

分子印迹壳聚糖/TiO₂ 光助催化剂选择性降解孔雀石绿

黄利强*, 林 鹏

(集美大学水产学院, 福建 厦门 361021)

摘要:以钛酸丁酯、壳聚糖为原料,孔雀石绿为模板分子,用溶胶-凝胶法制备了孔雀石绿分子印迹的壳聚糖/纳米 TiO₂ 催化剂(MA-CHS/TiO₂),在紫外灯照射下催化降解孔雀石绿等底物,考察了印迹型催化剂对孔雀石绿等底物的光催化降解性能,并与相关非印迹型体系作比较,利用傅里叶红外光谱(FTIR)、X 射线粉末衍射(XRD)方法对其结构进行了表征.结果表明,印迹型催化剂具有明显的选择催化效应,在降解目标分子底物时,表现出比非印迹型更高的催化活性,其光催化降解速率常数可比非印迹型增加约 69%;而在降解非目标分子底物时,印迹型催化剂不具选择催化效应,其催化活性与非印迹型相似.

关键词:分子印迹;TiO₂;壳聚糖;孔雀石绿;光催化降解

中图分类号:O 643

文献标志码:A

文章编号:0438-0479(2012)02-0224-05

半导体光催化技术,尤其是纳米 TiO₂ 光催化技术,具有高效、应用范围广、能有效去除多种有机污染物的特点,在污水处理及空气净化等领域受到广泛关注^[1].然而,由于 TiO₂ 光催化氧化反应属于自由基反应,其降解污染物时一般不具选择性.

分子印迹技术是指制备对某一特定目标分子具有特异选择性的聚合物的过程,其卓越的分子识别性能和潜在的应用价值十分引人关注,在药物分离、传感器、选择性催化等领域具有广阔的应用前景^[2].

在分子印迹技术的应用中,壳聚糖(chitosan)是经常使用的原料之一.壳聚糖是一种天然多醣;其原材料丰富,制备简单,其分子中含有大量羟基、氨基等官能团,易于与目标分子形成复合前驱体,因此广泛应用于制备分子印迹吸附剂,以作为选择性吸附剂、絮凝剂和膜分离材料^[3-5].鉴于 TiO₂ 也具有大量表面羟基,可与壳聚糖分子通过分子间相互作用形成稳定的复合材料^[6],本文尝试组合 TiO₂ 和壳聚糖,并以孔雀石绿(malachite green)作为模板分子,采用溶胶-凝胶法制备成印迹型的壳聚糖/纳米 TiO₂ 催化剂,它不仅具备光催化活性,而且具有一定的分子识别性能,可以选择性地光催化降解孔雀石绿.孔雀石绿属三苯甲烷类染

料,曾作为驱虫剂、杀菌剂、防腐剂广泛应用于水产养殖业中,用于防治水产动物的水霉病、鳃霉病和小瓜虫病等,但由于孔雀石绿及其代谢产物具有高毒、高残留及“三致”(致癌、致畸、致突变)等副作用^[7],世界上许多国家已将其列为水产养殖禁用药物.本文使用自制的印迹型壳聚糖/纳米 TiO₂ 催化剂对孔雀石绿进行选择性降解,考察了其对孔雀石绿等底物光催化降解的性能,并采用傅里叶红外光谱(FITR)和 X 射线粉末衍射(XRD)法对催化剂结构进行表征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

纳米 TiO₂(锐钛矿型,平均粒度 ≤ 15 nm),孔雀石绿,壳聚糖(脱乙酰度 90%),钛酸丁酯,无水乙醇,冰醋酸,盐酸,均为分析纯.

UV759S 紫外分光光度计; Rigaku D/max-rA 型 12 kW 转靶 X 光衍射仪; Nicolet Avatar FTIR 360 红外光谱仪; ZWSSJD30 紫外灯(功率 30 W,主波长 254 nm).

