

DETERMINACIÓ MITJANÇANT XPS DE L'ESTAT D'OXIDACIÓ DE L'ARGENT INCORPORAT A FILTRES DE CARBÓ ACTIU*

per

JOSEP M. TURA

M. DOLORS DE CASTELLAR

Laboratori de Tècniques Físiques d'Anàlisi, CSIC, Barcelona

ENRIC PALACIOS

ROSA RIPOLL

«Investigación, Desarrollos y Proyectos, S.A.» (IDYPSA) Sabadell

ADOLF TRAVERIA

Institut Jaume Almera, CSIC, Barcelona

1. GENERALITATS I PROPÒSIT

El carbó actiu és un carbó de granulometria controlada tractat tèrmicament a fi d'augmentar la seva porositat i produir, per tant, una bona adsorció de gasos.

Aital carbó, tant per la seva superfície específica com per la porositat, estabilitat i economia, és àmpliament emprat, entre altres aplicacions, com a element filtrant d'aigua, especialment pel seu poder adsorbent. D'altra banda, malgrat que exerceixi a la perfecció la funció filtrant que li ha estat encomanada, pot arribar a convertir-se en un veritable cultiu de bacteris. Amb la finalitat d'impedir el desenvolupament bacteriològic esmentat cal afegir al carbó un element pesant que tingui un alt poder bactericida.

Heròdot relata que Cir (2.000 anys a.C.) s'enduïa en les seves campanyes aigua en recipients d'argent, ja que per empirisme els perses havien ob-

* Aquest treball forma part del Programa Núm. 2311 de la Secció de Ciències de l'Institut d'Estudis Catalans.

servat que l'aigua es conservava en perfectes condicions en recipients d'aquest metall. L'argent és, entre els pesants, el que presenta més poder bacteriostàtic i, d'altra banda, té una toxicitat nul·la per als éssers superiors, especialment per la baixa concentració que hom utilitza en aquest experiment (0,05 % de Ag NO₃); per tant la quantitat de l'element que pot ésser alliberada és per sota dels límits màxims tolerables establerts per les autoritats sanitàries (<50 ppb). En realitzar industrialment la preparació de carbó actiu impregnat amb argent en forma de nitrat, immediatament sorgí la pregunta de com quedava incorporat l'element Ag, ja que hi ha una extensa bibliografia^{1,2,3,4} referint que l'estat amb més poder bacteriostàtic és el metàl·lic.⁵ A fi d'esbrinar els diferents estats químics de l'argent i la regularitat de la disposició d'aquest, foren dutes a terme anàlisis XPS i SEM + EDX, respectivament.

També ha estat estudiada per SEM i TEM la localització dels bacteris en el carbó actiu, així com la localització de l'Ag en els bacteris.

2. INTRODUCCIÓ

2.1. Formació de NO₂⁻ i NO₃⁻ en el CAG

En un primer raonament hom cregué que el creixement de la concentració de NO₂⁻ i NO₃⁻, en les aigües tractades per CAG, podia procedir, en part, del carbó activat mateix ja que els tipus de carbó assajats contenien material soluble en medi aquós i hom hi detectava la presència de NO₂⁻ i NO₃⁻. Tanmateix, les quantitats trobades no eren, *a priori*, significatives, si hom les comparava amb les de les primeres aigües de sortida d'un filtre domèstic.

D'altra banda, tot i que sembli contradictori, hom trobà que les sals inorgàniques contenint NO₂⁻ i NO₃⁻ eren fixades fortament al carbó.

Cal tenir en compte que la superfície específica d'un CAG oscil·la entre els 900 m²/g i els 1200 de producte i, per tant, el ventall de possibilitats d'adsorció de compostos orgànics no ha d'ésser pas negligit, encara que, sals molt dissociades com és ara el KCl o el Na₂SO₄ han demostrat no ésser adsorbides pel CAG.⁶ Tanmateix, el iode és una substància que és molt ben adsorbida sobre el carbó.

Experiments d'adsorció amb CAG enfront de NO₂⁻ i NO₃⁻ manifesten que els carbons, tant de tipus mineral com de tipus vegetal, tenen una baixa capacitat total d'adsorció d'aquests ions, i, a més, és variable en funció de la relació en pes de NO₂⁻ i NO₃⁻ sobre el carbó i també en funció de la velocitat de l'aigua que conté aquests ions quan l'experiment és dut a terme en columna.

La desadsorció dels NO₂⁻ i NO₃⁻ retinguts en un carbó és incompleta

encara que l'experiència sigui feta en condicions d'elevada força iònica i a temperatures properes als 100 °C.

Així doncs, davant aquests resultats, només podem esperar que l'aparició de NO_2^- i NO_3^- en l'aigua tractada amb CAG en filtres sigui a causa d'un procés biològic.

2.2. Creixement biològic

El CAG com a suport sòlid, i a causa de la seva alta superfície específica i activa, pot desenvolupar una capa de matèries orgàniques col·loïdals actives biològicament.⁷

Cal esperar que a les zones on és present l'oxigen dissolt es vegi afavorit el creixement bacterià aerobi, mentre que en altres on la quantitat d'oxigen és molt deficient puguin originar-s'hi creixements anaerobis. (Vegeu *Figura 1*).

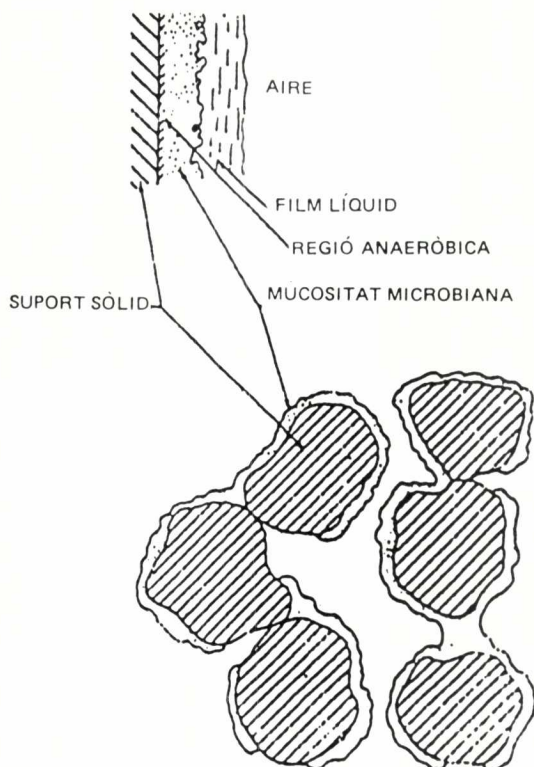


Figura 1. Esquema de les capes biològicament actives sobre un suport sòlid.

Aquests desenvolupaments poden produir-se a expenses de bacteris existents a l'aigua (que no han d'ésser justament patògens) tot emprant com a nutrient les sals dissoltes en l'aigua i la matèria orgànica nitrogenada.⁸

3. MATERIAL I MÈTODES

3.1. *El procés d'impregnació*

En la impregnació del carbó hom emprà AgNO_3 i foren triades mostres de CAG d'origen vegetal (closca de coco) i unes altres de tipus mineral (antracítiques). A la *figura 2* hom mostra l'esquema del dispositiu utilitzat experimentalment.

