Cairo University
Faculty of Science

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SOME ANTIBACTERIAL GLASSES

A Thesis

Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
For
The degree of

Master of Science (M.Sc.)
Chemistry

By

AHMED MOHAMED AHMED EL-FIQI

B.Sc. of Chemistry
(2002)
Cairo University

Submitted to

Chemistry Department

Faculty of Science

Cairo University

2009

جامعة القاهرة
كلية العلوم

تحضير وتوصيف بعض أنواع من الزجاج المضاد للبكتيريا

رسالة مقدمة

كجزء متمم للحصول على درجة

ماجستير العلوم فى

الكيمياء

من

أحمد محمد أحمد الفقى

بكالوريوس العلوم فى الكيمياء

٢٠٠٢

جامعة القاهرة

مقدمة الى

قسم الكيمياء - كلية العلوم

جامعة القاهرة

١٤٣٠ هـ-٢٠٠٩ م

ABSTRACT

Name : Ahmed Mohamed Ahmed El-Fiqi.

Title of thesis: "Preparation and Characterization of Some Antibacterial glasses"

Degree : M.Sc. Thesis (Chemistry), Faculty of Science, Cairo University, 2009.

Abstract

This work was carried out to investigate the antibacterial effects of some undoped and silver-doped P_2O_5 - CaO - Na_2O glasses against *S.aureus*, *P.aeruginosa* and *E.coli* micro-organisms using agar disk-diffusion assays. Glass forming regions in the ternary P_2O_5 - CaO - Na_2O and in the quaternary P_2O_5 - CaO - Na_2O - Ag_2O systems were determined. Density, molar volume, dissolution of glass in water, pH changes of water during glass dissolution, and concentrations of silver ions released from silver-doped glasses into water during their dissolution were determined. The structures of some glasses were studied by XRD, FT-IR, and UV-VIS spectroscopy. The tested silver-free and silver-doped glasses demonstrated different antibacterial effects against the tested micro-organisms. For silver-free glasses, an increase in inhibition zone diameter (zone of no bacterial growth) was seen with the increase in the glass dissolution rate and with the decrease in water pH. Silver-doped glasses showed an increase in inhibition zone diameter with increasing Ag_2O content. An increase in concentrations of silver ions released from silver-doped glasses into water was seen with increasing time of glass dissolution and with increasing Ag_2O content. The dissolution rates of P_2O_5 - CaO - Na_2O glasses decreased with increasing CaO content and slightly decreased with gradual replacement of Na_2O by Ag_2O.

Keywords: Antibacterial glasses; Silver-doped phosphate-based glasses; Glass dissolution; Controlled release; Silver ions; Antibacterial effect.

Supervisors:

Dr. Mohamed Saber Morsi

Signature:

Chemistry Department,
Faculty of science - Cairo University.

Prof. Dr. Ahmed Abdelrahman Ahmed

Signature:

Glass Research Department,
National Research Centre.

Prof. Dr. Mohamed Mohamed Shoukry

Signature:

Chairman of Chemistry Department,
Faculty of Science - Cairo University

مستخلص

الاسم: أحمد محمد أحمد الفقى.
عنوان الرسالة : " تحضير و توصيف بعض أنواع من الزجاج المضاد للبكتيريا "
الدرجة : ماجستيرالعلوم فى الكيمياء.

ملخص البحث :

