

Kesan Penambahan Magnesia dan Zirkonia terhadap Sifat Kebioaktifan dan Kekuatan Mampatan β -Wolastonit yang Disintesis daripada Kulit Telur (The Effects of Magnesia and Zirconia Addition on Bioactivity and Compressive Strength Properties of β -Wollastonite Synthesized from Eggshells)

HAMISAH ISMAIL*, NURUL FITRAH MOHD FADZIL, ROSLINDA SHAMSUDIN & MUHAMMAD AZMI ABDUL HAMID

ABSTRAK

Penyelidikan ini mengkaji kesan penambahan magnesia (MgO) dan zirkonia (ZrO_2) terhadap sifat kebioaktifan dan kekuatan mampatan β -wolastonit. Kalsium oksida (CaO) yang diperolehi daripada kulit telur dan silika (SiO_2) yang diperolehi daripada abu sekam padi dicampur menggunakan nisbah $CaO:SiO_2$ sebanyak 45:55 dengan air ternyah ion dan dimasukkan ke dalam autoklaf pada suhu $135^\circ C$ selama 8 jam untuk menghasilkan β -wolastonit. Komposisi yang digunakan di dalam kajian ini adalah 90 hingga 95 % *bt.* β -wolastonit, dengan 5 hingga 10 % *bt.* MgO dan 5 hingga 10 % *bt.* ZrO_2 . Perubahan fasa, morfologi, unsur dan pH bagi setiap komposisi sampel sepanjang ujian kebioaktifan selama 7 hari dikaji dan dijelaskan menggunakan XRD, SEM/EDX dan pH. Selepas 7 hari rendaman, kesemua sampel, iaitu 100 % *bt.* β -wolastonit, 90 % *bt.* β -wolastonit-10 % *bt.* MgO , 90 % *bt.* β -wolastonit-10 % *bt.* ZrO_2 , dan 90 % *bt.* β -wolastonit-5 % *bt.* MgO -5 % *bt.* ZrO_2 menunjukkan penurunan puncak fasa β -wolastonit (β - $CaSiO_3$) dan didapati puncak fasa hidroksiapatit (HA) turut dikesan. Morfologi kesemua sampel berubah daripada gugusan berbentuk sfera pada hari pertama rendaman hingga membentuk suatu lapisan nipis kaca iaitu amorfus kalsium fosfat (ACP) pada hari ke-7 rendaman. Sampel β -wolastonit dengan 5 % *bt.* MgO - 5 % *bt.* ZrO_2 menunjukkan kekuatan mampatan terbaik berbanding komposisi lain. Sampel β -wolastonit dengan 5 % *bt.* MgO - 5 % *bt.* ZrO_2 didapati sesuai untuk dijadikan bahan alternatif pengganti tulang kerana bersifat bioaktif dan memiliki kekuatan mampatan yang baik.

Kata kunci: β -wolastonit; kebioaktifan; kulit telur; magnesia; zirkonia

ABSTRACT

This study examines the effects of magnesia (MgO) and zirconia (ZrO_2) addition on the bioactivity and compressive strength properties of β -wollastonite. Calcium oxide (CaO) that was obtained from egg shells and silica (SiO_2) that was obtained from rice husk ash were mixed using a $CaO:SiO_2$ ratio of 45:55 with deionized water and put into an autoclave at $135^\circ C$ for 8 h to produce β -wollastonite. The compositions used in this study were 90 to 95 wt. % of β -wollastonite, with 5 to 10 wt. % of MgO and ZrO_2 . Phase, morphological, elemental, and pH changes for each composition during the 7 day bioactivity test were reviewed and explained using XRD, SEM/EDX, and pH. After 7 days of immersion, all samples, namely, 100 wt. % β -wollastonite, 90 wt. % β -wollastonite-10 wt. % MgO , 90 wt. % β -wollastonite-10 wt. % ZrO_2 , and 90 wt. % β -wollastonite-5 wt. % MgO -5 wt. % ZrO_2 showed decreasing peaks of the β -wollastonite (β - $CaSiO_3$) and found that hydroxyapatite (HA) phase peak was also detected. The morphology of all the samples had evolved from a spherical form on the first day of the immersion to a glassy thin layer of amorphous calcium phosphate (ACP) on the seventh day of soaking. β -wollastonite samples with 5 wt. % MgO -5 wt. % ZrO_2 showed the best compression strength compared to other composites. β -wollastonite samples with 5 wt. % MgO - 5 wt. % ZrO_2 were found to be suitable as alternative substances for bone replacement because they are bioactive and have good compression strength.

Keywords: β -wollastonite; bioactivity; egg shell; magnesia; zirconia

PENGENALAN

Biosilikat merupakan salah satu kumpulan yang penting dalam seramik bioaktif yang secara langsung membentuk ikatan kimia dengan tisu tulang. Bahan bioaktif tertua adalah biokaca 45S5 yang dihasilkan oleh Hench (2006). Seramik berasaskan $CaO-SiO_2$ dianggap sebagai calon yang berpotensi sebagai tulang buatan gantian kerana mempunyai sifat kebioaktifan dan kebioserasian yang sangat baik (Roslinda et al. 2017; Wei et al. 2009; Zhang et al. 2008). Biosilikat daripada bahan buangan semakin

mendapat tempat dalam kalangan penyelidik tempatan mahupun antarabangsa. Contoh bahan buangan seperti kulit telur dan abu sekam diguna pakai dalam penghasilan bioseramik seperti wolastonit yang berasaskan $CaO-SiO_2$ (Palakurthy et al. 2019).

Walau bagaimanapun, seramik $CaO-SiO_2$ tidak boleh digunakan secara tunggal sebagai implan beban galas kerana sifat mekaniknya yang sangat rendah, khususnya sifat keliatan patah yang rendah (Kunjalukkal et al. 2013; Shuai et al. 2014). Oleh itu, bahan bioseramik dengan sifat