1.2 催化剂的制备及表征

1.2.1 孔雀石绿分子印迹壳聚糖/纳米 TiO₂ 催化剂(MA-CHS/TiO₂)的制备

室温下,量取 10 mL 钛酸丁酯,缓慢加入到 20 mL 无水乙醇与 5 mL 冰醋酸、1 mL 50%(体积分数)

收稿日期:2011-06-13

基金项目:福建省自然科学基金项目(2006J0185)

* 通信作者:hlq369@jmu.edu.cn

盐酸的混和溶液中,用磁力搅拌器搅拌混合均匀后,加入已溶有 50 mg 孔雀石绿的 20 mL 无水乙醇溶液,搅拌混合均匀,形成蓝绿色澄清溶液;然后在搅拌下缓慢滴加 10 mL H₂O 与 10 mL 乙醇的混合溶液,搅拌均匀得溶液 A;另取一烧杯,将 2.0 g 壳聚糖加热溶解于 80 mL 2%(体积分数,下同)醋酸水溶液中,搅拌均匀后,得到溶液 B;在剧烈搅拌下,将溶液 B 缓慢滴加入溶液 A 中,滴加完毕后添加 80 mL 2%醋酸水溶液继续搅拌 1 h,得到蓝绿色溶胶;室温搅拌下滴加 5%(质量分数) NaOH 与乙醇的混和溶液、直至 pH=7~8,再滴加入 4 mL 25%(体积分数)戊二醛溶液,升温至 60 ℃、加热搅拌 15 h 进行交联,得到棕褐色浑浊液体,抽滤、乙醇洗涤,沉淀物再用乙醇 70 ℃抽提、洗涤直至滤液呈无色,所得沉淀物经 60 ℃烘干、研磨、20~40 目筛分,即制得 MA-CHS/TiO₂。

1.2.2 非印迹壳聚糖/纳米 TiO₂ 催化剂(CHS/TiO₂)的制备

依照与 1.2.1 相同的方法和步骤,只是不加孔雀石绿,可制得 CHS/TiO₂。

1.3 催化剂的 FTIR 和 XRD 表征

对壳聚糖、纳米 TiO₂、MA-CHS/TiO₂ 和 CHS/TiO₂ 等试样进行 FTIR 和 XRD 表征。XRD 的测试条件为:测试范围 $2\theta=5^\circ\sim90^\circ$,步宽 0.02° ,采用 Cu 靶 K α 射线($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),工作电压为 40 kV,电流为 100 mA。

1.4 光催化实验

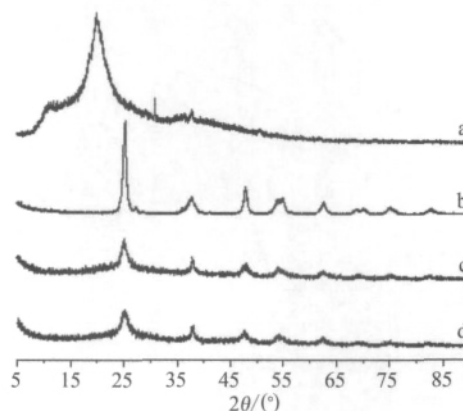
光催化实验^[8-9]程序如下:在一烧杯中预置入 100 mL 一定浓度的孔雀石绿水溶液,加入 0.1 g 催化剂试样,开启磁力搅拌器使催化剂颗粒处于悬浮状态,避光搅拌至吸附-脱附达平衡后,用一支 30 W 的紫外灯照射反应液,进行脱色降解反应,灯管距离液面 15 cm,每隔一定时间取样,经离心分离后,用分光光度计测定上层清液在孔雀石绿最大吸收波长(617 nm)处的吸光度;以反应时间 t 为横坐标、 $\ln(A_0/A)$ 为纵坐标作图,再按照一级线性方程式 $\ln(A_0/A)=kt+b$ 对实验数据进行拟合,求得反应速率常数 k ^[10-12]。式中 A 为反应一定时间 t 后的吸光度值, A_0 为初始吸光度值。

当被降解物为甲基紫、中性红、甲基橙时,实验步骤同上;测量吸光度时,不同试样所用最大吸收波长分别为:甲基紫 581 nm、中性红 530 nm、甲基橙 506 nm。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD 和 FTIR 表征

图 1 示出壳聚糖、纳米 TiO₂、CHS/TiO₂ 和 MA-CHS/TiO₂ 试样的 XRD 衍射图。单纯的壳聚糖试样,其主衍射峰出现在 $2\theta=20.3^\circ$,在 $2\theta=10.9^\circ$ 处还有一个强度甚弱的肩峰,这些是具有一定结晶形态的壳聚糖的特征^[6]。在非印迹型和印迹型的试样(CHS/TiO₂ 和 MA-CHS/TiO₂)上,所观测到的 XRD 特征峰的位置($2\theta=25.3^\circ, 38.1^\circ, 48.0^\circ, 54.4^\circ, 62.8^\circ, 75.4^\circ$)、峰形及其强度,2 个试样彼此十分相近,并全都可归属于 TiO₂ 微晶相的特征;而原属于壳聚糖微晶的 2 个特征峰($2\theta=10.9^\circ, 20.3^\circ$)均消失。这个结果表明,在所制备的印迹型和非印迹型试样中,仅 TiO₂ 组分出现粒径 $\geq 3\ \text{nm}$ 的微晶(XRD 可检测),而壳聚糖组分的微晶粒径应在 2~3 nm 以下(XRD 检测极限以下),暗示壳聚糖组分高度分散,并可能大部分负载在 TiO₂ 微晶表面。



