

## Polímeros de Impresión Molecular: una alternativa innovadora para la remoción selectiva de $As^{3+}$ en tratamiento de agua subterránea

Itzel Sarahi Aguilar-Flores, Isao Peiro-Suarez, Jesús Ortíz-Palacios

Departamento de Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Av. Independencia Nacional No. 151, Autlán, Jalisco, México

**Resumen:** Los polímeros de impresión molecular (Molecularly Imprinted Polymers MIPs, por sus siglas en inglés) sintéticos han sido ampliamente estudiados para la remoción de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales. Sin embargo, su aplicación en la eliminación de metales pesados presentes en aguas subterráneas o en efluentes industriales ha sido limitada. En este trabajo se presenta la síntesis de un polímero MIP diseñado para la remoción selectiva de iones de arsénico trivalente  $As^{3+}$  en solución acuosa sintética. La plantilla de impresión molecular se preparó mediante la interacción del monómero vinilpiridina, EGDMA (dimetacrilato de etilenglicol) y arsenito de sodio en una mezcla acuosa-acetonitrilo. Las propiedades de adsorción se evaluaron a pH 2, 4 y 7. El polímero MIP mostró una mayor capacidad de remoción en comparación con el polímero sin impresión molecular. Finalmente, estos resultados indican que el uso del polímero MIP es una alternativa viable para el tratamiento de agua contaminada con arsénico trivalente.

**Palabras clave:** arsénico trivalente, polímero de impresión molecular, remoción de metales pesados, espectroscopia UV-vis.

### 1. Introducción

El agua es fundamental para la vida humana y la preservación de la biodiversidad en el planeta. El 97.5 % del agua corresponde a océanos y mares, mientras sólo el 2.5% es agua dulce, de esta fracción apenas el 0.3% está disponible en ríos y lagos. y sólo el 0.025% es agua apta para el consumo humano que proviene de fuentes superficiales y subterráneas. Sin embargo, el incremento en las actividades humanas, el uso excesivo de pesticidas, herbicidas, y la actividad minera han contaminado estas fuentes con metales pesados, entre ellos el arsénico (As) [1].

El arsénico se encuentra de forma natural en muchas regiones del mundo, incluyendo el sur de Asia, Estados Unidos, Canadá, India y Brasil, donde la contaminación en aguas subterráneas es un problema grave. En México, especialmente en el norte, ciudades como Chihuahua, San Luis Potosí, Durango y Coahuila enfrentan serios problemas de arsénico en el agua potable. La exposición prolongada por arsénico es un problema global que puede causar efectos adversos graves en la salud humana como cáncer de piel, trastornos neurológicos, hiperqueratosis, entre otros [1-2].

Uno de los principales desafíos para eliminar el arsénico en el agua es la variedad de las especies químicas, que dependen del potencial redox y del pH. Las especies predominante de arsénico pentavalente  $As^{5+}$  son  $H_3AsO_4$ ,  $H_2AsO_4^-$ ,  $HSO_4^{2-}$ , y  $AsO_4^{3-}$  mientras que las de arsénico trivalente  $As^{3+}$  incluyen  $H_3AsO_3$ ,  $H_2AsO_3^-$ ,  $HSO_3^{2-}$  y  $AsO_3^{3-}$ . La relación encontrada en el agua de la especie entre  $As^{5+}$  y  $As^{3+}$  es de 4:1. Las especies de  $As^{5+}$  son estables en ambientes aeróbicos, mientras las especies  $As^{3+}$  predominan en ambientes moderadamente reductores, como en aguas subterráneas [3-4]. Además, la sal de  $As^{3+}$  es 10 veces más soluble en agua y más tóxica para los seres humanos que la sales de  $As^{5+}$  [5].

Ante esta situación se han desarrollado diferentes técnicas efectivas para la remoción de arsénico en el agua destinada al consumo humano. Aunque se usan métodos convencionales como intercambio iónico, coagulación, osmosis inversa y biorremediación, muchos son costosos y se enfocan principalmente para eliminar  $As^{5+}$  [6-9]. La remoción de  $As^{3+}$  es especialmente difícil debido a su especie dominante,  $H_3AsO_3$ , que es una especie neutra y difícil de absorber.

