

IX SIMPOSIO IBEROAMERICANO DE INGENIERÍA DE RESIDUOS PANAMÁ, 20 al 23 SEPTIEMBRE del 2021

LIBRO DE ACTAS

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PANAMÁ

Ing. Hector Montemayor, RECTOR Lic. Alma Urriola de Muñoz, VICERRECTORA ACADÉMICA Dr. Alexis Tejedor, VICERRECTOR DE INVESTIGACIÓN, POSTGRADO Y EXTENSIÓN Mgtr. Mauro Destro, VICERRECTOR ADMINISTRATIVO Dr. Martin Candanedo, DECANO FACULTAD INGENIERÍA CIVIL Mgtr. Erick Vallester, COORDINADOR GRUPO INVESTIGACIÓN GRUPONITRATO

RED IBEROAMERICANA EN GESTIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS

Comité Organizador

Mgtr. Erick Vallester, Coordinador General del Simposio Dr. Euclides Deago, Coordinador de ponencias

Diagramación

Mgtr. Erick Vallester Lic. Ana Vallester Ing. Tatiana Hatke

Septiembre 2021 ISBN: 978-9962-698-80-7 El IX Simposio Iberoamericano en Ingeniería de Residuos - IX SIIR - con el lema "Por un mundo limpio, libre de residuos", se desarrolló entre los días 20 y 24 <u>de septiembre de 2021 en la ciudad de Panamá, mediante modalidad virtual.</u>

Organizadores del IX SIIR

El evento estuvo organizado por la Universidad Tecnológica de Panamá -Panamá - en conjunto con la RED IBEROAMERICANA EN GESTIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS, y contando con la logística de la empresa **Consultoría, Estudios y Diseños, S.A.**

Antecedentes

La Red de Ingeniería en Saneamiento Ambiental – REDISA se crea en el 2003 con apoyo económico de la Agencia Española de Cooperación Internacional (AECI) y a partir del 2008 se cuenta con la financiación del Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED) para la conformación de la RED IBEROAMERICANA EN GESTIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS, cuyo acrónimo sigue siendo REDISA (http://www.redisa.net/).

La Red tiene por objetivo el de configurar un espacio común, en el que las Universidades y Centros integrantes puedan compartir los resultados de los proyectos de investigación que los diferentes Grupos de trabajo llevan a cabo en su ámbito común.

Las Universidades y Centros que conforman REDISA son:



COMITE CIENTIFICO

Adolfo Israel Lomeli Alethia Vásquez Morillas Amaya Lobo García de Cortázar Ana Belem Piña Guzmán Ana López Martínez Ana Lorena Esteban Antonio Gallardo Izquierdo Beatriz Adriana Venegas Sahagún Belkis Lara Carlos Alberto Gonzales Clarisa Alejandrino Cláudia Coutinho Nóbrega Claudia Estela Saldaña Duran Claudia Celeste Florentín López Denis Marie Del Valle Edgar Quiñones Bolaños Ellen Pacheco Erick Napoleón Vallester Estefani Rondón Estevao Freire Euclides Manuel Deago Fabian Robles Martínez Fabiola Adam Cabrera Francisco Colomer Gerardo Bernache Gerlin Salazar Vargas Guillermo Monros Tomas Hamilcar Almeida Irma Mercante José Wilmer Runfola Medrano Juan Pablo Ojeda Julieta Ćhini Lamberto Valqui Valqui Laura Patricia Brenes-Peralta Luiza Eugênia da Mota Rocha Cirne Luz Graciela Cruz María del Mar Carlos Alberola Marcel Segismundo Szanto Narea María del Consuelo Hernández Berriel María del Consuelo Mañón Salas María Dolores Bovea Edo María Yolanda Leonor Maribel Velasco Maricelma Ribeiro Morais Marta Braulio Miguel Cuartas Hernández Monica Pertel Mónica Eljaiek Urzola Nancy Merary Jiménez Norma Graciela Cantero Araujo **Otoniel Buenrostro Delgado** Patricio Marques de Souza Regia Lucia Lopes Roberto Lima Morra **Rooel Campos** Rosa María Espinosa Samantha Sotelo Sara Oieda Silvia Soto Susana Llamas Sylvie Turpin