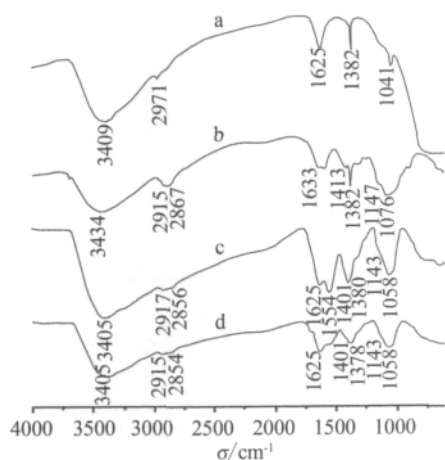
a. 壳聚糖; b. 纳米 TiO₂; c. CHS/TiO₂; d. MA-CHS/TiO₂。

图 1 4 种试样的 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD patterns of the four samples

图 2 示出壳聚糖、纳米 TiO₂、CHS/TiO₂ 和 MA-CHS/TiO₂ 试样的 FTIR 吸收光谱。非印迹型和印迹型试样(CHS/TiO₂ 和 MA-CHS/TiO₂)的 FTIR 吸收光谱基本相似,两者的谱图(图 2c, d)中均出现归属于 TiO₂ 微晶(图 2a)的特征吸收峰,表明在所制备复合材料中, TiO₂ 组分仍保持其 TiO₂ 微晶的基本结构;图 2c 和 d 中还都出现壳聚糖(图 2b)的主要特征峰,如 $2\ 915, 2\ 854\ \text{cm}^{-1}$ 处的 C—H 伸缩振动吸收峰, $1\ 401\ \text{cm}^{-1}$ 处的 CH₂ 弯曲振动和 —CH₃ 变形振动峰,以及 $1\ 143\ \text{cm}^{-1}$ 处 β -糖苷键的特征吸收峰^[13]。壳聚糖的主要特征峰在复合材料中基本得以体现,说明在复合材料中保留着壳聚糖的基本结构,壳聚糖并未分解;但壳聚糖中的羟基、氨基等基团的特征吸

收峰在复合材料中均发生了不同程度的红移,如 3 434 和 1 633 cm^{-1} 处的 $\sigma(\text{N}-\text{H})$ 吸收峰分别红移至 3 405 和 1 625 cm^{-1} , 1 076 cm^{-1} 处的 C_3 上的一级羟基吸收峰红移至 1 058 cm^{-1} , 暗示复合材料中的壳聚糖可能与 TiO_2 微晶表面发生一定程度的相互作用. 图 2a 中出现的 3 409 cm^{-1} 强吸收峰表明纳米 TiO_2 中(主要是微晶表面)存在大量羟基,这可能是缘于 TiO_2 与水接触反应的结果^[14]. 据此可推测,在复合材料中 TiO_2 可能与壳聚糖分子通过 $\text{N}-\text{H}$ 与 $\text{O}-\text{H}$ 作用产生较强的氢键,形成较为稳定的复合结构. 此外,非印迹型和印迹型试样的 FTIR 光谱图(图 2c, d)虽然基本相似,都具有 TiO_2 和壳聚糖的主要特征,但一些谱峰的位置、形状和强度还是有些许差别,这可能缘于孔雀石绿印迹后在催化剂中形成某些表面空穴位,导致一些基团的空间位置、取向及其相互作用受到一定影响.



a. 纳米 TiO_2 ; b. 壳聚糖; c. CHS/TiO_2 ; d. $\text{MA-CHS}/\text{TiO}_2$.