La adsorción se considera un método prometedor debido a su bajo costo, alta eficiencia y facilidad de operación. En particular, los adsorbentes basados en hierro han mostrado gran capacidad para eliminar  $As^{5+}$  [10-11]. Recientemente, los polímeros MIPs han surgido como materiales capaces de reconocer y capturar selectivamente moléculas específicas, funcionando de manera similar a un sistema biológico Antígeno-Anticuerpo [12-13]. Los polímeros MIPs se destacan por su alta selectividad, resistencia mecánica bajo diversas condiciones de operación y bajo costo.

La síntesis del polímero MIP consta de tres etapas principales: Formación de la plantilla molecular mediante la interacción química o física de la molécula funcional y el ion metálico. Seguido de la polimerización de la plantilla en presencia de un agente reticulante, y finalmente, la eliminación del ion o molécula impresa para dejar libre los sitios activos, que coinciden en forma, tamaño y geometría de la especie objetivo [14-15]. Así, la superficie del polímero MIP ofrece sitios de reconocimiento accesibles, superando la inaccesibilidad de sitios activos en otros materiales.

En trabajos recientes, Mankar et al., diseñaron un nanopolímero de impresión molecular (NMIP) para la remoción de  $As^{5+}$  usando 4-vinilpiridina como monómero funcional, logrando así una remoción del 98% y una capacidad máxima de adsorción de 49.7 mg/g [16]. Por su parte, Jagirani et al., estudiaron la selectividad del  $As^{3+}$  con 4-vinilpiridina en una proporción de monómero:ligante de 2:1, alcanzado una remoción del 70% y una capacidad máxima de adsorción de 103.3 mg/g [17].

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de un polímero de impresión molecular y sus propiedades de adsorción de  $As^{3+}$ , las cuales fueron comparado con las propiedades de adsorción de un polímero adsorbente

sintetizado por polimerización en precipitación sin impresión molecular. Para este fin, la plantilla molecular se formó mediante la interacción electrostática entre el oxianión de  $\text{As}^{3+}$  y la piridina protonada. Seguido por la polimerización de los monómeros y la obtención del polímero MIP. Los parámetros de adsorción se obtuvieron por las isothermas de Langmuir y Freundlich. Así como, el parámetro cinético usando el modelo de pseudo segundo orden. Los resultados mostraron que la capacidad de adsorción de  $\text{As}^{3+}$  aumenta significativamente al usar el polímero MIP en comparación con el polímero absorbente sin plantilla molecular SIP. La selectividad mostrada impulsa al desarrollo continuo de estos materiales para la remoción eficiente de arsénico trivalente presente en aguas superficiales o subterráneas.

## 2. Metodología

### 2.1 Materiales

Los reactivos utilizados en la síntesis del polímero MIP y el polímero sin impresión molecular SIP, así como los reactivos para la determinación cuantitativa de  $\text{As}^{3+}$  fueron suministrados por Sigma aldrich y por Santa Cruz Biotechnology.

### 2.2 Preparación del polímero MIP

La plantilla de impresión molecular se preparó modificando la metodología reportada por [19]. En un matraz redondo de dos bocas se mezclaron 5 mL de 4-vinilpiridina (4-VP), 6.0188 g de arsenito de sodio, 15 mL de acetonitrilo, 15 mL de agua y 1.5 mL de HCl, bajo agitación constante. La mezcla se sometió a ultrasonido durante 40 minutos para favorecer la disolución de la sal de arsenito de sodio.

Posteriormente, se añadieron 25 mL de acetonitrilo, 1.25 mL de dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) como agente entrecruzante y azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador. La mezcla se purgó con nitrógeno gas para crear una atmósfera inerte y se llevó a cabo la polimerización a  $80^{\circ}\text{C}$  por 12 horas. El polímero resultante fue filtrado y lavado con agua destilada. Luego, se sometió a un lavado Soxhlet con metanol durante 6 horas para eliminar residuos de arsénico y monómeros sin reaccionar. Finalmente, el polímero MIP se secó en un horno a  $70^{\circ}\text{C}$  por 3 horas.

