

NOWE BIOSZKŁA ZAWIERAJĄCE SREBRO

LIDIA CIOŁEK^{1*}, JOANNA KARAŚ¹, ANDRZEJ OLSZYNA²,
STANISŁAW TRACZYK¹

¹ INSTYTUT SZKŁA, CERAMIKI, MATERIAŁÓW OGNIOTRWALYCH I BUDOWLANYCH,
UL. POSTĘPU 9, 02-676 WARSZAWA, POLSKA

² POLITECHNIKA WARSZAWSKA,
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
UL. WOŁOSKA 141, 02-507 WARSZAWA, POLSKA

* E-MAIL: BIOCERAMIKA@NEOSTRADA.PL

[*Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 25-27*]

Wprowadzenie

Celem przeprowadzonych badań było otrzymanie bioszkieł w postaci nanoproszków zawierających w składzie chemicznym srebro. Właściwości lecznicze srebra znane są od dawna, gdyż wykazuje ono działanie przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe i grzybobójcze. Z tego powodu stosowane jest w leczeniu wielu chorób m.in. grzybic, chorób infekcyjnych czy trudno gojących się ran. Działanie to wykazuje srebro zarówno w postaci jonowej, elementarnej jak i w formie zawiesiny koloidalnej. Jony Ag^+ mają zdolność przenikania do bakterii i zobojętniania ich enzymów [1,2]. Ponadto srebro nie tylko zabija mikroorganizmy wywołujące choroby, ale również bardzo silnie stymuluje procesy gojenia się skóry i innych tkanek miękkich [3,4].

Materiały

W ramach pracy opracowano osiem składów bioszkieł glinokrzemianowych zawierających różne udziały srebra. W wagowym składzie chemicznym tych bioszkieł obliczony udział SiO_2 mieścił się w przedziale 89%-98,2%, tlenku glinu 0,8%-7,5%, zaś tlenku srebra 1%-3,5%. Materiał odniesienia stanowiło bioszko o składzie 99,2% SiO_2 i 0,8% Al_2O_3 oznaczone symbolem Z-01.

Prowadząc syntezy opracowanych bioszkieł niskotemperaturową metodą zol-żel stosowano ortokrzemian tetraetylu (TEOS) jako prekursor krzemionki oraz inne odczynniki jak: izopropylan glinu, azotan srebra oraz bezwodny alkohol etylowy i wodę amoniakalną 25%wag. Syntezy prowadzono w różnych temperaturach mieszczących się w zakresie od 20°C do 26°C, w szczelnych szerokootworowych butlach polipropylenowych, stosując ciągle mieszanie. Po zakończeniu syntezy wytrącone bioszka w formie osadu oddzielano od fazy ciekłej w wirówce szybkoobrotowej. Następnie otrzymane w ten sposób proszki pochodzenia żelowego wygrzewano w temperaturze 1000°C, w powietrzu przez 2h.

Metodyka badań

Do badań morfologii i wymiaru ziaren nanoproszków wykorzystano wysokorozdzielczy skaningowy mikroskop elektronowy Nova NanoSEM 200 firmy FEI z systemem EDS. Amorficzność bioszkieł badano metodą dyfrakcji rentgenowskiej przy użyciu aparatu D 5000 produkcji Siemens. Natomiast do wykonania jakościowej analizy składu chemicznego wykorzystano spektrofotometr fluorescencyjno-rentgenowski Mini Pal firmy Philips i spektrofotometr absorpcji atomowej Spekr AA – 200 firmy Varian.

NEW SILVER-CONTAINING BIOGLASSES

LIDIA CIOŁEK^{1*}, JOANNA KARAŚ¹, ANDRZEJ OLSZYNA²,
STANISŁAW TRACZYK¹

¹ INSTITUTE OF GLASS, CERAMICS, REFRACTORIES AND BUILDING MATERIALS,
UL. POSTĘPU 9, 02-676 WARSZAWA, POLAND

² WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,
UL. WOŁOSKA 141, 02-507 WARSZAWA, POLAND

* E-MAIL: BIOCERAMIKA@NEOSTRADA.PL

[*Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 25-27*]

Introduction

The purpose of the study was to obtain silver-containing bioactive glasses in nanopowder form. Therapeutic properties of silver have been long known before as it is an antibacterial, antiviral and fungicidal agent. Therefore it is widely used to treat numerous diseases, including mycosis, infections or injuries difficult to heal. Such qualities are characteristic for silver in both ionic and elementary form, as well as in colloidal suspension. Ag^+ ions can penetrate bacteria and neutralise their enzymes [1,2]. Furthermore, not only does silver eliminate disease-generating microorganisms, but also it is a very strong stimulant of healing processes in skin and other soft tissues [3,4].

