

## Degradación de azul de metileno por fotólisis: efecto de variables del proceso

### Degradation of methylene blue by photolysis: effect of process variables

L.I. Olivares-Lugo <sup>a</sup>, O. Rosales-González <sup>a</sup>, F. Sánchez-De Jesús <sup>a</sup>, A. Martínez-Luévanos <sup>b</sup>  
A.M. Bolarín Miró <sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, 25280, Saltillo, Coahuila, México.

#### Resumen

En el presente trabajo se reporta cómo afectan las diferentes variables de proceso sobre la fotólisis del Azul de Metileno (AM), evaluando la fuente de radiación, la velocidad de agitación, el pH y la temperatura. Los resultados obtenidos son, para pH 3 un -7.28%, a pH7 se alcanzó un 16.95% y a pH 11, se registró un 76.09%, estos resultados se atribuyen al grupo hidroxilo (OH) presente en la solución. De igual manera se observa una gran dependencia de la fotólisis en función de la fuente de radiación y su potencia, obteniendo como resultado 62.30%, 18.65% y 8.84% para radiación solar, lámpara LED y lámpara Xenón, respectivamente. Por otro lado, el incremento de la temperatura no muestra ser determinante encontrando un máximo de -8.74% cuando se calienta la solución a 46°C y, finalmente, se encontró que cambios en la agitación producen cambios en los valores de adsorción encontrando para 100 rpm 57.64%, 500 rpm 62.30% y 900 rpm 59.91%.

#### Palabras Clave:

Fotólisis, Azul de Metileno, Remediación.

In the present work it is reported how the different process variables affect the photolysis of Methylene Blue (MB), evaluating the source of radiation, the agitation speed, the pH and the temperature. The results obtained are for -7.28% at pH 3, 16.95% at pH7 and 76.09% at pH 11, these results are attributed to the hydroxyl group (OH) present in the solution. Similarly, a great dependence of photolysis is observed as a function of the radiation source and its power, obtaining as a result 62.30%, 18.65% and 8.84% for solar radiation, LED lamp and Xenon lamp, respectively. On the other hand, the increase in temperature does not show to be determinant, finding a maximum of -8.74% when the solution is heated to 46°C and, finally, it was found that changes in agitation produce changes in the adsorption values, finding for 100 rpm 57.64%, 500 rpm 62.30% and 900 rpm 59.91%.

#### Keywords:

Photolysis, Methylene blue, Remediation.

### 1. Introducción

La contaminación de los cuerpos de agua debido a la descarga de desechos de colorantes, usados en diversas industrias (como lo son textiles, papel, plásticos, farmacéutica y cosméticos, entre otras) cada día es mayor, causando problemas ambientales, como: muerte de flora y fauna marina y terrestre, disminución en la actividad fotosintética, así como inhibir la reacción de los agentes oxidantes (Xie *et al.*, 2015).

Los colorantes son los compuestos orgánicos aromáticos que absorben la luz y dan color a la región visible (Abd-Elhamid *et al.*, 2020). Se han reportado más de 100,000 colorantes comerciales en todo el mundo, que aproximadamente suman  $7 \times 10^8 - 1 \times 10^9$  kg por año (Bouras *et al.*, 2020), de las cuales  $3.5 \times 10^7 - 7.0 \times 10^7$  kg se descargan en aguas residuales.

El Azul de Metileno (AM) es un colorante básico heterocíclico aromático (Sahu *et al.*, 2020) con un peso molecular de 319.85 g mol<sup>-1</sup> (Amode *et al.*, 2020), es un colorante de tiazina primario catiónico, con fórmula molecular C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>ClS, presentando un pico de absorbancia máximo en  $\lambda = 664$  nm, es altamente soluble en agua, es por ello que forma una solución estable con agua a temperatura ambiente (Wei *et al.*, 2019). Su nombre químico, según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), es [cloruro de 3,7-bis (dimetilamino) fenotiazina cloruro de tetrametiltionina] con índice de color (CI) 52015 (Albayati *et al.*, 2016). La estructura química de la molécula AM se muestran en la Figura 1, dentro de la molécula de AM, se encuentran todos los átomos de carbono (C), nitrógeno (N) y azufre (S) posicionados en una misma superficie. Mientras que el átomo de cloro (Cl) no forma enlaces químicos en soluciones

