

# Fotodecoloración de rojo de alizarina con películas delgadas de tetracarboxifenilporfirina de hierro (III) adsorbida sobre dióxido de silicio

Discoloration of alizarin red on thin films of Fe (III)-tetracarboxyphenyl porphyrin deposited on silicon oxide

Carlos Diaz-Urbe<sup>1</sup> ; Kevin Vera<sup>2</sup> ; Dariana Vega<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidad del Atlántico. Barranquilla, Colombia. carlosdiaz@mail.uniatlantico.edu.co,

<sup>2</sup>Universidad del Atlántico. Barranquilla, Colombia. kevinvera@mail.uniatlantico.edu.co,

<sup>3</sup>Universidad del Atlántico. Barranquilla, Colombia. darianavega@mail.uniatlantico.edu.co

Recibido: 16 de octubre de 2019 Aceptado: 19 de noviembre de 2019

**Resumen-** El rojo de alizarina es un colorante de antraquinona soluble en agua que se usa ampliamente en la industria textil como agente de tinción y se considera uno de los contaminantes más recalcitrantes y duraderos. La reacción de Fenton puede usarse para destruir una amplia variedad de compuestos orgánicos: un ion ferroso reacciona con el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) para formar un radical hidroxilo ( $HO\cdot$ ) que es un poderoso agente oxidante. La velocidad de esta reacción podría aumentarse cuando se expone a la luz UV-Vis, este método se conoce como proceso de Foto-Fenton y constituye una alternativa atractiva a los procesos de oxidación avanzada. En este trabajo se estudió la decoloración fotocatalítica del colorante rojo de alizarina mediante un proceso Foto-Fenton heterogéneo inducido por luz visible; para tal fin, se utilizaron películas delgadas de tetra(4-carboxifenil) porfirina de hierro (III) adsorbidas sobre dióxido de silicio. La caracterización del catalizador fue realizada por UV-Vis, reflectancia difusa e IR-FT. Los ensayos fueron realizados a tres (3) valores de pH 1.0, 3.0 y 5.0; finalmente, se utilizó el modelo cinético descrito por Langmuir-Hinshelwood para obtener los parámetros cinéticos del proceso de fotodecoloración. Los resultados mostraron que la mayor decoloración del rojo de alizarina se presentó a un pH de 1.0; además, el modelo de pseudo-primer orden aplicado permitió obtener la constante de velocidad (k) del proceso de decoloración encontrando que el mayor valor de k fue  $1.1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Los radicales hidroxilo se detectaron por atrapamiento químico a través de fluorescencia indirecta del ácido 2-hidroxitereftálico. Los procesos de foto-Fenton

basados en sistemas de catálisis heterogénea resuelven parte de estos problemas ambientales, proporcionando una fácil separación y recuperación del catalizador de las aguas residuales tratadas, en el que no es corrosivo y, además, es ecológico.

**Palabras clave-** Porfirina, foto-Fenton, radical hidroxilo, rojo de alizarina, luz visible, catálisis.

**Abstract-** Alizarin Red is a water soluble anthraquinone dye used extensively in the textile industry as a staining agent and is considered to be one of the most recalcitrant and durable pollutants. Fenton reaction can be used to destroy a wide variety of organic compounds: a ferrous ion reacts with hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) to form hydroxyl radical ( $HO\cdot$ ) which is a powerful oxidizing agent. The rate of this reaction could be increased when exposed to UV-vis light, this method is known as photo-assisted Fenton process and constitutes an attractive alternative of advance oxidation process. In this work, we studied the alizarin red dye photocatalytic discoloration through heterogeneous Photo-Fenton process induced by visible light; we used tetra (4-carboxyphenyl) porphyrin iron (III) adsorbed on silicon dioxide thin films. The characterization of the catalyst was carried out by UV-Vis, diffuse reflectance and IR-FT; The tests were carried out at three (3) pH values 1.0, 3.0 and 5.0; finally, the kinetic model described by Langmuir-Hinshelwood was used to obtain kinetic parameters for photo-discoloration process. The results showed that at pH = 1.0 highest alizarin red photo-discoloration percentage was

**Citar este artículo como:** Diaz-Urbe C., Vera K., & Vega D. Fotodecoloración de rojo de alizarina con películas delgadas de tetracarboxifenilporfirina de hierro (III) adsorbida sobre dióxido de silicio. ITECKNE, 17(1), 49 - 55. doi: <https://doi.org/10.15332/iteckne.v17i1.2429>