Materials

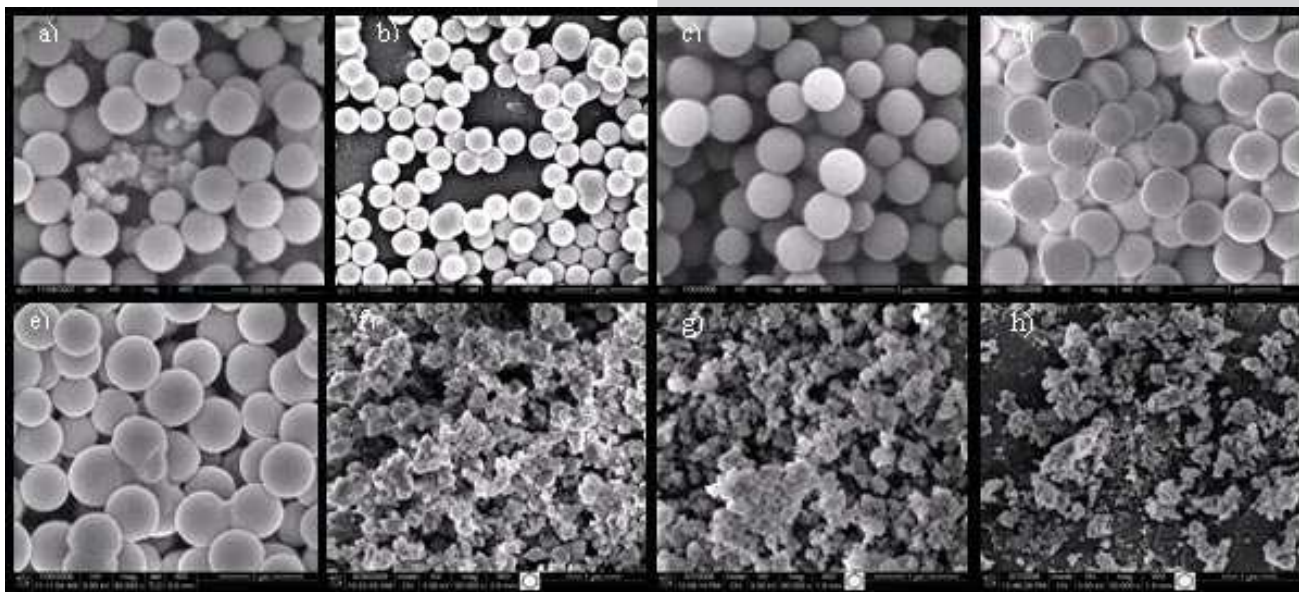
Eight different aluminosilicate bioglasses with various silver concentrations have been prepared during the study. In regard to the chemical composition of these bioglass matrices by weight, the calculated portion of SiO_2 ranged 89%-98.2%, aluminum oxide 0.8%-7.5%, whereas silver oxide 1%-3.5%. The bioglass containing 99.2% SiO_2 and 0.8% Al_2O_3 number Z-01 was used as reference material.

The syntheses of the developed bioglasses were based on a low-temperature sol-gel method, where tetraethyl orthosilicate (TEOS) was applied as a silica precursor, together with other reagents: aluminum isopropyl, silver nitrate, anhydrous ethyl alcohol and ammonia water 25wt%. The syntheses were conducted in various temperatures ranging from 20°C to 26°C, in tight broad-mouthed polypropylene flasks with constant agitation. Upon completion of the syntheses, the precipitated bioglasses were separated from the liquid phase in a high-speed centrifuge. The gel-derived powder samples thus prepared were then held at a temperature of 1000°C in air for 2 hours.

Methodology

The morphology and grain size of the nanopowder samples were determined using a high-resolution scanning electron microscope (SEM) Nova NanoSEM 200 by FEI with the EDS system. Amorphous character of bioglass samples was examined by way of X-ray diffraction using a D 5000 apparatus by Siemens. The qualitative analysis of the chemical composition was performed with an X-ray fluorescence spectrophotometer Mini Pal by Philips and atomic absorption spectrophotometer Spekr AA – 200 by Varian.