\*Autor para la correspondencia: abolarin@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: o1271182@uaeh.edu.mx (Lucía Idalia Olivares-Lugo), abolarin@uaeh.edu.mx (Ana María Bolarín Miró)\*, omarosales91@gmail.com (Omar Rosales-González), fsanchez@uaeh.edu.mx (Félix Sánchez-De Jesús), am115902@uaedec.edu.mx (Antonia Martínez-Luévanos)

acuosas y, por lo tanto, no se considera en la interacción molecular (Zhang *et al.*, 2011). Es soluble en metanol, 2- propanol, agua, etanol, acetona y acetato de etilo (Salimi *et al.*, 2019).

El AM en solución tiene un color azul intenso, el cual es característico en su estado oxidado, mientras que para su forma reducida (también conocida como forma leuco-AM), es incoloro; en la figura 2 se muestran las estructuras de resonancia para la forma reducida y oxidada del AM (Kazemi *et al.*, 2016). La forma Leuco-AM, se produce cuando el AM se reduce a través de la agregación de electrones, lo que da como resultado la pérdida de su capacidad de absorción de luz en el rango visible, por lo cual el Leuco-AM es incoloro o amarillo pálido, y su forma oxidada, se produce cuando se oxida a través de la exposición a oxígeno, tiene una banda de absorción máxima a 664 nm. Como se puede ver en la Figura 2 el color de AM depende de sus grupos cromóforos y auxocromos. El grupo cromóforo de AM es el sistema conjugado N-S en el heterociclo aromático central, mientras que el grupo auxocromo es un grupo que contiene N con pares de electrones libres en el anillo de benceno (Yang *et al.*, 2017). Existen diversos procesos para la eliminación de colorantes en aguas residuales, donde se tiene los métodos químicos, físicos y biológicos. El colorante AM, bajo ciertas condiciones, las cuales son pH (Soltani *et al.*, 2013), la radiación a la cual esté sometido (Acosta-Esparza *et al.*, 2020), la temperatura de trabajo (Li *et al.*, 2021), así como la agitación (Suárez *et al.*, 2014), presenta una degradación sin la necesidad de emplear otros agentes como fotocatalizadores y/o adsorbentes.

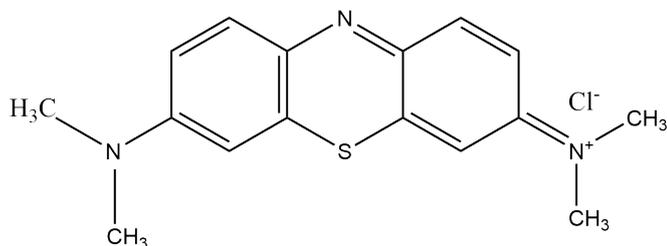


Figura 1: Estructura de la molécula de colorante AM.

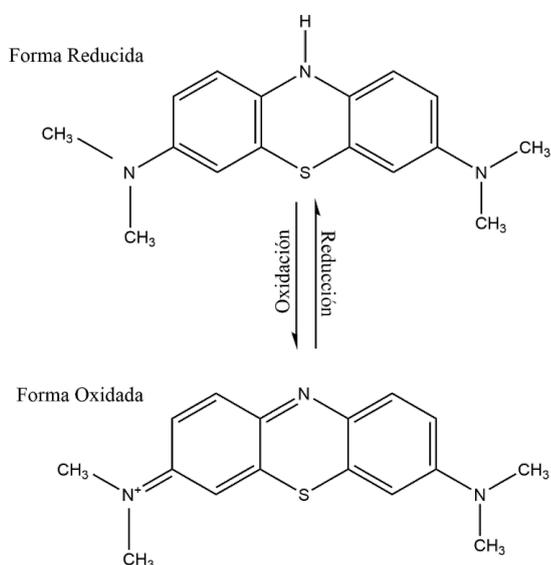


Figura 2: Estructura de la molécula de colorante AM.

