



Semnan University

## Journal of Applied Chemistry

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>



Research Article

# Synthesis and Characterization of Chitosan Biopolymer Modified with Porphyrin and its Application in the Degradation of Methylene blue Under Visible Light Irradiation

Hossein Ghafuri\*<sup>ORCID</sup>, Peyman Hanifehnejad, Ziba Felfelian

Department of Organic Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

### PAPER INFO

Article history:

Received: 09/Feb/2022

Revised: 07/May/2022

Accepted: 19/May/2022

### Keywords:

Chitosan, Porphyrin, Co-THPBP, Methylene blue, Adsorption, Photodegradation

### ABSTRACT

In this research, first, the cobalt (III) complex of 20,15,10,5-tetrakis (tetra(4-carboxyphenol)) porphyrin (Co-THPBP) was synthesized and its terminal acidic groups were chlorinated using thionyl chloride. Then, in order to stabilize the desired complex on the chitosan polymer substrate, the chlorinated cobalt-porphyrin complex was modified using protected 4-aminophenol, and as well as by deprotection of the terminal hydroxyl group of 4-aminophenol, the modified complex was attached to the chitosan polymer substrate. The prepared compounds were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), <sup>1</sup>H NMR, Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), scanning electron microscope (SEM), Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS). The prepared compound was applied for the photocatalytic removal of methylene blue in the presence of visible light. The results confirmed that the presence of chitosan polymer substrate has a significant effect on increasing the photodegradation of methylene blue dye.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2022.27140.2071>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

\* **Corresponding author:** Associate Professor, Catalysts and Organic Synthesis Research Laboratory. *E-mail address:* ghafuri@iust.ac.ir

**How to cite this article:** Ghafuri, H., Hanifehnejad, P., & Felfelian, Z. (2023). Synthesis and characterization of porphyrin-modified chitosan biopolymer and its application in the degradation of methylene blue under visible light. *Applied Chemistry*, 18(66), 173-186. (in Persian)

# سنتز و شناسایی بیوپلیمر کیتوسان اصلاح شده با پورفیرین و کاربرد آن در تخریب

## متیلن بلو تحت تابش نور مرئی

حسین غفوری\*، پیمان حنیفه نژاد، زیبا فلفلیان

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۰۱/۰۲/۲۱ تاریخ تصحیح: ۰۱/۰۵/۰۵ تاریخ پذیرش: ۰۱/۰۵/۱۶

### چکیده

در این تحقیق، ابتدا کمپلکس کبالت (III) ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰-تتراکیس (تترا-۴-کربوکسی فنیل) پورفیرین (Co-THPBP) سنتز و گروه‌های اسیدی انتهایی آن با استفاده از تیونیل کلرید، کلردار شد. سپس به منظور تثبیت کمپلکس مورد نظر بر روی بستر پلیمری کیتوسان، کمپلکس کبالت-پورفیرین کلردار با استفاده از ۴-آمینوفنول محافظت شده اصلاح گردید و با استفاده از محافظت زدایی گروه هیدروکسیل انتهایی ۴-آمینوفنول، کمپلکس اصلاح شده به بستر پلیمری کیتوسان (Co-THPBP/CS) متصل گردید. ترکیبات تهیه شده با استفاده از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز، طیف سنجی مرئی-فرابنفش، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی بازتابش انتشاری مشخصه نگاری شد. ترکیب تهیه شده به منظور حذف فوتوکاتالیستی متیلن بلو در حضور نور مرئی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل تایید کردند که حضور بستر پلیمری کیتوسان، تاثیر بسزایی بر افزایش میزان جذب رنگ متیلن بلو دارد.

