

Magnetic Molecularly Imprinted Polymers: Fundamentals, Synthesis, Characterization, and Adsorptive Applications in the Removal of Organic Contaminants from Water and Wastewater

Parya Jafaryan, Sahar Foroughirad*

Department of Polymer Engineering, Sahand University of Technology, P.O. Box: 51335-1996, Tabriz, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 20-04-2026

Accepted: 25-07-2026

Available online: 11-08-2026

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOI: 10.30509/jcst.2026.167783.1284

Keywords:

Magnetic molecularly imprinted polymers

Selective removal of dye pollutants

Magnetite nanoparticles

Water and wastewater treatment

ABSTRACT

Magnetic molecularly imprinted polymers, as an advanced generation of selective adsorbents, have attracted significant attention in recent years in the fields of identification and removal of organic pollutants from the environment. By simultaneously utilizing molecular imprinting technology and magnetic nanoparticles, these materials provide specific recognition of template molecules, high adsorption capacity, rapid separation via an external magnetic field, and reusability. In this review article, the principles of design and the mechanism of formation of specific recognition cavities in molecularly imprinted polymers are first examined. Subsequently, various synthesis methods are systematically compared. In addition, the role of magnetic nanoparticles, particularly Fe_3O_4 , in improving adsorption kinetics, increasing specific surface area, facilitating separation, and reducing adsorbent loss is analyzed. Furthermore, structural, chemical, and magnetic characterization techniques are reviewed, and the relationship between structure, morphology, and adsorption performance is discussed. The aim of this review is to provide a comprehensive perspective on the synthesis strategies of various magnetic molecularly imprinted polymers and to assist researchers in selecting the most suitable method for specific applications.

*Corresponding author: * s.foroughirad@sut.ac.ir



پلیمرهای قالب مولکولی مغناطیسی: اصول، روش‌های ساخت و مشخصه‌یابی با بررسی عملکرد جذب سطحی در حذف آلاینده‌های آلی از سامانه‌های آب و پساب

پریا جعفریان^۱، سحر فروغی‌راد^{۲*}

۱- کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی تبریز (سهند)، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵-۱۹۹۶

۲- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی تبریز (سهند)، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵-۱۹۹۶

چکیده

پلیمرهای قالب مولکولی مغناطیسی به عنوان نسل پیشرفته‌ای از جاذب‌های گزینش‌پذیر، در سال‌های اخیر توجه گسترده‌ای را در حوزه‌های شناسایی و حذف آلاینده‌های آلی از محیط‌زیست به خود جلب کرده‌اند. این مواد با بهره‌گیری هم‌زمان از فناوری قالب‌گیری مولکولی و نانوذرات مغناطیسی، قابلیت شناسایی اختصاصی مولکول الگو، ظرفیت جذب بالا، جداسازی سریع توسط میدان مغناطیسی و استفاده مجدد را فراهم می‌کنند. در این مقاله مروری، ابتدا اصول طراحی و سازوکار تشکیل حفره‌های شناسایی اختصاصی در پلیمرهای قالب مولکولی مورد بررسی قرار گرفته و سپس روش‌های مختلف تهیه قالب‌ها به طور نظام‌مند مقایسه شده‌اند. همچنین نقش نانوذرات مغناطیسی، به ویژه Fe_3O_4 ، در بهبود سینتیک جذب، افزایش سطح ویژه، سهولت جداسازی و کاهش اتلاف جاذب مورد تحلیل قرار گرفته است. در ادامه، روش‌های مشخصه‌یابی ساختاری، شیمیایی و مغناطیسی این مواد بررسی شده و ارتباط میان ساختار، ریخت و عملکرد جذب مورد بحث قرار گرفته است. هدف از این مقاله مروری، ارائه دیدگاهی جامع در مورد راهبردهای تهیه انواع پلیمرهای قالب مولکولی مغناطیسی و کمک به محققان در انتخاب بهینه‌ترین روش جهت کاربردهای خاص است.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۰۱/۳۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۵/۰۳

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۵/۰۵/۲۰

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOI: 10.30509/jcst.2026.167783.1284

واژه‌های کلیدی:

پلیمرهای قالب مولکولی مغناطیسی
گزینش‌پذیری حذف آلاینده‌های رنگی
نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی
تصفیه آب و پساب