Ya que el colorante AM presenta estabilidad térmica, a la luz y no es biodegradable, por lo cual es difícil degradarlo en moléculas

inorgánicas más pequeñas, empleando métodos comunes, es por ello que se desarrollaron Procesos de Oxidación Avanzada (POA) para tratar contaminantes orgánicos tóxicos como AM a través de reacciones redox con radicales altamente reactivos específicos, generados en este proceso sin generar sustancias nocivas secundarias (Khan *et al.*, 2020). Los tratamientos de POA empleados para la degradación de AM, son diversos, donde destacan, la ozonización (Zhang *et al.*, 2019), oxidación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Mohamed *et al.*, 2021) oxidación/degradación electroquímica (Jawad *et al.*, 2018), oxidación catalítica (Guergueb *et al.*, 2020), foto-Fenton heterogénea (Choquehuanca *et al.*, 2021), fotocatalisis heterogénea (Dzinun *et al.*, 2020), Fotólisis (Soltani *et al.*, 2013), etc.

La fotólisis en el colorante AM se lleva a cabo mediante la absorción de energía de la luz, lo que provoca la descomposición de la molécula. El proceso general de fotólisis de AM, se describe a continuación:

**Absorción de luz:** El AM absorbe luz en el rango del espectro visible, a 664 nm. La molécula de AM absorbe un fotón de luz que tiene la energía suficiente para excitar a un electrón a un estado energético superior.

**Excitación del electrón:** Cuando la molécula de AM absorbe luz, uno de sus electrones se promueve a un estado de energía más alto. Esto genera una especie electrónica excitada dentro de la molécula.

**Reacciones de descomposición:** La especie electrónica excitada es capaz de participar en una serie de reacciones de descomposición, que pueden incluir transferencia de electrones, ruptura de enlaces químicos o reacciones redox. Estas reacciones conducen a la descomposición de la molécula de AM en productos más pequeños y, a menudo, a la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS).

En los procesos de oxidación avanzada, se tiene a la fotocatalisis heterogénea, la cual utiliza un fotocatalizador para absorber la luz y generar especies altamente reactivas que oxidan y degradan los contaminantes presentes en el agua. La fotólisis puede ser un paso dentro de este proceso, ya que implica la ruptura de enlaces químicos debido a la absorción de luz, lo que puede generar radicales altamente reactivos que participan en la oxidación de los contaminantes. El AM es el colorante más empleado para estudiar el efecto de fotocatalizadores y adsorbentes, pero no existe claridad respecto a que el proceso de degradación esté muy afectado por la fotólisis, lo cual se puede asociar a problemas de fotólisis confundida con degradación.

En este trabajo se reporta un estudio sobre la fotólisis del colorante AM, analizado la degradación de este colorante bajo diversas condiciones experimentales con el fin de establecer las mejores restricciones de trabajo.

## 2. Desarrollo Experimental

Para todas las pruebas de fotólisis se utilizó AM, marca Sigma Aldrich, con la cual se preparó una solución madre de 250 ppm, en un matraz aforado de 250 ml. Para realizar los análisis se utilizó un vaso de precipitado con 50 ml de solución con una concentración de 10 ppm de colorante (4ml) y 46 ml de agua destilada, el vaso de precipitado se colocó en un reactor, el cual consistía en una caja cerrada, agitación magnética, la irradiación artificial fue mediante 1 lámpara LED (10 W y rango de 400-780

nm), 1 lámpara de Xenón (55 W y rango de 380-750 nm) o radiación Solar natural, según sea el caso de estudio, para el caso de las lámparas, fueron colocada a 10 cm sobre la solución.