کلیدواژه‌گان: کیتوسان، پورفیرین، Co-THPBP، متیلن بلو، جذب، تخریب

### ۱- مقدمه

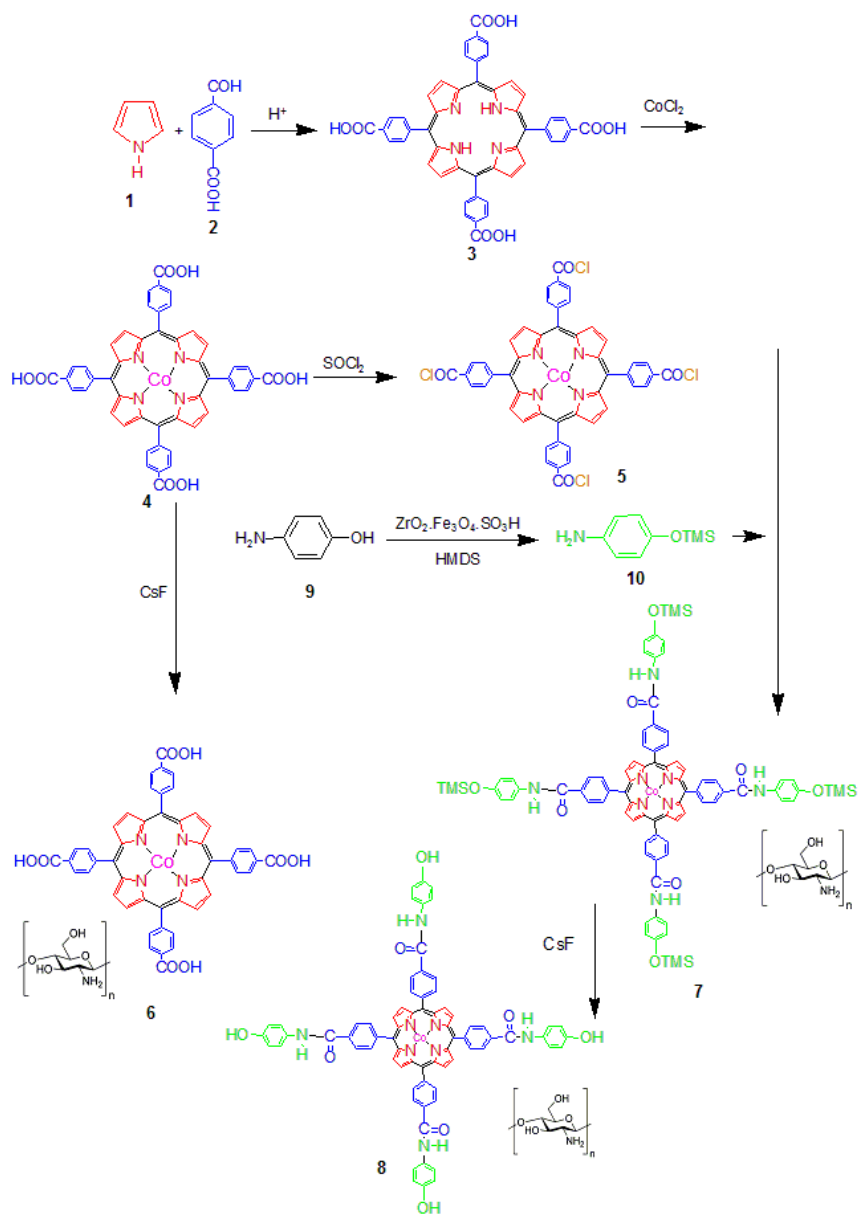
یکی از مهم‌ترین چالش‌های پیش روی جهان کنونی، آلودگی آب و محیط زیست و همچنین کمبود منابع انرژی پاک و طبیعی کافی است. بحران آب امروزه در تمامی جهان وجود دارد و این بحران به خاطر داشتن آب کم برای رفع نیازهای انسان نیست، بلکه بحران مدیریت آب است که در صورت سهل انگاری، میلیاردها نفر و محیط زیست به شدت آسیب می بینند. صرفه جویی در مصرف آب و بهبود مدیریت آن در مصارف مختلف از جمله کشاورزی، صنعت و مصارف خانگی، امکان پذیر است. آب مصرفی بسیاری در این زمینه‌ها به خصوص در صنعت، به هدر می رود و تا زمانی که مردم با کمبود آب مواجه نباشند، دسترسی به آب را امری بدیهی و طبیعی می دانند. بنابراین، توسعه فناوری های سازگار با محیط زیست، مقرون به صرفه، سبز و پایدار یک کار ضروری و چالش برانگیز توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است [۱-۴]. این فرآیند ها، پتانسیل بسیار زیادی برای تصفیه آلاینده های آلی از آب را دارند. فتوکاتالیزگر های نیمه هادی مانند اکسیدهای فلزی، سولفیدهای فلزی، پلیمرهای آلی، کامپوزیت ها و مواد هیبریدی فلزی-آلی توجه بسیاری را در عرصه تبدیل خورشید به سوخت، تبدیلات کاتالیزوری و تجزیه نوری آلاینده های آلی به خود جلب کرده است. به تازگی، تحقیق و توسعه بر روی فتوکاتالیزگرهای مختلف برای واکنش های فتوکاتالیزگری

از جمله جذب و تخریب، افزایش یافته است. انواع پلیمرهای طبیعی، کربن نیتريد، گرافن اکسید و پورفیرین از جمله فتوکاتالیزگرهایی می باشند که محققان آن ها را به مطالعه و بررسی قرار داده اند [۵-۸].

پورفیرین از جمله رنگدانه هایی است که توانایی تشکیل کمپلکس با فلز های متفاوت را دارد. محققان با استفاده از انواع ترکیبات و روش های ساخت برای پورفیرین و کمپلکس های آن، انواع مشتقات پورفیرین را سنتز کرده و ویژگی های آن ها را مورد بررسی قرار داده اند. از جمله کاربردهای مشتقات پورفیرین می توان به جذب مواد شیمیایی، استفاده در سلول های خورشیدی، تحویل دارو و کاتالیزگری اشاره کرد. مشتقات و کمپلکس های فلزی پورفیرین، توانایی کامپوزیت شدن با بسترها و پلیمرها از جمله گرافن اکسید، نقاط کربنی، نانولوله های کربنی و چهارچوب های فلز-آلی را دارند که باعث تقویت ویژگی های آن می شود [۹-۱۲].

امروزه، بسترهای پلیمری تجدیدپذیر، مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. کیتوسان به دلیل وجود گروه های آمینو و هیدروکسیل فراوان در زنجیره های پلیمری خود، برای کاتالیزگر در واکنش ها و عملکردهای بیولوژیکی مورد استفاده قرار گرفته است. از جمله کاربردهای کیتوسان، می توان به کاربردهای زیست پزشکی مانند پوست مصنوعی، بازسازی بافت و سیستم های دارورسانی اشاره کرد. زیست سازگاری، زیست تخریب پذیری، غیرسمی بودن و فعالیت ضد میکروبی قوی از ویژگی های برجسته کیتوسان است. ظرفیت جذب و تخریب بالایی برای حذف موثر آلاینده ها از فاضلاب و رنگ های آلی دارد و حتی بهتر از کربن فعال عمل می کند [۱۳-۱۶].