۱- مقدمه

گسترش روزافزون صنایعی نظیر نساجی، داروسازی، صنایع غذایی، چاپ و کاغذ سبب افزایش آلودگی‌های خاک، آب و هوا شده است و چالش‌های بسیاری را در مقیاس جهانی برای سلامتی بشر و محیط‌زیست ایجاد کرده است (۱). این چالش در زمینه آلاینده‌های آلی بسیار حائز اهمیت است زیرا که ورود هرگونه آلاینده آلی به سامانه‌های آب و پساب تهدیدی جدی برای سلامتی آبزیان، محیط زیست و انسان‌ها به شمار می‌آید. پساب‌های حاوی مواد آلی نظیر رنگرها، داروها، کودهای شیمیایی و سایر ترکیبات سمی اغلب دارای گروه‌های حلقوی بوده و حساسیت‌زا و سرطان‌زا می‌باشند و در برابر تخریب پایدار و مقاوم هستند (۲). در حالتی که آلاینده‌های آلی وارد سامانه‌های آبی شوند، فرایندهای طبیعی تصفیه توسط میکرواورگانیزم‌ها و باکتری‌های موجود در آب شروع می‌شود. این فرایند علاوه بر زمان‌بر بودن، نیازمند میزان کافی از اکسیژن نیز می‌باشد. در شرایطی که میزان کمی از پساب در جریان آب خالص تخلیه گردد، هوا و گیاهان آبی می‌توانند میزان اکسیژن مورد نیاز جهت انجام عمل طبیعی تصفیه را فراهم نمایند. چالش اصلی زمانی است که میزان پساب و فاضلاب‌های حاوی آلاینده‌های آلی بیش از حد مجاز باشد، در این حالت، مصرف بیش از حد اکسیژن توسط باکتری‌ها سبب مرگ و میر آبزیان و سایر گیاهان موجود در آب خواهد شد (۳). در چنین شرایطی است که لزوم استفاده و کاربرد انواع جاذب‌ها جهت تسریع و تسهیل فرایند تصفیه بیش از پیش مورد توجه خواهد بود.

روش‌های بسیار متنوعی در جهت تصفیه آب و پساب حاوی آلاینده‌های آلی به‌ویژه مواد رنگ‌زا ارائه شده است که از جمله این روش‌ها می‌توان به روش‌های جداسازی بر پایه کروماتوگرافی (۴-۶)، روش‌های بر مبنای الکتروشیمی (۷-۱۱)، تخریب کاتالیزوری نوری (۱۲-۱۵)، نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی (۱۶-۱۸)، و جاذب‌های پلیمری جامد (۱۹-۲۴) اشاره نمود. مصرف بالای انرژی و همچنین فرایندهای هزینه‌بر تهیه و استفاده، از جمله موانعی است که کاربرد بسیاری از این روش‌ها را در مقیاس صنعتی محدود می‌نماید. به‌عنوان مثال روش‌های کروماتوگرافی و تخریب کاتالیزوری نوری از جمله روش‌های بسیار مؤثر در جهت حذف آلاینده‌های آلی هستند که علی‌رغم بازدهی بالا، در عمل به دلیل هزینه‌بر بودن، از کاربری کمی برخوردار هستند (۲۵). به علاوه، مصرف بالای حلال‌های آلی در روش‌های کروماتوگرافی نیز از جمله عوامل بازدارنده و محدودکننده برای کاربرد این نوع از روش‌های تصفیه می‌باشد. روش‌های الکتروشیمیایی حساسیت بسیار بالا و قدرت تشخیص و جداسازی بسیار مناسبی دارند اما متأسفانه قابلیت گزینش‌پذیری در این روش وجود ندارد (۲۶). در میان همه روش‌های جداسازی،