La concentración de la solución a degradar en todos los casos fue de 10 ppm. La reacción se llevó a cabo a distintas condiciones experimentales. El efecto del pH se determinó evaluado 5 pH distintos (3, 5, 7, 9 y 11), para llevarlo a pH ácido, se utilizó ácido clorhídrico (HCl) y para las soluciones básicas, se empleó hidróxido de sodio (NaOH) manteniendo las muestras en radiación solar y sin agitación. La evaluación del efecto de la fuente de radiación se realizó empleando Luz artificial: i) Lámpara LED full spectrum (1536x100 Lux de iluminancia), ii) Lámpara Xenón (1515x100 Lux de iluminancia) y luz solar natural. Los experimentos llevados a cabo usando radiación solar natural se realizaron en un horario de 12:00-14:00 hrs donde la luminosidad se encuentra en un rango de 1459-1530x100 Lux). Estos experimentos se realizaron sin agitación magnética, temperatura ambiente y presión atmosférica manteniendo un pH constante a 7.

La evaluación del efecto de la temperatura, se realizó calentando la solución de AM de 21 °C a 46 °C en una parrilla de calentamiento. La solución se mantuvo en oscuridad, sin agitación magnética manteniendo el pH fijo a 7.

El efecto de la agitación de la solución se realizó a 3 revoluciones distintas, 100, 500 y 900 rpm, este análisis se realizó con radiación solar natural (1400x100 Lux, aproximadamente) de las 12 pm a las 2 pm y agitación magnética. Para todos los análisis, la evolución de la reacción se analizó midiendo la absorbancia en un espectrofotómetro UV-Vis, modelo UV752P, longitud de onda de 200 a 1000 nm.

La longitud de onda utilizada como referencia para determinar el cambio de absorbancia en el Azul de Metileno fue a 664 nm (Wei, *et al.*, 2019).

### 3. Resultados y Discusión

#### 3.1 Efecto del pH

El efecto del pH en la fotólisis se presenta en la figura 3, en la que es posible observar que con una solución ácida se obtuvo una menor degradación que en medio básico, lo cual se atribuye a que en medios básicos se forman radicales  $\cdot\text{OH}$  a través de la reducción monoeléctrica de radicales  $\text{AM}^+$  por  $\text{OH}^-$  de acuerdo a la ecuación 1:



Los  $\cdot\text{OH}$  reaccionan entre sí para producir  $\text{H}_2\text{O}_2$ , de acuerdo a la ecuación 2, que es una especie activa importante en los procesos de degradación por su gran capacidad oxidante.



Del mismo modo, el  $\text{O}_2$  tiene una parte importante en la degradación del AM, ya que reacciona con radicales  $\text{AM}^\bullet$  excitados y forma  $\text{O}_2^\bullet$ , como otra especie intermedia importante según se muestra en la ecuación 3.



Por lo tanto, la fotólisis del AM, en medio básico, puede estar dada por reacciones directas del colorante, con especies radicales altamente reactivas, las cuales se formaron en presencia de la radiación solar, sin que sea necesaria la presencia de un fotocatalizador que induzcan las reacciones.

De modo que, la degradación se ve significativamente influenciada por la presencia de luz, oxígeno e iones hidroxilo, ya que cualquier disminución en alguno de estos elementos puede interrumpir el proceso de degradación (Mahmoud, 2019).