رنگ ها در صنایع مختلفی مانند لوازم آرایشی و بهداشتی، پلاستیک، مواد غذایی، چرم، کاغذ و نساجی استفاده می شوند. رنگ حاوی فاضلاب یک تهدید برای سلامت عمومی است. در چند دهه گذشته، رنگ های مصنوعی در پساب های صنعتی، محیط زیست و منابع آبی را به شدت تهدید کرده اند. متیلن بلو یک رنگ شیمیایی است که در صنایع کاربرد فراوانی دارد و به دلیل ساختار معطر خود دارای خواص سمی، سرطان زایی و جهش زایی است. این ویژگی ها آن را به یک تهدید بزرگ برای محیط زیست و منابع آبی تبدیل می کند. فرآیند جذب یک روش موثر برای حذف این آلاینده سمی از فاضلاب است. در بین روش های حذف آلاینده ها، فتوکاتالیز روشی مفیدتر است که در تجزیه آلاینده های آلی در فاضلاب استفاده می شود [۱۷-۲۱]. در این پژوهش، ما به معرفی فتوکاتالیزگر کارآمد، بی خطر و دوستدار محیط زیست Co-THPBP/CS با روش سنتزی ساده و آسان پرداختیم (شکل ۱) و آن را در تخریب متیلن بلو تحت تابش نور مرئی، بکار بردیم.



شکل (۱) شماتیک سنتز Co-THPBP/CS

## ۲- قسمت تجربی

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار، از شرکت مرک<sup>۱</sup> و فلوکا<sup>۲</sup> خریداری شده و بدون خالص سازی بیشتر، مورد استفاده قرار گرفتند. آنالیز FT-IR توسط دستگاه Shimadzu FTIR-8400S، طیف DRS از طریق دستگاه Shimadzu (MPC-2200)، اندازه گیری جذب نمونه ها توسط دستگاه UV-Vis shimadzu (۱۷۰۰) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز توسط دستگاه (SEM، VEGA Te-Scan) انجام شد.

<sup>۱</sup> Merck

<sup>۲</sup> Fluka

**۲-۱- سنتز ۲۰،۱۵،۱۰،۵-تتراکیس (تترا(۴-کربوکسی فنول)) پورفیرین (TCPP)**

پیرول (۲ میلی مول) و ۴-کربوکسی بنزالدئید (۲ میلی مول) در ۱۰۰ میلی لیتر اسید پروپیونیک حل شده و به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد هم زده شد. سپس محلول تا دمای اتاق خنک شده و متانول به آن اضافه گردید و به سرد شدن در حمام یخ ادامه داد. با هم زدن، بلورهای بنفش تیره رسوب داده و با کاغذ صافی جدا شد. با استفاده از متانول و آب داغ شسته و در آون خلا خشک شد.

**۲-۲- سنتز کبالت (III) ۲۰،۱۵،۱۰،۵-تتراکیس (تترا(۴-کربوکسی فنول)) پورفیرین (CoTCPP)**

کبالت کلرید ۶ آبه (۶ میلی مول) و تترا(۴-کربوکسی فنیل) پورفیرین (۱ میلی مول) در حلال DMSO (۲۵ میلی لیتر) حل شد و تحت شرایط رفلکس قرار گرفت. پس از ۲۴ ساعت، دمای مخلوط واکنش را به دمای محیط رسانده و قطره قطره اسید کلریدریک ۱ مولار به آن افزوده تا رسوب های بنفش رنگی در مخلوط واکنش تشکیل شود. این رسوب ها با کاغذ صافی جدا شده و با آب شستشو داده و در آون خلا خشک شد. سپس در محلول سدیم هیدروکسید (۲۰ میلی لیتر، ۰،۱ مولار) حل شد و قطره قطره اسید کلریدریک (۱ مولار) به آن اضافه شد تا رسوب های بنفش رنگ CoTCPP تشکیل شود. پس از آن، رسوب های CoTCPP را با کاغذ صافی جدا کرده، با آب شستشو داده و در آون خلا خشک شد [۲۲].

**۲-۳- محافظت عامل هیدروکسیل در ۴-آمینوفنول**

مخلوطی از بیس(تری متیل سیلیل) آمین (HMDS، ۱۳۴،۴ میکرولیتر) و زیرکونیوم سولفات هیدرات مغناطیسی ( $Fe_3O_4.ZrO_2.SO_4 \cdot 2H_2O$ )، ۰،۰۴ گرم) به ۴-آمینوفنول (۱ میلی مول) اضافه شد و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد هم زده شد. پیشرفت واکنش با TLC کنترل گردیده و پس از اتمام واکنش، کاتالیزگر با استفاده از کاغذ صافی جدا شده و با حلال اتانول شستشو گردید. سپس، حلال مخلوط واکنش با استفاده از دستگاه تبخیر چرخان تبخیر شده و محصول مورد نظر جدا گردید.

**۲-۴- سنتز کبالت (III) ۲۰،۱۵،۱۰،۵-تتراکسی-ان-۴-هیدروکسی فنیل) بنز آمید پورفیرین (Co-THPBP)**

کبالت پورفیرین (۰/۱۵ میلی مول) در حلال تتراهیدرو فوران خشک، حل گردید و تیونیل کلرید (۲ میلی مول) به صورت قطره قطره به محلول اضافه گردید و به مدت ۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد هم زده شد. سپس، با استفاده از دستگاه تبخیر چرخان، تیونیل کلرید اضافه از مخلوط واکنش حذف گردیده و کبالت (III) پورفیرین کلره شده بدست آمده در تتراهیدرو فوران خشک، حل شد. پیریدین (۲/۵ میلی لیتر) به آن اضافه شد و در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد ۸ ساعت هم زده شد. حلال مخلوط واکنش با استفاده از دستگاه تبخیر چرخان پرانده و با حلال اتانول شستشو شد. گروه محافظت شده توسط سزیم فلئورید، محافظت زدایی شد و محصول مورد نظر (Co-THPBP) توسط ستون کروماتوگرافی بدست آمد.