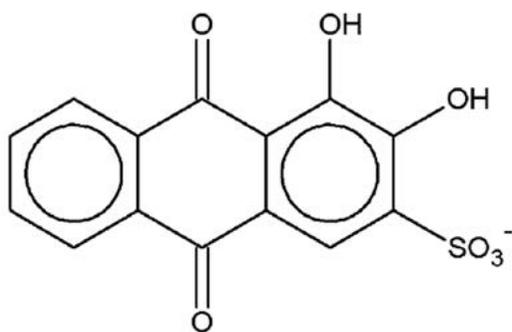
reported; furthermore, after applied the pseudo-first order model, we obtained rate constants ( $k$ ) for discoloration process that finds the highest  $k$  value was  $1.1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . The hydroxyl radicals were detected by chemical trapping through indirect fluorescence of the 2-hydroxyterephthalic acid. Photo-Fenton processes based on heterogeneous catalysis systems solve part of these environmental problems providing an easy separation and recovery of the catalyst from the treated wastewater, wherein it is noncorrosive, and, besides, it is environmentally friendly.

**Keywords**– Porphyrin, photo-fenton hydroxyl radical, alizarin red dye, visible light, catalysis.

## 1. Introducción

La industria textil se ha caracterizado por crear un impacto negativo por la contaminación del medio ambiente al verter sus aguas residuales con diversos tipos de colorantes; poniendo así en riesgo la flora y la fauna de la región y hasta la salud humana [1], [2]. Uno de estos colorantes es el rojo de alizarina, Fig.1, una antraquinona altamente soluble en agua, contaminante recalcitrante y duradero, sintetizado por sulfonación de alizarina [3].

Fig. 1. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL ROJO DE ALIZARINA



Fuente: Los autores.

La contaminación del agua por colorantes ha obligado a la búsqueda intensiva de mejores tecnologías de tratamiento, sin embargo, los métodos convencionales son poco prácticos a la hora de eliminar contaminantes orgánicos y aquellos métodos que han mostrado cierto grado de eficiencia, resultan ser altamente costosos, debido a la compra periódica de reactivos y a la generación de lodos que deben ser tratados posteriormente [4]. Con el fin de optar por nuevos méto-

dos, se han estudiado diversas alternativas para realizar la degradación de colorantes orgánicos, entre ellos se encuentran los procesos de oxidación avanzada [5-7]. En estos procesos se produce el radical hidroxilo, un poderoso oxidante que garantiza mayor y mejor depuración de las aguas contaminadas [8].

Entre los procesos de oxidación avanzada se encuentra el proceso Fenton, a través de este método se puede eliminar una amplia variedad de contaminantes orgánicos, debido a la oxidación del ion Fe(II) a Fe(III), descomponiendo a su vez el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y produciendo radicales hidroxilo [9]. La velocidad de esta reacción se puede optimizar si emplea radiación UV/visible, este método es conocido como proceso foto-Fenton [10]; este tipo de reacciones ofrece la posibilidad de utilizar la radiación solar como fuente primaria de energía, lo que le otorga al proceso un significativo valor ambiental. Una desventaja que se ha presentado durante la implementación de este proceso es el uso del catalizador en forma de polvo, lo que hace que se deba realizar un proceso posterior para la recuperación del catalizador [11], [12]. En este trabajo utilizamos la modalidad de películas delgadas de tetracarboxifenilporfirina de hierro (III) adsorbida sobre el dióxido de silicio con el fin de estudiar la decoloración del rojo de alizarina, mediante un proceso foto-Fenton heterogéneo inducido con luz visible, recuperando de manera fácil y rápida el fotocatalizador para su posterior reutilización.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 Reactivos y equipos

Todos los reactivos usados en este trabajo fueron de grado analítico, los espectros UV-Vis fueron medidos en un espectrofotómetro Hewlett-Packard 8453. Los espectros FT-IR (KBr) fueron medidos en un espectrómetro Bruker Tensor 27. Los espectros de fluorescencia fueron medidos en un espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301PC.