(Dirección General de Medio Ambiente, Mexico) (Universidad Autónoma Metropolitana, México) (Universidad de Cantabria, España) (Instituto Politécnico Nacional, México) (Universidad de Cantabria) (Universidad de Cantabria, España) (Universitat Jaume I, España) (Universidad de Guadalajara, México) (Universidad Latina de Panamá, Panamá) (Instituto Tecnológico Superior de Abasolo, México) (Universidad Nacional de Cuyo, Argentina) (Universidad de Federal da Paraíba, Brasil) (Universidad Autónoma de Navarit, México) (Universidad Católica Nuestra Señora de la Asunción, Paraguay) (Universidad Tecnológica de Panamá, Panamá) (Universidad de Cartagena, Colombia) (Universidad de Federal do Río de Janeiro, Brasil) (Universidad Tecnológica de Panamá, Panamá) (Universidad de Cantabria, Chile) (universidad de Federal do Río de Janeiro, Brasil) (Universidad Tecnológica de Panamá, Panamá) (Instituto Politécnico Nacional, México) (Universidad Católica Nuestra Señora de la Asunción, Paraguay) (Universitat Jaume I, España) (Centro de Investigaciones y Estudios Superiores en Antropología Social, México) (Universidad de Costa Rica, Costa Rica) (Universitat Jaume I, España) (universidad de Federal da Paraíba, Brasil) (Universidad Nacional de Cuyo, Argentina) (Universidad de Los Andes, Venezuela) (Universidad Nacional de Cuyo, Argentina) (Universidad Nacional de Cuyo, Argentina) (Universidad Jaume I, Perú) (Instituto Tecnológico de Costa Rica, Costa Rica) (universidad de Federal de Campina Grande, Brasil) (Secretaría Nacional de Ciencia, Tecnología – SENACYT, Panamá) (Universitat Jaume I, España) (Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile) (Instituto Tecnológico de Toluca, México) (Instituto Tecnológico de Toluca, México) (Universitat Jaume I, España) (Instituto Politécnico Nacional, México) (Universidad Autónoma Metropolitana, México) (Universidad de Estadual da Paraíba, Brasil) (Universitat Jaume I, España) (Universidad de Cantabria, España) (Universidad de Federal do Río de Janeiro, Brasil) (Universidad de Cartagena, Colombia) (Universidad Nacional Autónoma de México, México) (Universidad Católica Nuestra Señora de la Asunción) (Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, México) (Universidad de Federal de Campina Grande, Brasil) (Instituto Federal de Río Grande del Norte, Braszil) (Universidad Católica Nuestra Señora de la Asunción, Paraguay) (Instituto Tecnológico de Costa Rica, Costa Rica) (Universidad Autónoma Metropolitana, México) (Universidad Autónoma de Baja California, México) (Universidad Autónoma de Baja California, México) (Instituto Tecnológico de Costa Rica, Costa Rica) (Universidad Nacional de Cuyo, Argentina) (Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Azcapotzalco, Mexico)



FOTOCATALIZADORES BACTERICIDAS DE PEROVSKITA HEXAGONAL Sr4Mn2CuO4 PARA LA DEGRADACIÓN DE LIXIVIADOS RESISTENTES A TRATAMIENTOS CONVENCIONALES

Monrós Guillermo, Cerro Sara, Badenes José Antonio, Llusar Mario

¹Química Inorgánica Medioambiental y Materiales Cerámicos, Dpto. Química Inorgánica y Orgánica, Universidad Jaume I, Castellón, monros@uji.es.