## ۲-۵- سنتز Co-THPBP بر پایه کیتوسان (Co-THPBP/CS)

مخلوطی از ۵ میلی لیتر استیک اسید رقیق شده و ۰/۱ گرم کیتوسان به درون ظرف سه دهانه ای ریخته شد و در دمای محیط به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. سپس ۱۰ میلی لیتر آب مقطر به درون ظرف اضافه شد تا مخلوطی کلونیدی بدست آید. محلول سدیم هیدروکسید ۱ درصد (وزنی-حجمی) به صورت قطره قطره به محلول اضافه گردید تا حالت کلونیدی خنثی شود. بعلاوه، ۰/۰۵ گرم Co-THPBP در ۶۰ میلی لیتر تولوئن یا تتراهیدروفوران حل شد و به آرامی به مخلوط واکنش اضافه شد و به مدت ۲ ساعت هم زده شد. در نهایت، Co-THPBP/CS سنتز شده توسط کاغذ صافی از مخلوط واکنش جدا گردید و با آب مقطر شسته شد.

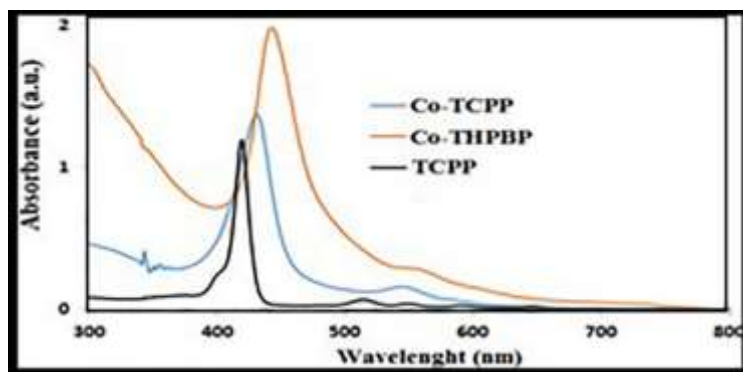
## ۲-۶- تخریب نوری متیلن بلو

جذب فتوکاتالیزگری متیلن بلو تحت تابش نور مرئی توسط لامپ ۵ وات LED انجام شد. فتوکاتالیزگر (۱۰ میلی گرم) به محلول متیلن بلو (با غلظت ۲۰ ppm) اضافه، و به مدت ۲۴۰ دقیقه تحت تابش نور مرئی هم زده شد. مقادیر کاتالیزگر کمتر و بیشتر از ۱۰ میلی گرم باعث کاهش بهره فرآیند فتوکاتالیزگری می گردد، بدلیل جذب یا کاهش میزان سطح فعال کاتالیزگر می باشد.

## ۳- بحث و نتیجه گیری

## ۳-۱- طیف سنجی مرئی - فرابنفش TCPP، CoTCPP و Co-THPBP/CS

نمودار طیف سنجی مرئی - فرابنفش TCPP، CoTCPP و Co-THPBP/CS در محدوده ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر در شکل ۲ آورده شده است. طول موج بیشینه نمودار TCPP UV-Vis در ۴۲۲ نانومتر مشاهده می شود و دارای ۴ پیک دیگر در ۵۰۴، ۵۵۶، ۶۰۴ و ۶۵۲ نانومتر است [۲۳]. طول موج بیشینه نمودار CoTCPP UV-Vis و Co-THPBP/CS به ترتیب در ۴۳۴ و ۵۴۸ نانومتر قرار دارند که دارای جابجایی شیمیایی قرمز هستند. همچنین، شدت ۴ پیک دیگر آن ها کاهش یافته است که نشان دهنده سنتز CoTCPP و Co-THPBP/CS است [۲۴].



شکل ۲) نمودار طیف سنجی مرئی - فرابنفش TCPP، CoTCPP و Co-THPBP/CS

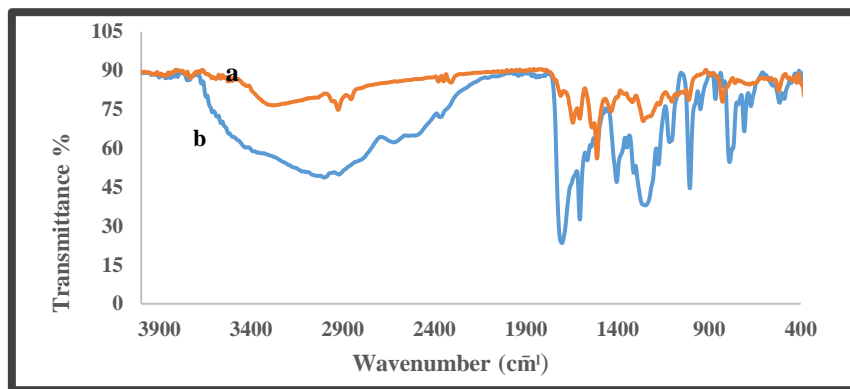
### ۳-۲- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز Co-THPBP/CS و CS، Co-THPBP، CoTCPP

نمودار طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز Co-THPBP/CS و CS و Co-THPBP، CoTCPP به ترتیب در شکل ۳ و ۴ آورده شده است.