### 2.2 Preparación y caracterización del catalizador

Para la síntesis de la tetracarboxifenilporfirina se añadieron 30 mmol de pirrol previamente destilado a una mezcla de 4-carboxibenzaldehído (30 mmol), ácido propiónico (105 mL) y nitrobenzono

(45 mL). La mezcla fue calentada a 120 °C durante 1 h. El solvente se removió por destilación al vacío y el sólido obtenido se disolvió en solución de NaOH (0,1 M). La porfirina se precipitó con una solución de HCl 1M, se disolvió en etanol y se cristalizó por evaporación del solvente [13].

La metaloporfirina se preparó colocando en contacto la TCPP (0.33mmol) con 1.82 mmol de cloruro de hierro (III) a reflujo, en N,N'-dimetilformamida (70 ml) durante 2 h. La N,N'-dimetilformamida fue removida por destilación y el sólido obtenido fue disuelto en solución de NaOH (0,1 M). La TCPPFe (III) se precipitó con una solución de HCl 1M. Finalmente se filtró la porfirina y se secó a temperatura ambiente [14]. El fotosensibilizador fue caracterizado por espectrofotometría UV-Vis e IR-FT.

El SiO<sub>2</sub> se preparó según el procedimiento reportado en la literatura [15]. Se colocó 10 mL de tetraetoxisilano (TEOS) a reflujo por 4 horas en 100 mL de una solución de agua/etanol absoluto (1/8 molar) a pH=3 (ajustado con HNO<sub>3</sub>) a 60 °C con agitación magnética. Posteriormente, se adicionó etanol absoluto (10 mL) y se aumentó la temperatura a 76 °C manteniendo reflujo durante 24 h. La muestra se rotoevaporó y el sólido calcinado se dejó en atmósfera de aire durante 4 h a 450 °C.

La adsorción de la TCPPFe en la superficie de SiO<sub>2</sub> se realizó colocando en suspensión 8.3 mmol de SiO<sub>2</sub> en 250 mL de una solución 0,4 M de TCPPFe (pH>10) durante 1h. Posteriormente, el pH se ajustó a 3,0 con una solución 0,1N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Después se filtró el sólido, se lavó con agua destilada y se dejó secar a temperatura ambiente [11]. La TCPPFe adsorbida sobre SiO<sub>2</sub> fue analizada por reflectancia difusa.

Las películas delgadas se prepararon a través de una suspensión de TCPPFe (III)/SiO<sub>2</sub> mezclando 0.30 g de la porfirina previamente macerada en un mortero durante 15 min con 0.60 g polietilenglicol-PEG, y 2.00 mL de isopropanol; la mezcla se mantuvo en agitación por 1 h. La suspensión obtenida fue colocada sobre un sustrato de vidrio (sílice) utilizando la técnica Doctor Blade. La película se pre-calentó durante 30 minutos a 120 °C, con el fin de evaporar el disolvente y formar la película sobre vidrio, luego se sometió a un proceso de calentamiento constante durante 1 h a 220 °C para la obtención de una película más fina en nuestro sustrato.

## 2.3 Detección del radical hidroxilo

Para la generación de radical hidroxilo, se utilizó 10 mL de una solución de 500 ppm de ácido tereftálico a pH=3 la cuál posteriormente se le fue adicionado 0.200 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La solución anterior conteniendo la película delgada de TCPPFe(I-II)/SiO<sub>2</sub> fue irradiada con luz visible. La formación del radical hidroxilo fue detectada monitoreando el espectro de emisión de fluorescencia del ácido 2-hidroxitereftálico (excitación a 315 nm) [16].

## 2.4 Fotodecoloración del rojo de alizarina

En un foto-reactor tipo batch fue llevada a cabo la oxidación del colorante [11]. Este equipo cuenta con el espacio necesario para la instalación de las películas de TCPPFe(III)/SiO<sub>2</sub> donde se puso en contacto con la mezcla que contenía el rojo de alizarina. A esta solución se añadieron 200 µL de peróxido de hidrógeno y se irradió con luz visible; posteriormente se tomaron diferentes muestras en diversos tiempos para realizar el seguimiento de la degradación del colorante. Las reacciones fueron llevadas a cabo a una temperatura de 25°C.