### 2.3 Preparación del polímero sin impresión molecular (SIP)

La síntesis del polímero sin impresión molecular se realizó siguiendo la misma metodología descrita arriba sin la adición de la sal de arsenito de sodio. En un matraz redondo de dos bocas se adicionó 5 mL de 4-VP, 1.25 mL de EGDMA y 25 mL de acetonitrilo. La mezcla se purgó con nitrógeno gas y se llevó a cabo la polimerización a una temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$  por 12 horas. El polímero se filtró y se sometió a un lavado Soxhlet con metanol durante 6 horas.

### 2.4 Caracterización del polímero MIP

La caracterización del polímero MIP se realizó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), utilizando un equipo Jasco modelo FT/IR – 4X. El estudio morfológico se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL modelo JCM 6000 PLUS. La cuantificación de  $As^{3+}$  se determinó mediante espectroscopia UV-Vis en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo lambda XLS.

## 2.5 Experimentos de adsorción del polímero MIP

Las propiedades de adsorción del polímero MIP se evaluaron mediante experimentos en lotes. Para ello, en viales de 20 mL se adicionaron 0.5 g de polímero MIP y 10 mL de solución de  $As^{3+}$  con concentración inicial de 100 mg/L. Las muestras se agitaron en un agitador orbital a baja velocidad por 2 horas hasta alcanzar el equilibrio. Para los estudios cinéticos, se midieron las concentraciones en intervalos de 1, 5, 10, 20, 40 y 60 minutos. Además, se evaluó la adsorción a diferentes concentraciones iniciales de  $As^{3+}$  a 50, 100, 200, 300, 500, 800 y 1000 mg/L. La concentración final en equilibrio se cuantificó por espectroscopia UV-Vis [18]. Las pruebas de adsorción se realizaron a pH 2, 4 y 7.

La capacidad de adsorción en equilibrio  $q_e$  de los polímeros MIP y SIP fueron calculadas por la expresión.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

donde  $C_o$  es la concentración inicial (mg/L) y  $C_e$  indica la concentración en el equilibrio (mg/L),  $m$  y  $V$  corresponde a la masa del MIP (g) y volumen de la solución (L), respectivamente.

Los parámetros cinéticos y las propiedades de adsorción se calcularon mediante los modelos matemáticos de las isothermas de Langmuir, Freundlich y el modelo cinético de pseudo segundo orden. El modelo cinético de pseudo segundo orden es expresado por la ecuación:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

donde  $q_t$  es la capacidad de adsorción en un tiempo  $t$  (mg/g),  $k_2$  es la constante de velocidad en (1/min) y  $q_e$  indica la capacidad de adsorción de  $As^{3+}$  en el equilibrio (mg/g).

La capacidad máxima de adsorción  $Q_{max}$  se obtuvo mediante el modelo de la isoterma de Langmuir descrito por la ecuación.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b * Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (3)$$

donde  $C_e$  es la concentración de  $As^{3+}$  en equilibrio (mg/L),  $q_e$  es la capacidad de adsorción de  $As^{3+}$  en el polímero de impresión molecular (mg/g),  $Q_{max}$  corresponde la capacidad máxima de adsorción del polímero de impresión molecular y  $b$  es la constante de Langmuir.

El modelo de la isoterma de Freundlich es expresado por el modelo matemático en su forma lineal por la ecuación.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