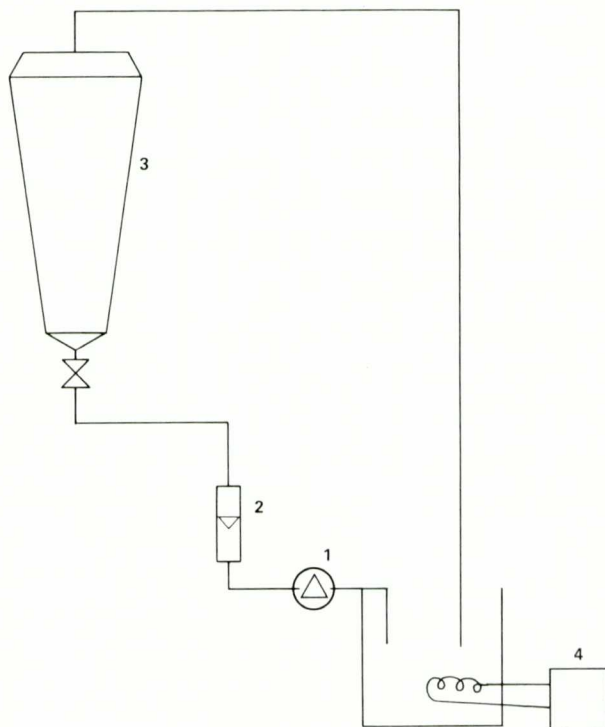


Figura 2. Esquema del dispositiu d'impregnació del carbó actiu amb nitrat d'argent.

- 1) Bomba peristàtica
- 2) Rotàmetre
- 3) Dipòsit contenidor de carbó
- 4) Equip de calor

Al procés d'impregnació realitzat hom pot relacionar les etapes següents:

1. Etapa de rentatge. Rentatge a contracorrent amb H_2O destil·lada. Volum d'aigua = 10 cops el volum del carbó.
2. Etapa d'acidificació. Addició de solució de HNO_3 . Temps de contacte = 15 min.
3. Etapa d'impregnació. Addició de la solució equivalent de $AgNO_3$ per tal d'obtenir una impregnació al 0.05 % en pes d'Ag respecte al carbó. Nova acidificació amb HNO_3 diluït. Temps de recirculació = 30 min. Absència d' Ag^+ a la solució circulant. Temperatura 50 °C.
4. Etapa de rentatge final. El carbó és rentat a contracorrent amb aigua destil·lada (10 volums respecte al volum de carbó).
5. Assecatge. El carbó és estès sobre una safata i és mantingut a 60 °C durant 24 hores.

Després d'obtenir un carbó eixut, hom procedeix a l'anàlisi del contingut en Ag mitjançant una tècnica d'extracció, en condicions molt enèrgiques, per a poder tenir tot l'argent adsorbit pel carbó en solució aquosa.

3.2. Absorció atòmica

Hom procedí a la determinació d' Ag^+ mitjançant aquesta tècnica per a establir la proporció d'argent impregnat respecte al carbó.

3.3. Microscòpia Electrònica de Rastreig (SEM) i microanàlisi EDXA

Hom emprà un microscopi Philips 500 equipat amb un analitzador EDAX de Si(Li), el qual permeté de determinar l'energia dispersiva dels raigs X originats per l'impacte dels electrons primaris damunt la mostra.

3.4. Microscòpia Electrònica de Transmissió

Les mostres foren incloses en araldita i tallades a 400Å; foren tractades amb acetat d'uranil i citrat de plom. També foren tallades mostres sense cap tractament.

3.5. Espectroscòpia de fotoelectrons excitats per raigs X (XPS)

Hom utilitzà un aparell V.G. Scientific tipus Escalab MK II, proveït d'una font bessona de raigs X d'Al i de Mg. Aquest aparell disposava també d'una precambra equipada amb un canó d'àtoms neutres d'argó, marca Ion

Tech FAB 11 NF. Les mostres foren sotmeses a un rentat previ amb ultrasons.

4. RESULTATS

4.1. Químics i biològics

4.1.1. Proves de la producció de NO_2^- i NO_3^- a causa d'un procés bacterià

Un experiment, que apunta cap a la possibilitat de producció de NO_2^- i NO_3^- , en un sistema CAG-aigua de la xarxa, com a resultat d'un procés bacterià, no és descartable en absolut.

L'experiment consistia a fer passar uns 20.000 litres d'aigua de la xarxa a través d'un filtre domèstic amb una càrrega de 1000 g de CAG i deixar-lo en repòs durant 30 dies. Aquests resultats obtinguts de l'aigua de la xarxa i de la presa de mostres de 500 ml de l'aigua tractada pel filtre, són mostrats a la *taula 1*.

Calia suposar que, com que el carbó és un medi reductor mol emprat per a l'obtenció de nitrats a partir dels nitrats, a temperatures elevades els nitrats produïts pel microecosistema dels porus de carbó pogué donar alguna reacció de reducció de NO_3^- a NO_2^- . No obstant això, hom pogué comprovar que, amb un temps de contacte prolongat d'una solució de KNO_3 amb una quantitat de CAG no hauria de sorgir cap reducció química quantificable.

La bibliografia consultada ens revela l'acció antimicrobiana de l'argent, tant en solució com en estat col·loidal.⁹

Nosaltres desenvolupàrem un procés químic per a la impregnació del CAG amb argent perquè ens semblà, *a priori*, l'única solució viable per a resoldre el problema dels creixements bacterians a l'interior de filtres carregats amb CAG treballant amb aigües potables.

4.1.2. Proves sobre l'eficàcia bacteriostàtica de l'Ag

Per tal de poder conèixer la possible acció de l'argent sobre els processos de formació de NO_3^- i NO_2^- , hom construí un filtre que contenia 1200 g de CAG, amb un 0,1 % d'Ag.

TAULA 1

	NO_3^- (mg/l)	NO_2^- (mg/l)
Aigua d'entrada	8,00	0,00
Aigua de sortida	27,00	1,13

Hom hi féu passar aigua de la xarxa i, als 5 litres, en prengué una mostra (mostra 1), i als 400 litres, una altra (mostra 2). Els resultats obtinguts són presentats a la *taula 2*.

Hom pot observar que, inicialment, hi ha una adsorció de l'ió nitrat (mostra 1). Hom comprovà que l'aparició de nitrits era deguda a l'existència d'aquest anió en el carbó després de la impregnació.

TAULA 2

	<i>Aigua d'entrada</i>	<i>Mostra 1</i>	<i>Mostra 2</i>
NO_3^- (mg/l)	8,00	3,00	8,20
NO_2^- (mg/l)	0,00	0,004	0,00

Després de fer una aturada de 22 hores hom féu circular 1220 litres més d'aigua, i en prengué mostres als 1220,5 l (mostra 1) i als 1225 l (mostra 2). Vegeu-ne resultats a la *taula 3*.

TAULA 3

	<i>Aigua d'entrada</i>	<i>Mostra 1</i>	<i>Mostra 2</i>
NO_3^- (mg/l)	8,60	10,60	8,40
NO_2^- (mg/l)	0,000	0,002	0,000

Hom repetí les mateixes anàlisis després de mantenir 4 dies els filtres sense circulació d'aigua (*taula 4*).

L'argent, d'alguna manera, havia inhibit l'acció de Nitrosomona o bé havia estimulat l'acció de Nitrobacter.

Per tal de comprovar si l'argent era realment la solució per a impedir desenvolupaments bacterians a l'interior dels filtres, hom efectuà uns assaigs amb dos filtres contenint carbó activat, un d'ells impregnat amb 0,043 % d'Ag, i connectà tots dos filtres a la xarxa d'aigua tal i com funciona en condicions d'ús domèstic.

Fou preparat un cultiu exponencial d'*Escherichia coli* i inoculà 25 ml de la suspensió de gèrmens a cada filtre.

Hom deixà passar aigua durant uns segons a través de cada filtre i els deixà en repòs durant 6 hores.