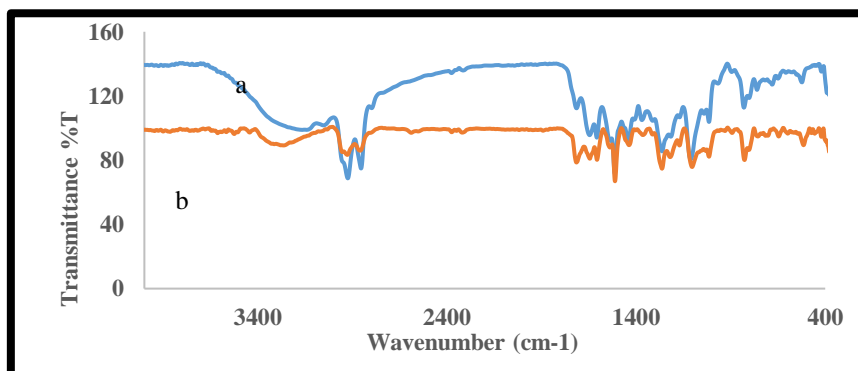
در شکل ۳-a، پیک تیز موجود در حدود  $1650\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده حرکت ارتعاشی کششی کربونیل (C=O) گروه آمیدی است. پیک پهن موجود در حدود  $3100\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی آمین (N-H) و ارتعاش کششی هیدروکسیل (OH-) است که بر روی یکدیگر همپوشانی کرده اند. همچنین، عدم حضور پیک مربوط به گروه Si-O نشان دهنده محافظت زدایی کامل Co-THPBP می باشد.

در شکل ۳-b، پیک تیز موجود در حدود  $1700\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده حرکت ارتعاشی کششی کربونیل (C=O) گروه کربوکسیلیک اسید است. همچنین، پیک پهن موجود در حدود  $3100\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده ارتعاش کششی هیدروکسیل (O-H) گروه کربوکسیلیک اسید می باشد که نشان دهنده سنتز CoTCPP است [۲۵].

در شکل ۴-a، پیک موجود در  $3400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشی کششی گروه های OH- و NH<sub>2</sub>- است که بر روی یکدیگر همپوشانی کرده اند. پیک های موجود در  $1657\text{ cm}^{-1}$  و  $1598\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به گروه های CONH<sub>2</sub> و NH<sub>2</sub> است. در شکل ۴-b، پیک های موجود در  $1657\text{ cm}^{-1}$  و  $1598\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده حضور کیتوسان و سنتز Co-THPBP/CS است.



شکل ۳) نمودار طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (a) Co-THPBP و (b) CoTCPP



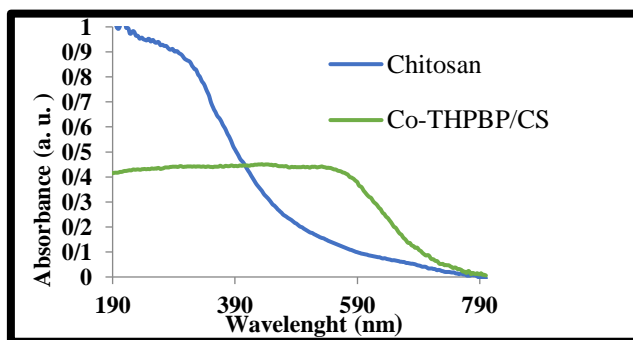
شکل ۴) نمودار طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (a) کیتوسان و (b) Co-THPBP/CS

## ۳-۳- طیف سنجی بازتابش انتشاری CS و Co-THPBP/CS

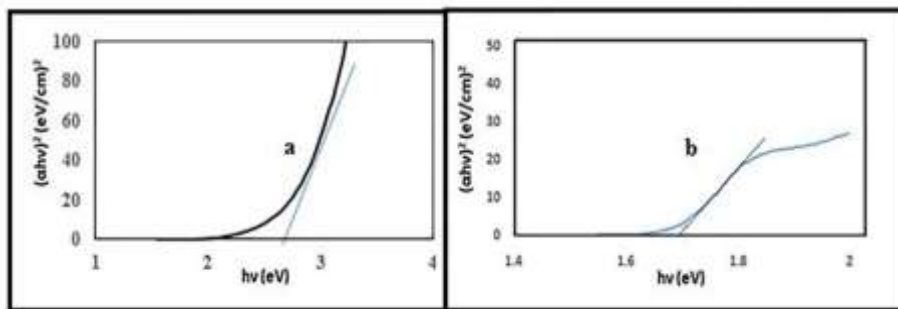
طیف سنجی بازتابش انتشاری برای بررسی فعالیت فتوکاتالیزگری کیتوسان و Co-THPBP/CS استفاده شد. طبق نتایج حاصل (شکل ۵)، کیتوسان تغییر قابل توجهی در بازتاب اندازه گیری شده با نور مرئی نشان نمی دهد در حالیکه Co-THPBP/CS دارای جذب بالایی از نور مرئی است. انرژی شکاف باند (bandgap) نیز در این طیف بر اساس معادله زیر بدست می آید:

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g)$$

$h\nu$  انرژی فوتون،  $\alpha$  ضریب جذب،  $B$  یک مقدار ثابت و  $E_g$  انرژی شکاف باند است. با رسم  $(\alpha h\nu)^n$  در مقابل  $h\nu$  با  $n=2$  و سپس با بدست آوردن نقطه برون یابی آن (شکل ۶) انرژی شکاف باند کیتوسان و Co-THPBP/CS به ترتیب حدود  $2.6\text{ eV}$  و  $1.7\text{ eV}$  برآورد شد. بنابراین، می توان نتیجه گرفت Co-THPBP/CS فتوکاتالیزگر مناسبی تحت تابش نور مرئی است.