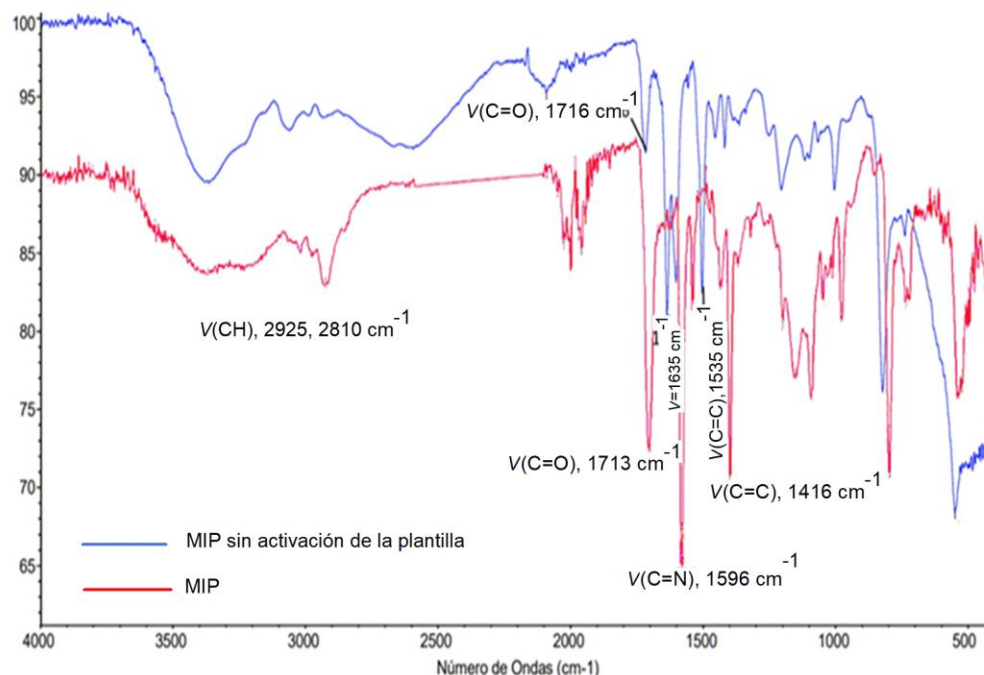
donde  $C_e$  es la concentración de  $As^{3+}$  en equilibrio (mg/L),  $q_e$  indica la capacidad de adsorción de  $As^{3+}$  en el polímero de impresión molecular (mg/g).  $K_F$  y  $n$  corresponden a las constantes características del modelo de Freundlich.

## 3. Resultados

### 3.1 Caracterización del polímero de impresión molecular MIP

#### 3.1.1 Espectroscopía FTIR

La estructura química del polímero MIP se confirmó mediante la identificación de los grupos funcionales presentes en la estructura. En la Figura 1, se presentan los espectros obtenidos por FTIR del polímero MIP sin activación de los sitios activos generados por la plantilla y se comparó con el polímero MIP activado.



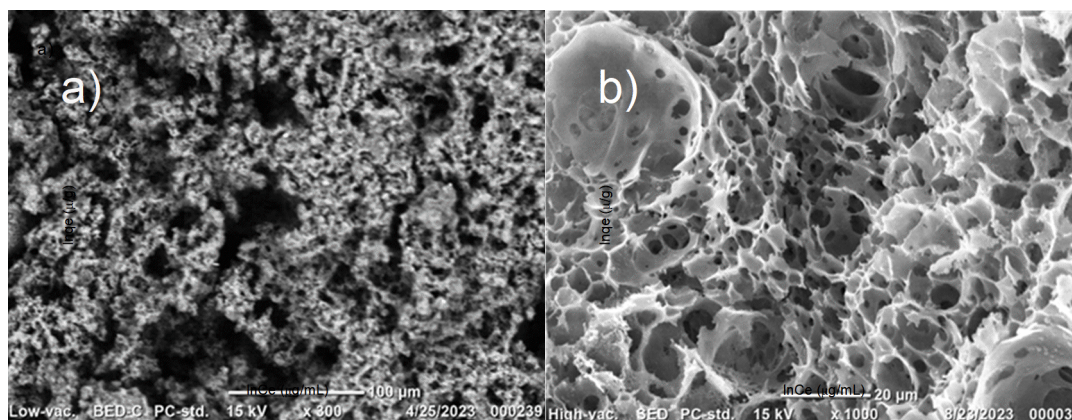
**Figura 1.** Espectros FTIR, la línea azul sin activación de los sitios de la plantilla de impresión molecular. Línea roja activación de los sitios de la plantilla de impresión molecular MIP.