TAULA 4

	<i>Aigua d'entrada</i>	<i>Mostra 1</i>	<i>Mostra 2</i>
NO_3^- (mg/l)	8,60	14,80	11,00
NO_2^- (mg/l)	0,000	0,000	0,002

En fou extreta una mostra, i hom féu el recompte de viables. Novament hom deixà reposar els filtres 24 hores i 120 hores, i extragué mostres de cadascun i en féu el recompte de viables. Els resultats són exposats a la *taula 5*.

Dels resultats obtinguts a través de la variació de creixement en funció del temps hom dedueix que, després d'un contacte, prolongat 24 hores pel cap baix, es posa de manifest una reducció important dels bacteris viables obtinguts de l'interior del filtre que contenia carbó amb Ag.

Tanmateix, fou repetit l'assaig amb les mostres extretes del filtre que contenia argent, tot afegint-hi tiosulfat sòdic per tal de neutralitzar l'acció residual del possible argent que pogués haver-hi. Els resultats obtinguts són els que ens permeteren d'arribar a les conclusions de l'apartat anterior.

Més de vint assaigs, amb microorganismes diferents, revelaren els mateixos resultats.

TAULA 5

RECOMPTE INICIAL DE SOCA <i>E. COLI</i> A LES 24 HORES:	$4,5145 \times 10^8$
RECOMPTE DE SOCA A LES 6 HORES:	
1. Filtre amb CAG Ag 0,043 %	$4,7 \times 10^5$
2. Filtre amb CAG sense Ag	$5,05 \times 10^5$
RECOMPTE DE SOCA A LES 24 HORES:	
1. Filtre amb CAG Ag 0,043 %	$5,2 \times 10^2$
2. Filtre amb CAG sense Ag	$9,45 \times 10^5$
RECOMPTE DE SOCA A LES 120 HORES:	
1. Filtre amb CAG Ag 0,043 %	0
2. Filtre amb CAG sense Ag	$3,47 \times 10^4$

4.2. Absorció atòmica

Una mostra del CAG impregnada amb AgNO_3 seguint el procediment indicat a l'apartat 2.1. fou analitzada amb aquesta tècnica. Els resultats oscil·laren entre el 0,043 i el 0,053 % en Ag respecte al carbó.

4.3. Microscòpia Electrònica de rastreig (SEM) i microanàlisi EDXA

Tres mostres de CAG impregnades amb Ag foren investigades amb aquestes tècniques.

Les figures 3 a 6, mostren la morfologia d'una petita quantitat de carbó mineral impregnat amb 0,044 % de AgNO_3 , així com els *mappings* de nitrogen i d'Ag.

Les figures 7 a 10, corresponen a carbó vegetal impregnat amb 0,049 % de AgNO_3 , així com els *mappings* d'Ag i de N corresponents a aquesta mostra.

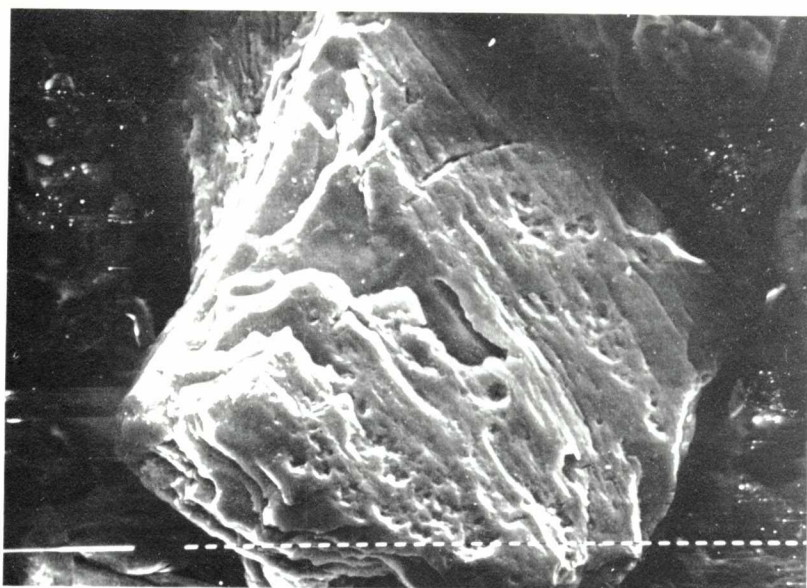


Figura 3. Imatge SEM per electrons secundaris de carbó mineral impregnat amb 0,044 % de AgNO_3 . Marques: 10 μm ($\times 160$).

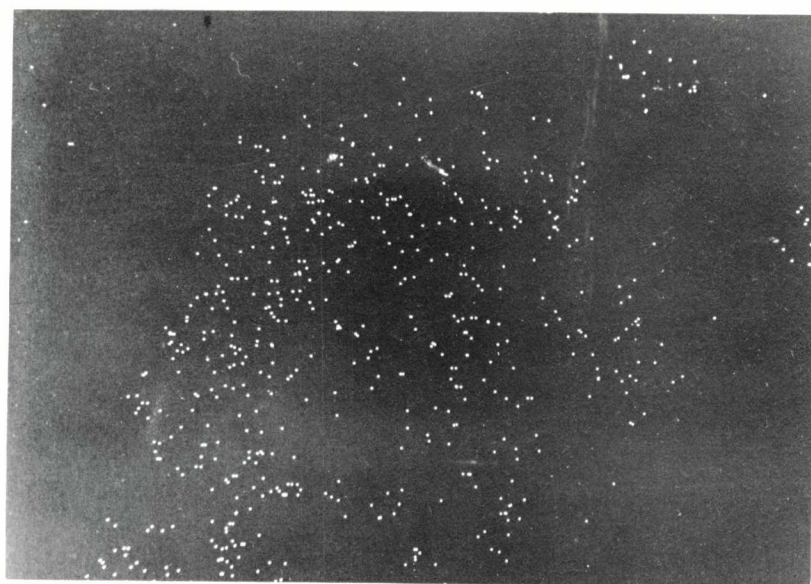


Figura 4. Mapping de N de la figura anterior ($\text{NK}\alpha = 0,39 \text{ keV}$).



Figura 5. Mapping d'Ag de la figura 3.



Figura 6. Detall de la figura 3 a 2.500 augments. Marques: 1 μ m.



Figura 7. Imatge SEM per electrons secundaris d'un carbó vegetal impregnat amb 0,049 % de AgNO_3 . Marques: $10\mu\text{m}$ ($\times 160$).

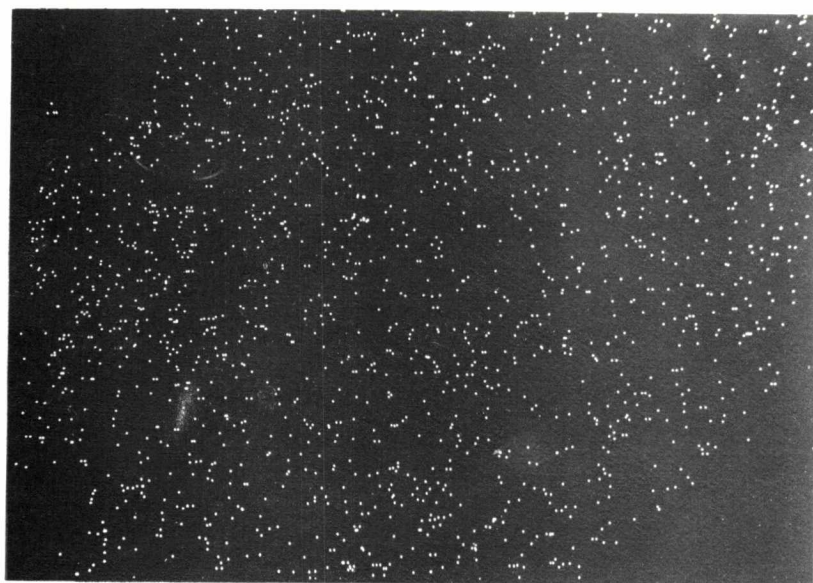


Figura 8. Mapping de N de la figura anterior.