Resumen

Los procesos de oxidación fotocatalítica se han considerado uno de los métodos prometedores aplicados para el tratamiento de los lixiviados de rellenos sanitarios. Los colorantes azoicos contienen el grupo -N=N- y son ampliamente utilizados como colorantes en la industria textil, papelera, alimentaria, etc. (Rojo Congo, Azul de metileno, Naranja II...) son compuestos resistentes al tratamiento convencional, siendo la fotocatálisis una alternativa a su tratamiento eficiente en los lixiviados de residuos. En esta comunicación se evalúa la actividad fotocatalítica de composites de composición formal Sr₄Mn₂CuO₄ y con cerio sustituyendo parcialmente a Mn (Sr₄MnCeCuO₄) así como de los materiales calcinados a 1000°C/12h con estructura de perovskita hexagonal distorsionada (grupo espacial P321). Los composites fueron obtenidos por métodos de descomposición metal-orgánica (MOD) o ruta citratos en fase acuosa así como de Sol-Gel basados en la hidrólisis-condensación de disoluciones alcohólicas de nitratos (PG). Los materiales secos a 110°C son de color negro intenso con un aspecto vítreo y presentan alta capacidad de fotodegradación frente a Naranja II, con valores de periodos de semivida similares a la anatasa de referencia (P25 de Degussa). En el caso de las muestras calcinadas a 1000°C/12h los tiempos de vida media son 10 veces superiores. Aunque la actividad fotocatalítica es biocida, es deseable combinar métodos bactericidas diferentes pero complementarios (como los iones Cu²⁺ en este caso: en 1852 Victor Burg descubrió que las personas que trabajaban con cobre tenían muchas menos muertes por cólera que cualquier otra persona, estudios posteriores confirman su actividad bactericida).

Abstract

Photocatalytic oxidation processes have been considered to be one of the promising methods applied for leachate from landfills. Azo dyes that contain the -N = N- group are widely used as colorants in the textile, paper, food industry, etc. (Congo Red, Methylene Blue, Orange II ...) and are compounds resistant to conventional treatment, being photocatalysis an alternative to its efficient treatment in the waste leachate. In this communication, the photocatalytic activity of composites of formal composition $Sr_4Mn_2CuO_4$ and with cerium partially substituting Mn ($Sr_4MnCeCuO_4$) as well as materials calcined at $1000^{\circ}C/12h$ with distorted hexagonal perovskite structure are evaluated. The composites were obtained by methods of metal-organic decomposition (MOD) or aqueous citrate route as well as Sol-Gel based on the hydrolysis-condensation of alcoholic solutions of nitrates (PG). Dry materials at $1100^{\circ}C/12h$, the reference anatase (Degussa P25). In the case of samples fired at $1000^{\circ}C/12h$, the half-life times are 10 times higher. Although the photocatalytic activity is biocidal, it is desirable to combine different but complementary bactericidal methods (such as Cu2 + ions in this case: in 1852 Victor

Burg discovered that people who worked with copper had far fewer deaths from cholera than anyone else, later studies confirm its bactericidal activity).

Palabras clave/keywords:

Lixiviados, cerámicas fotocatalíticas, azoderivados, cobre, cerium./Leachates, photocatalytic ceramics, azo dyes, copper, cerium.

1. Introducción

El lixiviado de los rellenos sanitarios puede crear un problema grave para el suelo y la calidad del agua subterránea cerca de los rellenos sanitarios, especialmente en la temporada de lluvias. El costo y la eficiencia del tratamiento de lixiviados por los métodos actuales, como los métodos químicos y físicos, aún no son adecuados para su uso generalizado; por lo tanto, es necesario encontrar un método adecuado y respetuoso con el medio ambiente para resolver este problema. Los procesos de oxidación fotocatalítica se han considerado uno de los métodos prometedores aplicados para el tratamiento de estos lixiviados. Se llevaron a cabo varios estudios sobre esto que demostraron ser útiles y pueden acoplarse con la energía solar, por lo que puede convertirse en una solución muy rentable para el tratamiento de lixiviados. La anatasa es la referencia como material fotocatalizador por su alta actividad, estabilidad, bajo coste y baja toxicidad, L.T.T. Nguyen utiliza anatasa TiO₂ para el tratamiento de lixiviados de vertederos demostrando que en las condiciones óptimas para el proceso de tratamiento (pH 4, catalizador de TiO₂ de 0,05 g / L y exposición a UV de 90 minutos) se podía eliminar hasta un 67,2% de DQO y un 56,4% de color (de composición formal Sr₄Mn₂CuO₄ y con cerio sustituyendo parcialmente a Mn (Sr₄MnCeCuO₄) así como de los materiales calcinados a 1000°C/12h con estructura de perovskita hexagonal distorsionada (grupo espacial P321) (L.T.T. Nguyen, 2015). Sin embargo, la anatasa presenta problemas asociados con baja velocidad de fotocatálisis y necesidad de irradiación UV al no acoplarse su band gap con la luz solar: la utilización de composites cerámicos puede mejorar estos aspectos. Los colorantes azoicos contienen el grupo –N=N- son ampliamente utilizados como colorantes en la industria textil, papelera, alimentaria, etc. (Rojo Congo, Azul de metileno, Naranja II...) son compuestos resistentes al tratamiento convencional, siendo la fotocatálisis una alternativa a su tratamiento eficiente en los lixiviados de residuos (Gargori, 2009). En esta comunicación se estudia la capacidad fotocatalítica de composites de composición formal Sr₄Mn₂CuO₄ y con cerio sustituyendo parcialmente a Mn (Sr₄MnCeCuO₄) así como de los materiales calcinados a 1000°C/12h con estructura de perovskita hexagonal distorsionada (grupo espacial P321) (Bae B., 2017).