تختص هذه الرسالة بدراسة التأثير المضاد للبكتيريا لبعض التراكيب الزجاجية في النظام - P_2O_5 - CaO - Na_2O - Ag_2O و المحتوية على ٠ و ٠.٥ و ١ و ٢ مول % من Ag_2O وذلك على بعض أنواع من البكتيريا مثل *S.aureus* و *P.aeruginosa* و *E.coli* با ستخدام طريقة (Agar disk-diffusion). وقد تم تحضير العديد من التراكيب الزجاجية في النظام الثلاثي P_2O_5 - CaO - Na_2O و في النظام الرباعي P_2O_5 - CaO - Na_2O - Ag_2O باستخدام طريقة الصهر التقليدية وذلك بهدف تحديد مدى التراكيب الكيميائية فى هذه الأنظمة والتى تعطى عند صهرها زجاجا. تمت دراسة بعض الخواص مثل الكثافة و الحجم المولارى و ذوبان الزجاج في الماء و تغير الرقم الهيدروجيني للماء أثناء ذوبان الزجاج. بالإضافة الى تقدير تركيزات أيونات الفضة الذائبة في المحاليل المائية. كما تم دراسة التركيب البنائى لبعض التراكيب الزجاجية وذلك باستخدام حيود الأشعة السينية و إمتصاص الأشعة تحت الحمراء و الأشعة المرئية و فوق البنفسجية. وقد بينت نتائج إختبارات المزارع البكتيرية أن جميع التراكيب الزجاجية المختبرة (المحتوية و غير المحتوية علىAg_2O) لها تأثيرات مضادة للبكتيريا وذلك بدرجات متفاوتة تبعا لنوع البكتيريا (*S.aureus* > *P.aeruginosa* > *E.coli*) و تركيب الزجاج و تركيز Ag_2O به. و قد لوحظ أن التأثير المضاد للبكتيريا للتراكيب الزجاجية غير المحتوية على Ag_2O يزيد مع زيادة معدل ذوبان الزجاج وأيضا مع زيادة النقص فى الرقم الهيدروجيني. وبالنسبة للتراكيب الزجاجية المحتوية على Ag_2O فقد لوحظ زيادة التأثير المضاد للبكتيريا بزيادة تركيز Ag_2O فى الزجاج. كما تبين من دراسة ذوبان الزجاج فى الماء أن معدل الذوبان للتراكيب الزجاجية فى النظام الثلاثي P_2O_5 - CaO - Na_2O يقل بزيادة تركيز CaO و أيضا يقل معدل الذوبان للتراكيب الزجاجية فى النظام الرباعي P_2O_5 - CaO - Na_2O - Ag_2O بزيادة تركيز Ag_2O. وقد أوضحت قياسات الإمتصاص الذرى لمحاليل الذوبان أن تركيز أيونات الفضة فى المحلول يزيد بزيادة كلا من وقت ذوبان الزجاج وتركيز Ag_2O فى الزجاج. كما بينت دراسة إمتصاص أطياف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية ظهور قمة إمتصاص عند طول موجى ٢٣٠ نانو متر تقريبا و التى تبين أنها ناتجة عن الإنتقالات الإلكترونية [$4d^{10} \longrightarrow 4d^9\ 5s^1$] لأيونات الفضة.

الكلمات الدالة : الزجاج المضاد للبكتيريا ؛ زجاج فوسفات الفضة ؛ أيونات الفضة ؛ التأثير المضادة للبكتيريا ؛ ذوبان الزجاج.

المشرفون : د./ محمد صابر مرسى
قسم الكيمياء- كلية العلوم- جامعة القاهرة
التوقيع :

أ.د/ أحمد عبد الرحمن أحمد
قسم بحوث الزجاج - المركز القومى للبحوث
التوقيع :

يعتمد /

أ.د/ محمد محمد شكرى
التوقيع :

رئيس مجلس قسم الكيمياء
كلية العلوم – جامعة القاهرة

Acknowledgements

I would like to express my sincere gratitude to Dr. Mohamed S. Morsi, Associate Professor, Chemistry Department, Faculty of Science, Cairo University for his interest, valuable support and continuous encouragement throughout this work.

I am fully indebted to Prof. Dr. Ahmed A. Ahmed, Professor of Chemistry and Technology of Glass, Glass Research Department, National Research Center (NRC) for proposing the topic of this work and his kind supervision, kind attitude, fruitful discussions and valuable help throughout all stages of this work. Dr. Ahmed is also thanked for his endless patience and help in reviewing this thesis.

I would like to thank Dr. Ali A. Ali, Researcher, Glass Research Dept., NRC, for his friendly attitude, support, and valuable help throughout this work, Dr. Ali is further thanked for his help in the analysis and writing of the data reported in this work.

The author would like to express his deepest thanks to Dr. Doaa H. Abdelrahman, Associate Prof., Natural and Microbial Products Dept, NRC, for her kind supervision on conducting the antibacterial activity tests reported in this work and further thanked for her interest, and support in writing this section.