Figura 9. Mapping d'Ag de la figura 7.

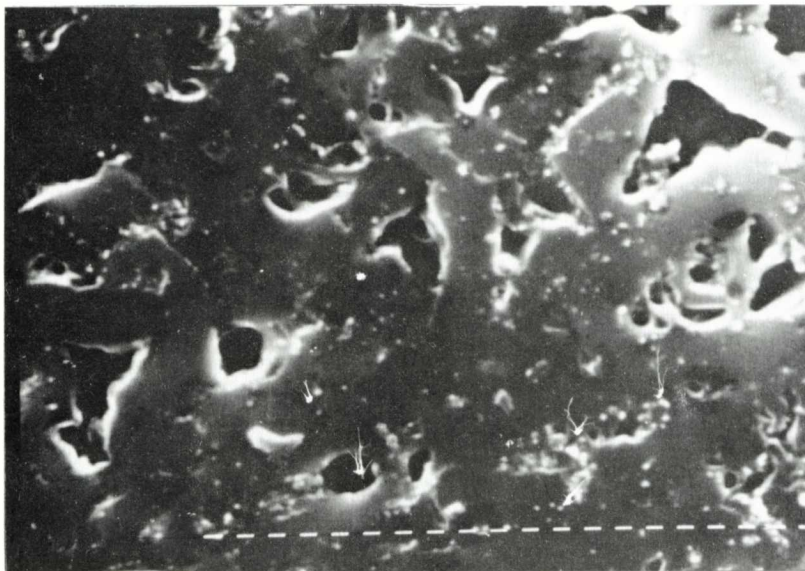


Figura 10. Detall de la figura 7 a 2.500 augments. Marques: 1 μ m.

El carbó vegetal de closca de coco presenta algunes dificultats en la impregnació, a causa del seu elevat contingut de Cl^- . Si no és ben rentat en el procés d'impregnació, s'obté com a resultat acumulacions molt mal repartides d' AgCl .

Les figures 11 a 13 mostren carbó vegetal impregnat amb 0,053 de AgNO_3 , així com els *mappings* corresponents d'Ag i Cl.

És important de veure que, pràcticament, l'argent forma un aglomerat de AgCl , i se n'obté una mala distribució.

Després dels resultats obtinguts, cal arribar a la conclusió que part de l'argent que ha estat introduït en el procés d'impregnació és molt possible que hi sigui en forma de AgNO_3 absorbit en el CAG.

Fent un balanç de l'ió NO_3^- , ens trobem que el total d'aquest anió, trobat en les aigües de rentats, de les etapes d'acidificació i impregnació, representa tan sols un 11,2 %, respecte al total de nitrats introduïts. Tractant les mostres de carbó impregnat mitjançant condicions d'extracció per Soxhlet amb aigua, i posteriorment tractant les mostres amb solucions a pH 11 i a la temperatura d'ebullició, hom tan sols pogué recuperar un 90 % del total de nitrogen afegit.

Davant l'observació per SEM hom decidí d'efectuar l'eliminació de nitrats del carbó, portant-ho a temperatures de 450 °C durant 15 minuts.

Hom observà de bell nou la mostra per microscòpia electrònica de rastreig, sense detectar-hi pràcticament nitrogen i una gran quantitat d'Ag, per

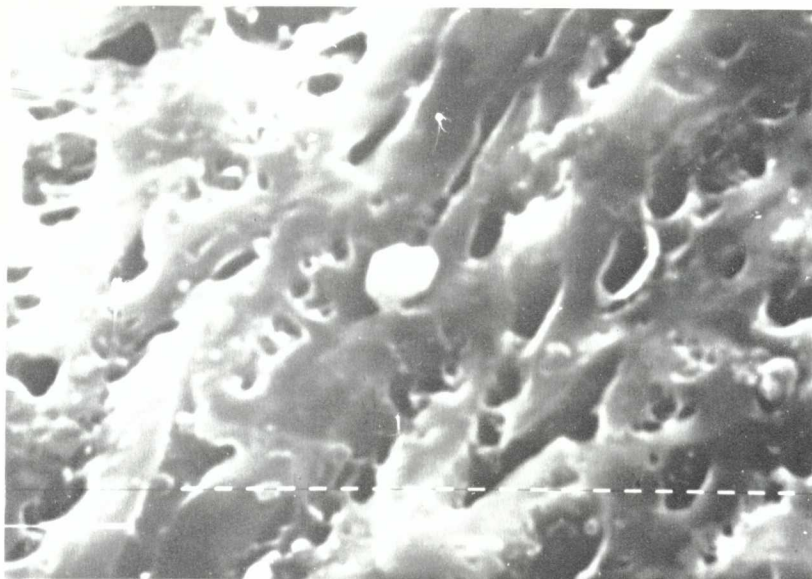


Figura 11. Imatge SEM per electrons secundaris d'un carbó vegetal impregnat amb 0,053 % de AgNO_3 . Marques: 1 μm ($\times 2.500$).

la qual cosa podem deduir que l'alta temperatura afavoreix realment, en gran mesura, l'eliminació de NO_3^- i, possiblement, la formació d' Ag^0 .

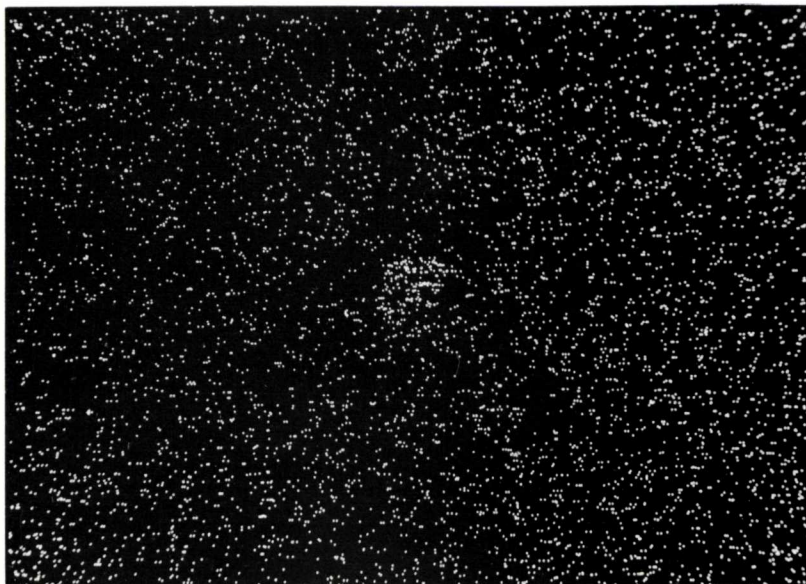


Figura 12. Mapping de Cl de la figura anterior.