شکل ۵) نمودار طیف سنجی بازتابش انتشاری CS و Co-THPBP/CS

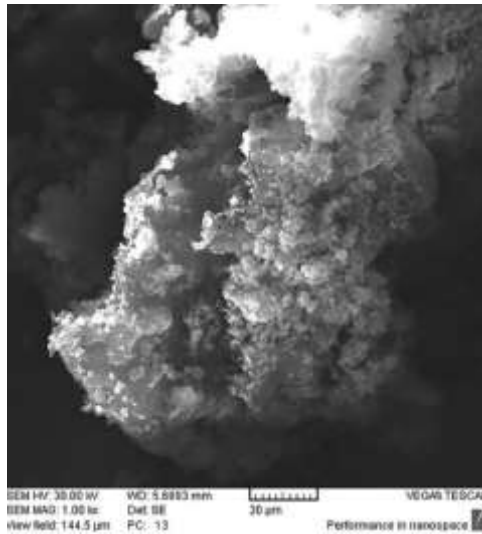


شکل ۶) نمودار شکاف باند (a) کیتوسان و (b) Co-THPBP/CS

## ۳-۴- میکروسکوپ الکترونی روبشی Co-THPBP/CS

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فتوکاتالیزگر Co-THPBP/CS در شکل ۷ آورده شده است. سطح ناصاف بودن سطح بیوپلیمر کیتوسان، به دلیل جای گرفتن Co-THPBP بر روی سطح می باشد که نشان دهنده سنتز Co-THPBP/CS است.

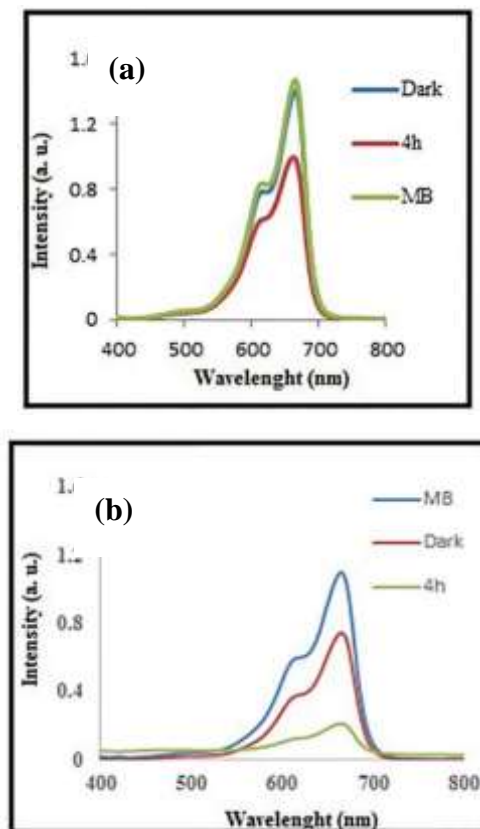




شکل ۷) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی Co-THPBP/CS

### ۳-۵- جذب فتوکاتالیزگری متیلن بلو توسط CS و Co-THPBP/CS

طیف ناحیه مرئی جذب متیلن بلو با فتوکاتالیزگرهای CS و Co-THPBP/CS در مدت زمان های متفاوت گرفته شد. همانطور که در شکل ۸ آورده شده است، شدت طول موج بیشینه جذب محلول متیلن بلو با غلظت  $20 \text{ ppm}$  توسط کیتوسان، پنجاه درصد و توسط Co-THPBP/CS به بالای هشتاد درصد کاهش یافته است.



شکل ۸) طیف ناحیه مرئی جذب متیلن بلو توسط (a) CS و (b) Co-THPBP/CS

## ۴- بررسی سینتیکی تخریب نوری متیلن بلو

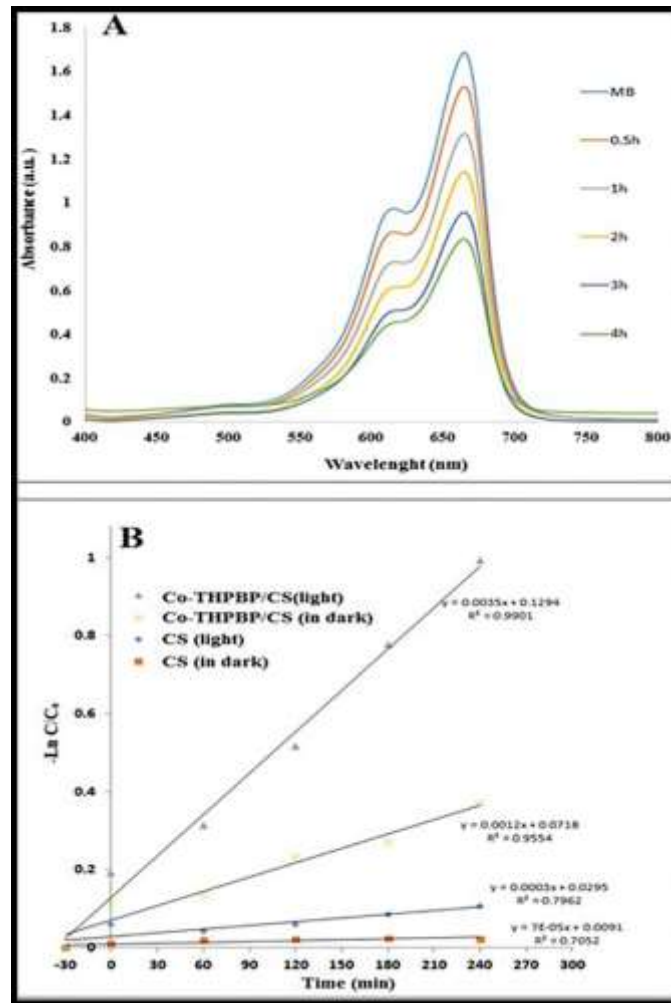
عملکرد فتوکاتالیزگری تخریب نوری متیلن بلو توسط Co-THPBP/CS تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. شکل (a) ۹ نمودار جذب محلول متیلن بلو توسط Co-THPBP/CS در زمان های مختلف را نشان می دهد. طبق این نمودار، با گذشت زمان، طول موج بیشینه متیلن بلو کاهش می یابد که نشان دهنده جذب متیلن بلو از محلول می باشد. وابستگی سرعت واکنش نوری به غلظت آلاینده های آلی، به خوبی توسط مدل لانگمویر توصیف شده است [۲۶].