mekanik yang baik serta sifat pertumbuhan apatit yang bagus telah menjadi perkara utama untuk dikaji sebagai bahan pengganti tulang. Ramai penyelidik menumpukan usaha mereka untuk mengatasi kekurangan ini. Magnesia (MgO) telah ditambahkan kepada seramik CaO-SiO₂ dan keputusan yang direkodkan memberikan peningkatan yang luar biasa dalam sifat mekanik mereka melalui pembentukan fasa baru seperti akermanit (Ca₂MgSi₂O₇) dan diopsid (CaMgSi₂O₆) (Abdel Hameed & El-kheshen 2003; Kansal et al. 2010). Walaupun campuran MgO dalam β-wolastonit menghasilkan komposit yang mempunyai sifat mekanik yang tinggi tetapi ia tidak membantu dalam pembentukan apatit semasa rendaman dalam larutan badan tersimulasi (SBF) berbanding dengan β-wolastonit tulen (Ho et al. 2007). Penyelidik lain cuba mencari bahan baru yang boleh memenuhi keperluan ini. Oleh itu, zirkonia (ZrO₂) yang bersifat biolengai dan mempunyai kekuatan yang tinggi disalut pada permukaan wolastonit, biokaca dan hidroksiapatit supaya dapat meningkatkan kekuatan bioseamik tersebut (Brook et al. 2012; Ho et al. 2007). Biobahan ZrO₂ telah diguna pakai pada bahagian atas sambungan tulang pinggul. Menariknya, pada tahun 2001, kajian oleh Uchida et al. (2001) menunjukkan bahawa seramik ZrO₂ memperlihatkan keupayaan ikatan tulang dengan pembentukan apatit apabila permukaan seramik ZrO₂ bertindak balas kepada kumpulan hidroksil (-OH). Oleh itu, penambahan ZrO₂ berkemungkinan boleh meningkatkan sifat biologi dan mekanik sekaligus.

Dalam kajian ini, kesan penambahan MgO dan ZrO₂ dalam β-wolastonit yang dihasilkan daripada kulit telur dan abu sekam padi dikaji daripada aspek sifat kebioaktifan dan sifat mekanik. Keupayaan gabungan MgO dan ZrO₂ bersama β-wolastonit membentuk lapisan apatit telah ditentukan melalui analisis fasa yang terbentuk, morfologi, nisbah Ca/P dan nilai pH larutan SBF selepas rendaman.

BAHAN DAN KAEDAH

Kulit telur ayam dan abu sekam padi digunakan sebagai bahan pemula untuk mensintesis β-wolastonit. Kulit telur ayam dan sekam padi dikalsin dan disinter secara

berasingan pada 950°C selama 1 jam untuk mendapatkan kalsium oksida (CaO) dan silika (SiO₂) daripada abu sekam. Keputusan analisis kulit telur terkalsin dan abu sekam adalah seperti dalam Jadual 1. Serbuk β-wolastonit disintesis dengan menggunakan kaedah sintesis ergonomik yang telah diterangkan secara terperinci dalam Hamisah et al. (2016a, 2016b). Masa pengautoklafan yang digunakan dalam sintesis untuk kajian ini adalah 12 jam pada suhu 135°C. Hasil mendakan dikeringkan dalam ketuhar pada suhu 90°C selama 2 hari dan disinter selama 2 j pada 90°C. Terdapat empat parameter komposisi gabungan dihasilkan iaitu 100% β-wolastonit sebagai sampel kawalan, (90% bt.) β-wolastonit - (5-10% bt.) MgO dan ZrO₂ (Jadual 2). Percampuran antara β-wolastonit, MgO dan ZrO₂ dilakukan dengan menggunakan pengisar bebola jenis zirkonia (*Pulverisette 5*). Pengisaran secara basah digunakan dengan menggunakan larutan penimbal fosfat (PBS) dengan nisbah cecair kepada serbuk (L/P) adalah 0.5, tempoh kisaran 15 min dengan kelajuan 150 rpm. Kemudian, campuran yang telah siap dikisar, ditekan secara manual ke dalam acuan berbentuk silinder (diameter 6 mm dan panjang 12 mm) menggunakan rod kaca. Spesimen dikeringkan dalam inkubator pada suhu badan (36.5°C) selama 2 hari dan dilakukan penuaan selama seminggu sebelum ujian kebioaktifan dijalankan. Bagi tujuan ujian mampatan, sampel disinter pada suhu 400°C selama 2 jam untuk mengelakkan sampel daripada mudah hancur atau pecah apabila dilakukan mampatan.

Ujian kebioaktifan secara *in vitro* dilakukan dengan merendam sampel secara berasingan dalam larutan badan tersimulasi (SBF) berdasarkan formula yang diperkenalkan oleh Kokubo dan Takadama (2006). Sampel berbentuk silinder direndam dalam larutan SBF masing-masing selama 1 sehingga 7 hari pada suhu badan (36.5°C) di dalam inkubator. Larutan SBF ditukar setiap 3 hari bagi memastikan ion fosfat di dalam larutan SBF mencukupi untuk bertindak balas dengan ion daripada sampel kajian dan juga untuk mengelak berlakunya keadaan superketepuan semasa rendaman. Nilai pH bagi setiap larutan SBF diukur selepas selesai tempoh rendaman dengan menggunakan pH meter (*HANNA Instrument*,

JADUAL 1. Peratusan komposisi unsur dalam kulit telur ayam dan abu sekam padi

Kulit telur ayam		Abu sekam padi	
Unsur	Peratus berat (% bt.)	Unsur	Peratus berat (% bt.)
Ca ₂ O	97.22	SiO ₂	89.50
K ₂ O	2.35	P ₂ O ₅	3.61
Sm ₂ O ₃	0.196	K ₂ O	3.36
Ho ₂ O ₃	0.087	MgO	1.24
Fe ₂ O ₃	0.035	SO ₃	0.47
Cr ₂ O ₃	0.035	CaO	0.57
SrO	0.032	Al ₂ O ₃	0.58
Co ₂ O ₃	0.018	Fe ₂ O ₃	0.15
CuO	0.017	MnO	0.07
		Na ₂ O	0.35
		ZnO	0.03

JADUAL 2. Ringkasan komposisi komposit β -wolastonit

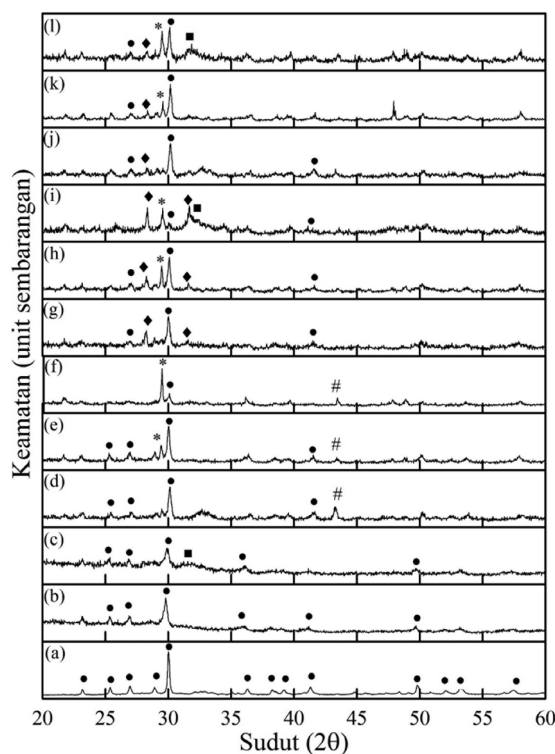
Sampel	Komposisi % bt.		
	β -wolastonit	MgO	ZrO ₂
A	100	0	0
B	90	10	0
C	90	0	10
D	90	5	5

HI2211). Selepas rendaman, perubahan fasa dikaji dengan menggunakan pembelauan sinar-X (XRD, D8 Advance, Bruker), morfologi dan analisis kimia (Ca, Si, P, Mg dan Zr) dianalisis menggunakan mikroskop elektron imbasan medan pancaran (FESEM) yang digabungkan dengan EDX (FESEM/EDX, Merlin Compact Zeiss/IncaEnergy).