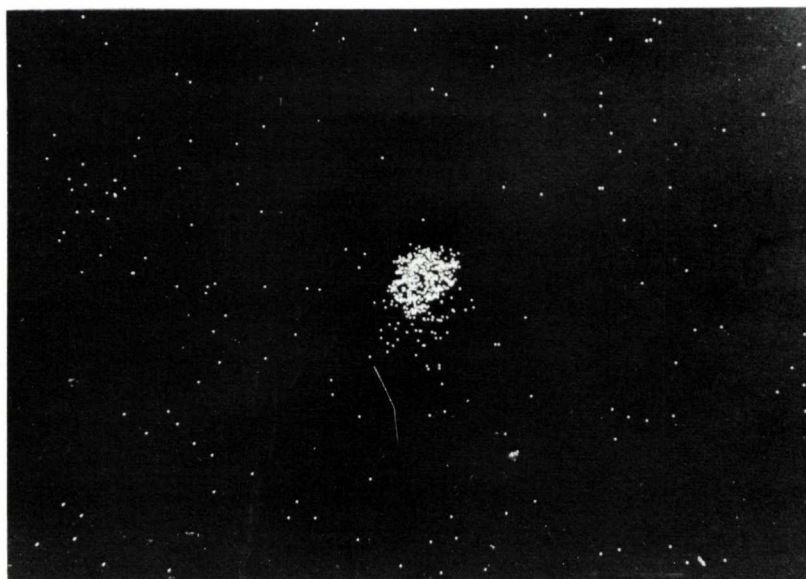


Figura 13. Mapping d'Ag de la figura 11.

4.4. Espectroscòpia XPS

La *figura 14* mostra un resum dels espectres XPS obtinguts per l'excitació amb la línia $MgK\alpha$ (1253,6 eV) de les mostres descrites a continuació:

Mostra 1: Carbó actiu patró.

Mostra 2: Carbó actiu impregnat amb 0,05 % de nitrat d'argent a temperatura ambient.

Mostra 3: Carbó actiu impregnat amb 0.5 % de nitrat d'argent a temperatura ambient.

Mostra 4: Correspon a la mostra 3 triturada en un morter d'àgata.

Hom prengué com a referència el pic fotoelectrònic del C_{1s} amb una energia de lligament de 286,6 eV.

A la *mostra 1* hom pot observar els pics fotoelectrònics C_{1s} i O_{1s} , i els pics Auger corresponents al carboni i a l'oxigen; a la *mostra 2*, a més a més dels esmentats pics, apareixen les línies fotoelectròniques de l'argent, és a dir, el doblet $3d\ 3/2, 5/2$; a la *mostra 3* en augmentar la concentració d'Ag, augmenta també la intensitat del doblet $3d\ 3/2, 5/2$, alhora que apareix el doblet $3p\ 1/2, 3/2$ i la línia Auger $M_4N_{45}N_{45}$ de l'Ag; la *mostra 4* és la mateixa mostra 3 després d'ésser sotmesa a un intens procés de trituració en un morter d'àgata. Hom pot comprovar que el procés d'impregnació del carbó actiu és un fenomen que afecta només la superfície d'aquest compost, ja que després d'aquest esmicolament, només poden ésser observats pics molt reduïts del doblet $3d\ 3/2, 5/2$, la qual cosa significa que la tassa o *bulk* de la mostra no conté cap compost d'argent.

Per a estudiar l'estat químic de l'argent, hom utilitzà la *mostra 3*, perquè era la que aportava més informació. Parem esment del pic fotoelectrònic més intens Ag $3d\ 5/2$ (E.E. = 367,9 eV) i del pic Auger més intens, que és l'observable clarament Ag $M_4N_{45}N_{45}$. (E.E. = 896 eV).

El desplaçament químic dels fotoelectrons i dels electrons Auger són diferents, però la diferència entre llurs energies cinètiques és una propietat espectral especial que és coneguda amb el nom de *paràmetre Auger* (α).

Aquest paràmetre té un valor numèric per a cada estat químic, independent de la font d'excitació.

$$\alpha = E.C. \text{ (Auger)} - E.C. \text{ (fotoelectró)} = E.E. \text{ (fotoelectró)} - E.E. \text{ (Auger)} = E.E._F - E.E._A$$

On E.E. i E.C. són l'energia d'enllaç i l'energia cinètica, respectivament.

Hom treballa normalment amb el paràmetre Auger modificat

$$\alpha' = h\nu + \alpha = E.C. \text{ (Auger)} + E.E. \text{ (fotoelectró)} = E.C._A + E.E._F$$

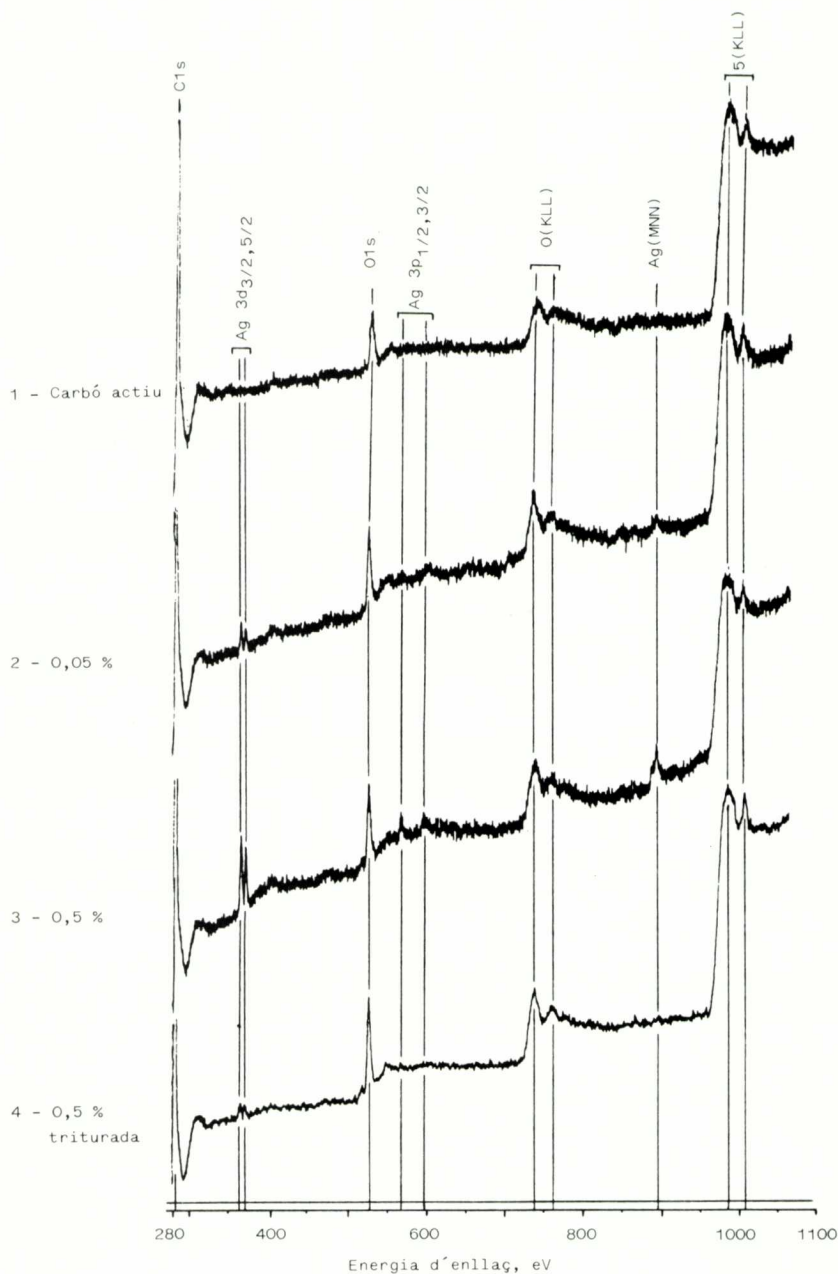


Figura 14. Espectre XPS obtingut amb la línia Mg K α de: 1) carbó actiu patró; 2) id. impregnat amb 0,05 % de AgNO₃ a temperatura ambient; 3) id. impregnat amb 0,5 % AgNO₃ a temperatura ambient; 4) id. impregnat amb 0,5 % AgNO₃ a temperatura ambient i posteriorment triturat.