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC}$$

این معادله را می توان به یک معادله شبه مرتبه اول ساده کرد:

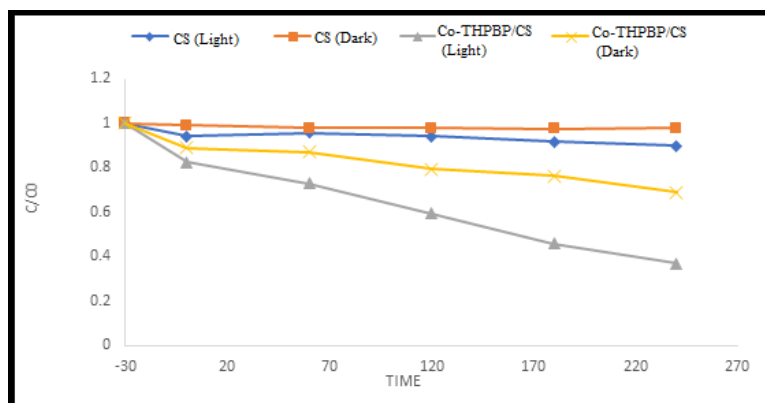
$$\ln \frac{C_0}{C} = kKt = k't$$

$r$  میزان اکسایش رنگ ( $\text{mg/l h}^{-1}$ )،  $t$  زمان تابش،  $C_0$  غلظت اولیه و  $C$  غلظت در زمان  $t$  ( $\text{mg/l}$ )،  $k$  ثابت سرعت،  $K$  ضریب جذب رنگ بر روی کاتالیزگر ( $\text{l/mg}$ ). برای تعیین اینکه آیا سرعت واکنش با یک واکنش مرتبه اول در شرایط مختلف مطابق است یا خیر،  $\ln(C/C_0)$  در مقابل زمان واکنش برای فتوکاتالیزگرهای استفاده شده در شکل ۹ b رسم شد. همانطور که نشان داده شده است، یک رابطه خطی خوبی بین  $\ln(C/C_0)$  در مقابل  $t$  وجود دارد که نشان می دهد سرعت واکنش از معادله شبه مرتبه اول تبعیت می کند. براساس مقادیر  $R^2$  بدست آمده از این نمودار، می توان نتیجه گرفت سرعت تخریب متیلن بلو در حضور Co-THPBP/CS تحت تابش نور مرئی از میان بقیه بیشتر می باشد.



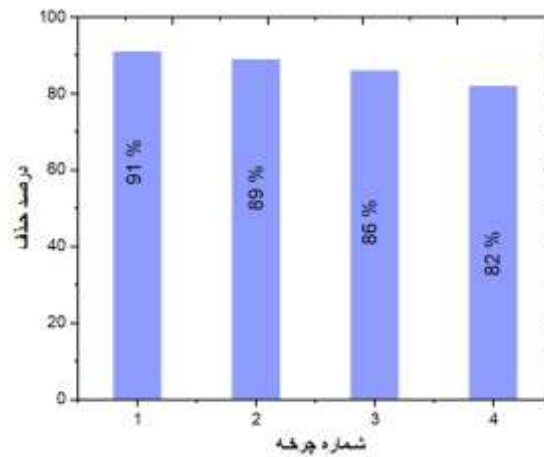
شکل ۹ (a) تجزیه نوری محلول متیلن بلو در حضور Co-THPBP/CS تحت تابش نور مرئی و (b) سرعت تجزیه محلول متیلن بلو در حضور Co-THPBP/CS در حضور و عدم حضور تابش نور مرئی

شکل ۱۰ مقادیر  $C/C_0$  را در مقابل زمان تابش نور مرئی در شرایط مختلف نشان می دهد. طبق این نمودار، محلول متیلن بلو در حضور کاتالیزگر کیتوسان در تاریکی، کمترین میزان تخریب و در حضور Co-THPBP/CS تحت تابش نور مرئی، بیشترین میزان تخریب (به طور تقریبی ۹۰ درصد) را نشان می دهد.



شکل ۱۰ (a) تجزیه نوری محلول متیلن بلو CO: غلظت اولیه، C: غلظت جذب شده در زمان های متفاوت

برای تکرار پذیری عملکرد کاتالیزگر، پس از ۴ مرتبه استفاده شده، بهره‌ی واکنش به میزان ۱۰٪ کاهش پیدا کرده است  
شکل ۱۱.



شکل ۱۱) چرخه تکرار پذیری کاتالیزگر

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، با اصلاح سطح کیتوسان توسط کمپلکس پورفیرین، Co-THPBP/CS به عنوان فتوکاتالیزگری کارآمد، بی خطر و دوستدار محیط زیست، سنتز و با استفاده از آنالیزهای متفاوت، مشخصه‌یابی شد. همچنین، برای تخمین کارایی فتوکاتالیزگری آن، در جذب محلول متیلن بلو تحت تابش نور مرئی در شرایط مختلف، به کار گرفته شد. طبق نتایج بدست آمده، مشاهده شد میزان جذب و تخریب محلول متیلن بلو پس از ۴ ساعت تحت تابش نور مرئی، ۹۰ درصد می باشد.

#### ۵- منابع

- [1] Dai, L., Chang, D. W., Baek, J. B., & Lu, W. (2012). Carbon nanomaterials for advanced energy conversion and storage. *small*, 8(8), 1130-1166.
- [2] Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., & Bahnemann, D. W. (2014). Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: mechanisms and materials. *Chemical reviews*, 114(19), 9919-9986.
- [3] Low, J., Cheng, B., & Yu, J. (2017). Surface modification and enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction performance of TiO<sub>2</sub>: a review. *Applied Surface Science*, 392, 658-686.
- [4] Akhtar, B., Ghafuri, H., & Rashidizadeh, A. (2021). Synergistic effect of iodine doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with upgraded visible-light-sensitive performance toward highly efficient and selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols under blue LED irradiation. *Molecular Catalysis*, 506, 111527.