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

Rajah 1 menunjukkan keputusan pembelauan sinar-X (XRD) bagi kesemua sampel A, B, C dan D sebelum dan selepas direndam dalam SBF selama 1 sehingga 7 hari. Bagi sampel A iaitu 100% β -wolastonit (Rajah 1(a) - 1(c)), didapati puncak fasa β -wolastonit pada sudut 30° menurun dan kelihatan puncak lebar fasa hidroksiapatit (HA) hadir pada sudut antara 30° sehingga 35° selepas hari ke-7 rendaman (Rajah 1(c)). Sementara bagi sampel B iaitu 90 % bt. β -wolastonit dan 10 % bt. MgO (Rajah 1(d) - 1(f)), puncak bagi β -wolastonit berkurangan dan fasa kalsit (CaCO₃) dikesan pada puncak 29.5° selepas sehari dan 7 hari rendaman (Rajah 1(e) - 1(f)). Kehadiran fasa kalsit (CaCO₃) selepas sehari dan 7 hari rendaman bagi sampel B dipengaruhi dua faktor iaitu tenaga bebas Gibbs yang paling rendah dimiliki oleh ion Ca²⁺ (Magallanes et al. 2011). Faktor kedua pula, semasa proses pemelarutan ion Si⁴⁺ dan Ca²⁺ daripada sampel B adalah tidak sejajar, maka ion Ca²⁺ terlebih dahulu dibebaskan ke dalam larutan SBF (Hamisah et al. 2016b). Menurut Abbona dan Baronnet (1996), kehadiran fasa amorfus kalsium fosfat (ACP) terlebih dahulu termendak pada permukaan sebelum bertukar kepada fasa kalsit atau oktakalsium fosfat (OCP). Didapati tiada puncak lebar fasa HA hadir selepas 7 hari rendaman (Rajah 1(f)). Didapati puncak fasa MgO masih kelihatan walaupun selepas 7 hari rendaman (Rajah 1(f)). Rajah 1(g) - 1(i) bagi sampel C iaitu 90% bt. β -wolastonit - 10% bt. ZrO₂ turut menunjukkan kehadiran fasa kalsit selepas sehari rendaman (Rajah 1(h)) dan semakin tinggi puncaknya selepas 7 hari rendaman (Rajah 1(i)). Masih kelihatan dengan jelas puncak ZrO₂ selepas 7 hari rendaman di samping puncak lain seperti kalsit dan puncak lebar HA (Rajah 1(i)). Ini menunjukkan ZrO₂ tidak dilepaskan keluar daripada sampel induknya iaitu 90% bt. β -wolastonit - 10 % bt. ZrO₂ dan membuktikan bahawa ZrO₂ bersifat lengai dengan persekitarannya (Dorozhkin 2010a). Sampel D iaitu 90% bt. β -wolastonit - 5% bt. MgO - 5% bt. ZrO₂ (Rajah 1(j) - 1(l)), selepas sehari rendaman, didapati kehadiran puncak fasa kalsit dan kekal sehingga hari ke-7 rendaman (Rajah 1(k) - 1(l)). Namun

begitu, puncak fasa β -wolastonit masih tidak berkurangan sehingga hari ke-7 rendaman (Rajah 1(l)). Tiada perubahan puncak fasa β -wolastonit sehingga hari ke-7 rendaman dipengaruhi oleh kehadiran ZrO₂. Puncak lebar fasa HA jelas kelihatan selepas hari ke-7 rendaman. Kesimpulan yang boleh dibuat daripada keputusan XRD menunjukkan penambahan MgO tidak membantu sampel mempunyai sifat bioaktif dan juga tidak membantu dalam proses pembentukan apatit kerana tiada kehadiran fasa apatit dikesan selepas 7 hari rendaman (Rajah 1(f)). Manakala dengan penambahan 5 dan 10% bt. ZrO₂ dalam sampel β -wolastonit telah menunjukkan kehadiran fasa apatit pada hari ke-7 rendaman (Rajah 1(g) dan 1(l)).

