENGENALAN

Penyelidikan ke atas bahan bio telah berkembang pesat dalam beberapa tahun kebelakangan ini kerana keperluan klinikal untuk organ-organ dan tisu-tisu gantian serta pemulihan (Imam et al. 2013; Lim et al. 2015). Sejak beberapa dekad yang lalu, perkembangan bahan bioaktif telah beralih ke arah bahan bioseramik yang mempunyai ikatan secara terus dengan tulang dan tisu seperti pembuatan perancah seramik, komposit dan salutan dengan sifat kebioaktifan yang dipertingkatkan untuk kejuruteraan tisu tulang seperti bahan hidroksiapatit (HA) dan kalsium fosfat (CaP) (Anjaneyulu & Sasikumar 2014; Best et al. 2008; Vallet-Regí 2010). Bahan bioseramik akan membentuk fosfat kalsium yang terhablur seperti lapisan hidroksiapatit biologi aktif (HA) pada permukaannya

apabila direndam dalam larutan cecair badan tersimulasi (SBF) pada pH 7.4 dengan kepekatan ionnya yang sama dengan plasma darah manusia (Zhao & Chang 2004). Pembentukan lapisan apatit pada bahan adalah indikator yang menunjukkan sifat kebioaktifan yang baik bagi bahan tersebut.

Antara bahan bioseramik yang telah mendapat perhatian kerana sifat bioserasi dan kebioaktifan yang tinggi dalam tubuh manusia adalah kalsium silikat ( $\text{CaSiO}_3$ ) atau wolastonit dan ia mula diaplikasikan dalam bidang bioperubatan sejak lebih sedekad lalu termasuk dalam bidang ortopedik dan pergigian (Jones 2001; Podporska et al. 2008). Interaksi kimia dan fizikal kalsium silikat dengan tulang hidup jelas menunjukkan sifat kebioaktifan yang tinggi bahan ini. Terdapat dua jenis polimorf untuk

kalsium silikat:  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> (wolastonit TC atau 2M) dan  $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub> (pseudowolastonit). Kedua-duanya mempunyai komposisi kimia dan stoikiometri yang sama, tetapi berbeza dalam struktur hablur.  $\beta$ -wolastonit wujud pada suhu persekitaran biasa (suhu rendah) manakala pseudowolastonit adalah fasa yang paling stabil pada suhu tinggi.

Terdapat pelbagai teknik telah dilaporkan untuk sintesis kalsium silikat; sebagai contoh, teknik kimia mekanik, hidroterma, keadaan pepejal, kaedah berbantu mikrogelombang serta kaedah kimia lain yang melibatkan pembakaran, pemendakan bersama dan kaedah sol gel. Salah satu cara yang mudah dan mesra ekonomi adalah kaedah sol gel. Beberapa kajian telah melaporkan mengenai penggunaan Tetraetoksisilan (TEOS) untuk menghasilkan kalsium silikat sintetik (Toledo-Fernández et al. 2008) dan kalsium nitrat terhidrat sebagai pelopor dalam teknik sol gel (Chen et al. 2015; Zhao & Chang 2004).

Selain itu, kalsium silikat atau wolastonit juga boleh diekstrak daripada bahan-bahan mentah pelbagai sumber semula jadi seperti batuan dan mineral semula jadi yang wujud di bumi (Harabi & Chehlatt 2013). Malaysia dikenali sebagai salah satu negara yang kaya dengan sumber semula jadi batuan dan mineral dan bahan-bahan semula jadi yang boleh digunakan untuk menghasilkan bahan biosemeramik dan berpotensi digunakan sebagai implan, terutamanya dalam bidang perubatan. Sebagai contoh, implan yang diperbuat daripada kalsium silikat boleh disintesis daripada kombinasi sumber mineral batu kapur (Rashita et al. 2014) dan bahan buangan pertanian seperti sekam padi atau jerami (Roslinda et al. 2016). Batu kapur adalah sejenis batuan yang mengandungi kalsium karbonat (CaCO<sub>3</sub>). Antara kegunaan utama batu kapur adalah termasuk dalam pembuatan simen dan sebagai pengisi dalam industri kertas. Manakala sekam padi yang mengandungi SiO<sub>2</sub> dihasilkan dengan purata 100 juta tan metrik setahun sebanyak 500 juta tan beras yang terdapat di seluruh dunia (Hassan et al. 2012). Selain itu, penggunaan sumber mineral sebagai bahan mentah adalah lebih selamat dan mesra alam.

Sebelum mengenal pasti sifat kebioaktifan bahan secara *in vivo*, bahan biosemeramik untuk pelbagai bahan implan kebiasaannya akan melalui ujian saringan kebioserasian di dalam larutan badan tersimulasi (SBF) secara *in vitro*. Sehubungan dengan itu, kajian pada kali ini akan menilai kesan suhu sinteran tinggi terhadap penghabluran, struktur, komposisi, morfologi dan kebioaktifan wolastonit yang disintesis daripada abu sekam padi dan batu kapur. Di samping itu, pencirian secara terperinci XRD, FTIR dan FESEM sampel wolastonit bersuhu tinggi yang diperbuat daripada sekam padi dan batu kapur juga dijalankan bagi menentukan kebioserasian bahan dalam tubuh manusia.