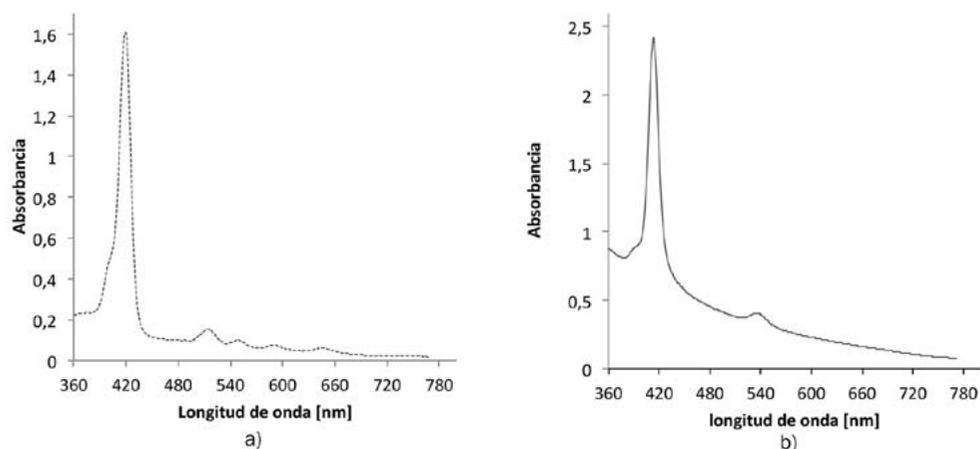
# 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 3.1 Caracterización del catalizador

El espectro UV-vis de la TCPP obtenido en este trabajo se muestra en la (Figura 2a), en él se observa la banda de absorción Soret a 419 nm (transición a<sub>1u</sub>(π)-e<sub>g</sub>\* (π)), y 4 bandas Q (514, 548, 588 y 645 nm) características de la porfirina no metálica, correspondientes a transiciones a<sub>2u</sub>(π)-e<sub>g</sub>\* (π) [17].

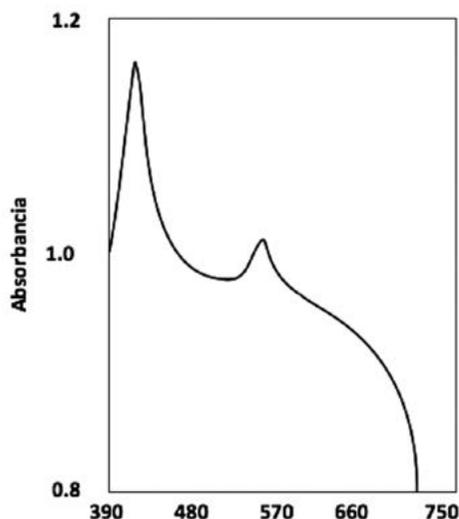
El espectro UV-vis de la TCPPFe (Figura 2b) exhibe la banda Soret a 413 nm y 1 banda Q en 534 nm. La disminución del número de bandas Q es típica de las metaloporfirinas. Cuando el ión metálico se coordina con los átomos de nitrógeno del macrociclo, la simetría de la molécula se incrementa y el número de bandas Q decrece [15]. La metalación de las porfirinas produce desplazamiento de las bandas Soret y Q por la interacción del metal con la nube electrónica π de los macrociclos. En el espectro de la TCPPFe se observa un desplazamiento de las bandas de absorción hacia el azul, posiblemente debido a la desestabilización de la nube electrónica π del ligando inducida por el metal e incremento de la energía

Fig. 2. (A) ESPECTRO UV-VIS DE LA TCPP. (B) ESPECTRO UV-VIS DE LA TCPPFE



Fuente: Los autores.

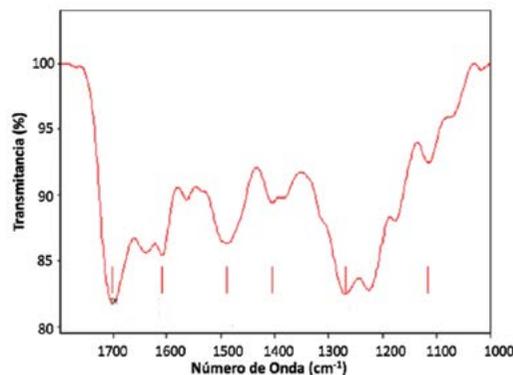
de transición [18]. La figura 3 muestra el espectro de reflectancia difusa de la TCPPFe(III)/SiO<sub>2</sub>. Las bandas de absorción de TCPPFe adsorbida sobre SiO<sub>2</sub> son anchas y de menor intensidad con respecto al espectro de TCPPFe (III), y muestran un corrimiento hacia la región del rojo que puede atribuirse a la distorsión de los anillos de porfirina; el desplazamiento hacia el rojo generalmente se observa cuando las porfirinas son inmovilizadas sobre soportes inorgánicos [19], [20]. En el caso de la TCPPFe (III) adsorbida al SiO<sub>2</sub>, la banda Soret es desplazada de 419 a 427 nm mostrando un corrimiento hacia el rojo y la banda Q de igual manera es desplazada de 534 a 542 nm.