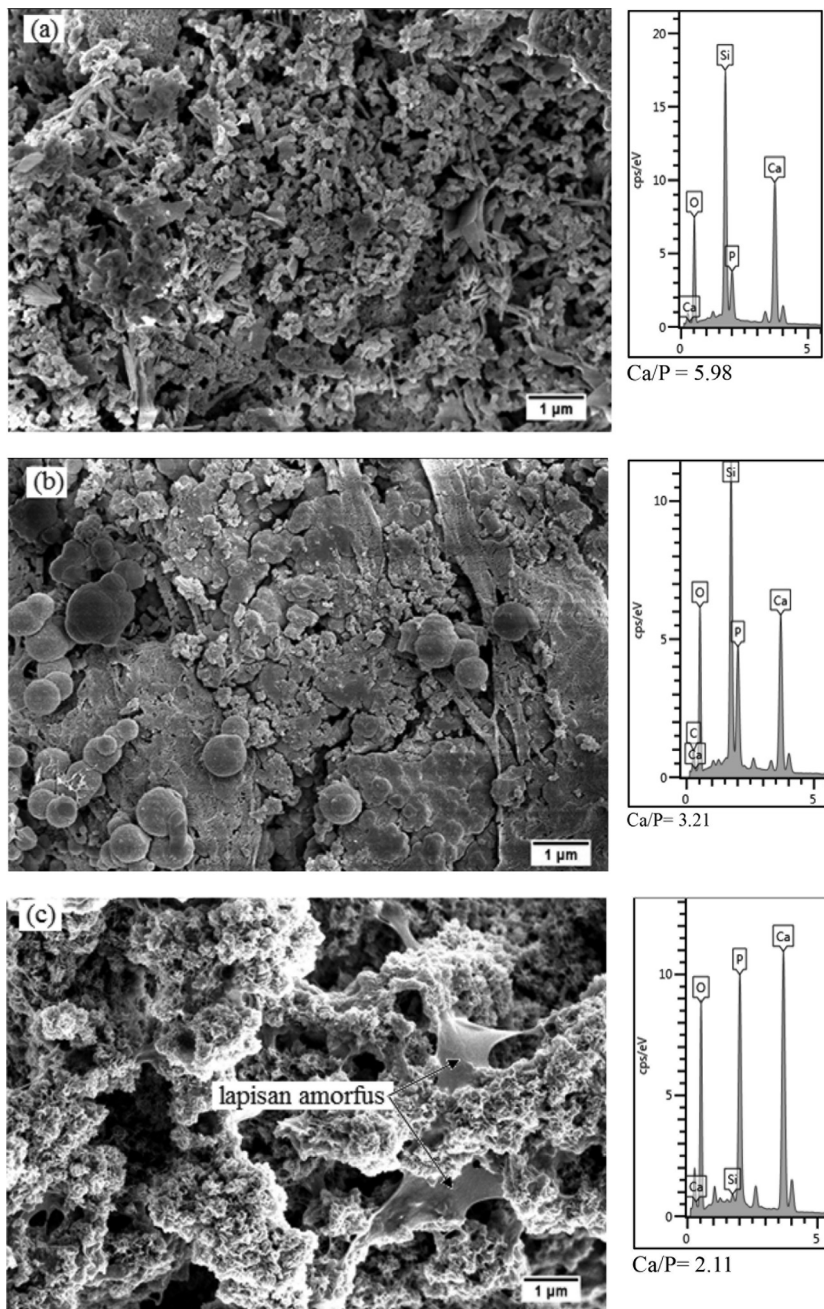


RAJAH 1. Corak XRD sebelum (sampel A = a, sampel B = d, sampel C = g, dan sampel D = j) dan selepas ujian kebioaktifan sehingga 7 hari untuk sampel A = (b-c), B = (e-f), C = (h-i), dan D = (k-l), untuk 1 hari rendaman = b, e, h dan k; manakala untuk 7 hari rendaman c, f, i dan l

Rajah 2 hingga 5 menunjukkan mikrograf FESEM dan analisis EDX spesimen sebelum dan selepas direndam dalam larutan SBF sehingga 7 hari. Didapati morfologi

permukaan sampel A sebelum rendaman adalah tidak seragam dan berliang (Rajah 2(a)). Selepas sehari rendaman didapati terbentuknya struktur seperti sfera pada permukaan sampel (Rajah 2(b)) dan selepas 7 hari rendaman, suatu lapisan nipis kekaca terbentuk pada permukaan sampel (Rajah 2(c)). Analisis EDX sampel A, menunjukkan kehadiran unsur fosforus (P) dalam jumlah yang kecil adalah berasal daripada abu sekam (Hamisah et al. 2016b) sebelum rendaman dan meningkat selepas 7 hari rendaman, sementara itu puncak keamatan EDX bagi silikon (Si) berkurangan dengan tempoh rendaman (Rajah 2(c)). Peningkatan unsur fosforus dan penurunan

ion Si disebabkan berlakunya proses tindak balas antara ion daripada sampel dengan ion daripada larutan SBF. Bacaan nilai pH didapati meningkat dengan mendadak selepas sehari rendaman bagi sampel A dan menyusut selepas 7 hari rendaman dengan julat nilai pH antara 7.42 - 8.08 (Rajah 6). Ini adalah disebabkan oleh tindak balas antara ion daripada sampel seperti Ca^{2+} , Si^{4+} dengan ion daripada larutan SBF seperti H^+ dan OH^- yang bersifat alkali sepanjang tempoh rendaman yang menyebabkan nilai pH meningkat (Dorozhkin 2010b). Didapati bacaan pH bagi sampel C lebih rendah berbanding sampel A dan B selepas 7 hari rendaman adalah disebabkan oleh