2. Metodología

En esta comunicación se evalúa la actividad fotocatalítica de composites de composición formal Sr₄Mn₂CuO₄ y con cerio sustituyendo parcialmente a Mn (Sr₄MnCeCuO₄) así como de los materiales calcinados a 1000°C/12h con estructura de perovskita hexagonal distorsionada (grupo espacial *P321*).

2.1 Síntesis.

Los composites fueron obtenidos por métodos de coprecipitación (CO, de descomposición metal-orgánica (MOD) o ruta citratos en fase acuosa así como de Sol-Gel basados en la hidrólisis-condensación de disoluciones alcohólicas de nitratos (PG). En el método CO para 10 g de producto final se disolvieron los nitratos de Sr (Sr(NO₃)₂), Mn (MnN₂O₆. 4H₂O), Cu (Cu(NO₃)₃. 2 ½ H₂O) y en su caso de Ce (Ce(NO₃)₃. 6H₂O)

y se disolvieron en 200 ml de agua, posteriormente manteniendo agitación y una temperatura de 70°C se añadió gota a gota amoniaco 16% hasta formación de un gel. En el método MOD a la disolución de nitratos se añadieron 0,5 moles de ácido cítrico por mol de compuesto final y se neutraliza con amoniaco 16% hasta la formación de gel. En el método PG los nitratos se disuelven en 200 ml de etanol absoluto y se mantienen 24 h a temperatura ambiente y agitación continua en recipiente cerrado con película de polietileno. Los geles se secaron en estufa a 110°C. Los materiales secos a 110°C son de color negro intenso con un aspecto vítreo en el caso de las muestras CO y MOD, en cambio PG presenta una coloración blanca (Figura 1)

2.2. Métodos de caracterización.

Las muestras se caracterizaron en un difractómetro Siemens D5000 con radiación Cu K_{α} en el intervalo 10-70°2 θ , velocidad de barrido 0.05°2 θ /s, constante de tiempo 10 s y condiciones de 40 kV y 20 mA.

El color se midió mediante los parámetros de color L*a*b* siguiendo la metodología CIE (Commission International de l'Eclairage) utilizando el espectrómetro Jasco V670, con iluminante D65 y observador 10°. En este método, L* mide la claridad (100=blanco, 0=negro), a* y b* miden el chroma (-a*=verde, +a*=rojo, -b*=azul, +b*=amarillo) (Cerro S, 2012).

Los espectros UV-Vis-NIR de las muestras de polvo cocido y también de las aplicaciones de los pigmentos se recolectaron muestras usando el espectrómetro Jasco V670 mediante la técnica de reflectancia difusa. La energía de band gap de los semiconductores se calculó mediante el método de Tauc utilizando los espectros UV-Vis-NIR de Kubelka-Munk (Tauc J., 1966).

La caracterización microstructural de los polvos se realizó con un microscopio electrónico de (SEM, Scanning Electron Microscopy) Leo-440i de LEYCA.