En l'actualitat ja han estat calculats els paràmetres Auger d'un nombre relativament important de compostos.^{10, 11}

L'energia d'enllaç llegida en el diagrama corresponent a la *mostra 3* és:

$$E.E._F \text{ Ag } 3d \ 5/2 = 367,9 \text{ eV}$$

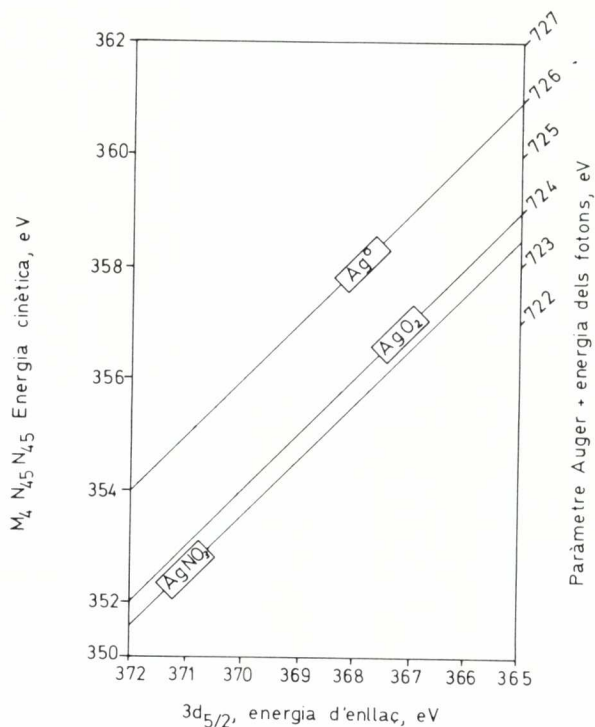
L'energia cinètica de l'electró Auger és

$$E.C._A = h\nu - E.E._A = 1253,6 - 896 = 357,6 \text{ eV}$$

Per tant el paràmetre Auger modificat val

$$\alpha' = E.C._A + E.E._F = 357,6 + 367,9 = 725,5 \text{ eV}$$

Si portem aquest valor al diagrama de Wagner dels diversos estats de l'argent (*Figura 15*) ens informa que el valor obtingut és situat per sota del punt que correspon al metall, molt proper a la zona dels òxids, i, per contra, bastant allunyat del nitrat d'argent.



Per tal d'intentar una major precisió sobre la possible presència simultània d'Ag⁰ i d'oxid d'argent, i així com per a poder saber a quins compostos químics correspondrà el pic N_{1s}, hom dugué a terme una segona sèrie d'anàlisis de la *mostra* 3. Fou utilitzada una font d'AlK α ($h\nu = 1486,6$ eV). Els resultats aconseguits són indicats a la *Taula* 6.

TAULA 6

<i>Element</i>	<i>Energia d'enllaç (eV)</i>	<i>Amplada a mitja alçada</i>	<i>Àrea del pic</i>
Ag 3d 5/2	368,38	1,80	3.070
3/2	374,28	1,72	2.380
Ag MVV	1.129,80		
	1.135,75		
	1.128,60		
	1.134,60		
N _{1s}	405,70	1,03	100
	399,00	4,50	490
C _{1s}	284,70	1,68	31.327
O _{1s}	530,00	3,76	17.842
	532,60		

De la relació de concentracions entre l'argent i el carboni, hom comprova que el metall es troba en gran quantitat a la superfície ($Ag/C = 0,26$), però cal tenir en compte que els pics Ag 3d tenen una amplada a mitja alçada més extensa (1.8 eV) que no pas la del metall (1.3 eV) en les mateixes condicions (*Figura* 16). Aquesta diferència d'amplada indica la presència de diversos estats de l'argent. Nogensmenys, si es fa la deconvolució dels pics Auger Ag M₄VV i M₅VV (*Figura* 17) queda aparent que com a mínim apareixen dues formes químiques. La parella de pics d'energia d'enllaç 1128,6 eV i 1134,6 eV cal atribuir-la a Ag⁰, mentre que els pics d'energia d'enllaç 1129,8 eV i 1135,75 eV corresponen a una forma oxidada d'argent.

La *Figura* 18a mostra que el N_{1s} a 405,7 eV, atribuït a AgNO₃, hi és present en una quantitat migrada ($N/Ag = 0,20$). D'altra banda, el nitrogen hi és present també sota altres formes químiques, i en quantitat important ($N_{405,7} / N_{total} = 0,16$); el pic N_{1s} té components a una energia de lligament més baixa (als voltants dels 399 eV) (*Figura* 18b). Hom pot comprovar que nombrosos hidrocarburs nitrogenats donen pics N_{1s} situats en aquesta zona de l'energia d'enllaç.

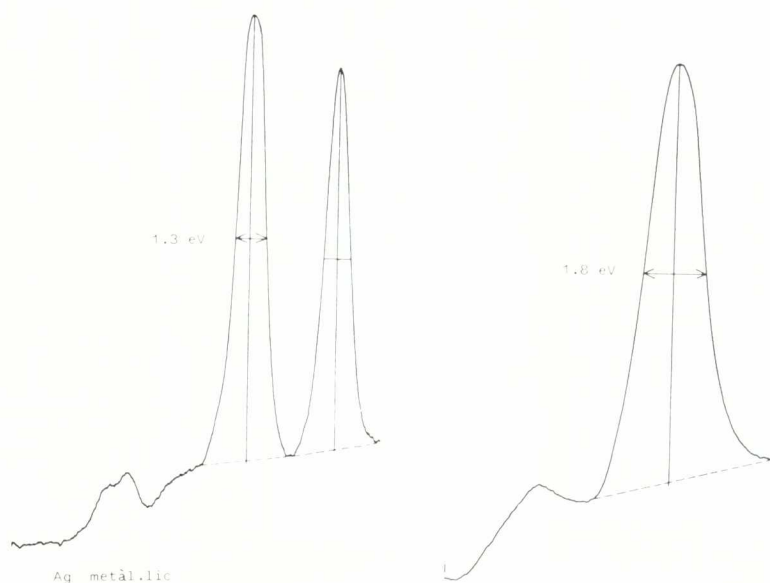


Figura 15. Diagrama bidimensional de Ag^0 i AgO_2 segons C.D. Wagner¹⁰ i de AgNO_3 segons els nostres resultats.