#### BAHAN DAN KAEDAH

Bahan awalan yang digunakan adalah serbuk kalsium oksida (CaO) yang diperolehi melalui pengkalsinan batu kapur (CaCO<sub>3</sub>) pada suhu 1100°C selama 5 jam rendaman dengan kadar kenaikan suhu 10°C/min dan serbuk silika

melalui pembakaran sekam padi pada suhu 950°C dengan kadar kenaikan suhu 5°C/min selama 1 jam rendaman untuk menghasilkan abu sekam padi yang mengandungi unsur utama silika (SiO<sub>2</sub>). Peratusan komposisi unsur utama yang terdapat dalam abu sekam padi iaitu silika (89.5%) dan serbuk batu kapur terkalsin iaitu kalsium oksida (98.39%) dikenal pasti menggunakan analisis XRF (Jadual 1). Teknik sol gel digunakan dalam kajian ini dengan nisbah berat serbuk CaO:SiO<sub>2</sub> sebanyak 55:45. Campuran serbuk kalsium oksida dan serbuk silika dimasukkan ke dalam air ternyah ion dan dikacau menggunakan pengacau bermagnet selama 10 min pada suhu bilik 25°C seterusnya dimasukkan ke dalam autoklaf untuk mengikat campuran tersebut dengan menggunakan haba pada suhu 135°C dan tekanan 0.25 MPa selama 8 jam. Kaedah autoklaf ini diperkenalkan bagi mendapatkan penghabluran yang baik untuk kalsium silikat (Ismail et al. 2016a). Seterusnya, campuran aglomerasi putih yang terbentuk dalam larutan air ternyah ion dikeringkan di dalam ketuhar pada suhu 90°C selama 24 jam.

Serbuk campuran CaO-SiO<sub>2</sub> kemudiannya disinter pada suhu yang berbeza iaitu 1150°C dan 1250°C dengan kadar kenaikan pemanasan 5°C/min selama 1 jam. Kemudian, beberapa ujian sifat fizikal dan perbandingan sifat kebioaktifan serbuk kalsium silikat telah dijalankan. Serbuk wolastonit yang telah disinter dimasukkan ke dalam acuan berbentuk silinder bersaiz 12 mm tinggi dan 6 mm diameter. Kira-kira 0.5 g sampel serbuk wolastonit lembap telah disediakan menggunakan larutan penimbal fosfat pada nisbah cecair-ke-serbuk 0.4 sebelum ditekan menggunakan tangan ke dalam acuan.

Penentuan kandungan unsur logam berat yang terdapat di dalam abu sekam padi, batu kapur terkalsin dan campuran CaO-SiO<sub>2</sub> telah dilakukan dengan menggunakan analisis induktif-bersama plasma-spektroskopi pelepasan atom (ICP-AES). Sebelum ujian ICP-AES dijalankan, sampel telah dilarutkan di dalam larutan 1M HNO<sub>3</sub> dan dikacau selama seminggu menggunakan pengacau bermagnet. Kemudian, mendakan telah ditapis bagi mendapatkan bahan yang tulen. Ketumpatan sampel diukur menggunakan prinsip Archimedes. Manakala keliangan sampel ditentukan menggunakan teknik sesaran cecair. Jumlah awal etanol (Vo) dan berat awal sampel (Wo) diukur. Selepas itu, sampel direndam di dalam etanol selama 24 jam. Etanol digunakan di dalam ujian ini kerana ia mudah meresap larut ke dalam bahan. Selepas 24 jam, sampel dikeluarkan dan berat selepas rendaman diukur (Wf). Ketumpatan peratusan keliangan dikira dengan menggunakan (1)

$$\text{Keliangan \%} = \frac{W_f - W_o}{\rho V_o} \times 100\% \quad (1)$$

dengan  $\rho$  ialah ketumpatan sampel.

Untuk ujian kebioaktifan, sampel wolastonit berbentuk silinder direndam dalam larutan SBF dan diletakkan di dalam inkubator pada suhu 36.5°C. Larutan SBF yang digunakan disediakan mengikut kaedah piawai yang digunakan oleh penyelidik lain (Kokubo & Takadama 2006). Sampel direndam selama 1, 3, 5, 7 dan 14 hari. Selepas rendaman, sampel dikeluarkan daripada larutan SBF dan direndam dalam aseton selama dua jam

bagi menghentikan pembentukan apatit serta dibilas sebanyak tiga kali dengan air ternaah ion. Larutan SBF diganti setiap tiga hari bagi memastikan ion yang terdapat di dalam larutan SBF tersebut tidak mencapai supertepu. Sampel dicirikan menggunakan teknik pembelauan sinar-X (XRD, model Bruker AXS DS) bagi mengenal pasti fasa yang terbentuk dan kehabluran serta spektroskopi transformasi Fourier inframerah (FTIR model Bruker IFS66vs) untuk menentukan ikatan kimia dan kumpulan berfungsi yang wujud. Morfologi sampel dianalisis menggunakan mikroskop elektron imbasan pancaran medan (FESEM) yang dilengkapi dengan EDX (FESEM/EDX, Supra 55VP).

#### KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

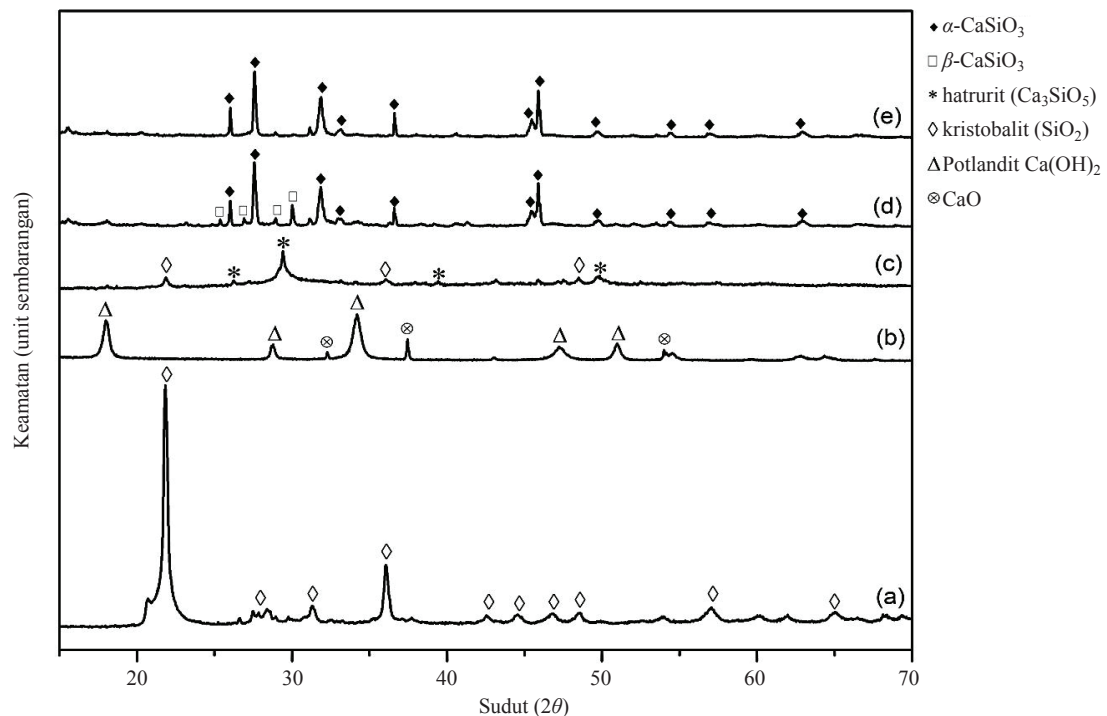
Merujuk kepada Jadual 1, didapati bahawa kandungan sebatian utama yang terdapat dalam serbuk batu kapur terkalsin yang dikalsin pada suhu 1100°C selama 5 jam adalah kalsium oksida (CaO) iaitu sebanyak 98.39 % bt. Terdapat beberapa sebatian lain dalam batu kapur terkalsin seperti MgO (0.90 % bt.), SiO<sub>2</sub> (0.22 % bt.), BaO (0.13 % bt.), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.12 % bt.) dan kandungan sebatian selebihnya kurang daripada 0.1 % bt. Manakala bagi sekam padi yang dibakar pada suhu 950°C selama 1 jam, sebatian utamanya merupakan silikon dioksida (SiO<sub>2</sub>) dengan peratusan berat sebanyak 89.5. Manakala lain-lain sebatian yang wujud dalam abu sekam adalah seperti K<sub>2</sub>O (3.61 % bt.), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (3.36 % bt.), MgO (1.24 % bt.), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.58 % bt.), CaO (0.57 % bt.) dan lain-lain sebatian kurang daripada 0.1 % bt.

Corak difraktogram XRD dalam Rajah 1 memaparkan keputusan XRD bahan asalan (serbuk abu sekam padi dan

JADUAL 1. Komposisi batu kapur terkalsin dan abu sekam padi

Komposisi	Batu kapur terkalsin (% bt.)	Abu sekam padi (% bt.)
CaO	98.39	0.59
SiO <sub>2</sub>	0.22	89.42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	0.60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07	0.16
MgO	0.90	1.26
K <sub>2</sub> O	-	3.62
BaO	0.13	-
TiO <sub>2</sub>	-	0.02
Na <sub>2</sub> O	-	0.34
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	3.37
Rb <sub>2</sub> O	-	0.03
SO <sub>3</sub>	0.05	0.47
TeO <sub>3</sub>	0.05	-
SrO	0.04	-
MnO	0.02	0.06

serbuk batu kapur terkalsin), campuran serbuk batu kapur terkalsin dan abu sekam padi selepas proses autoklaf tanpa sinter dan selepas sinteran pada suhu 1150°C dan 1250°C. Rajah 1(a) menunjukkan kehadiran fasa silika jenis kristobalit (SiO<sub>2</sub>, no.JCPDS: 11-0695) bagi serbuk abu sekam padi pada sudut 21.9 dan 36. Manakala serbuk batu kapur terkalsin terdiri daripada fasa kalsium oksida (CaO) dan potlandit (Ca(OH)<sub>2</sub>). Selepas campuran CaO-SiO<sub>2</sub> tersebut diautoklaf, masih terdapat fasa kristobalit dan wujud fasa tidak stabil trikalsium silikat iaitu hatrurit (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>) masing-masing pada sudut 21.9 dan 29.3 akibat daripada pembentukan fasa wolastonit (CaSiO<sub>3</sub>) yang belum sempurna.



RAJAH 1. Difraktogram XRD sampel serbuk (a) abu sekam padi, (b) batu kapur terkalsin, (c) serbuk campuran CaO-SiO<sub>2</sub> selepas autoklaf tanpa sinter dan wolastonit yang disinter pada suhu (d) 1150°C dan (e) 1250°C

Selepas sampel disinter pada suhu 1150°C, terdapat beberapa puncak fasa  $\beta$ -wolastonit pada sudut  $2\theta = 30^\circ$ ,  $27^\circ$  dan  $25.5^\circ$  serta kebanyakan puncak fasa pseudowolastonit ( $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub>) dengan penghabluran yang tinggi mulai terbentuk. Sinteran membantu meningkatkan penghabluran berbanding penghabluran yang rendah sebelum sinteran. Menurut sistem CaO-SiO<sub>2</sub>, fasa pseudowolastonit akan terbentuk pada suhu  $T = 1125^\circ\text{C}$  (Brohede et al. 2009). Walau bagaimanapun, pembentukan lengkap fasa pseudowolastonit jelas pada setiap satu sudut  $2\theta = 27^\circ$ ,  $45.8^\circ$ ,  $33^\circ$  dan  $36.6^\circ$  bersamaan dengan piawai (JCPD 01-074-0874) apabila serbuk campuran CaO-SiO<sub>2</sub> disinter pada suhu 1250°C. Pseudowolastonit merupakan fasa kalsium silikat yang paling stabil dengan kemuncaknya yang sangat berhablur.

Komposisi unsur logam berat plumbum (Pb), Kadmium (Cd), Arsenik (As) dan merkuri (Hg) yang terdapat di dalam serbuk abu sekam padi dan batu kapur terkalsin serta wolastonit telah dikenal pasti dengan menggunakan ICP-AES. Jadual 2 menunjukkan bahawa unsur surih untuk As, Cd, Hg dan Pb yang terdapat dalam bahan awalan dan wolastonit adalah di bawah had maksimum yang dibenarkan oleh Piawai Spesifikasi untuk Kaca dan Biobahan Seramik untuk Implantasi ASTM F1538-03 (2012). Keputusan ini turut disokong oleh De Aza et al. (1998) yang menegaskan dalam kajiannya berkenaan pseudowolastonit untuk aplikasi bioperubatan bahawa hanya bahan yang mengandungi unsur logam berat di bawah had yang dibenarkan oleh ASTM F 1538-03 selamat digunakan sebagai bahan implan.