图 2 不同试样的 FTIR 吸收光谱

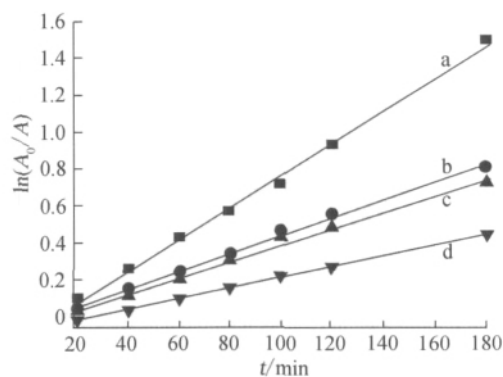
Fig. 2 FTIR absorption spectra of different samples

2.2 印迹型光催化剂的光催化性能

2.2.1 孔雀石绿初始浓度对反应速率的影响

取 0.1 g $\text{MA-CHS}/\text{TiO}_2$ 催化剂,分别加入到 100 mL 不同初始浓度的孔雀石绿的水溶液中,调节反应体系 $\text{pH}=3.0$,反应温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,按 1.4 所述步骤进行光催化反应,取样分析并按一级线性方程拟合,求出回归方程和反应速率常数,结果见图 3.

实验结果显示,印迹型催化剂具有光催化活性,光催化反应 60 min 后,对 5 mg/L 孔雀石绿的降解率为 35.5%,反应 120 min 后降解率达 60.3%. 光催化反应从开始至 180 min 的时间段内,孔雀石绿初始质量浓度为 5~20 mg/L 时,脱色降解反应的 $\ln(A_0/A)$ 与反应时间 t 均保持良好的线性关系,相关系数 R 均大



a. 5 mg/L, $\ln(A_0/A)=0.0086t-0.0943$, $R=0.998$;
b. 10 mg/L, $\ln(A_0/A)=0.0048t-0.0423$, $R=0.998$;
c. 15 mg/L, $\ln(A_0/A)=0.0044t-0.0519$, $R=0.997$;
d. 20 mg/L, $\ln(A_0/A)=0.0029t-0.0777$, $R=0.999$.

图 3 孔雀石绿初始浓度对 $\text{MA-CHS}/\text{TiO}_2$ 催化剂光催化降解速率的影响

Fig. 3 Effect of initial concentration of malachite green on its photo-catalyzed degradation rate by $\text{MA-CHS}/\text{TiO}_2$ catalyst

于 0.99,说明在此浓度范围内,光催化降解反应遵循准一级反应动力学方程. 当孔雀石绿的初始质量浓度由 5 mg/L 增加到 20 mg/L 时,反应速率常数由 $8.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 降低至 $2.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$,意味着光催化降解反应速率随底物起始浓度的增大而减小;这可能是由于随着孔雀石绿浓度升高,溶液透光率变差,被溶液吸收的光子数增多,催化剂对紫外光的吸收/利用率降低,导致光催化降解效率下降,反应速率常数变小.

2.2.2 被降解底物分子结构对反应速率的影响

为验证印迹型催化剂对底物是否具有选择催化的功能,取 0.1 g $\text{MA-CHS}/\text{TiO}_2$ 催化剂,分别加入到 100 mL 孔雀石绿、甲基紫、中性红及甲基橙的水溶液中,反应温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,按 1.4 所述步骤进行光催化反应,取样分析并按一级线性方程拟合,求出回归方程和反应速率常数,并与非印迹型的 CHS/TiO_2 催化剂作比较,结果示于表 1.

从表 1 可知,在观测时间内,印迹型和非印迹型催化剂对不同底物光催化降解的 $\ln(A_0/A)$ 随时间的变化都基本遵循线性关系,相关系数 R 均大于 0.97,表明其光催化降解反应基本上符合准一级动力学方程.

当底物为目标分子孔雀石绿时,印迹型催化剂($\text{MA-CHS}/\text{TiO}_2$)表现出比非印迹型催化剂(CHS/TiO_2)更高的催化活性,其反应速率常数($8.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)为非印迹型催化剂($5.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)的 1.69 倍,表明印迹型催化剂对目标分子的光催化降解具有选择催化效应,可以比非印迹型催化剂更快、更有效地催化降解目标分子.