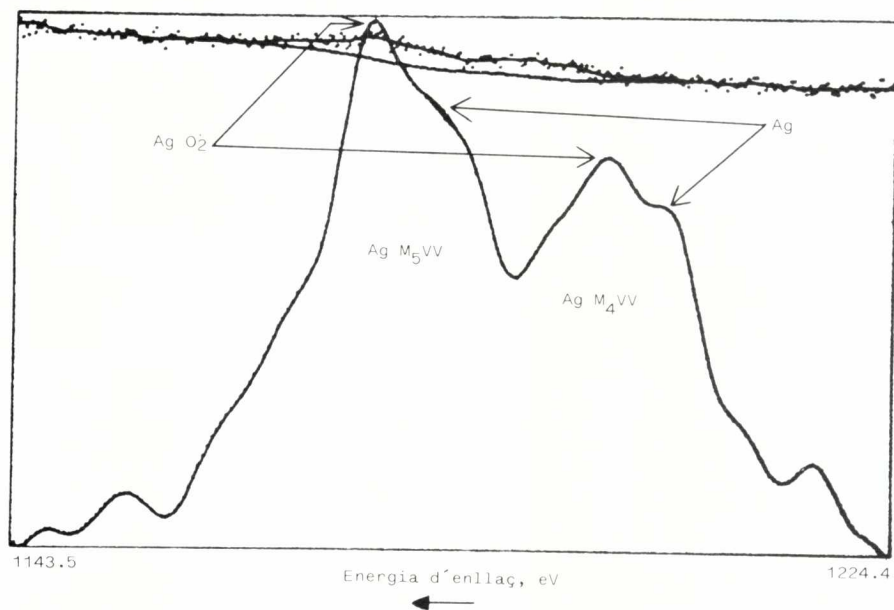


Figura 16. Espectre XPS en energia d'enllaç de a) $\text{Ag}3d_{5/2}$ en carbó actiu impregnat amb 0,5 % AgNO_3 a temperatura ambient, i b) $\text{Ag}3d_{3/2, 5/2}$ en Ag metàl·lic.

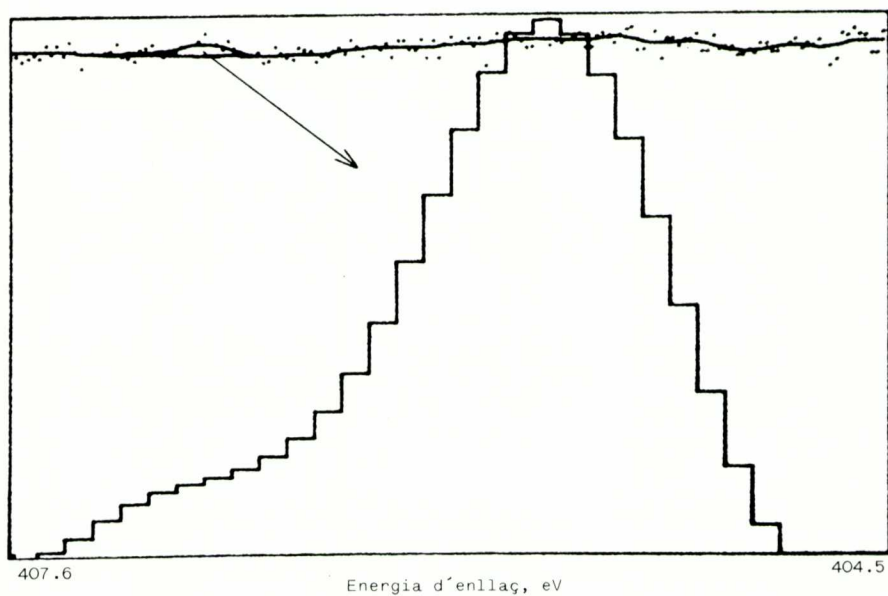


Figura 17. Pics Auger AgM_4VV i AgM_5VV de AgO_2 i Ag^0 deconvulats.

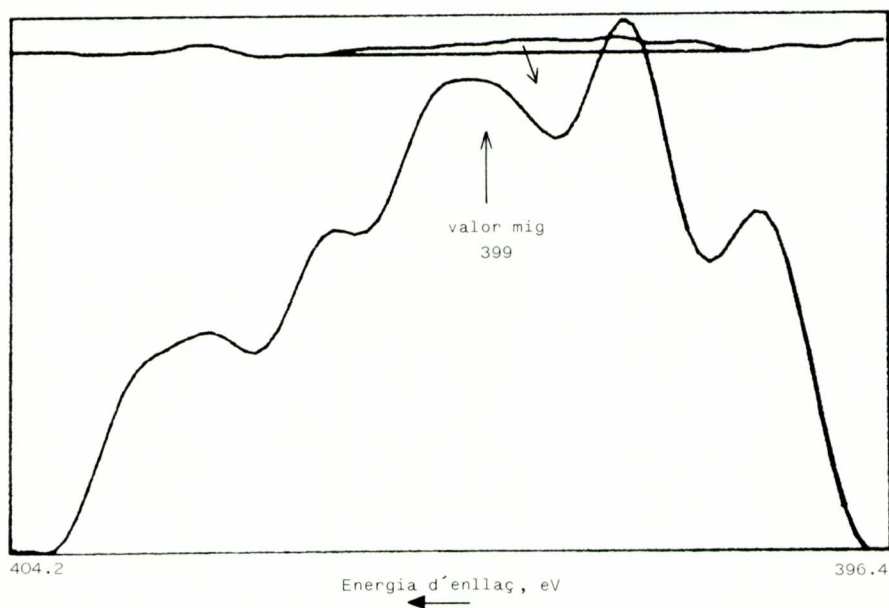


Figura 18. Espectre XPS a) del nivell energètic N1s atribuïble a AgNO_3 , i b) del nivell energètic N1s corresponent a hidrocarburs hidrogenats.

4.5. Localització de bacteris en el carbó

A partir d'un cultiu exponencial d'*E. coli*, de 24 hores, hom en prengué una quantitat i fou controlada en l'espectrofotòmetre la concentració d'aquests, que fou d' 1×10^8 aproximadament, emprant com a vehicle una solució salina estèril. Hom prengué una mostra de carbó mineral sense Ag i la mesclà amb una solució salina (NaCl), contaminada amb una concentració de 100 a 1000 bacteris per mil·lilitre. Fou incubada 24 hores a 37 °C.

Posteriorment la mostra fou sotmesa a la tècnica del punt crític amb CO₂.¹² Amb aquesta tècnica hom aconsegueix de mantenir perfectament la integritat dels microorganismes.

Tot seguit hom passà a l'observació de la mostra pel microscopi electrònic de rastreig. (Vegeu figures 19 a i b).

4.6. Localització d'Ag en el bacteri

Hom prengué una mostra de carbó mineral impregnat amb Ag i preparà la mostra segons l'apartat anterior, sense, però, realitzar el punt crític.

La mostra contaminada amb *E. coli* fou centrifugada en sobrenedant, i hom produí uns talls molt fins de la mostra resultant. Amb això fou obtinguda la secció de diversos *E. coli*.

Hom procedí a l'observació en el microscopi electrònic de transmissió, on es pogué observar petits punts negres aparentment d'Ag, tant en la membrana com en l'interior de la cèl·lula (Figura 20).

RESULTATS I COMENTARIS

No cal dir que la presència de l'ió Ag⁺ era necessària.

Per l'extensa bibliografia existent era d'esperar la identificació d'argent metàl·lic (Ag⁰), i cal remarcar l'aparició de l'òxid (Ag₂O).

Ha estat detectada la presència de nitrat d'argent a la superfície de les mostres tractades, bé que en quantitat reduïda.

Ha estat comprovat que la impregnació és un fenomen que només afecta la superfície del carbó actiu.

L'acció bacteriostàtica de l'argent és deguda a la formació d'un enllaç covalent amb el grup sulfhidril dels aminoàcids cistina i cisteïna que formen part de la membrana cel·lular.

Aquest enllaç inhibeix l'activitat respiratòria de les cèl·lules, ensems que impedeix l'activitat intercanviadora de la membrana, tot provocant un ralentiment del creixement cel·lular, la magnitud del qual depèn de l'espècie, de tal manera que sobre *Anaerobis stricta*, pràcticament és nul.