Ketumpatan sampel yang disinter pada suhu 1150°C adalah sebanyak 2.12 g/cm<sup>3</sup>. Apabila suhu dinaikkan kepada 1250°C, ketumpatan sampel meningkat kepada 2.37g/cm<sup>3</sup>. Jadual 3 memaparkan keputusan keliangan bagi sampel wolastonit yang disinter pada suhu 1150°C dan 1250°C. Sampel wolastonit yang disinter pada suhu 1150°C mempunyai peratus keliangan sebanyak 1.115% dan peratusan didapati menurun kepada 0.97% apabila disinter pada suhu yang lebih tinggi iaitu 1250°C. Menurut Mour et al. (2010), antara faktor yang akan mempengaruhi keliangan sampel adalah ketumpatan sampel, peningkatan suhu sinteran dan penambahan unsur pengaloiian. Penurunan peratusan keliangan seiring dengan peningkatan nilai ketumpatan menunjukkan bahawa sampel menjadi lebih padat.

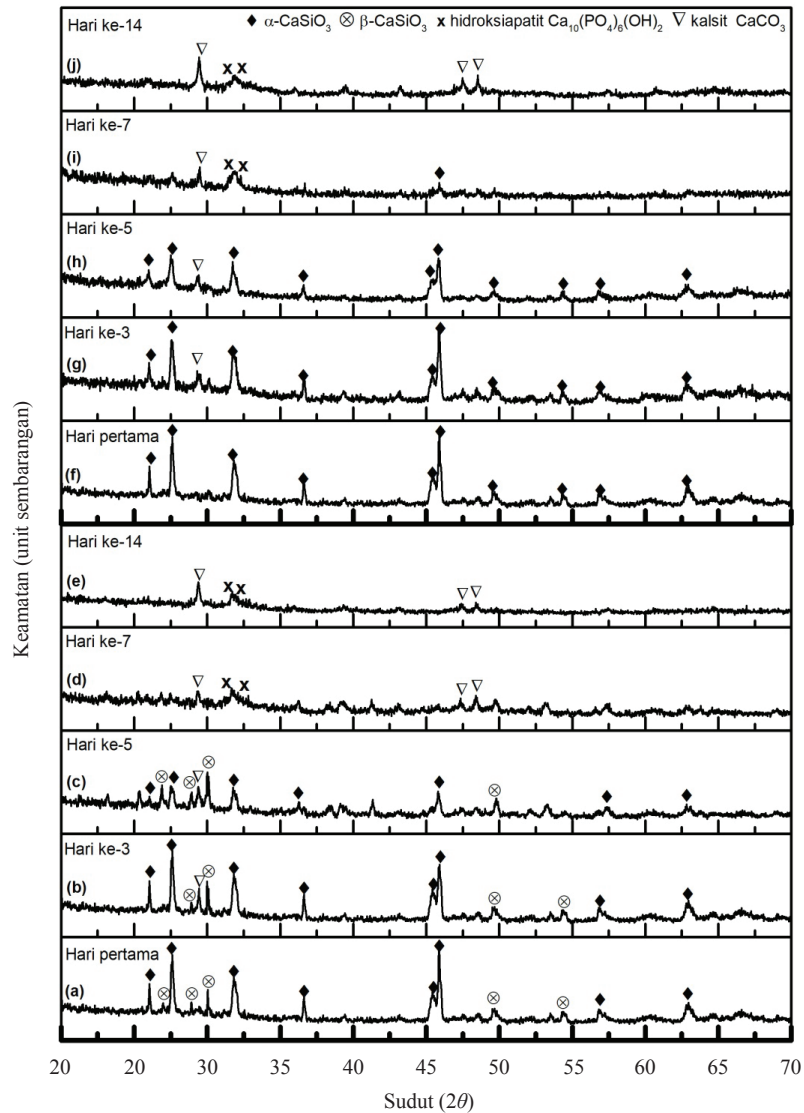
Sifat kebioaktifan wolastonit yang disinter pada suhu yang berbeza (1150°C dan 1250°C) telah dijalankan

secara *in vitro* dengan merendam sampel tersebut ke dalam larutan SBF selama 1,3,5,7 dan 14 hari. Corak pembelauan XRD wolastonit yang disinter pada suhu 1150°C dan 1250°C sebelum dan selepas direndam dalam larutan SBF dipaparkan dalam Rajah 2. Keputusan ini menunjukkan keamatan penghabluran pseudowolastonit dan  $\beta$ -wolastonit bagi sampel yang disinter pada suhu 1250°C dan 1150°C mengalami penurunan seiring dengan peningkatan tempoh rendaman (Rajah 2). Kehadiran puncak fasa amorfus hidroksiapatit (HA) pada sampel yang disinter pada suhu 1150°C dan 1250°C pula masing-masing jelas kelihatan pada hari ke-7 dan hari ke-14 rendaman. Fasa HA pada puncak 31-35° piawai dengan No. rujukan JCPDS:00-09-0302 dijadikan panduan dalam ujian ini. Walau bagaimanapun, puncak kalsit (CaCO<sub>3</sub>) pada sudut 29.5° dikesan selepas 3 hari rendaman dan keamatannya semakin tinggi pada hari ke-14 bagi kedua-dua sampel dengan suhu sinteran yang berbeza. Fasa rujukan bagi kalsit dalam ujian ini selari dengan piawai dengan No. rujukan JCPDS:00-05-586. Puncak kalsit yang muncul semasa rendaman disebabkan oleh tindak balas antara ion sampel dan ion daripada larutan SBF sepanjang tempoh rendaman. Keputusan yang sama turut diperoleh oleh penyelidik lain yang menjalankan ujian kebioaktifan ke atas sampel biokaca SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Mami et al. 2008; Mozafari et al. 2010) yang turut mendapati kehadiran puncak fasa kalsit seawal 4 jam dan sehari rendaman dalam larutan SBF.