En el espectro sin activación de los sitios activos de la plantilla molecular, se observan las bandas vibracionales simétricas y asimétricas de los grupos metilo y metileno en  $2925$  y  $2810\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la cadena polimérica y el agente entrecruzante EGDMA. A  $1713\text{ cm}^{-1}$  se identifica una banda vibracional del estiramiento del grupo carbonilo  $\text{C}=\text{O}$  del EGDMA. Las bandas a  $1595$ ,  $1535$  y  $1416\text{ cm}^{-1}$  son las bandas vibraciones  $\text{C}-\text{C}$  del anillo aromático de la piridina. Además, la banda en  $1635\text{ cm}^{-1}$  indica la formación del grupo piridinio y el oxianión  $\text{N}^+-\text{As}^{3+}$  como resultado de la interacción electrostática durante la formación de la plantilla de impresión molecular.

En el espectro del polímero MIP no se observa la banda en  $1635\text{ cm}^{-1}$ , evidenciando la liberación del ion arsénico, y por lo tanto la activación de los sitios activos de la plantilla molecular y la disponibilidad del sitio para la adsorción selectiva del ion  $\text{As}^{3+}$  [19]. Además, se observan las mismas bandas de los grupos metilo y metileno, del grupo carbonilo y las bandas vibracionales del anillo aromático de la piridina.

### 3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

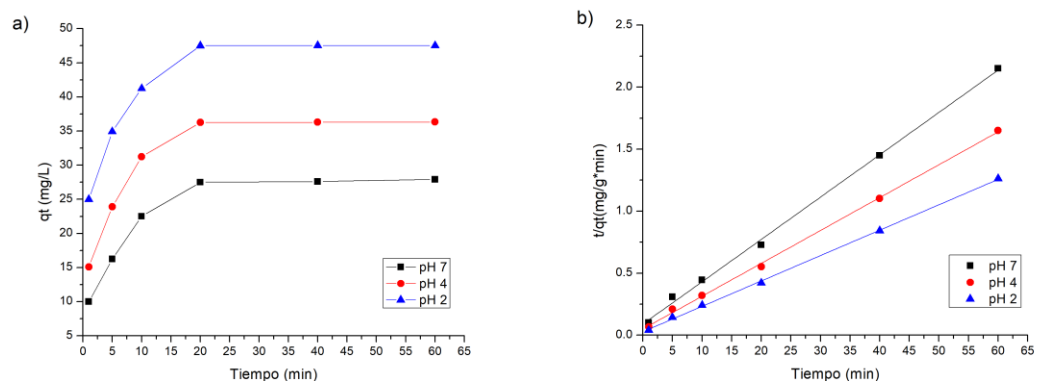
Las micrografías obtenidas por SEM revelan el cambio morfológico del adsorbente antes y después de la activación de la plantilla de impresión molecular. El polímero MIP sin activación presenta poros irregulares con profundidad moderada (Figura 2a). En la activación de la plantilla molecular del polímero, la porosidad del adsorbente aumenta notablemente, con diámetro promedio entre  $1.59\text{-}8.12\ \mu\text{m}$  (Figura 2b). El incremento en la estructura porosa se atribuye al efecto del solvente y la lixiviación durante la extracción del arsénico.



**Figura 2.** Micrografías obtenidas por SEM del polímero MIP. a) Polímero MIP sin activación de los sitios activos de la plantilla de impresión molecular. b) Después de la activación de la plantilla de impresión molecular previo a su uso