Fig. 3. ESPECTRO DE REFLECTANCIA TCPPFE(III)/SiO<sub>2</sub>

Fuente: Los autores.

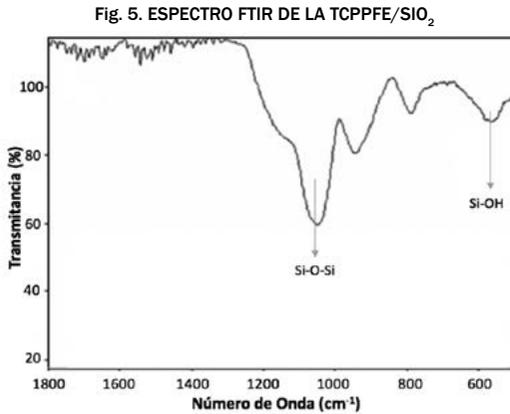
El espectro FTIR (1700-1200 cm<sup>-1</sup>) de la TCPP se muestra en la (Figura 4). La banda característica del grupo ácido carboxílico, (C=O) se observa en torno a 1701 cm<sup>-1</sup>. Los modos de tensión C-O se observan entre 1225 cm<sup>-1</sup> y 1268 cm<sup>-1</sup>, la tensión N-H en el plano se observó en la región de los 1115 cm<sup>-1</sup> [11]. El espectro IR-FT de la TCPPFe es similar al de la TCPP.

Fig. 4. ESPECTRO IR DE LA TCPP



Fuente: Los autores.

La TCPPFe puede adsorberse a la superficie del SiO<sub>2</sub> a través de los ácidos carboxílicos [21]. Se observó una desaparición significativa en la intensidad de las bandas correspondientes a los grupos carboxilato en el espectro IR-FT (Figura 5). No es posible distinguir el tipo de interacción existente entre la TCPPFe y el SiO<sub>2</sub> debido que en la región de 1000 y 1500 cm<sup>-1</sup> aparece una banda ancha e intensa asociada a la vibración del grupo siloxano (Si-O-Si) que solapa las bandas del carboxilato.

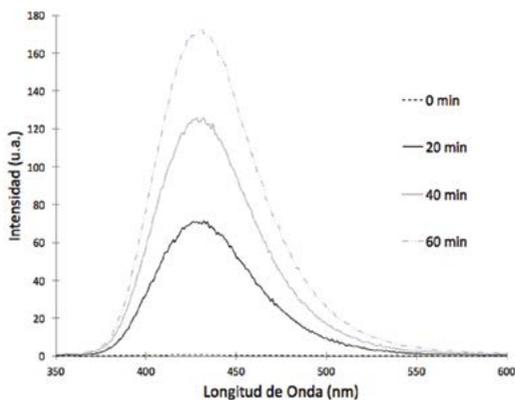


Fuente: Los autores.

### 3.2 Detección del radical hidroxilo

Para la detección del radical hidroxilo utilizamos la medida del espectro de fluorescencia del producto formado entre la reacción de oxidación del ácido tereftálico y el radical hidroxilo [16]. El espectro de emisión fluorescente de la solución se midió durante varios tiempos del proceso de iluminación con luz visible. La Figura 6 muestra el espectro de fluorescencia del compuesto generado, 2-hidroxitereftalato. Esta figura muestra un aumento de la banda de emisión máxima del ácido 2-hidroxitereftálico con el tiempo de reacción. Estos resultados corroboran que los radicales hidroxilos fueron generados por el TCPFFE/SiO<sub>2</sub> bajo irradiación con luz visible.