Rajah 3 menunjukkan spektrum FTIR bagi sampel wolastonit yang disinter pada suhu 1150°C dan 1250°C selepas rendaman dalam larutan SBF selama 1,3,5,7 dan 14 hari. Dalam tempoh 14 hari rendaman, terdapat pengurangan nilai keamatan getaran regangan ion silikon (Si-O-Si) pada nombor gelombang 708 cm<sup>-1</sup> dan (Si-O) pada 940 cm<sup>-1</sup> pada kedua-dua suhu pensinteran. Semasa rendaman, pelepasan kumpulan silanol Si-O-Si ke dalam larutan SBF dan kawalan pembentukan kumpulan Si-OH akan mendorong pembentukan apatit pada permukaan sampel (Lakshmi & Sasikumar 2012; Meiszterics & Sinkó 2008). Manakala nilai keamatan kumpulan P-O yang semakin bertambah menunjukkan tindak balas yang berlaku antara ion fosfat (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) dan ion kalsium (Ca<sup>2+</sup>) semasa pembentukan fasa apatit. Kadar pembentukan ion fosfat dikesan lebih awal pada sampel yang disinter pada suhu 1250°C iaitu dengan kemunculan kumpulan berfungsi P-O pada getaran lenturan 1024.16 cm<sup>-1</sup> pada hari kelima rendaman berbanding pada

JADUAL 2. Kandungan unsur logam berat di dalam abu sekam padi, batu kapur terkalsin dan pseudowolastonit

Bahan	Plumbum Pb	Kadmium Cd	Arsenik As	Merkuri Hg
Piawai (ASTM F 1538-03) (mg/L)	30.000	5.000	3.000	5.000
Abu sekam padi	0.007	0.003	0.022	0
Batu kapur terkalsin	0.058	0.000	0.017	0
Wolastonit 1250°C	0.061	0.008	0.023	0
Wolastonit 1150°C	0.047	0.006	0.010	0



RAJAH 2. Difraktogram XRD bagi sampel wolastonit yang disinter pada suhu 1150°C (a-e) dan 1250°C (f-i) selepas rendaman dalam larutan SBF selama 1, 3, 5, 7 dan 14 hari

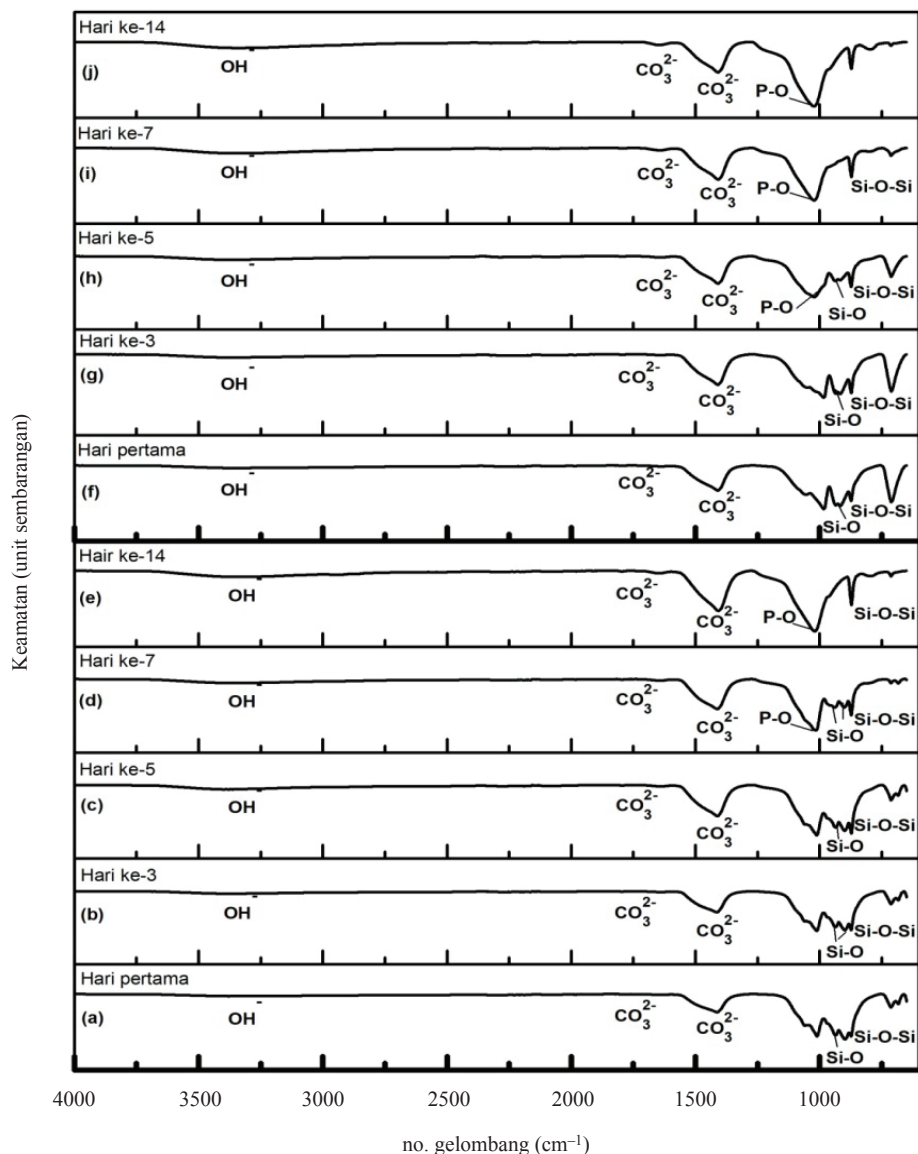
tujuh hari rendaman bagi sampel yang disinter pada suhu 1150°C.