## 3.2 Propiedades de adsorción del polímero MIP

Los datos de la concentración final obtenidos por espectroscopía UV-Vis fueron usados para calcular la capacidad de adsorción  $q_e$  empleando la ecuación (1). La  $q_e$  del polímero MIP se comparó con el polímero obtenido sin impresión molecular. Los datos de la capacidad de adsorción de polímero MIP y SIP se presentan en la Tabla 1. En la Figura 3a, se observa el comportamiento de la capacidad de adsorción del polímero MIP a diferentes pH y a diferentes tiempos de contacto. El polímero MIP y la solución de  $As^{3+}$  alcanzaron el equilibrio termodinámico a los 20 minutos de contacto. A pH 2, el polímero MIP exhibió una  $q_e$  de 47.7 mg/g, mientras a pH 7 una  $q_e = 26$  mg/g. El polímero SIP a pH 2 mostró una  $q_e$  de 13.69 mg/g y a pH 7 una  $q_e$  de 4.07 mg/g. El polímero MIP presentó más capacidad de remoción de  $As^{3+}$ , el cual se le atribuye a la selectividad de los sitios activos generados en la plantilla del adsorbente, así mismo, al incremento de los grupos piridinio, favoreciendo así la selectividad hacia las especies de  $As^{3+}$  [14, 19].



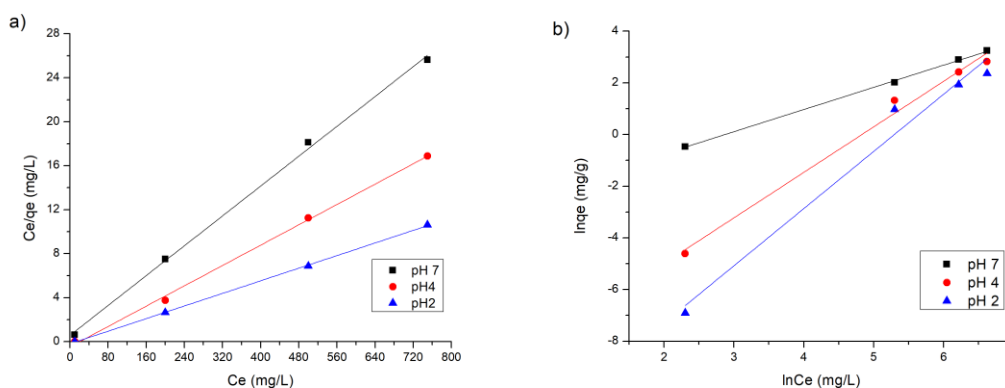
**Figura 3.** a) comportamiento en la capacidad de adsorción a diferentes pH y diferente tiempo de contacto. b) Ajuste lineal del modelo cinético de pseudo segundo orden a pH 2, 4 y 7.

Para comprender el mecanismo de adsorción de la especie  $As^{3+}$  y el polímero MIP. Los datos de la  $q_e$  se ajustaron al modelo cinético de pseudo segundo orden usando la ecuación (2). Las constantes del modelo cinético de pseudo-segundo orden se calcularon y son presentadas en la Tabla 1. El modelo presentó un coeficiente de correlación de  $R^2 = 0.999$ , mostrando que los datos experimentales se ajustaron a este modelo (Figura 3b). La constante de velocidad  $k_2$  calculada exhibió un valor mayor a pH 4 en comparación a pH 2 y 7. El valor indica que la difusión de los iones  $As^{3+}$  es más rápida a pH 4, indicando que el proceso de la difusión del ion  $As^{3+}$  es en forma controlada.

Las propiedades de adsorción del polímero MIP se obtuvieron por las isothermas de Langmuir y Freundlich usando las ecuaciones (3) y (4), respectivamente. Los parámetros calculados por ambas isothermas se presentan en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Parámetros obtenidos por las isothermas de Langmuir, Freundlich y pseudo segundo orden de los polímeros MIP y SIP

	Langmuir			Freundlich			Pseudo segundo Orden		
	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b * Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}}$			$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$			$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$		
MIP	$Q_{max}$ (mg/g)	$b$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$\frac{1}{n}$	$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> ) (L mg <sup>-1</sup> )(1/n)	$R^2$	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
pH 2	48.07	1.62	0.998	1.1	0.04	0.979	48.07	1.62	0.998
pH 4	36.90	0.61	0.999	1.2	0.02	0.958	36.90	0.61	0.999
pH 7	28.32	0.35	0.997	1.3	0.01	0.915	28.32	0.35	0.997
SIP									
pH 2	13.69	0.42	0.999	1.82	0.18	0.80	13.69	0.42	0.999
pH 4	8.16	0.43	0.998	4.74	6.50	0.65	8.16	0.43	0.998
pH 7	4.06	2.11	0.999	4.07	0.88	0.75	4.06	2.11	0.999



**Figura 4.** a) Forma lineal de la isoterma de Langmuir a diferentes valores de pH. b) Forma lineal de la isoterma de Freundlich a pH 2, 4 y 7.