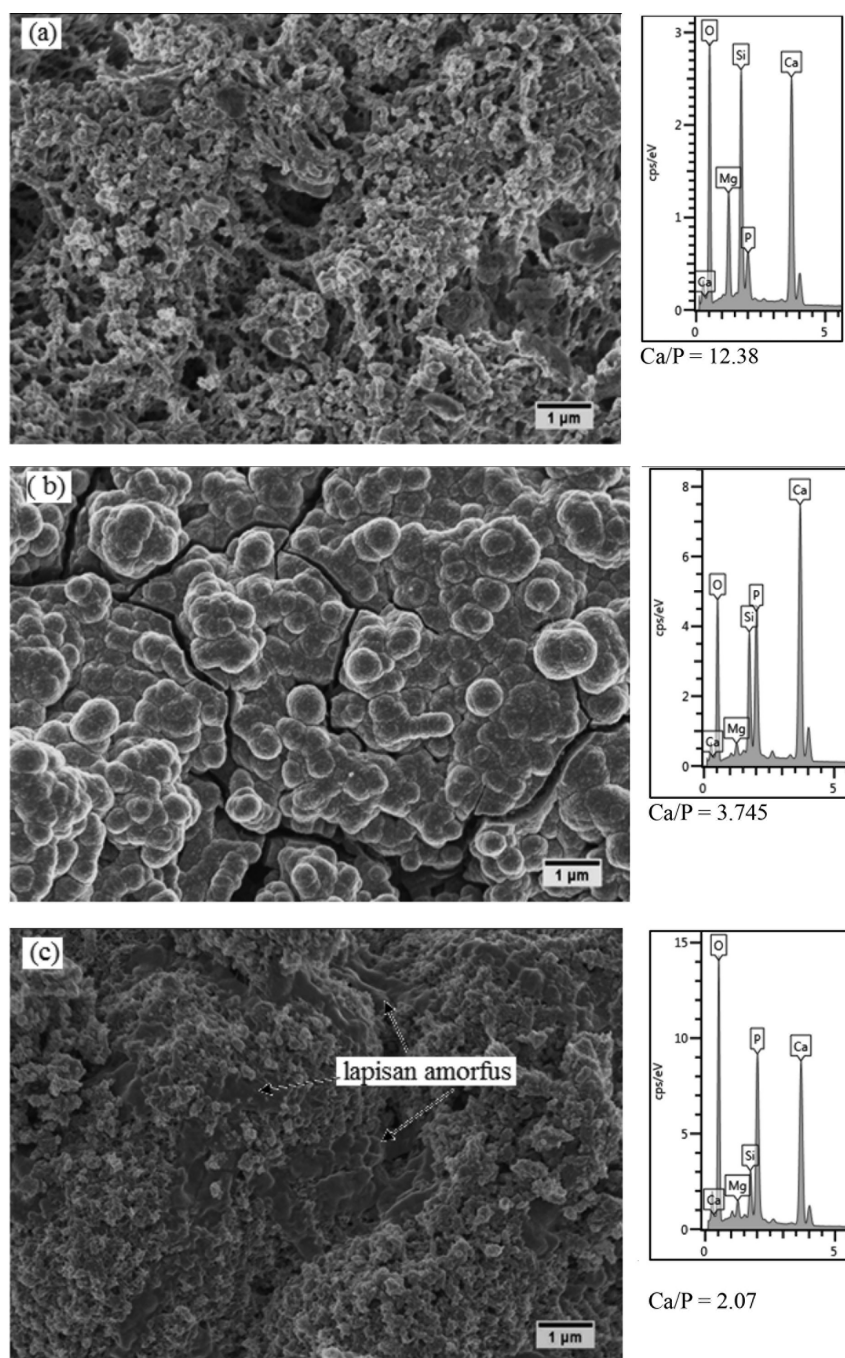


RAJAH 2. Morfologi permukaan sampel β -wolastonit (a) sebelum dan selepas (b) 1 hari dan (c) 7 hari rendaman dalam larutan SBF

sifat ZrO_2 itu sendiri iaitu bersifat biolengai (Ewais et al. 2017). Sifat biolengai ZrO_2 ini tidak akan mengganggu atau bertindak balas secara kimia mahupun biologi dengan persekitarannya.

Rajah 3 menunjukkan perubahan morfologi sebelum dan selepas rendaman dalam SBF sehingga 7 hari bagi sampel B, β -wolastonit - 10% bt. MgO. Sampel sebelum rendaman, mempunyai permukaan yang tidak sekata dan berliang (Rajah 3(a)). Morfologi sampel didapati bertukar kepada gugusan berbentuk sfera, melitupi keseluruhan permukaan sampel selepas sehari rendaman (Rajah

3(b)). Bentuk gugusan sfera ini hilang apabila masa rendaman dipanjangkan kepada 7 hari dan permukaan dilapisi dengan lapisan nipis kekaca (Rajah 3(c)). Menurut Abbona dan Baronnet (1996), penambahan MgO mempengaruhi perubahan morfologi, kesempurnaan hablur, penukleusan dan kinetik pertumbuhan apatit semasa proses rendaman semasa ujian kebioaktifan. MgO mengurangkan penghasilan lapisan nipis kekaca pada permukaan sampel B kerana lapisan ini lebih kecil, pendek dan tidak teratur (Rajah 3(c)). Daripada analisis EDX, sampel B menunjukkan peningkatan keamatan

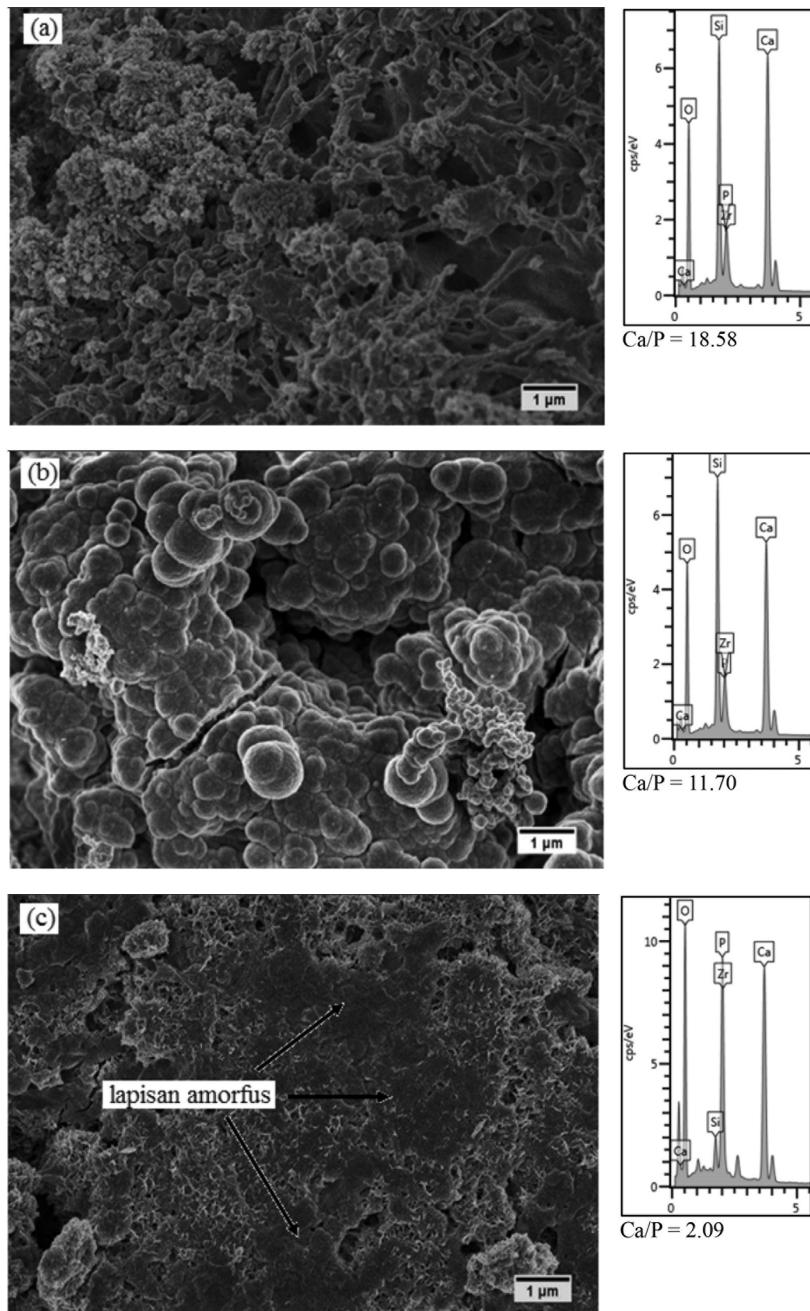


RAJAH 3. Morfologi permukaan sampel β -wolastonit - 10 % bt. MgO (a) sebelum dan selepas (b) 1 hari dan (c) 7 hari rendaman dalam larutan SBF

bagi fosforus (P) dan pengurangan keamatan puncak Si sehingga 7 hari rendaman (Rajah 3(a) - 3(c)), dengan keadaan ini adalah sama dengan sampel A. Nilai pH juga turut meningkat dengan mendadak pada hari pertama rendaman dengan bacaan 8.63 dan menyusut kepada 8.02 untuk sampel B (Rajah 6). Peningkatan nilai pH disebabkan pembebasan ion daripada larutan SBF iaitu OH^- dan O^+ yang menyebabkan larutan menjadi lebih beralkali. Bacaan pH menurun apabila ion daripada sampel dan larutan SBF telah bertindak balas dan termendak pada permukaan sampel.