Nilai pH dan nisbah unsur Ca/P pada sampel berdasarkan keputusan EDX dipaparkan pada Jadual 3. Perubahan nilai pH pada Jadual 3 dilihat meningkat sehingga ke hari ketiga rendaman dan kemudian mengalami penurunan pH sehingga hari ke-14 rendaman bagi sampel yang disinter pada suhu 1150°C dan 1250°C masing-masing pada pH 7.70 dan 7.63. Ini disebabkan oleh proses pemelarutan ion daripada sampel ke dalam larutan SBF yang tidak sekata sepanjang ujian kebioaktifan dijalankan (Dorozhkin 2009). Sifat kebioaktifan bahan secara *in vitro* dianalisis berdasarkan nisbah Ca/P yang terbentuk pada permukaan sampel menerusi bacaan spektrum EDX. Menurut Dorozhkin (2009), nisbah untuk Ca/P semasa rendaman untuk amorfus kalsium fosfat (ACP) berada dalam julat 1.2-2.0 manakala bagi hidroksiapatit kurang kalsium (CDHA) haruslah berada dalam julat 1.5-1.67. Pada hari ke-7 rendaman, pembentukan ACP terjadi dengan nisbah Ca/P: 1.65 bagi sampel yang

disinter pada suhu 1150°C. Walau bagaimanapun, sampel wollastonit yang disinter pada suhu 1250°C menunjukkan pertumbuhan amorfus kalsium fosfat (ACP) lebih awal iaitu pada hari ke-5 rendaman dengan nilai Ca/P: 1.93 dan kekal dalam fasa ACP sehingga hari ke-7 dengan nilai Ca/P: 2.01. Pembentukan fasa CDHA yang merupakan sebatian hablur HA yang lebih stabil (Dorozhkin 2009) dikesan pada hari ke-14 bagi sampel yang disinter pada suhu 1150°C dan 1250°C masing-masing dengan nisbah Ca/P: 1.58 dan 1.51. Keputusan EDX pada Jadual 4 membuktikan bahawa sifat kebioaktifan bahan bergantung kepada kadar keterlarutan ion kalsium (Ca) dan silikon (Si) ke dalam larutan SBF dan interaksi tindak balas dengan ion fosforus (P) daripada larutan SBF dan ion kalsium daripada sampel seterusnya membentuk nukleus fasa HA seperti dalam (2).



Rajah 4 menunjukkan mikrograf FESEM sebelum dan selepas direndam dalam larutan SBF. Sebelum direndam, struktur bulat dan porus yang merujuk



RAJAH 3. Spektrum FTIR bagi sampel wolastonit yang disinter pada suhu 1150°C (a-e) dan 1250°C (f-i) selepas rendaman dalam larutan SBF selama 1, 3, 5, 7 dan 14 hari

JADUAL 3. Keliangan wolastonit yang disinter pada suhu 1150°C and 1250°C

Sampel	Ketumpatan (gcm <sup>-3</sup> )	Berat awal sebelum rendaman, <i>W<sub>o</sub></i> (g)	Berat akhir selepas 24 jam rendaman di dalam etanol, <i>W<sub>f</sub></i> (g)	% Keliangan
Wolastonit 1150°C	2.12	0.3981	0.574	1.12
Wolastonit 1250°C	2.37	0.3616	0.5133	0.97

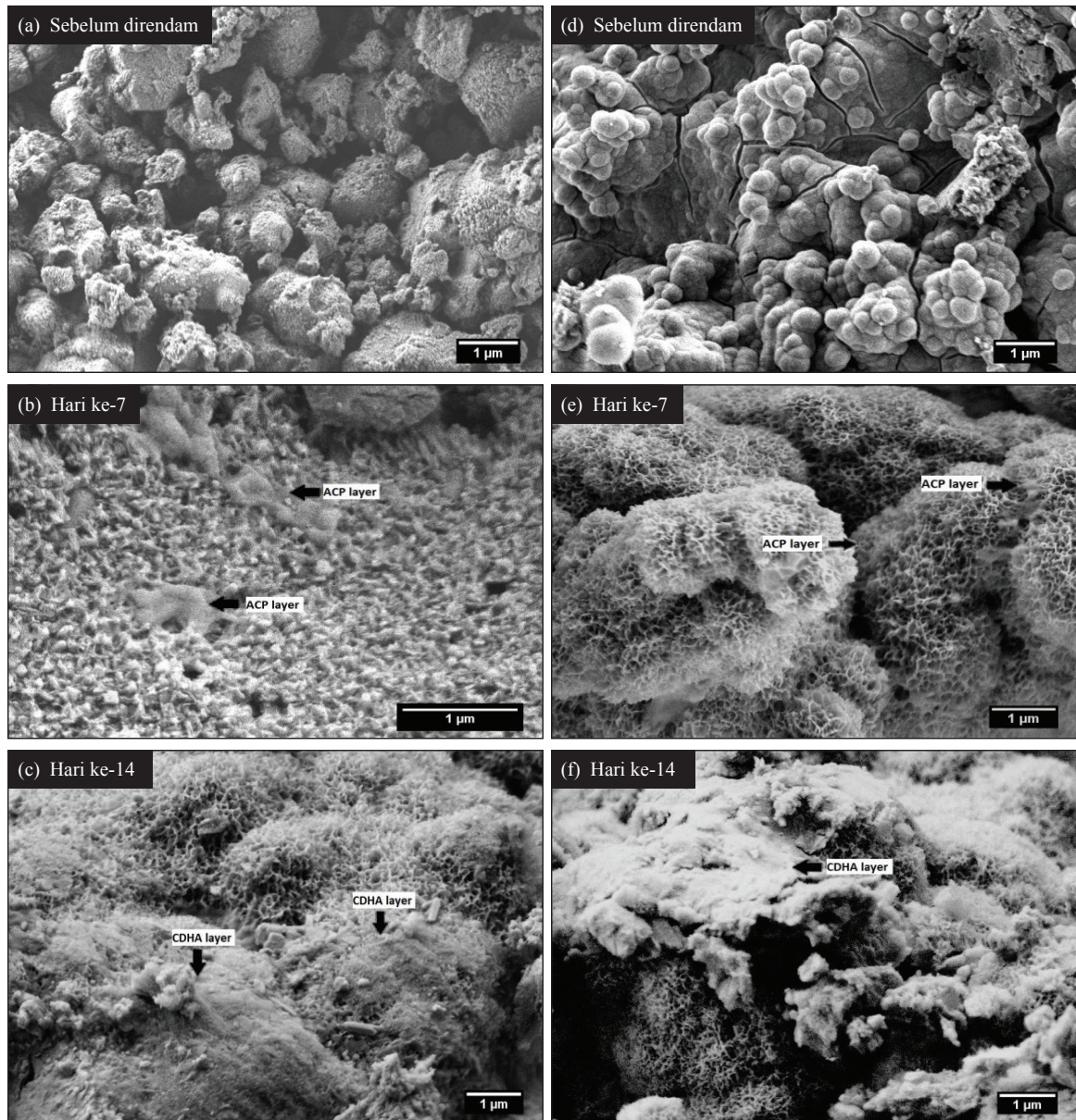
kepada bentuk pseudowolastonit didapati terhasil pada kedua-dua sampel yang disinter pada suhu berbeza (Rajah 4(a) & 4(d)). Pada hari ke-7 rendaman, struktur seperti batu karang terbentuk pada permukaan sampel wolastonit dengan lapisan nipis amorfus kalsium fosfat ACP di atasnya (Rajah 4(b) & 4(e)). Rajah 4(c) dan 4(f) menunjukkan hampir keseluruhan permukaan sampel ditutupi oleh lapisan CDHA pada hari ke-14.