Fig. 6. ESPECTRO DE FLUORESCENCIA DEL 2-HIDROXITEREFTALATO OBTENIDO A DIFERENTES TIEMPOS DE IRRADIACIÓN



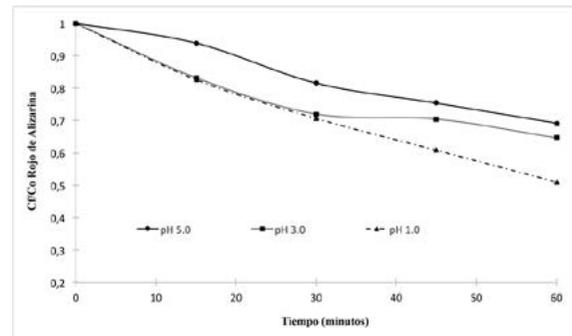
Fuente: Los autores.

### 3.3 Fotodecoloración del rojo de alizarina

Las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo variando el pH (1, 3 y 5) a temperatura ambiente

(25 °C). Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Figura 7.

Fig. 7. SEGUIMIENTO DE LA DECOLORACIÓN DEL ROJO DE ALIZARINA



Fuente: Los autores.

Los resultados, demuestran que el pH influye en la fotodecoloración del rojo de alizarina. En la figura 7 se observa que, a valor más bajo de pH, mayor es la decoloración, esto debido a que a valores de pH bajos se beneficia la generación de radicales hidroxilo. Con base en los resultados mostrados en la figura 6 se hizo el cálculo de la velocidad de reacción a partir de los resultados experimentales obtenidos de la fotodecoloración de rojo de alizarina a un pH=1. La adsorción y la tasa de foto-mineralización de azul de metileno se siguió al modelo de cinética de Langmuir-Hinshe-wood [22].

$$v = -\frac{d[RA]}{dt} = \frac{kK[RA]}{1 + K[RA]} \quad (1)$$

Donde  $v$  es la tasa de mineralización del colorante,  $k$  es la constante de velocidad,  $[RA]$  es la concentración de rojo de alizarina, y  $K$  es el coeficiente de adsorción. La ecuación (1) se puede resolver explícitamente para  $(t)$  para usar cambios discretos en  $[RA]$  desde la concentración inicial hasta un punto de referencia cero. En nuestro caso puede suponerse un modelo aparente de primer orden:

$$v = -\frac{d[RA]}{dt} = k'[C_t] = kK[C_0] \quad (2)$$

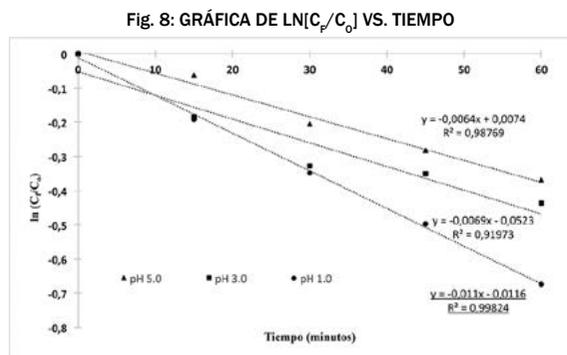
El resultado de la integración entre las ecuaciones 1 y 2:

$$[C_t] = [C_0]_0 e^{-k't} \quad (3)$$

Donde el tiempo  $(t)$  en minutos y  $k'$  es la constante de velocidad de reacción aparente ( $\text{min}^{-1}$ ); el modelo de pseudo-primer orden se ha utilizado en varios estudios para caracterizar el efecto de dife-

rentes condiciones experimentales sobre la tasa de degradación [23-24]. La figura 8 muestra que el proceso de oxidación se ajusta a una cinética de pseudo-primer orden, los resultados indican que el mayor valor de la constante de velocidad de fue de  $1.1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  para un pH de 1.0.

La fotodecoloración del rojo de alizarina puede deberse al proceso de degradación de este colorante mediante un proceso secuencial en el cual se ven presentes la formación de varios productos intermedios. En este proceso foto-Fenton se propone un esquema de reacción similar al reportado por Zucca y colaboradores reportando anteriormente en la degradación de fenol por este mismo catalizador, pero en polvo: (1) TCPPFe (con estado de oxidación: III) absorbe la radiación en la región visible del espectro, (2) El hierro se reduce de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  e (3) inmediatamente el  $\text{Fe}^{2+}$  interactúa catalíticamente con  $\text{H}_2\text{O}_2$  que produce radicales hidroxilo. Después, (4) los radicales hidroxilo reaccionan con el rojo de alizarina generando derivados de antraquinona. La reacción en cadena prosigue hasta la formación de estructuras de cadena corta como ácido ftálico. (5) Por último, estos compuestos se descomponen en agua y dióxido de carbono [25].