Para el seguimiento de la cinética de fotodegradación de los substratos se realizó el montaje que aparece en la Figura 1 con una lámpara de mercurio de media presión de 125 W de potencia, con espectro de emisión que presenta tres líneas características a 254, 313 y 365 nm, empleada como fuente de radiación UV sobre la disolución contenida en un reactor de vidrio de cuarzo (que minimiza el filtrado de la radiación UV de la fuente) refrigerado por una camisa con corriente de agua. Se utilizaron disoluciones del colorante monoazo Naranja II de concentración $0.6 \cdot 10^{-4}$ M tamponadas a pH 7,4 con una mezcla de NaH₂PO₄·4H₂O y Na₂HPO₄·7H₂O (Panreac, S.A) a la que se añade el polvo fotocatalizador en suspensiones de 500 mg/l mantenidas en agitación continua (Gargori, 2009).

La degradación de Naranja II se siguió por colorimetría a 480 nm. Las curvas de fotodegradación se analizan según el modelo de Langmuir-Hinshelwood (Cerro 2012). Con bajas concentraciones iniciales (C_o) y con baja absorción por el fotocatalizador este modelo cinético sigue la ecuación 1:

$$\ln \frac{c}{c_0} = kKt = K_{app}t \tag{1}$$

Donde t= tiempo de irradiación, C= concentración actual del colorante.

Al representar ln(C/Co) frente al tiempo de irradiación, la cinética que sigue el modelo Langmuir-Hinshelwood presenta un ajuste lineal siendo la pendiente de la recta la constante aparente de velocidad de primer orden K_{app} . El tiempo de semivida ($t_{1/2}$) se puede calcular considerando las expresiones:

$$\ln \frac{\frac{c_0}{2}}{c_0} = K_{app} t_{1/2} \qquad t_{1/2} = -\frac{\ln 2}{K_{app}}$$
(2 y 3)

2.3. Resultados y discusión.

La Figura 1 presenta los composites secos Sr₄Mn₂CuO₉ y la Figura 2 los de la composición con cerio Sr₄MnCeCuO₉ incluyendo su L*a*b* y difractograma de rayos X, así como calcinados a 1000°C/3h incluyendo los espectros Kubelka Munk de absorbancia óptica. En los composites secos se observa un carácter amorfo con cristalización de sales secundarias de nitrato de estroncio en PG y MOD, en cambio en CO cristaliza NH₄NO₃ en el caso de la formulación sin cerio y en los segundos con cerio cristaliza nitrato de estroncio en las tres muestras. Todas las muestras preesentan una coloración negra o marrón oscuro como indican los valores L*a*b* incluidos en la imagen de los polvos, salvo la muestra PG no calcinada de aspecto claro. Al calcinar a 1000°C/3h cristaliza la perovskita hexagonal Sr₄MnCeCuO_{9r} como fase única en todas las muestras picos intensos de la perovskita SrCeO₃ (picos C en la Fig.1)

En la Figura 3 se presentan las curvas de fotodegradación de Naranja II con muestras representativas, los composites secados a 110°C (K1 muestras sin Ce (Sr₄Mn₂CuO₉), K2 muestras con Ce (Sr₄MnCeCuO₉)) y sus homólogas calcinadas a 1000°C/3h. En la Tabla 1 se observa que los materiales sin calcinar presentan excelentes resultados de fotodegradadción frente a Naranja II, con valores del periodo de semivida similares a la referencia P25 de Degussa, sin embargo los finos polvos dispersados son difíciles de recuperar y no se han podido realizar pruebas de ciclado. En el caso de las muestras calcinadas a 1000°C/12h los tiempos de vida media son 10 veces superiores. Aunque la actividad fotocatalítica es biocida, la ventaja de estos composites es que combina métodos bactericidas diferentes pero complementarios ya que en la composición se incluyen iones Cu²⁺ en este caso: en 1852 Victor Burq descubrió que las personas que trabajaban con cobre tenían muchas menos muertes por cólera que cualquier otra persona, estudios posteriores confirman su actividad fotocatalítica significativa al presentar valores de periodo de semivida similares a la prueba CONTROL sin adición de fotocatalizador.