Kajian sebelum ini telah melaporkan kebioaktifan wolastonit yang disintesis daripada sumber sekam padi dan batu kapur, disinter pada suhu yang rendah 950°C

selama 2 jam menghasikan β-wolastonit. Keputusan ujian kebioaktifan kajian tersebut menunjukkan pertumbuhan apatit HA seawal 3 hari rendaman di dalam larutan SBF dengan nilai Ca/P: 1.2-2.02 (Ismail et al. 2016b) berbanding wolastonit yang disinter pada suhu 1250°C (α-wolastonit) pada hari ke-5 rendaman dalam kajian ini. Walau bagaimanapun, wolastonit yang disinter pada suhu pertengahan 1150°C, pertumbuhan apatit terjadi agak lambat iaitu pada hari ke-7 berbanding suhu 1250°C. Ini dipengaruhi oleh pemelarutan Si dan Ca yang sedikit perlahan didapati pada sampel yang disinter pada suhu

1150°C (rujuk Jadual 4). De La Casa-Lillo et al. (2011) menyatakan dalam kajiannya bahawa sifat kebioaktifan boleh dipengaruhi oleh kesan rawatan terma, perbezaan fasa dan saiz keporosan.

Pertumbuhan HA yang agak lambat berbanding fasa tunggal  $\beta$ -wolastonit yang disinter pada suhu yang rendah, 950°C adalah disebabkan purata pembubaran Ca dan Si serta mempunyai keliangan yang rendah berbanding



RAJAH 4. Morfologi sampel wolastonit sebelum dan selepas direndam dalam larutan SBF selama 7 hari bagi sampel yang disinter pada suhu 1150°C (a-c) dan 1250°C (d-f)

JADUAL 4. Komposisi unsur Si dan nisbah Ca/P berdasarkan EDX pada wolastonit yang disinter pada suhu 1150°C dan 1250°C selepas rendaman di dalam larutan SBF (pH SBF kawalan: 7.4)

Tempoh rendaman (hari)	Sampel yang disinter pada suhu 1150°C			Sampel yang disinter pada suhu 1250°C		
	Komposisi unsur Si (at%)	Komposisi nisbah Ca/P (%at)	pH larutan SBF selepas rendaman	Komposisi unsur Si (at%)	Komposisi nisbah Ca/P (%at)	pH larutan SBF selepas rendaman
1	17.9	3.71	8.32	10.2	2.62	8.44
3	8.8	2.91	8.60	5.0	2.27	8.72
5	8.4	2.18	8.35	6.2	1.93	8.41
7	1.8	1.65	7.80	0.9	2.01	7.99
14	1.5	1.58	7.70	1.0	1.51	7.63

sampel wollastonit bersuhu tinggi (pseudowollastonit). Perbandingan antara Rajah (4(a) dan 4(d)) membuktikan keliangan wollastonit yang disinter pada suhu 1150°C adalah lebih tinggi. Oleh itu, apabila suhu sinteran meningkat, tapak aktif untuk penukleusan apatit pada permukaan sampel pseudowollastonit juga akan berkurangan. Justeru, ini menyebabkan kadar pembubaran ion Ca adalah perlahan dan pembentukan lapisan Si-OH pada sampel pseudowollastonit semasa rendaman dalam larutan SBF juga adalah perlahan (De La Casa-Lillo et al. 2011). Secara keseluruhan, kajian mendapati bahawa  $\beta$ -wollastonit (wollastonit bersuhu rendah 950°C) bagi wollastonit yang disintesis daripada sekam padi dan batu kapur adalah yang paling bioaktif berbanding pseudowollastonit iaitu fasa yang stabil pada suhu tinggi.

#### KESIMPULAN

Wollastonit yang disintesis pada suhu yang berbeza telah berjaya dihasilkan daripada abu sekam padi dan batu kapur sebagai bahan mentah. Pertumbuhan HA berdasarkan pembentukan amorfus kalsium fosfat (ACP) pada morfologi permukaan sampel yang disinter pada suhu 1150°C adalah lebih lambat berbanding suhu 1250°C iaitu selepas lima hari rendaman, namun ia masih menunjukkan sifat kebioaktifan yang baik. Justeru, dapat disimpulkan bahawa, suhu sinteran memainkan peranan yang penting terhadap sifat kebioaktifan sampel.

#### PENGHARGAAN

Penulis ingin merakamkan setinggi-tinggi penghargaan kepada Kementerian Sains, Teknologi dan Inovasi Malaysia (MOSTI) kerana menyokong penyelidikan ini melalui geran TRGS/2/2014/UKM/02/4/3 dan Kementerian Pengajian Tinggi Malaysia (KPT) untuk bantuan kewangan melalui biasiswa MyBrain15 dan Pusat Penyelidikan dan Instrumentasi bagi kemudahan yang disediakan.