Fuente: Los autores.

#### 4. CONCLUSIONES

Nosotros hemos utilizado películas delgadas de TCPPFe (III) adsorbidas sobre  $\text{SiO}_2$  como catalizador de la reacción de fotodecoloración del rojo de alizarina bajo una reacción tipo foto-Fenton inducida por luz visible. Una de las mayores ventajas de este sistema es que la reacción es eficiente bajo luz visible, además el catalizador puede reutilizarse. La prueba de atrapamiento químico del ácido tereftálico logró

evidenciar la generación de radical hidroxilo. Finalmente, se encontró que el pH óptimo para la reacción es de 1.0, con una constante de velocidad de reacción de  $1.1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

#### REFERENCIAS

- [1] D. Vega, K. Vera, C. Diaz-Urbe, "Fotodegradación de rojo de alizarina con películas delgadas de tetracarboxifenilporfirina de hierro (III) adsorbida sobre dióxido de silicio," (Tesis de pregrado). Universidad del Atlántico. Barranquilla, Colombia. 2016.
- [2] P. Carneiro, G. Umbuzeiro, D. Oliveira and M. Zanoni, "Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dye house effluent bearing disperse dyes". *J. Hazard. Mat.* vol. 174, pp. 694-699, 2010. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.106
- [3] S. Kansal, R. Lamba, S. Metha and A. Umar, "Photocatalytic degradation of Alizarin Red S using simply synthesized ZnO nanoparticles". *Mat. Lett.* vol. 106, pp. 385-389, 2013. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.05.074
- [4] S. Sharma and A. Bhattacharya, "Drinking water contamination and treatment techniques". *App. Wat. Sci.* vol. 7, pp. 1043-1067, 2017. DOI: 10.1007/s13201-016-0455-7
- [5] B. Pava-Gómez, X. Vargas-Ramírez and C.E. Diaz-Urbe, "Physicochemical study of adsorption and photodegradation processes of methylene blue on copper-doped TiO2 films". *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* vol. 360, pp. 13-15, 2018. DOI: 0.1016/j.jphotochem.2018.04.022
- [6] C. Diaz-Urbe, F. Martínez and W. Vallejo, "Synthesis and characterization of TiO2 thin films doped with copper to be used in photocatalysis" *Revista Iteckne.* vol. 10 (1), pp. 16-20, 2013. DOI: 10.15332/iteckne.v10i1.188
- [7] W. Vallejo, C.E. Diaz-Urbe C.E. and A. Cantillo, "Methylene blue photocatalytic degradation under visible irradiation on TiO2 thin films sensitized with Cu and Zn tetracarboxy-phthalocyanines". *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* vol. 299, pp. 80-86, 2015. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2014.11.009
- [8] M. Cheng, G. Zeng, D. Huang, C. Lai, P. Xu, C. Zhang and Y. Liu, "Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review". *Chem. Eng. J.* vol. 284, pp. 582-598, 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2015.09.001
- [9] R. Lloyd, P. Hannaa and R. Masona, "The Origin of the Hydroxyl Radical Oxygen in the Fenton Reaction". *Free Rad. Biol. Med.* vol. 22, pp. 885-888, 1997. DOI: 10.1016/s0891-5849(96)00432-7
- [10] B. Southworth and B. Voelker, "Hydroxyl Radical Production via the Photo-Fenton Reaction in the Presence of Fulvic Acid". *Environ. Sci. Technol.* vol. 37 (6), pp. 1130-1136, 2013. DOI: 10.1021/es0207571
- [11] C. Diaz-Urbe, W. Vallejo and J. Miranda, "Photo-Fenton oxidation of phenol with Fe(III)-tetra-4-carboxyphenylporphyrin/SiO2 assisted with visible light". *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* vol. 294, pp. 75-80, 2014. DOI: 0.1016/j.jphotochem.2014.08.004