El estudio por espectroscopía UV-Vis-NIR utilizando el modelo de Kubelka-Munk, que se presenta para las muestras calcinadas en las Figuras 1 y 2 para las muestras sin cerio y con presencia de cerio, indica la presencia de una banda de absorción adicional con punto de inflexión en 800 nm para todas las muestras con valores de bandgap de 1,55 eV medido por el método de Tauc. Aunque en principio cubriría el intervalo apto para el desarrollo de fotoactividad, el semiconductor no se muestra activo frente a Naranja II, a pesar también de que presentan partícula finas, como se observa en la Figura 4 donde se compara con una muestra de CE obtenida por el método convencional cerámico a partir de carbonato de estroncio y óxidos de cobre (II) y Mn(III) calcinada a 1000°C/3h)) con partículas de 0.5-1 μ m de tamaño medio formando agregados de 1-7 μ m y la muestral CO de la composición sin cerio K1 que presenta partículas más finas de 0.5 μ m formando agregados de 2-8 μ m. La posible rápida recombinación de los pares hueco-electrón explicaría este resultado.

Sr ₄ Mn ₂ CuO ₉							
Disolución de Nitratos	PG (110ºC)	CO (110ºC)	MOD (110ºC)				
	47.35/-2.56/14.07						
			R RR R R RR R				
	PG (100ºC/3h)	CO (100ºC/3h)	MOD (100ºC/3h)				
	26,04/6,95/4,33	31,90/9,28/10,99	29,51/8,09/8,55				
	Sr ₄ Mn ₂ CuO ₉ fase única	Sr ₄ Mn ₂ CuO ₉ fase única	Sr4Mn2CuO9 fase única				
	14 2 0 100 200 200 200 100 100 100 100 100 100	15 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20	36 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10				

Figura 1. Composites secos Sr₄Mn₂CuO₉ incluyendo su L*a*b* y difractograma de rayos X, así como calcinados a 1000ºC/3h incluyendo los espectros Kubelka Munk de absorbancia óptica. Fases cristalinas: N (NH₄NO₃), R(Sr(NO₃)₂)

Sr₄MnCeCuO₀							
Disolución de Nitratos	PG seco(110ºC)	CO seco (110ºC)	MOD seco (110ºC)				
	0453/5,77 F16,19						
	R R R R R R R R R R R R	R R RR R R R R R R R R R R	- RRRRRRRRRRRRRRRRR				
	PG (100ºC/3h)	CO (100ºC/3h)	MOD (100ºC/3h)				
	29,17/7,43/5,93	35,99/6,86/7,97	26,80/3,90/3,93				
	Sr ₄ Mn ₂ CuO ₉ y C (SrCeO ₃) C C C	Sr4Mn2CuO ₉ y C (SrCeC	3) - Sr ₄ Mn ² CuO ₉ y C (SrCeO ₃)				
	18 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10	H	14 12 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10				

Figura 2. Composites secos $Sr_4MnCeCuO_9$ incluyendo su L*a*b* y difractograma de rayos X, así como calcinados a 1000°C/3h incluyendo los espectros Kubelka Munk de absorbancia óptica. Fases cristalinas: R(Sr(NO₃)₂), C(SrCO₃)



Figura 3. Curvas de fotodegradación de Naranja II con muestras representativas: K1 muestras sin Ce (Sr₄Mn₂CuO₉), K2 muestras con Ce (Sr₄MnCeCuO₉) secas o calcinadas a 1000ºC.

Tabla 1. Parámetros de la fotodegradación de Naranja II de las muestras de la Figura 3 utilizando dos referencias: TiO₂ P25 de Degussa de fotoqactividad comercial contrastada y CONTROL realizada sin adición de ningún fotocatalizador.