#### RUJUKAN

- Anjaneyulu, U. & Sasikumar, S. 2014. Bioactive nanocrystalline wollastonite synthesized by sol-gel combustion. *Materials Science* 37(2): 207-212.
- ASTM F1538-03. 2012. *Standard Specification for Glass and Glass Ceramic Biomaterials for Implantation* (Reapproved 2011). pp. 1-4.
- Best, S.M., Porter, A.E., Thian, E.S. & Huang, J. 2008. Bioceramics: Past, present and for the future. *Journal of the European Ceramic Society* 28(7): 1319-1327.
- Brohede, U., Zhao, S., Lindberg, F., Mhranyan, A., Forsgren, J., Stromme, M. & Engqvist, H. 2009. A novel graded bioactive high adhesion implant coating. *Applied Surface Science* 255(17): 7723-7728.
- Chen, C.C., Ho, C.C., Lin, S.Y. & Ding, S.J. 2015. Green synthesis of calcium silicate bioceramic powders. *Ceramics International* 41(4): 5445-5453.
- De Aza, P.N., Guitián, F., De Aza, S. & Valle, F.J. 1998. Analytical control of wollastonite for biomedical applications by use of atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *The Analyst* 123(4): 681-685.
- De La Casa-Lillo, M.A., Velásquez, P. & De Aza, P.N. 2011. Influence of thermal treatment on the "in vitro" bioactivity of wollastonite materials. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 22(4): 907-915.
- Dorozhkin, S.V. 2009. Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine. *Materials* 2(2): 399-498.
- Harabi, A. & Chehlatt, S. 2013. Preparation process of a highly resistant wollastonite bioceramics using local raw materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 111(1): 203-211.
- Hassan, J.U., Noh, M.Z. & Ahmad, Z.A. 2012. Chemical and mineralogical properties of rice husk ash (RHA). *Jurnal Teknologi Pertanian* 8(1): 1-3.
- Imam, S.H., Bilbao-Sainz, C., Chiou, B.S., Glenn, G.M. & Orts, W.J. 2013. Biobased adhesives, gums, emulsions, and binders: Current trends and future prospects. *Journal of Adhesion Science and Technology* 27(18-19): 1972-1997.
- Ismail, H., Shamsudin, R. & Hamid, M.A.A. 2016a. Effect of autoclaving and sintering on the formation of  $\beta$ -wollastonite. *Materials Science and Engineering C* 58: 1077-1081.
- Ismail, H., Shamsudin, R., Hamid, M.A.A. & Awang, R. 2016b. Mechanism of apatite formation on  $\beta$ -wollastonite sample surface synthesized from rice husk ash. *Sains Malaysiana* 45(12): 1779-1785.
- Jones, F.H. 2001. Teeth and bones: Applications of surface science to dental materials and related biomaterials. *Surface Science Reports* 42: 75-205.
- Kokubo, T. & Takadama, H. 2006. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials* 27(15): 2907-2915.
- Lakshmi, R. & Sasikumar, S. 2012. Synthesis, characterization and bioactivity studies of calcium silicate bioceramics. *Advanced Materials Research* 584: 479-483.
- Lim, P.N., Chang, L. & Thian, E.S. 2015. Development of nanosized silver-substituted apatite for biomedical applications: A review. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* 11(6): 1331-1344.
- 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<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Applied Surface Science* 254(22): 7386-7393.
- Meiszterics, A. & Sinkó, K. 2008. Sol-gel derived calcium silicate ceramics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 319(1-3): 143-148.
- Mour, M., Das, D., Winkler, T., Hoenig, E., Mielke, G., Morlock, M.M. & Schilling, A.F. 2010. Advances in porous biomaterials for dental and orthopaedic applications. *Materials* 3(5): 2947-2974.
- Mozafari, M., Moztafzadeh, F. & Tahiri, M. 2010. Investigation of the physico-chemical reactivity of a mesoporous bioactive SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass in simulated body fluid. *Journal of Non-Crystalline Solids* 356(28-30): 1470-1478.
- Podporska, J., Błażewicz, M., Trybalska, B. & Zych, L. 2008. A novel ceramic material with medical application. *Processing and Application of Ceramics* 2(1): 19-22.
- Rashid, R.A., Shamsudin, R., Hamid, M.A.A. & Jalar, A. 2014. Low temperature production of wollastonite from limestone and silica sand through solid-state reaction. *Ceramics International* 40(5): 6847-6853.
- Shamsudin, R., Ismail, H. & Hamid, M.A.A. 2016. The suitability of rice straw ash as a precursor for synthesizing  $\beta$ -wollastonite. *Materials Science Forum* 846: 216-222.



Toledo-Fernández, J.A., Mendoza-Serna, R., Morales, V., de la Rosa-Fox, N., Piñero, M., Santos, A. & Esquivias, L. 2008. Bioactivity of wollastonite/aerogels composites obtained from a TEOS-MTES matrix. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 19(5): 2207-2213.

Vallet-Regí, M. 2010. Evolution of bioceramics within the field of biomaterials. *Comptes Rendus Chimie* 13: 174-185.

Zhao, W. & Chang, J. 2004. Sol-gel synthesis and *in vitro* bioactivity of tricalcium silicate powders. *Materials Letters* 58(19): 2350-2353.

Farah Atiqah Abdul Azam, Hamisah Ismail, Roslinda Shamsudin\*,  
Zalita Zainuddin & Muhammad Azmi Abdul Hamid  
Pusat Pengajian Fizik Gunaan  
Fakulti Sains & Teknologi  
Universiti Kebangsaan Malaysia  
43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan  
Malaysia

H.N.M. Angela

Pusat Kejuruteraan Tisu

Tingkat 12, Blok Klinikal

Pusat Perubatan Universiti Kebangsaan Malaysia

56000 Cheras, Kuala Lumpur, Wilayah Persekutuan  
Malaysia

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

Diserahkan: 18 September 2017

Diterima: 7 November 2017