Perubahan morfologi sebelum dan sehingga 7 hari rendaman dalam larutan SBF bagi sampel C iaitu 90%

bt. β -wolastonit-10% bt. ZrO_2 seperti dalam Rajah 4(a) - 4(c). Apabila tempoh rendaman dipanjangkan kepada 7 hari, didapati tiada lagi bentuk gugusan sfera seperti hari pertama rendaman (Rajah 4). Sama seperti sampel A dan B, sampel C juga mempunyai bentuk yang tidak sekata yang berliang (Rajah 4(a)). Selepas sehari rendaman, didapati pembentukan bentuk gugusan sfera yang banyak dan melitupi keseluruhan permukaan sampel (Rajah 4(b)). Kehadiran lapisan amorfus (ACP) selepas 7 hari rendaman sama seperti sampel A dan B (Rajah 4(c)). Kehadiran lapisan amorfus ini juga berkait rapat dengan analisis EDX iaitu kenaikan dan penurunan puncak Si, Ca, P dan

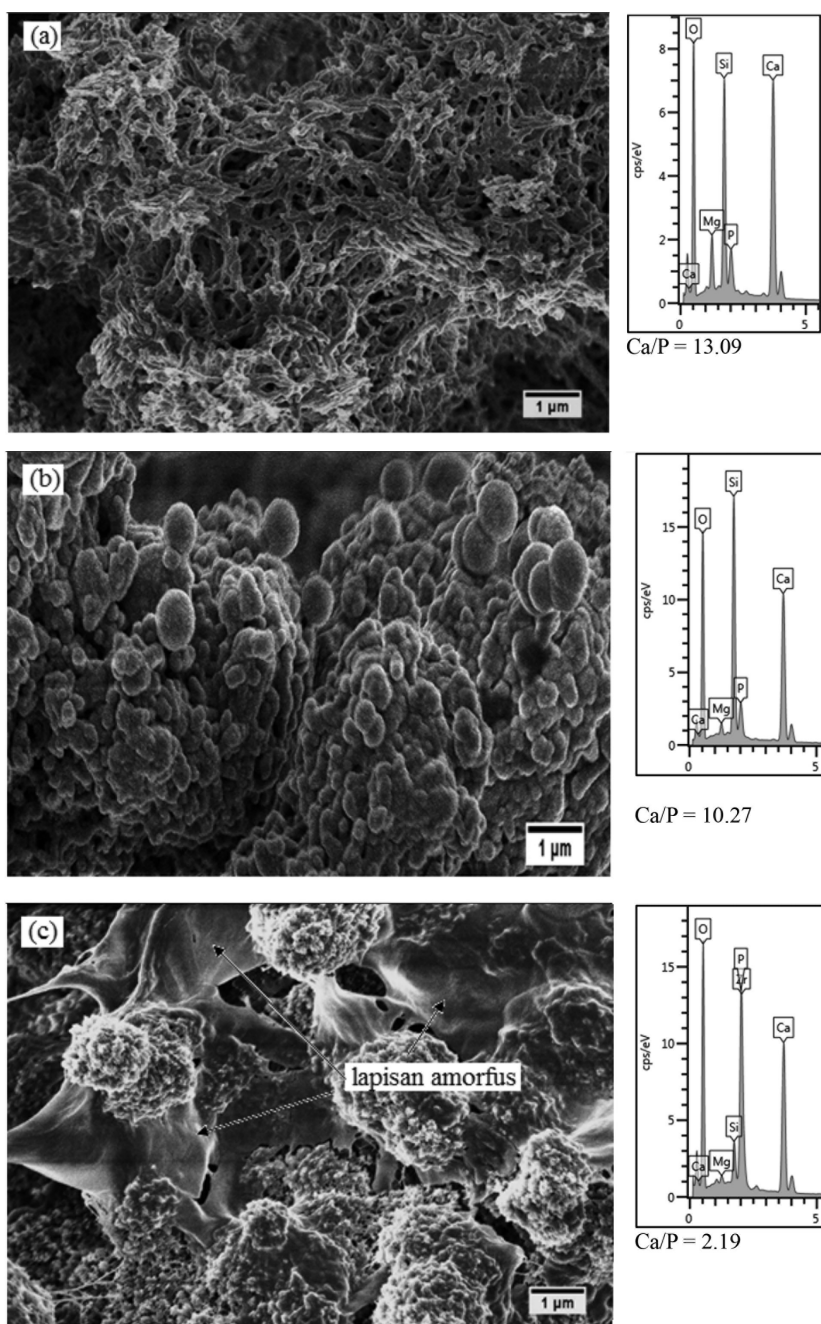


RAJAH 4. Morfologi permukaan sampel β -wolastonit – 10 % bt. ZrO_2 (a) sebelum dan selepas (b) 1 hari dan (c) 7 hari rendaman dalam larutan SBF

Zr sepanjang proses rendaman. Didapati nilai Ca/P bagi sampel C sebelum rendaman adalah 11.70 dan selepas 7 hari rendaman menjadi 2.09 (Rajah 4(a) - 4(c)). Julat nilai pH sepanjang rendaman untuk sampel C adalah 7.42-7.98 dan nilainya lebih rendah berbanding sampel A dan B selepas 7 hari rendaman (Rajah 6).

Sementara itu untuk sampel D iaitu 90 % bt. β -wolastonit - 5% bt. MgO - 5% bt. ZrO_2 (Rajah 5) pula menunjukkan morfologi seperti jaringan yang bersambung antara satu sama lain dengan kehadiran liang pada permukaannya sebelum direndam dalam larutan SBF (Rajah 5 (a)). Bentuk seperti jaringan berubah kepada