My full thanks also go to Prof. Dr. Esmat M. Hamzawy, Professor of Applied Mineralogy and Head of Glass Research Dept., NRC and Dr. Mohamed R. El-Tohamy, Researcher, Glass Research Dept., NRC, for their endless encouragement and valuable support during this work.

Finally, I gratefully acknowledge any advice or help given from my colleagues at Glass Research Dept., NRC.

Table of contents

List of symbols and abbreviations

W.H.O	World Health Organization.
DNA	Deoxyribonucleic Acid.
G +	Gram-positive.
G -	Gram-negative.
E.coli	*Escherichia coli.*
P.aeruginosa	*Pseudomonas aeruginosa.*
S.aureus	*Staphylococcus aureus.*
MRSA	*Methicillin-Resistant Staphylococcus Aureus.*
C. albicans	*Candida albicans.*
ppm	Part per million.
ppb	Part per billion.
NASA	National Aeronautic Space Administration.
ASTM	American Society for Testing Materials.
PBGs	Phosphate-Based Glasses.
CRGs	Controlled Release Glasses.
$\mathbf{Q^n}$	PO_4 group with n = number of bridging oxygen atoms.
BO	Bridging oxygen.
NBO	Non-bridging oxygen.
NMR	Nuclear Magnetic Resonance.
$\mathbf{T_g}$	Glass transition temperature.
XRD	X - Ray Diffraction.
FT-IR	Fourier - Transform Infrared spectroscopy.
UV-VIS	Ultraviolet - Visible spectroscopy.

Symbols and abbreviations

ICP-OES	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy.
SBF	Simulated Body Fluid.
SEM	Scanning Electron Microscopy.
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy.
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscopy.
HBSS	Hank's Buffered Saline Solution.
PGFs	Phosphate-based glass fibres.
SHMP	Sodium Hexa-Metaphosphate ($50Na_2O$ - $50P_2O_5$).
EDX	Energy Dispersive X-ray.
MAS -NMR	Magic Angle Spinning - Nuclear Magnetic Resonance.
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure.
HEXRD	High Energy X - Ray Diffraction.
CFUs	Colony-Forming Units.
CDFF	Constant depth film fermenter.
2D-NMR	Two-dimensional NMR.
TEM	Transmission Electron Microscopy.
C.difficile	*Clostridium difficile.*
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectrometry.
M_a	Mass of glass sample in air.
M_L	Mass of glass sample in liquid.
DIN	Deutsches Institut für Normung (The German Institute for Standardization)
ISO	International Standards Organization.
MIC	Minimum Inhibitory Concentration.
ATCC	American type culture collection.

Symbols and abbreviations

GFR	Glass-Forming Region.
$D._R$	Dissolution Rate.
a.u.	arbitrary units.
IZD	Inhibition Zone Diameter.
T_m	Melting temperature.
CLD	Cross-Link Density.
δ	Bending vibration mode.
υ_s	Symmetric stretching vibration mode.
υ_{as}	Asymmetric stretching vibration mode.
ATP	Adenosine Tri-Phosphate.
RNA	Ribonucleic Acid
NADH	Nicotinamide Adenine Dinucleotide Hydrogenase.

APROVAL SHEET FOR SUBMISSION

Title of the M.Sc. Thesis**:**

“Preparation and Characterization of Some Antibacterial Glasses”

Name of the candidate**: Ahmed Mohamed Ahmed El-Fiqi**

This M.Sc. Thesis has been approved for submission by the supervisors:

Dr. Mohamed Saber Morsi

Signature:

Associate Professor of Physical Chemistry,
Chemistry Department, Faculty of Science,
Cairo University

Prof. Dr. Ahmed Abdelrahman Ahmed

Signature:

Professor of Chemistry and Technology of Glass,
Glass Research Department,
National Research Centre

Prof. Dr. Mohamed Mohamed Shoukry

Signature:

Chairman of Chemistry Department,
Faculty of Science,
Cairo University

List of Figures

Fig. No. **Page**

List of Figures

Fig. No. **Page**

List of Figures

Fig. No. Page