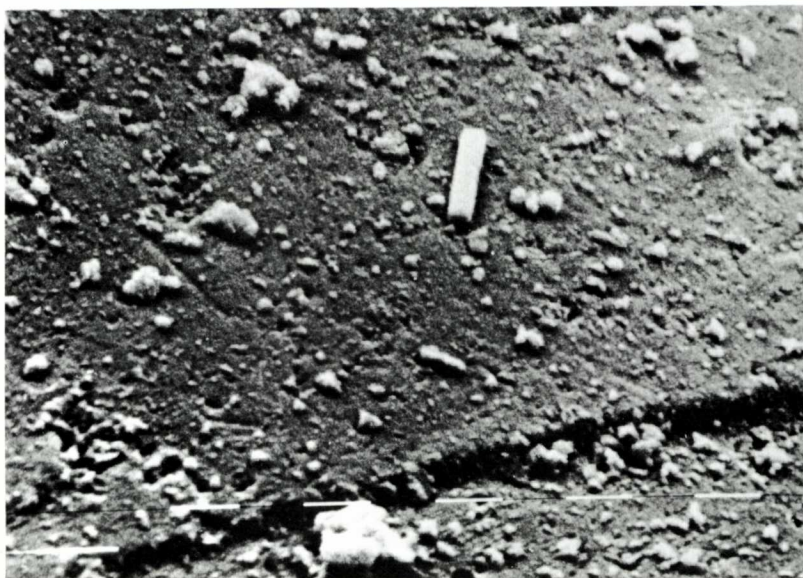
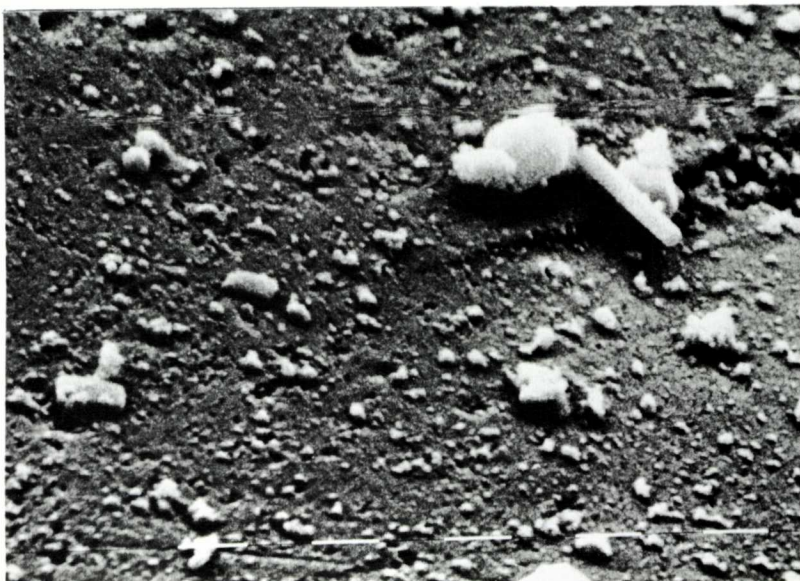


Figura 19a i b. Dos bacteris *E. coli* en una mostra de carbó mineral sense Ag. Marques: $1\mu\text{m}$ ($\times 1.250$).

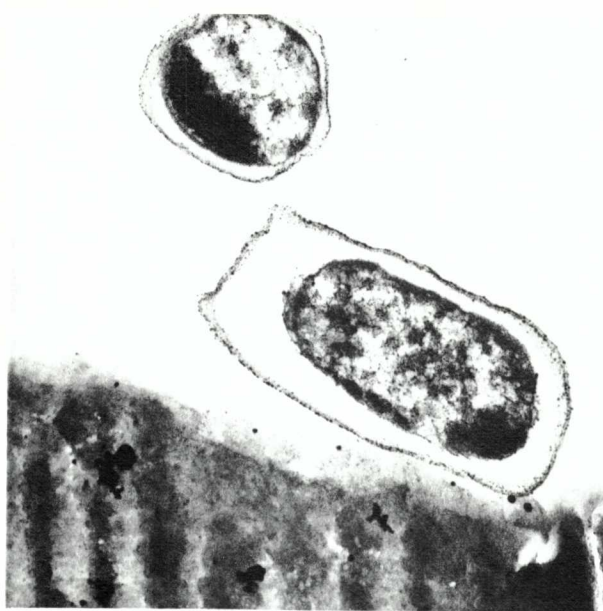


Figura 20. Imatge TEM de dues seccions de bacteris d'*E. coli* que presenten punts foscos opacs als electrons ($\times 56.000$).

La figura 20 mitjançant TEM és molt il·lustradora, ja que hom hi observa grumolls negres que impliquen opacitat respecte als electrons, la qual és característica dels elements pesants (*Escherichia coli*).

Per tant, de moment sembla comprovada l'acció de l'argent.

Hom no ha pogut comprovar diferències en el poder bacteriostàtic del CAG en funció de la qualitat del carbó, ja sigui mineral, ja sigui vegetal. Evidentment, cadascun té els seus inconvenients i els seus avantatges. Per tant, queda comprovat que el poder bactericida ve de l'argent.

AGRAÏMENTS

Els autors agraeixen la seva col·laboració a la doctora Mercè Durfort, de la Facultat de Biologia de la Universitat de Barcelona, així com donen les gràcies a la senyora Montserrat Marsal del Departament de Metal·lúrgia i Siderúrgia de l'ETSEI de la Universitat Politècnica de Catalunya. Els autors agraeixen també als tècnics especialistes de l'Institut d'Estudis Catalans, senyors Ferran García i Joan Pujadas, i als becaris de la CIRIT, senyors Josep Elvira i Jordi Sauló, llur inestimable ajut durant la realització experimental del treball de recerca.

REFERÈNCIES

1. MILLER, L.P. and CALLAN, S.E.A.: «Toxic action of metal ions to fungus spores». *J. Agric. Food Chem.* 5, 116-122 (1957).
2. WUHRMANN, K. and ZOBRIST, F. «Investigations of the bactericidal effect of silver in water». *Sweizerische Z. Hydrol. (Switzerland)* 20, 1958, pp. 218-254.
3. CHAMBERS, C.W. et al. «Bactericidal effect of low concentration of silver. *J. A., Wat. Wks. Ass.* 54, 1962, pp. 20.
4. HARTFORD, C.E. and ZIFFREN, S.E. The use of 0.5 % silver nitrate in burns: results in 220 patients. *J. Trauma*, 12, 682-688 (1972).
5. BRAUNE, J.F. Abstract in *Bull-Hygiene*, 28 (1953).
6. HASSLER, J.W. «Purification with activated Carbon». Chemical Publishing Co. Inc. New York (1974).
7. WINKLER, M.A. «Biological treatment of Waste Water». Ellis-Horwood, Ltd., (1981).
8. KNIGHT, BCJ.C: «Bacterial Nutrition». British Medical Research Council London (1936).
9. HOFMANN et al., *Ind. Engin. Chemistry*, 45, 2571 (1953).
10. WAGNER, C.D., GALE, L.H., RAYMOND, R.H. «Two dimensional Chemical State Plots: A Standardized Data Set for Use in Identifying Chemical States by X-Ray Photoelectron Spectroscopy». *Analytical Chemistry*, Vol. 51, nº 4, April 1979, pp. 466-482.
11. WAGNER, C.D. «Auger and Photoelectron Energies and the Auger Parameter: A Data Set». Apèndix 4 del llibre «Practical Surface Analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy», edited by Briggs, D. and M.P. Seah.
12. FROMME, H.G., PFEFFERKORN, G., PFAUTSCH, M. und BYSTRICKY, V. «Erfahrungen mit der Kritischer Punkt Trocknung als Präparationsmethode für die Raster-Elektronenmikroskopie». *Beitr. elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl.* 5 (1972) 893-901.