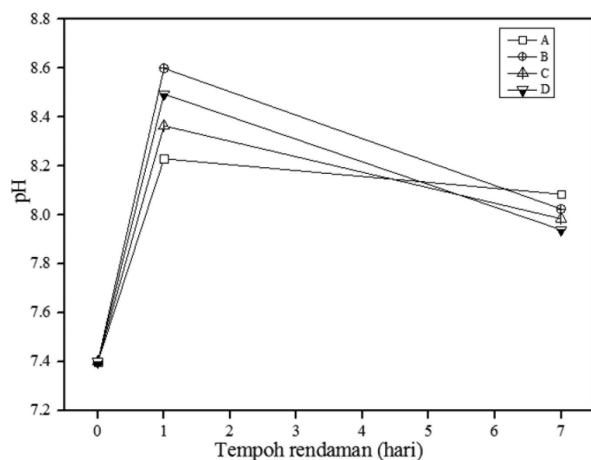
bentuk gugusan sfera selepas sehari rendaman dalam larutan SBF (Rajah 5(b)) dan selepas 7 hari rendaman, didapati lapisan amorfus hadir dan hampir menutupi keseluruhan permukaan sampel D (Rajah 5(c)). Nilai pH larutan SBF bagi sampel D dengan julat antara 7.42 - 7.94 juga mengalami keadaan yang sama seperti sampel A, B dan C iaitu, kenaikan nilai pH yang drastik selepas sehari rendaman dan menyusut selepas 7 hari rendaman (Rajah 6). Peningkatan pH yang ketara disebabkan oleh dua proses iaitu pemelarutan dan pemendakan ion daripada sampel dengan ion daripada larutan SBF (Hamisah et al. 2016b). Semasa rendaman, ion daripada sampel B iaitu Ca^{2+} ,



RAJAH 5. Morfologi permukaan sampel β -wolastonit - 5% bt. MgO - 5% bt. ZrO_2 (a) sebelum dan selepas (b) 1 hari dan (c) 7 hari rendaman dalam larutan SBF

Si^{4+} , Mg^{2+} dan Zr^{2+} akan dibebaskan daripada sampel dan meresap ke dalam larutan SBF yang mempunyai pelbagai ion antaranya H^+ dan OH^- . Pemelarutan dan pemendakan antara ion ini menyebabkan nilai pH larutan SBF meningkat.

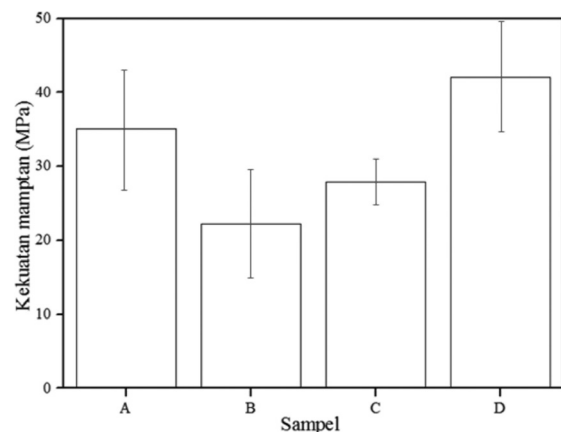
Keputusan nisbah Ca/P selepas 7 hari rendaman dalam SBF bagi sampel A= 2.11, B= 2.07, C= 2.09 dan D= 2.19, nilai nisbah Ca/P bagi kesemua sampel ini memenuhi Ca/P bagi kumpulan kalsium fosfat iaitu amorfus kalsium fosfat (ACP) iaitu 1.2 - 2.2. Menurut Cölfen (2010), nisbah Ca/P untuk lapisan amorfus jenis amorfus kalsium fosfat (ACP) adalah antara julat 1.2-2.2. Walau bagaimanapun, fasa ACP ini tidak dapat dikesan melalui analisis XRD kerana strukturnya seperti lapisan kaca yang bersifat amorfus. Namun begitu daripada analisis XRD, pengurangan puncak fasa β -wolastonit pada sudut 30° boleh dikaitkan dengan pembentukan lapisan ACP ini. Untuk mengukuhkan lagi bahawa lapisan ACP ini terbentuk pada permukaan sampel setiap komposisi adalah dengan merujuk nilai pH sepanjang rendaman. Nilai pH pada hari ke 7 rendaman bagi kesemua sampel iaitu A, B, C dan D didapati menurun dan dalam julat antara 7.8-8.2 (Rajah 6). Menurut Dorozhkin (2010b) nilai pH bagi kumpulan ACP adalah dalam julat 5.0-12.0, maka keputusan nilai pH ini menguatkan lagi bahawa lapisan ACP yang terbentuk pada permukaan sampel kerana nilai pH semua sampel berada dalam julat untuk kumpulan ACP iaitu 7.8-8.2.



RAJAH 6. Perubahan bacaan pH sepanjang rendaman untuk ujian kebioaktifan bagi kesemua sampel A, B, C dan D

Kekuatan mampatan bagi sampel A, B, C dan D selepas disinter ditunjukkan dalam Rajah 7. Sampel D iaitu β -wolastonit - 5% bt. MgO - 5% bt. ZrO_2 menunjukkan kekuatan mampatan yang paling tinggi iaitu 42.043 MPa berbanding dengan sampel A (35.092 MPa), B (22.178 MPa) dan C (27.888 MPa). Keputusan yang diperoleh ini boleh dibandingkan dengan keputusan kajian oleh Ewais et al. (2017) microstructure and physico-mechanical properties of calcium silicate composition adjusted at calcia/silica ratio(C/S, bagi campuran 15% bt. MgO - 25% bt. ZrO_2 (2.30 MPa.m^{1/2}) ke dalam sampel kalsium

silikat, memberi keputusan kekuatan ketiadaan patah yang tertinggi berbanding dengan sampel lain seperti 20% bt. MgO (1.95 MPa.m^{1/2}), 19% bt. MgO - 5% bt. ZrO_2 (1.80 MPa.m^{1/2}) dan 17% bt. MgO - 15% bt. ZrO_2 (1.50 MPa.m^{1/2}). Kebiasaannya untuk sampel β -wolastonit tunggal mempunyai kekuatan mampatan yang sangat rendah berbanding sampel yang telah ditambah bahan lain seperti MgO mahupun ZrO_2 . Dengan penambahan MgO dan ZrO_2 ke dalam β -wolastonit secara berasingan akan meningkatkan kekuatan mampatan campuran tersebut. Faktor yang mempengaruhi kekuatan mampatan ini boleh dikaitkan dengan pembentukan fasa *baddeleyite* iaitu fasa ZrO_2 kepadatan tinggi (5.75 gcm⁻³) yang ditambah ke dalam campuran sampel C dan D. Dengan kehadiran MgO di dalam sampel D telah membantu dalam kesempurnaan hablur, penukleusan dan kinetik pertumbuhan bagi sampel D iaitu campuran 5 % bt. MgO - 5 % bt. ZrO_2 (Abbona & Baronnet 1996). Selain itu, terdapat beberapa faktor lain yang mempengaruhi kekuatan mampatan bagi sampel yang disinter iaitu berlakunya penempatan dan pertumbuhan butiran berlaku secara serentak dalam sampel yang bergantung kepada faktor dalaman dan luaran daripada persekitaran sampel seperti suhu, masa sintiran, saiz zarah awal dan dopan (Muccillo et al. 2004).