- [5] Ghafuri, H., Deghani, M., Rashidizadeh, A., & Rabbani, M. (2019). Synthesis and characterization of magnetic nanocomposite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ TiO<sub>2</sub>/Ag, Cu and investigation of photocatalytic activity by degradation of rhodamine B (RhB) under visible light irradiation. *Optik*, 179, 646-653.
- [6] Ghafuri, H., Movahedinia, Z., Rahimi, R., & Zand, H. R. E. (2015). Synthesis of 5, 10, 15, 20-tetrakis [4-(naphthalen-2-yloxy carbonyl) phenyl] porphyrin (TNBP) and its complexes with zinc and cobalt and an investigation of the photocatalytic activity of nanoFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ ZrO<sub>2</sub>-TNBP. *RSC advances*, 5(74), 60172-60178.
- [7] Ghafuri, H., & Rashidizadeh, A. (2020). Facile preparation of CuS-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag nanocomposite with improved photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B. *Polyhedron*, 179, 114368.
- [8] Afroozan Bazghale, A., & Mohammad-khah, A. (2021). Improvement of methylene blue removal by La: ZnO/GO nanocomposites in the presence of ultrasound. *Applied Chemistry*, 16(58), 77-94.
- [9] Sessler, J. L., & Seidel, D. (2003). Synthetic expanded porphyrin chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(42), 5134-5175.
- [10] Harvey, J. D., & Ziegler, C. J. (2003). Developments in the metal chemistry of N-confused porphyrin. *Coordination chemistry reviews*, 247(1-2), 1-19.
- [11] Feng, L., Wang, K. Y., Joseph, E., & Zhou, H. C. (2020). Catalytic porphyrin framework compounds. *Trends in Chemistry*, 2(6), 555-568.
- [12] Yaghoubi-berijani, M., & Bahramian, B. (2021). Synthesis, design and use of new BiOBr/Ag@ TCPP and BiOBr/Ag@ SnTCPP nanocomposites for degradation of dye pollutant. *Applied Chemistry*, 16(58), 287-306.
- [13] Kou, S. G., Peters, L. M., & Mucalo, M. R. (2021). Chitosan: A review of sources and preparation methods. *International Journal of Biological Macromolecules*, 169, 85-94.
- [14] Saheed, I. O., Da Oh, W., & Suah, F. B. M. (2021). Chitosan modifications for adsorption of pollutants—A review. *Journal of hazardous materials*, 408, 124889.
- [15] Bakshi, P. S., Selvakumar, D., Kadirvelu, K., & Kumar, N. S. (2020). Chitosan as an environment friendly biomaterial—a review on recent modifications and applications. *International journal of biological macromolecules*, 150, 1072-1083.
- [16] Mohseni, F., Akbarzadeh Torbati, N., & Kondori, T. (2021). Kinetics and isotherm investigation of adsorption process of nickel oxide nanoparticles in edible dye removal from industrial effluent. *Applied Chemistry*, 16(58), 333-348.
- [17] Tkaczyk, A., Mitrowska, K., & Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of the total environment*, 717, 137222.
- [18] Chiu, Y. H., Chang, T. F. M., Chen, C. Y., Sone, M., & Hsu, Y. J. (2019). Mechanistic insights into photodegradation of organic dyes using heterostructure photocatalysts. *Catalysts*, 9(5), 430.

- [19] Mashkooor, F., & Nasar, A. (2020). Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology—A review on the removal of methylene blue dye. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 500, 166408.
- [20] Santoso, E., Ediati, R., Kusumawati, Y., Bahruji, H., Sulistiono, D. O., & Prasetyoko, D. (2020). Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water. *Materials Today Chemistry*, 16, 100233.
- [21] Setarehshenas, N., Hosseini, S. H., Nasr Esfahany, M., Mansouri, M., & Ahmadi, G. (2018). Photocatalytic Degradation of Basic Red 46 Azo Dye using Activated Carbon-doped ZrO<sub>2</sub>/UV Process. *Applied Chemistry*, 13(48), 53-66.
- [22] Nakazono, T., Parent, A. R., & Sakai, K. (2013). Cobalt porphyrins as homogeneous catalysts for water oxidation. *Chemical Communications*, 49(56), 6325-6327.
- [23] Rahimi, R., Mehrehjedy, A., & Zargari, S. (2014, October). Synthesis and photocatalytic activity investigation of CuO nanorod functionalized with porphyrin. In *Proceedings of The 18th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry*.
- [24] Alvarez, I. B., Wu, Y., Sanchez, J., Ge, Y., Ramos-Garcés, M. V., Chu, T., ... & Villagrán, D. (2021). Cobalt porphyrin intercalation into zirconium phosphate layers for electrochemical water oxidation. *Sustainable Energy & Fuels*, 5(2), 430-437.
- [25] Lions, M., Tommasino, J. B., Chattot, R., Abeykoon, B., Guillou, N., Devic, T., ... & Fateeva, A. (2017). Insights into the mechanism of electrocatalysis of the oxygen reduction reaction by a porphyrinic metal organic framework. *Chemical Communications*, 53(48), 6496-6499.
- [26] Wang, C. C., Lee, C. K., Lyu, M. D., & Juang, L. C. (2008). Photocatalytic degradation of CI Basic Violet 10 using TiO<sub>2</sub> catalysts supported by Y zeolite: an investigation of the effects of operational parameters. *Dyes and Pigments*, 76(3), 817-824.