En la Figura 4a, se presenta el ajuste de los datos experimentales de la forma lineal de la isoterma de Langmuir. Mostró un coeficiente de correlación  $R^2= 0.99$  para pH 2, 4, y 7. A pH 2 el polímero MIP presenta la mayor capacidad de adsorción  $Q_{max}$  de 48.7 mg/g mientras el polímero SIP exhibe una  $Q_{max}$  de 13.69 mg/g. El

polímero MIP a pH 4 y 7 una  $Q_{max}$  de 36.90 y 28.32 mg/g, respectivamente. La mayor capacidad de adsorción mostrada por el polímero MIP se explica por la formación del grupo piridinio de la piridina. Facilitando así la adsorción de los oxianiones  $H_2AsO_3^-$ . En la Figura 4b, los datos experimentales exhibieron buen ajuste a la forma lineal de la isoterma de Freundlich, de acuerdo con el coeficiente de correlación  $R^2$  (Tabla 1). El parámetro  $1/n$  exhibió un valor de 1.1 a 1.3 a pH 2 y 7, indicando que el mecanismo de adsorción se lleva a cabo por un proceso químico, en este caso por una quimisorción, confirmando la forma iónica del grupo piridinio.

## 4. Conclusiones

Este estudio se mostró la selectividad del sitio activo del polímero MIP hacia el ion  $As^{3+}$ , superando significativamente la  $Q_{max}$  del polímero sin impresión molecular SIP. La isoterma Langmuir mostró la mayor adsorción del ion  $As^{3+}$  del polímero MIP a pH 2. Así mismo, la isoterma Freundlich confirmó que el mecanismo de adsorción se lleva a cabo por una quimisorción, evidenciando la formación del grupo piridinio de la piridina. La selectividad mostrada por el polímero MIP representa una ventaja significativa en la remoción directa de  $As^{3+}$  debido a que no es necesario hacer la oxidación de la especie de  $As^{3+}$  hacia la especie de  $As^{5+}$ . En un futuro se espera que este tipo de materiales contribuyan en el desarrollo tecnológico para la alta selectividad de iones  $As^{3+}$ , mediante el diseño de nuevas plantillas de impresión molecular, y hacer mejor uso de este recurso natural.

## Referencias

1. M. S. Rahaman, M. M. Rahman, N. Mise, M. T. Sikder, G. Ichihara, M. K. Uddin, et al., "Environmental arsenic exposure and its contribution to human diseases, toxicity mechanism and management," *Environmental Pollution*, vol. 289, pp. 117940-117956. 2021. doi: 10.1016/j.envpol.2021.117940
2. M. M. Chaudhary, S. Hussain, C. Du, B. R. Conway, and M. U. Ghori, "Arsenic in Water: Understanding the Chemistry, Health Implications, Quantification and Removal Strategies," *Chemical Engineering*, vol. 8, no. 4, pp. 78-126. 2024. doi: 10.3390/chemengineering8040078
3. R. Zakhar, J. Derco, and F. Čacho, "An overview of main arsenic removal technologies," *Acta Chimica Slovaca*, vol. 11, no. 2, pp. 107-113. 2018. doi: 10.2478/acs-2018-0016
4. N. Ben Issa, V. N. Rajaković-Ognjanović, B. M. Jovanović, and L. V. Rajaković, "Determination of inorganic arsenic species in natural waters-Benefits of separation and preconcentration on ion exchange and hybrid resins," *Analytica Chimica Acta*, vol. 673, no. 2, pp. 185-193, 2010. doi: 10.1016/j.aca.2010.05.027
5. M. A. Barakat and S. Ismat-Shah, "Utilization of anion exchange resin Spectra/Gel for separation of arsenic from water," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 6, no. 3, pp. 307-311, 2013. doi: 10.1016/j.arabjc.2010.10.011
6. S. Karakurt, E. Pehlivan, and S. Karakurt, "Removal of Carcinogenic Arsenic from Drinking Water By the Application of Ion Exchange Resins," *Oncogen Journal*, vol. 2, no. 1, pp. 5-13. 2019. doi: 10.35702/onc.10005