表 1 不同底物的光催化降解速率
Tab. 1 Photo-catalyzed degradation rate of varying substrates

底物	MA-CHS/TiO ₂ (印迹型)			CHS/TiO ₂ (非印迹型)		
	回归方程	$k/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	R	回归方程	$k/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	R
孔雀石绿 (5 mg/L, pH=3.0)	$\ln(A_0/A) = 0.0086 t - 0.0943$	8.6	0.998	$\ln(A_0/A) = 0.0051 t - 0.1352$	5.1	0.992
甲基紫 (10 mg/L, pH=3.0)	$\ln(A_0/A) = 0.0041 t + 0.0062$	4.1	0.999	$\ln(A_0/A) = 0.0027 t + 0.0167$	2.7	0.996
中性红 (20 mg/L, pH=7.0)	$\ln(A_0/A) = 0.0028 t - 0.0408$	2.8	0.995	$\ln(A_0/A) = 0.0028 t - 0.0552$	2.8	0.990
甲基橙 (10 mg/L, pH=3.0)	$\ln(A_0/A) = 0.0193 t + 1.0492$	19.3	0.989	$\ln(A_0/A) = 0.0190 t + 1.8357$	19.0	0.977

当底物为甲基紫时,由于甲基紫也属三苯甲烷类染料,具有与孔雀石绿相近的分子结构,此时印迹型催化剂仍显示出高于非印迹型催化剂的催化活性,但增幅(52%)较小. 这个结果表明,当反应底物与印迹分子的结构具有一定相似性时,印迹型催化剂对底物的降解仍具有一定程度的选择催化效应.

当底物为中性红或甲基橙时,印迹型与非印迹型催化剂的反应速率常数非常接近,催化活性几近相等,表明当反应底物与印迹分子的结构相差较大时,印迹型催化剂对底物的降解不具有选择催化效应,其催化效率与非印迹型催化剂大体相同.

上述结果表明,本文制备的印迹型 MA-CHS/TiO₂ 催化剂确实具有识别目标分子并选择催化降解的能力,对于与目标分子结构相近的底物也具有一定程度的选择催化效应;其选择催化效应的机理可能是,复合材料中的壳聚糖经“目标分子印迹/戊二醛交联/洗脱”后产生出与目标分子结构相匹配的表面位,这些表面位能选择性地吸附目标分子,再由邻近的 TiO₂ 优先催化被吸附的底物,从而起到选择催化的作用^[2].

2.2.3 混合底物体系的光催化降解

为了考察印迹型催化剂对于混合底物体系是否仍具有选择催化作用,取 0.1 g MA-CHS/TiO₂ 2 份,分别加入到混合溶液 I(100 mL,含孔雀石绿 5 mg/L、甲基橙 25 mg/L)和混和溶液 II(100 mL,含孔雀石绿 10 mg/L、中性红 10 mg/L)中,调节反应体系 pH=3.0,反应温度为 25 ℃,按 1.4 步骤进行光催化反应,取样分析并按一级线性方程拟合,求出催化剂对混合溶液中各底物降解反应的回归方程和反应速率常数,并与非印迹型 CHS/TiO₂ 催化剂作比较,实验结果见表 2.

从表 2 可见,当底物为混合溶液时,印迹型催化剂仍显示出一定的选择催化效应. 当底物为孔雀石绿与甲基橙的混合溶液时,印迹型催化剂降解孔雀石绿的反应速率常数($4.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)为非印迹型($3.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)的 1.33 倍;而两者催化甲基橙(非目标物)降解的反应速率常数却十分接近. 当底物为孔雀石绿与中性红的混合溶液时,印迹型催化剂催化孔雀石绿降解的反应速率常数($3.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)为非印迹

表 2 混合底物体系的光催化降解速率
Tab. 2 Photo-catalyzed degradation rate of mixture solution systems

底物		MA-CHS/TiO ₂ (印迹型)			CHS/TiO ₂ (非印迹型)		
		回归方程	$k/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	R	回归方程	$k/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	R
混合溶液 I	孔雀石绿	$\ln(A_0/A) = 0.0044 t - 0.0076$	4.4	0.996	$\ln(A_0/A) = 0.0033 t - 0.0722$	3.3	0.996
	甲基橙	$\ln(A_0/A) = 0.0225 t + 0.6562$	22.5	0.993	$\ln(A_0/A) = 0.0243 t + 1.4468$	24.3	0.991
混合溶液 II	孔雀石绿	$\ln(A_0/A) = 0.0031 t - 0.097$	3.1	0.997	$\ln(A_0/A) = 0.0022 t - 0.0148$	2.2	0.998
	中性红	$\ln(A_0/A) = 0.00127 t + 0.022$	1.3	0.990	$\ln(A_0/A) = 0.00115 t + 0.001$	1.2	0.994

型($2.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)的 1.41 倍;而两者催化中性红(非目标物)降解的反应速率常数仍然几乎相等. 这些结果表明,在混合溶液中,印迹型催化剂仍然能够识别并优先选择催化其中的目标分子;而对于其中的非目标分子,印迹型催化剂则不具备识别能力,因而无从产生选择催化效应,其行为与非印迹型催化剂相似.