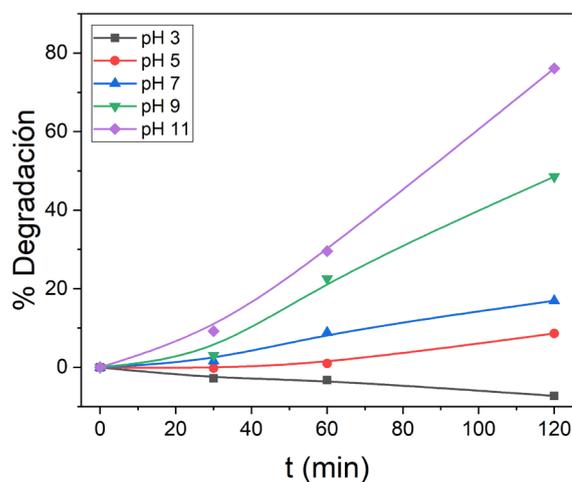


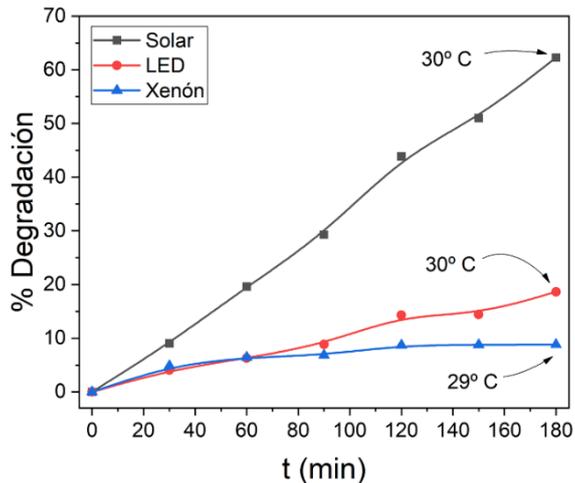
Figura 3: Porcentaje de degradación del AM a distintos pH.

#### 3.2 Efecto de la radiación

La intensidad de la luz y la longitud de onda de la radiación alteran la tasa de degradación de contaminantes, debido a que una mayor intensidad de luz proporciona más energía radiante disponible para reacciones de degradación, mientras que la longitud de onda de la radiación, influye en la capacidad de los contaminantes para absorber la energía y participar en procesos de fotodegradación. Cuantos más fotones de energía interactúen con el colorante, mayor será la producción de portadores de carga y, en consecuencia, aumentará la tasa de degradación.

Se han empleado luces naturales y artificiales para la degradación de tintes. Según varios estudios realizados (Acosta-Esparza *et al.*, 2020, Zeleke, *et al.*, 2019), lo más común, es que se utilicen fuentes de luz artificial, para lograr intensidades estables y evitar la nubosidad, así como otros problemas ambientales, pero para llevarlo a aplicaciones reales, se busca la utilización de radiación natural, para evitar los altos costos que conlleva el uso de lámparas artificiales.

En la figura 4 se muestra la degradación del AM, empleando 3 diferentes fuentes de radiación, donde se puede observar que cuando se emplea radiación solar, hay una mayor degradación, en comparación con los otros dos análisis que emplean radiación artificial, esto debido a una mayor interacción de fotones que hubo con los enlaces de la molécula, así como al espectro de la radiación de cada fuente lumínica utilizada.



**Figura 4:** Porcentaje de degradación durante la fotólisis del AM empleando diferentes radiaciones, en función del tiempo de exposición

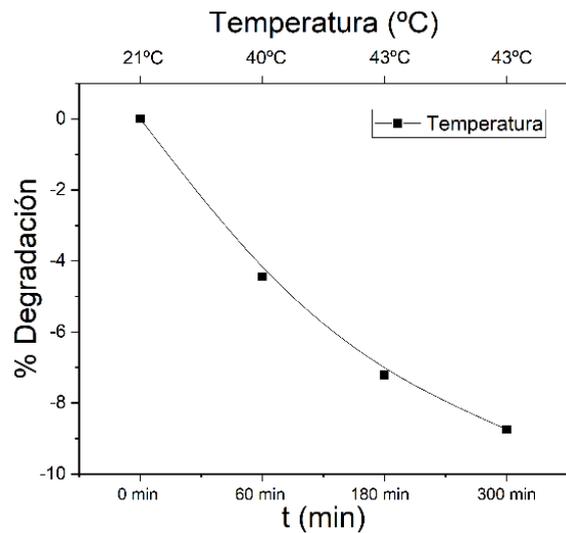
### 3.3 Efecto de la temperatura

El AM es estable a temperatura ambiente en oscuridad, pero cuando aumenta su temperatura por encima de los 40 °C, en ausencia de alguna fuente de luz, es menos probable que se rompan sus enlaces, en comparación cuando se expone a la radiación, tal como se observa en la figura 5. A estas condiciones, es menos probable que se produzcan cambios significativos en la estructura o propiedades del AM si se mantiene en la oscuridad.