Na podstawie otrzymanych obrazów z mikroskopu skaningowego, przedstawionych na RYS. 1: a) – h), oceniono morfologię uzyskanych materiałów. Stwierdzono, że wytworzone bioszklá oznaczone symbolami Z-01, Z-2, Z-3, Z-4 i Z-5 zawierają sferyczne ziarna o średnicach mieszczących się w zakresie od 200nm do 600nm. Te bioszklá uzyskano w wyniku prowadzonych w temperaturach z zakresu (23-26)°C syntez, w których stosunek objętościowy substratów: TEOS-u do wody amoniakalnej 25% i do wody redestylowanej wynosił (1,375:8,5:1). Natomiast bioszklá o symbolach Z-6, Z-7 i Z-8 wykazują obecność aglomeratów drobnych, nieregularnych cząstek chociaż synteza tych bioszkieł przebiegała przy takim samym udziale w/w substratów i w takich samych warunkach temperaturowych.



RYS. 1. Obrazy bioszkieł z mikroskopu skaningowego: a) bioszkló Z-01, b) bioszkló Z-2, c) bioszkló Z-3, d) bioszkló Z-4, e) bioszkló Z-5, f) bioszkló Z-6, g) bioszkló Z-7, h) bioszkló Z-8.

FIG. 1. SEM images of bioglasses: a) bioglass Z-01, b) bioglass Z-2, c) bioglass Z-3, d) bioglass Z-4, e) bioglass Z-5, f) bioglass Z-6, g) bioglass Z-7, h) bioglass Z-8.

Otrzymane dyfraktogramy potwierdziły amorficzność wszystkich otrzymanych bioszkieł, a jakościowa analiza składu chemicznego wykonana metodą EDS jak i z użyciem spektrofotometru fluorescencyjno-rentgenowskiego wykazała obecność srebra w bioszklach o symbolach od Z-2 do Z-8. Na RYS. 2 przedstawiono analizę rentgenofluorescencyjną bioszklá odniesienia Z-01, wytworzonego bez udziału substratu zawierającego srebro, a na RYS. 3 przedstawiono analizę bioszklá o symbolu Z-4, jednego z wielu zawierających srebro.

Wnioski

1. Na właściwości fizykochemiczne bioszkieł otrzymanych metodą zol-żel w postaci nanoproszków istotny wpływ ma skład chemiczny substratów oraz warunki prowadzenia syntezy.
2. Przeprowadzone badania SEM wykazały, że wytworzone bioszklá w postaci proszków zbudowane są ze sferycznych ziaren o różnych średnicach mieszczących się w zakresie od 200nm do 600nm lub tworzą aglomeraty drobnych, nieregularnych ziaren.
3. Jakościowa analiza rentgenofluorescencyjna składu chemicznego potwierdziła obecność srebra w bioszklach o symbolach: od Z-2 do Z-8.

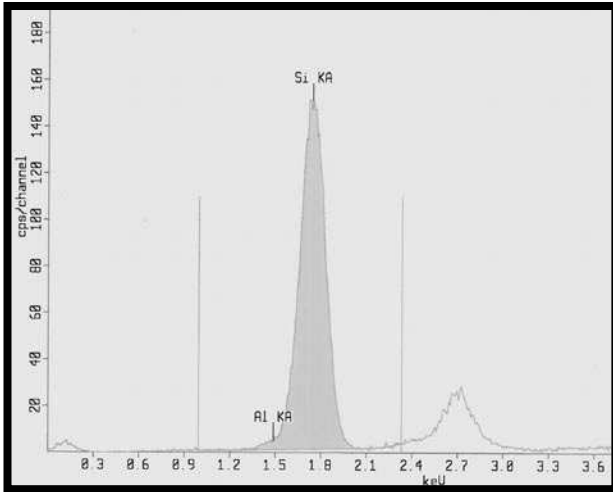
Study results

The morphology of the produced materials was analysed based on the obtained SEM images, shown in FIG. 1: (a) – (h). It was determined that the prepared bioglass samples number Z-01, Z-2, Z-3, Z-4 and Z-5 contained spherical grains with diameters falling within the range of 200nm to 600nm. These samples of bioactive glass were developed during syntheses carried out within the (23-26)°C temperature range, where the volumetric ratio of the substrates, TEOS to 25% ammonia water and to redistilled water, was (1,375:8,5:1). The other bioglass samples, number Z-6, Z-7 and Z-8, were shown to contain small-size agglomerates and irregularly shaped particles, although they were synthesised with identical substrate ratios and under the same temperature conditions.