Muestra	t _{1/2} (min)	R ²			
K1 -CO	37	0,814			
K1-MOD	40	0,810			
K2-CO	37	0,784			
K2-MOD	39	0,907			
K1-CO-1000°C	495	0,986			
K2-MOD-1000°C	470	0,897			
P25 (Degussa)	27	0,980			
CONTROL	497	0,890			



Figura 4. Microscopía SEM de muestras CE obtenidas por elmétodo convencional cerámico (a partir de carbonato de estroncio y oxidos de Cu (II) y Mn(III)) y la muestra K1-CO-1000ºC ambas calcinadas a 1000ºC

3. Conclusiones

El lixiviado de los rellenos sanitarios puede crear un problema grave para el suelo y la calidad del agua subterránea cerca de los rellenos sanitarios, especialmente en la temporada de lluvias. Los procesos de oxidación fotocatalítica se han considerado uno de los métodos prometedores aplicados para el tratamiento de estos lixiviados. Se prepararon composites obtenidos por métodos de coprecipitación (CO, de descomposición metal-orgánica (MOD) o ruta citratos en fase acuosa así como de Sol-Gel basados en la hidrólisis-condensación de disoluciones alcohólicas de nitratos (PG) de composición Sr₄Mn₂CuO₉ y con sustitución de Mn por cerio Sr₄MnCeCuO₉ así como calcinados a 1000°C/3h. En los composites secos se aprecia un carácter amorfo con cristalización de nitratos de estroncio y/o de amonio preesentando una coloración negra salvo la muestra PG no calcinada de aspecto claro. Al calcinar a 1000°C/3h cristaliza la perovskita hexagonal Sr₄MnCeCuO₉ como fase única en todas las muestras sin cerio, en cambio, el cerio no entra completamente en disolución sólida en la red de perovskita hexagonal y aparecen en todas las muestras picos intensos de la perovskita SrCeO₃.

Los composites secados a 110°C presentan excelentes resultados de fotodegradadción frente a Naranja II, con valores del periodo de semivida similares a la referencia P25 de Degussa, sin embargo los finos polvos dispersados son difíciles de recuperar y no se han podido realizar pruebas de ciclado. Aunque la actividad fotocatalítica es biocida, La ventaja de estos composites es que combina métodos bactericidas diferentes pero complementarios ya que en la composición incluyen iones bactericidas Cu²⁺ con la propia actividad fotocatalítica

Los materiales calcinados, en cambio, no presentan una actividad fotocatalítica significativa al presentar valores de periodo de semivida similares a la prueba CONTROL sin adición de fotocatalizador. Aunque su bandgap de 1,55 eV y cubriría el intervalo apto para el desarrollo de fotoactividad, el semiconductor no se muestra activo frente a Naranja II, a pesar también de que presentan partícula finas: la posible rápida recombinación de los pares hueco-electrón explicaría este resultado.

Agradecimientos.

Los autores agradecen la financiación de la Universidad Jaume I (Proyecto UJI B2018-43).

Referencias

Bae B, Takeuchi N, Tamura S, Imanaka N. (2017), Environmentally friendly orange pigments based on hexagonal perovskite-type compounds and their high NIR reflectivity, Dyes and Pigments, 147, 523-528.

Cerro S., Galindo R., García A., Monrós A., Badenes J. Gargori C., Monrós G. (2012), Photocatalysts in ceramics, Ceramic Forum International, 89,5, E143-E149.

Gargori C., Galindo R., Llusar M., Tena M.A., Monrós G., Badenes J. A. (2009) Photocatalytic degradation of Orange II by titania addition to sol-gel glasses, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 50,314-320.

Nguyen L.T.T. , (2015), Small scale landfill leachate treatment using photocatalytic oxidation process, Journal of Science and Technology, 53(3A):49-54

Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. (1966), Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium,, Phys. Status Solidi,15,2:627–637.

Yasuyuki M., Kunihiro K., Kurissery S., Kanavillil N., Sato Y., Kikuchi Y. (2010), Antibacterial properties of nine pure metals: a laboratory study using Staphylococcus aureus and Escherichia coli, Biofouling, 26(7), 851-8. Doi: 10.1080/08927014.2010.527000.

Zou, Y., Zhang, Y., Yu, Q., Chen H. (2020), Photothermal bactericidal surfaces: killing bacteriausing light instead of biocides, Biomater. Sci., Advance Article DOI: 10.1039/d0bm00617c