Sin embargo, la solubilidad del AM en el agua puede verse afectada por la temperatura, incluso en oscuridad. A medida que la temperatura aumenta, la solubilidad del AM en agua tiende a aumentar, lo que podría provocar la precipitación o la formación de cristales del colorante. Por lo tanto, si el AM está en una solución acuosa a 46 °C en oscuridad, puede afectar las propiedades físicas del colorante, como la solubilidad y viscosidad.

Lo que se muestra en la figura 5, es la tendencia que presenta la solución de AM al elevar su temperatura, tal tendencia puede deberse a que la solución madre de AM, preparada para los análisis, tuvo partículas que no fueron disueltas en el agua, las cuales se disolvieron al realizar el experimento a temperatura elevada, lo cual dio como resultado, tener una mayor concentración de colorante en la solución.

El incremento de la temperatura en el medio acuoso, resultó en la disminución en la velocidad de degradación del AM, esto debido a que el aumento de la temperatura reduce la tensión superficial del líquido, favoreciendo la formación de burbujas de cavitación de manera más sencilla (Li, *et al.*, 2021). En conclusión, las elevadas temperaturas tienen un efecto perjudicial en el proceso de degradación.

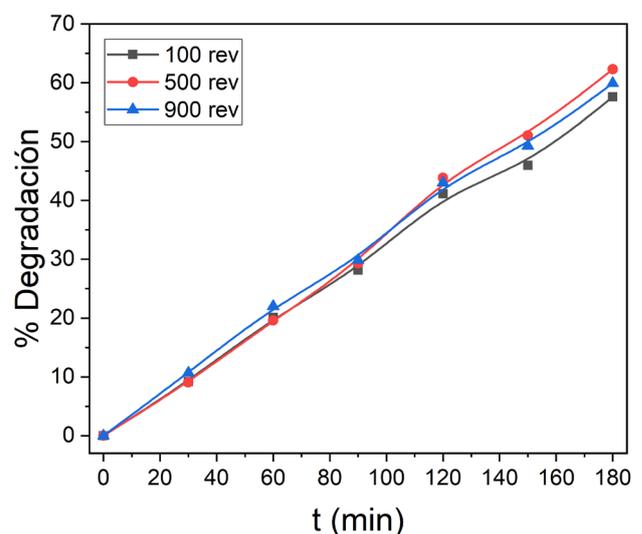


**Figura 5:** Efecto del tiempo y la temperatura en el porcentaje de degradación del AM a distinta temperatura y tiempo.

### 3.4 Efecto de la agitación

Del mismo modo que el resto de variables, la agitación puede afectar la fotólisis del AM, ya que puede influir en la cantidad de energía que absorbe la molécula de colorante y en la distribución de la molécula en la solución (El Abbadi *et al.*, 2023). Agitaciones elevadas, pueden disminuir la eficacia de la fotólisis al hacer que la molécula se disperse rápidamente en la solución y se aleje de la fuente de luz, mientras que, para una agitación baja, puede aumentar la eficacia de la fotólisis al aumentar la distribución de la molécula de colorante en la solución, exponiéndola a la luz y reduciendo la posibilidad de que se sature la solución con el colorante (Suárez *et al.*, 2014). La agitación asegura una mezcla más uniforme de los reactivos y la radiación, lo que permite una mayor exposición del colorante a la luz.

Para este experimento las revoluciones utilizadas no marcaron gran diferencia, como se observa en la figura 6, en la que se muestra cómo afecta esta variable, no existe una diferencia marcada en los resultados de degradación de AM, esto comprueba el efecto insignificante de esta variable al proceso de fotólisis, para las revoluciones probadas, ya que se necesitaría una mayor cantidad de revoluciones para observar diferencia.



**Figura 6:** Porcentaje de degradación del AM a distintas revoluciones.

#### 4. Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran que los procesos fotocatalíticos siempre van acompañados de la fotólisis del colorante, por lo que se deben considerar en el momento de cuantificar la eficiencia de degradación de los fotocatalizadores. Una optimización de las variables del proceso permite degradar hasta el 80 % del colorante sin la necesidad de catalizadores. Se evaluó el efecto de diferentes variables sobre la fotólisis de AM, medida como degradación del colorante, con el fin de lograr discernir entre el efecto de fotólisis y fotocatalisis y así poder realizar un mejor estudio de materiales con propiedades fotocatalíticas. La fotólisis aumenta con el incremento del tiempo de irradiación, así como el pH del medio, mientras que el aumento de temperatura sin radiación no mostró cambios en la estructura, por lo cual, al igual que agitación no es un parámetro decisivo, por su bajo efecto sobre la degradación.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías de México (CONAHCYT) bajo el proyecto CF-2023-G-76.

#### Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

#### Referencias

- Acosta-Esparza, M.A.; Rivera, L.P.; Pérez-Centeno, A.; Zamudio-Ojeda, A.; González, D.R.; Chávez-Chávez, A.; Santana-Aranda, M.A.; Santos-Cruz, J.; Quiñones-Galván, J.G. (2020) UV and Visible light photodegradation of methylene blue with graphene decorated titanium dioxide. *Mater. Res. Express*, 7, 035504. DOI: 10.1088/2053-1591/ab7ac5
- Abd-Elhamid A.I., Emran M., El-Sadek M.H., El-Shanshory A.A., Soliman H.M.A., Akl M.A., Rashad M. (2020) Enhanced removal of cationic dye by eco-friendly activated biochar derived from rice straw. *Appl. Water Sci*, 10, 45. DOI:10.1007/s13201-019-1128-0
- Albayati T.M., Sabri A.A., Alazawi R.A. (2016) Separation of Methylene Blue as Pollutant of Water by SBA-15 in a Fixed-Bed Column. *Arab. J. Sci. Eng.* 41, 2409–2415. DOI: 10.1007/s13369-015-1867-7
- Amode J.O., Santos J.H., Md Alam Z., Mirza A.H., Mei C.C. (2016) Adsorption of methylene blue from aqueous solution using untreated and treated (*Metroxylon* spp.) waste adsorbent: Equilibrium and kinetics studies. *Int. J. Ind. Chem*, 7, 333–345. DOI: 10.1007/s40090-016-0085-9
- Bouras H.D., Isik Z., Arian E.B., Yeddou A.R., Bouras N., Chergui A., Favier L., Amrane A., Dizge N. (2020) Biosorption characteristics of methylene blue dye by two fungal biomasses. *Int. J. Environ. Stud.* 78, 365–381. DOI:10.1080/00207233.2020.1745573
- Choquehuanca, A.; Ruiz-Montoya, J.G.; Gómez, A.L.R.-T. (2021) Discoloration of methylene blue at neutral pH by heterogeneous photo-Fenton-like reactions using crystalline and amorphous iron oxides. *Open Chem.*, 19, 1009–1020. DOI: 10.1515/chem-2021-0077
- El Abbadi K., Echabbi F., Ouzidan Y., Khalidi-Idrissi A., Khalidi-Idrissi A., Lakhmiri R., Safi M. (2023) The study on the use of a biocatalyst based on Calcined Cow Teeth-TiO<sub>2</sub> composite in degrading the methylene blue dye. *Results in Chemistry*. Volume 6, December 2023, 101027. DOI: 10.1016/j.rechem.2023.101027
- Guegueb, M.; Nasri, S.; Brahmi, J.; Loiseau, F.; Molton, F.; Roisnel, T.; Guérineau, V.; Turowska-Tyrk, I.; Aouadi, K.; Nasri, H. (2020) Effect of the coordination of  $\pi$ -acceptor 4-cyanopyridine ligand on the structural and electronic properties of: Meso-tetra(para-methoxy) and meso-tetra(para-chlorophenyl) porphyrin cobalt(ii) coordination compounds. Application in the catalytic degradation of methylene blue dye. *RSC Adv.*, 10, 6900–6918. DOI: 10.1039/C9RA08504A
- Jawad, N.H.; Najim, S.T. (2018) Removal of Methylene Blue by Direct Electrochemical Oxidation Method Using a Graphite Anode. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 454, 012023. DOI: 10.1088/1757-899X/454/1/012023
- Kazemi F., Mohamadnia Z., Kaboudin B., Karimi Z. (2016) Photodegradation of methylene blue with a titanium dioxide/polyacrylamide photocatalyst under sunlight. *J. Appl. Polym. Sci.* 133, 43386. DOI: 10.1002/app.43386
- Khan, I.; Saeed, K.; Ali, N.; Khan, I.; Zhang, B.; Sadiq, M. (2020) Heterogeneous photodegradation of industrial dyes: An insight to different mechanisms and rate affecting parameters. *J. Environ. Chem. Eng.*, 8, 104364. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104364