7. H. Rahidul Hassan, "A review on different arsenic removal techniques used for decontamination of drinking water," *Environmental Pollutants and Bioavailability*, vol. 35, no. 1, pp. 1-21. 2023. doi: 10.1080/26395940.2023.2165964
8. P. Mahamallik and R. Swain, "A mini-review on arsenic remediation techniques from water and future trends," *Water Science Technology*, vol. 87, no. 12, pp. 3108-3123, 2023. doi: 10.2166/wst.2023.190
9. H. Govindappa, G. Abdi, U. T. Uthappa, G. Sriram, S. S. Han, and M. Kurkuri, "Efficient separation of arsenic species of oxyanion As (III) and As (V) by using effective polymer inclusion membranes (PIM)," *Chemosphere*, vol. 316, pp. 1-8 2023. doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.137851
10. J. D. Akoto et al., "Polyethyleneimine stabilized nanoscale zero-valent iron-magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nZVI-PEI) for the enhanced removal of arsenic from acidic aqueous solution: Performance and mechanisms," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10, no. 6, pp. 1-11. 2022. doi: 10.1016/j.jece.2022.108589
11. Y. Liu, Z. Chen, X. Yin, Y. Chen, Y. Liu, and W. Yang, "Selective and efficient removal of As(V) and As(III) from water by resin-based hydrated iron oxide," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1273, pp. 1-11 2023. doi: 10.1016/j.molstruc.2022.134361
12. G. Wulff, "Fourty years of molecular imprinting in synthetic polymers: Origin, features and perspectives," *Microchimica Acta*, vol. 180, no. 15-16. pp. 1359-1370, 2013. doi: 10.1007/s00604-013-0992-9
13. J. J. Belbruno, "Molecularly Imprinted Polymers," *Chemical Reviews*, vol. 119, no. 1, pp. 94-119, 2019. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00171
14. T. Velepini, K. Pillay, X. Y. Mbianda, and O. A. Arotiba, "Epichlorohydrin crosslinked carboxymethyl cellulose-ethylenediamine imprinted polymer for the selective uptake of Cr(VI)," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 101, pp. 837-844, 2017. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.03.048
15. M. Monier and N. H. Elsayed, "Selective extraction of uranyl ions using ion-imprinted chelating microspheres," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 423, pp. 113-122, 2014. doi: 10.1016/j.jcis.2014.02.015
16. J. S. Mankar, M. D. Sharma, and R. J. Krupadam, "Molecularly imprinted nanoparticles (nanoMIPs): an efficient new adsorbent for removal of arsenic from water," *Journal of Materials Science*, vol. 55, no. 16, pp. 6810-6825, 2020. doi: 10.1007/s10853-020-04377-0
17. M. S. Jagirani et. al. "Preparation of novel arsenic-imprinted polymer for the selective extraction and enhanced adsorption of toxic As<sup>3+</sup> ions from the aqueous environment," *Polymer Bulletin*, vol. 77, no. 10, pp. 5261-5279, 2020. doi: 10.1007/s00289-019-03008-2
18. H. B. Ahmad, G. E. Yasmin, S. A. Arain, I. A. Bhatti, and M. Hussain, "Synthesis of some novel adsorbents for antimicrobial activity and removal of arsenic from drinking water," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 32, no. 4, pp. 661-666, 2015. doi: 10.1007/s11814-014-0269-y
19. Abdullah et. al. "Ultrasonic mediated synthesis of arsenic imprinted polymer and their analytical practicality as a selective sorbent for removal of toxic As<sup>3+</sup> ion from real samples," *Journal of Polymer Research*, vol. 27, no. 9, pp. 28-30, 2020. doi: 10.1007/s10965-020-02196-0