3 结 论

本文制备的孔雀石绿印迹的印迹型 MA-CHS/ TiO_2 催化剂,对于单组分底物体系或多组分混合底物体系,都能正确识别并选择性地光催化降解其中的目标分子. 与非印迹型催化剂相比,印迹型催化剂上目标分子孔雀石绿的光催化降解速率显著提高. 本文结果可用于实现对孔雀石绿系列有毒污染物的选择性光催化降解.

参考文献:

- [1] 杨信媛,罗洁,李德良. TiO_2 光催化剂掺杂改性的研究新进展[J]. 应用化工,2010,39(9):1397-1400.
- [2] 霍鹏伟,闫永胜,李松田,等. 分子印迹技术及其在催化领域中的应用[J]. 化学试剂,2008,30(6):421-425,448.
- [3] 吴洪,赵艳艳,喻应霞,等. 分子印迹壳聚糖膜分离手性苯丙氨酸[J]. 功能高分子学报,2007,19(3):262-266.
- [4] 农兰平,黄敏,庄玉萍. *L*-色氨酸分子印迹壳聚糖膜的制备及透过选择性[J]. 化学研究,2009,20(3):15-18.
- [5] 马豫峰,蔡继业. 壳聚糖与牛血清白蛋白分子印迹聚合物的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程,2007,23(2):235-237,241.
- [6] 伊洪坤,卢平,李来胜,等. 添加壳聚糖溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 光催化剂及其光催化性能研究[J]. 环境工程学报,2010,4(1):115-119.
- [7] 庞楠楠,白玉,刘虎威. 孔雀石绿与水产品安全[J]. 大学化学,2009,24(1):59-61.
- [8] 吴子豹,黄妙良,杨媛媛,等. 负载型 TiO_2 复合材料对甲基橙的吸附行为及光催化降解动力学[J]. 精细化工,2007,24(1):21-26.
- [9] 沈先涛,朱丽华,王楠,等. 人工抗体型光催化剂选择性降解酚类污染物[C]//持久性有机污染物论坛 2007 暨第二届持久性有机污染物全国学术研讨会论文集. 大连:大连理工大学,2007:87-88.
- [10] 韩振邦,董永春,杜芳. 偶氮染料在聚丙烯腈纤维铁催化剂存在下的降解反应动力学研究[J]. 天津工业大学学报,2008,27(5):93-96,100.
- [11] 吴志敏,赖经妹,张丽. 偶氮染料的高铁酸钾脱色及动力学研究[J]. 印染助剂,2010,27(7):24-26.
- [12] 董永春,何陆春,李春辉. 活性染料的太阳光催化脱色降解[J]. 四川大学学报:工程科学版,2005,37(4):49-53.
- [13] 庞洪涛,张志焜. 纳米二氧化钛/壳聚糖-维纳米复合材料制备及结构分析[J]. 功能材料,2007,38(2):313-315.
- [14] Tao Y, Pan J, Yan S, et al. Tensile strength optimization and characterization of chitosan/ TiO_2 hybrid film [J]. Materials Science and Engineering B,2007,138(1):84-89.

Selective Degradation of Malachite Green Catalyzed by Molecule-imprinted Chitosan/ TiO_2 Photo-assisted Catalyst

HUANG Li-qiang*, LIN Peng

(Fisheries College, Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Molecule-imprinted chitosan/ TiO_2 catalyst was synthesized by using malachite green (MA) as template-molecules from tetra-*n*-butyl titanate and chitosan. Photo-catalyzed degradation of solution of MA and/or other substrates at UV light in the presence of the MA-imprinted chitosan/ TiO_2 catalyst was studied and compared with the corresponding non-imprinted systems, and the structure of catalysts was characterized by XRD and FTIR methods. The experimental results indicated that over the MA-imprinted chitosan/ TiO_2 catalyst, the rate of photo-catalyzed degradation of target-substrate molecules was markedly higher than that of the non-imprinted (popular type) chitosan/ TiO_2 catalyst (with a 69% increment of k), and the imprinted catalyst exhibited a selective catalytic activity for the photo-catalyzed degradation of target-substrate molecules. When degrading non-target-substrate molecules, the MA-imprinted chitosan/ TiO_2 catalyst exhibited a similar activity with the non-imprinted catalyst.

Key words: molecular imprint; TiO_2 ; chitosan; malachite green; photo-catalyzed degradation