The amorphous character of all synthesised bioglass samples was positively verified using the obtained diffraction patterns. The bioglass samples numbered from Z-2 to Z-8 were found to contain silver by way of the EDS-based qualitative chemical analysis and X-ray fluorescence spectrophotometric procedure. The results produced in the course of the X-ray fluorescence spectrophotometric analysis of the bioglass Z-01, prepared without a silver-containing substrate, are shown in FIG. 2, and the respective results for the bioglass Z-4, one of many prepared using a silver-containing substrate, are shown in FIG. 3.

Conclusions

1. Physicochemical properties of bioactive glasses, produced by the sol-gel method, in nanopowder form are significantly affected by the chemical composition of substrates and synthesis conditions.
2. The conducted SEM examination showed that the prepared nanopowder bioglasses are composed of spherical grains with various diameters ranging from 200nm to 600nm, or agglomerates of small-size and irregularly shaped particles.
3. Silver presence in the bioglasses Z-2 – Z-8 was positively verified based on the qualitative x-ray fluorescence analysis of the chemical composition.



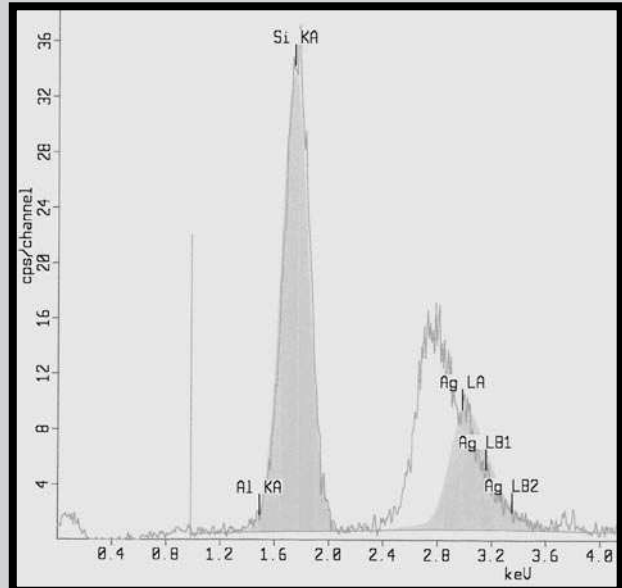
RYS. 2. Analiza rentgenofluorescencyjna bioszklą Z-01.

FIG. 2. Bioglass Z-01 – X-ray fluorescence spectrophotometric analysis.

4. Aktualnie prowadzone są dalsze badania kinetyki uwalniania jonów srebra z wytworzonych bioszkieł

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego jako projekt badawczy rozwojowy Nr R08 010 02.



RYS. 3. Analiza rentgenofluorescencyjna bioszklą Z-4.

FIG. 3. Bioglass Z-04 – X-ray fluorescence spectrophotometric analysis.

4. The studies currently in progress are focused on the kinetics of silver ion releasing mechanism from the produced bioglass compounds.

Acknowledgements

Scientific study financed from the science funds as a research and development project no. R08 010 02 by Polish Ministry of Science and Higher Education.

Piśmiennictwo

- [1] Kim T.N. i in.: Antimicrobial effects of metal ions (Ag^+ , Zn^{2+} i Cu^{2+}) J. Mat. Sci.: Mater. in Med.: 1998, 9(3), 129-134.
 [2] Iroha I.R. i in.: In vitro evaluation of the activity of colloidal silver concentrate against *Pseudomonas aeruginosa* isolated from postoperative wound infection, Sci. Res. and Essay, 2008, 3(5), 209-211.

References

- [3] Blaker J.J. i in.: Development and characterisation of silver-doped bioactive glass-coated surfaces for tissue engineering and wound healing applications, Biomaterials, 2004, 25(7-8), 1319-1329.
 [4] Clupper D. C. et al.: Bioactive response of Ag-doped tape cast Bioglass® 45S5 following heat treatment. J. Mat. Sci.: Mater. in Med.: 2001, 12(10-12), 917-921 Part A, 82, 12, (2007), 509-520.