- Li, Q.; Chang, Y.; Xie, F.; Wang W. (2021) Intensification of sonochemical degradation of methylene blue by adding carbon tetrachloride. *Arabian Journal of Chemistry*, 14, 103311. DOI: 10.1016/j.arabjc.2021.103311
- Mahmoud Z. (2019) Photodegradation of Methylene Blue Solution via Au Doped TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Catalysts Prepared Using Novel Photolysis Method. *J. Chem. Chem Eng.* 38, 2, DOI: 1021-9986/2019/2/29-35
- Mohammed, H.A.; Khaleefa, S.A.; Basheer, M.I. (2021) Photolysis of Methylene Blue Dye Using an Advanced Oxidation Process (Ultraviolet Light and Hydrogen Peroxide). *J. Eng. Sustain. Dev.*, 25, 59–67. DOI: 10.31272/jesd.25.1.5
- Sahu S., Pahi S., Sahu J.K., Sahu U.K., Patel R.K. (2020) Kendu (*Diospyros melanoxylon* Roxb) fruit peel activated carbon—an efficient bioadsorbent for methylene blue dye: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 27, 22579–22592. DOI: 10.1007/s11356-020-08561-2
- Salimi A., Roosta A. (2019) Experimental solubility and thermodynamic aspects of methylene blue in different solvents. *Thermochim.* 675, 134–139. DOI: 10.1016/j.tca.2019.03.024
- Soltani T., Entezari M.H. (2013) Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 377, 197–203. DOI: 10.1016/j.molcata.2013.05.004
- Suárez R., Horstkotte B., Cerdà V. (2014) In-syringe magnetic stirring-assisted dispersive liquid–liquid microextraction for automation and downscaling of methylene blue active substances assay. *Talanta*, 130, 555–560. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.06.063
- Wei X., Wang Y., Feng Y., Xie X., Li X., Yang S. (2019) Different adsorption-degradation behavior of methylene blue and Congo red in nanoceria/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system under alkaline conditions. *Sci. Rep.* 9, 4964. DOI: 10.1038/s41598-018-36794-2
- Xie X., Chen L., Pan X., Wang S. (2015). Synthesis of magnetic molecularly imprinted polymers by reversible addition fragmentation chain transfer strategy and its application in the Sudan dyes residue analysis. *Journal of Chromatography A*. 1405, 32-39. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.05.068
- Yang C., Dong W., Cui G., Zhao Y., Shi X., Xia X., Tang B., Wang W. (2017) Highly efficient photocatalytic degradation of methylene blue by P2ABSA-modified TiO<sub>2</sub> nanocomposite due to the photosensitization synergetic effect of TiO<sub>2</sub> and P2ABSA. *RSC Adv*, 7, 23699–23708. DOI: 10.1039/C7RA02423A
- Zelege, M.A.; Kuo, D.H. (2019) Synthesis and application of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CeO<sub>2</sub> nanocomposite catalyst for enhanced degradation of methylene blue under visible light illumination. *Chemosphere*, 235, 935–944. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.06.230
- Zhang, L.C.; Jia, Z.; Lyu, F.; Liang, S.X.; Lu, J. (2019) A review of catalytic performance of metallic glasses in wastewater treatment: Recent progress and prospects. *Prog. Mater. Sci.*, 105, 100576. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2019.100576
- Zhang J., Zhang Y., Lei Y., Pan C. (2011) Photocatalytic and degradation mechanisms of anatase TiO<sub>2</sub>: A HRTEM study. *Catal. Sci. Technol*, 1, 273–278. DOI: 10.1039/C0CY00051E