RAJAH 7. Kekuatan mampatan bagi sampel A, B, C dan D

KESIMPULAN

Kesemua sampel menunjukkan sifat kebioaktifan yang baik dengan hadirnya suatu lapisan nipis kaca iaitu amorfus kalsium fosfat (ACP) pada permukaan sampel. Walau bagaimanapun, untuk sifat kekuatan mampatan, hanya sampel β -wolastonit yang mengandungi gabungan 5 % bt. MgO - 5 % bt. ZrO_2 menunjukkan kekuatan yang sangat baik berbanding dengan sampel lain.

PENGHARGAAN

Penulis ingin merakamkan setinggi penghargaan kepada Kementerian Pengajian Tinggi yang membiayai projek penyelidikan melalui peruntukan geran DCP-2017-001/1, Fakulti Sains & Teknologi, Universiti Kebangsaan

Malaysia dan Pusat Pengurusan Penyelidikan dan Instrumentasi (CRIM), Universiti Kebangsaan Malaysia.

RUJUKAN

- Abbona, F. & Baronnet, A. 1996. A XRD and TEM study on the transformation of amorphous calcium phosphate in the presence of magnesium. *Journal of Crystal Growth* 165: 98-105.
- Abdel-Hameed, S.A.M. & El-kheshen, A.A. 2003. Thermal and chemical properties of diopside-wollastonite glass-ceramics in the SiO₂-CaO-MgO system from raw materials. *Ceramics International* 29: 265-269.
- Brook, I., Freeman, C., Grubb, S., Cummins, N., Curran, D., Reidy, C., Hampshire, S. & Towler, M. 2012. Biological evaluation of nano-hydroxyapatite-zirconia (HA-ZrO₂) composites and strontium-hydroxyapatite (Sr-HA) for load-bearing applications. *Journal of Biomaterials Applications* 27(3): 291-298.
- Cölfen, H. 2010. Biomineralization: A crystal-clear view. *Nature Materials* 9: 960-961.
- Dorozhkin, S.V. 2010a. Calcium orthophosphates as bioceramics: State of the art. *Journal of Functional Biomaterials* 1(1): 22-107.
- Dorozhkin, S.V. 2010b. Bioceramics of calcium orthophosphates. *Biomaterials* 31(7): 1465-1485.
- Ewais, E.M.M., Amira, M.M.A., Yasser, M.Z.A., Eman, A.A., Ulrike, H. & Kurosch, R. 2017. Combined effect of magnesia and zirconia on the bioactivity of calcium silicate ceramics at C/S ratio less than unity. *Materials Science and Engineering C* 70: 155-160.
- Hamisah Ismail, Roslinda Shamsudin & Muhammad Azmi Abdul Hamid. 2016a. Effect of autoclaving and sintering on the formation of β -wollastonite. *Materials Science and Engineering: C* 58: 1077-1081.
- Hamisah Ismail, Roslinda Shamsudin, Muhammad Azmi Abdul Hamid & Rozidawati Awang. 2016b. Mekanisme pembentukan apatit pada permukaan sampel β -wollastonit yang dihasilkan daripada abu sekam padi. *Sains Malaysiana* 45(12): 1779-1785.
- Hench, L.L. 2006. The story of bioglass. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 17(11): 967-978.
- Ho, Y.C., Huang, F.M. & Chang, Y.C. 2007. Cytotoxicity of formaldehyde on human osteoblastic cells is related to intracellular glutathione levels. *Journal of Biomedical Materials Research: Part B, Applied Biomaterials* 83(2): 340-344.
- Kansal, I., Dilshat, U.T., Ashutosh, G., Maria, J.P. & José, M.F.F. 2010. Structural analysis and thermal behavior of diopside-fluorapatite-wollastonite-based glasses and glass-ceramics. *Acta Biomaterialia* 6(11): 4380-4388.
- Kokubo, T. & Takadama, H. 2006. How useful is SBF in predicting *in vivo* bone bioactivity? *Biomaterials* 27(15): 2907-2915.
- Kunjalukkal, P.S., Gervaso, F., Carrozzo, M., Scalera, F., Sannino, A. & Licciulli, A. 2013. Wollastonite/hydroxyapatite scaffolds with improved mechanical, bioactive and biodegradable properties for bone tissue engineering. *Ceramics International* 39(1): 619-627.
- Magallanes, P.M., Luklinska, Z.B., De Aza, A.H., Carrodegua, R.G., De Aza, S. & Pena, P. 2011. Bone-like forming ability of apatite-wollastonite glass ceramic. *Journal of the European Ceramic Society* 31(9): 1549-1561.
- Muccillo, E.N.S., Tadokoro, S.K. & Muccillo, R. 2004. Physical characteristics and sintering behavior of MgO-doped ZrO₂ nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research* 6: 301-305.
- Palakurthy, S., Venu, G.R.K., Samudrala, R.K. & Abdul, A.P. 2019. *In vitro* bioactivity and degradation behaviour of β -wollastonite derived from natural waste. *Materials Science and Engineering C* 98: 109-117.
- Roslinda Shamsudin, Farah 'Atiqah Abdul Azam, Muhammad Azmi Abdul Hamid & Hamisah Ismail. 2017. Bioactivity and cell compatibility of β -wollastonite derived from rice husk ash and limestone. *Materials* 10: 1188.
- Shuai, C.J., Zhong, Z.M., Zi, K.H. & Shu, P.P. 2014. Preparation of complex porous scaffolds via selective laser sintering of poly(vinyl alcohol)/calcium silicate. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers* 29(2): 110-120.
- Uchida, M., Kim, H.M., Kokubo, T., Miyaji, F. & Nakamura, T. 2001. Bonelike apatite formation induced on zirconia gel in a simulated body fluid and its modified solutions. *Journal of the American Ceramic Society* 84(9): 2041-2044.
- Wei, J., Chen, F., Shin, J.W., Hong, H., Dai, C., Su, J. & Liu, C. 2009. Preparation and characterization of bioactive mesoporous wollastonite-polycaprolactone composite scaffold. *Biomaterials* 30(6): 1080-1088.
- Zhang, F., Chang, J., Lin, K. & Lu, J. 2008. Preparation, mechanical properties and *in vitro* degradability of wollastonite/tricalcium phosphate macroporous scaffolds from nanocomposite powders. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 19(1): 167-173.

Pusat Sains Terkehadapan
Fakulti Sains dan Teknologi
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan
Malaysia

*Pengarang untuk surat-menyurat; email: hamisahismail@yahoo.com

Diserahkan: 21 September 2018
Diterima: 11 April 2019