- [12] C. Diaz-Uribe, E. Puello and W. Vallejo, "Particle size distributions by dynamic light scattering of copper (II) tetracarboxyphenilporphyrin anchored on titanium dioxide". *Revista Iteckne*. vol. 10(2), pp. 224-228. 2013. DOI: 10.15332/iteckne.v10i2.400
- [13] A. Adler, F. Longo, J. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour and L. Korsakoff, "A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine". *J. Org. Chem.* vol. 32(2), pp. 476, 1967. DOI: 10.1021/jo01288a053
- [14] A. Adler, F. Longo, F. Kampas and J. Kim, "Oxygen Reduction on Transition-Metal Porphyrins in Acid Electrolyte II. Stability". *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 2443, 1970. DOI: 10.1002/bbpc.19810850917
- [15] T. López, T. López-Gaona and R. Gómez, "Synthesis, Characterization and Activity of Ru/SiO<sub>2</sub> Catalysts Prepared By the Sol-Gel Method". *J. Non-Cryst. Solids*. 10(2-3), 170-174, 1989. DOI: 10.1016/0022-3093(89)90253-6
- [16] K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, "Quantum yields of active oxidative species formed on TiO<sub>2</sub> photocatalyst". *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* vol. 134, pp. 139-42, 2000. DOI: 10.1016/S1010-6030(00)00264-1
- [17] M. Gouterman, G.H. Wagnière and L.C. Snyder, "Spectra of porphyrins. Part II. Four orbital model, *J. Mol. Spectrosc.*", vol. 11, pp. 108-127, 1963. DOI: 10.1016/0022-2852(63)90011-0
- [18] W. Zheng, N. Shan, L. Yu and X. Wang, "UV-visible, fluorescence and EPR properties of porphyrins and metalloporphyrins", *Dyes Pigmen.* vol. 77, pp. 153-157, 2008. DOI: 10.1016/j.dyepig.2007.04.007
- [19] M. Assis, R. John and L. Smith, "Hydrocarbon oxidation with iodobenzene catalysed by the sterically hindered iron(III) 5-(pentafluorophenyl)-10,15,20-tris(2,6-dichlorophenyl)porphyrin in homogeneous solution and covalently bound to silica", *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* vol. 2, pp. 2221-2226, 1998. DOI: 10.1039/A804679D
- [20] C.E. Diaz-Uribe, M. C. Daza, E. A. Páez-Mozo, F. Martínez O., C. L.B. Guedes and E. Di Mauro, "Visible light singlet oxygen production with tetra(4-carboxyphenyl) porphyrin/SiO<sub>2</sub>". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* vol. 259, pp. 47-52, 2013. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2013.03.005
- [21] M. Trytek, M. Majdan, A. Lipke and J. Fiedurek, "Sol-gel immobilization of octaethylporphine and hematoporphyrin for biomimetic photooxidation of  $\alpha$ -pinene", *J. Catal.* vol. 286, pp. 193-205, 2012. DOI: 10.1016/j.jcat.2011.11.005
- [22] I.K. Konstantinou and T.A. Albanis, "TiO<sub>2</sub> assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review". *Appl. Catal. B Environ.* vol. 49, pp. 1-14, 2013. DOI: 10.1016/j.apcatb.2003.11.010
- [23] M. Loukidou, Karapantsios T.D., Zouboulis, A.I. and Matis, K.A, "Diffusion Kinetic Study of Chromium(VI) Biosorption by *Aeromonas caviae*. Nd". *Eng. Chem. Res.*, vol. 43 (7), pp. 1748-1755, 2004. DOI: 10.1021/ie034132n
- [24] C. Quiñones, J. Ayala and W. Vallejo, "Methylene blue photoelectrodegradation under UV irradiation on Au/Pd-modified TiO<sub>2</sub> films". *Appl. Surf. Sci.* vol. 257, pp. 367-371, 2010. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.06.079
- [25] P. Zucca, C. Vinci, F. Sollai, A. Rescigno and E. Sanjust, "Degradation of Alizarin Red S under mild experimental conditions by immobilized 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphine-Mn(III) as a biomimetic peroxidase-like catalyst". *J. Mol. Cat. A: Chem.* vol. 288 (1-2), pp. 97-102, 2008. DOI: 10.1016/j.molcata.2008.04.001