جاذب‌های پلیمری به ویژه پلیمرهای قالب مولکولی^۱ بسیار مورد توجه هستند (۲۷-۲۹). این دسته از پلیمرها به دلیل حضور حفراتی با ساختار معین و یکنواخت قادر به شناسایی اختصاصی یک مولکول مشخص به نام مولکول الگو یا هدف می‌باشند. این حفره‌ها از طریق پلیمرشدن مونومرهای عاملی و عامل پیوند عرضی در حضور مولکول الگو شکل می‌گیرند. پس از حذف مولکول الگو، مراکز فعال شناسایی با شکل و اندازه مکمل مولکول الگو باقی می‌مانند که منجر به گزینش‌پذیری بالا و تمایل قوی به مولکول هدف می‌شود. به دلیل این ویژگی‌های منحصربه‌فرد، پلیمرهای قالب مولکولی به طور گسترده‌ای در حوزه‌هایی مانند استخراج فاز جامد (SPE) (۳۰-۳۲)، حسگرها (۳۳-۳۶)، دارورسانی (۳۵، ۶) و تصفیه پساب رنگ‌زا (۳۷-۴۲) مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

با وجود مزایای فراوان پلیمرهای قالب مولکولی، جداسازی و بازیابی ذرات پلیمری از بسترهای پیچیده، به‌خصوص در نمونه‌های زیستی یا محلول‌های رقیق، می‌تواند زمان‌بر و دشوار باشد. این مشکل با کاهش اندازه ذرات و ورود به مقیاس نانو نیز شدید می‌شود. برای غلبه بر این محدودیت، چالش‌های متعددی برای تسهیل جداسازی پلیمرهای قالب مولکولی توسعه یافته است. یکی از مؤثرترین رویکردها، ادغام نانوذرات مغناطیسی (مانند Fe_3O_4) در ساختار پلیمری است که منجر به تولید پلیمرهای قالب مولکولی مغناطیسی^۲ می‌شود. علاوه بر گزینش‌پذیری بالای پلیمرهای قالب مولکولی، مغناطیسی بودن ذرات، قابلیت جداسازی سریع و آسان توسط یک میدان مغناطیسی خارجی را نیز فراهم می‌کنند که فرایند جداسازی را به طور چشمگیری ساده نموده و تسریع می‌بخشد (۴۸-۴۳، ۲۷، ۱۹).

تهیه پلیمرهای قالب مولکولی مغناطیسی نیازمند رویکردهای پلیمرشدن نوآورانه است تا اطمینان حاصل شود که نانوذرات مغناطیسی به طور مؤثر در بستر پلیمری قرار گرفته و از تجمع آنها جلوگیری شود، و درعین حال مکان‌های پیوندی اختصاصی نیز به‌درستی تشکیل شوند. انتخاب روش پلیمرشدن تأثیر به‌سزایی بر ریخت، اندازه ذرات، ظرفیت پیوند و قابلیت جداسازی دارد (۴۹).

۲- اساس تئوری قالب‌گیری مولکولی

اساس برهم‌کنش میان مونومر و مولکول الگو بر طبق سازوکار قفل و کلید^۳ و برگرفته از فعالیت‌های زیستی موجود در بدن انسان است. بدین ترتیب که تمایل به جذب^۴ میان مونومر و مولکول الگو تا حد زیادی به واکنش‌های میان پادتن‌ها و گیرنده‌های زیستی موجود در

1. Molecularly Imprinted Polymer (MIP)
2. Magnetic Molecularly Imprinted Polymer (MMIP)
3. Lock and key
4. Affinity

دیکته می‌کند. در واقع، ابتدا مولکول الگو انتخاب شده و سپس باتوجه به گروه‌های عاملی موجود در آن، مونومر عاملی مناسب که بتواند برهم‌کنش مؤثری ایجاد کند، برگزیده می‌شود. از انواع مولکول‌های الگوی به‌کاررفته در پژوهش‌ها می‌توان به انواع رنگ‌زاهای آلی نظیر سانسیت یلو^(۵۲)، متیلن بلو^(۵۳)، رودامین بی^(۵۴)، مالاکیت سبز^(۵۵)، و سایر رنگ‌زاهای اسیدی اشاره نمود (۵۶، ۴۱، ۳۷-۳۹).

۲-۳- مونومر عاملی

مونومر عاملی نقش حیاتی دارد. گروه‌های عاملی روی مونومر باید بتوانند با گروه‌های عاملی روی مولکول الگو، برهم‌کنش‌های قوی و مناسب (مانند پیوند هیدروژنی، الکترواستاتیک یا برهم‌کنش‌های آب‌گریز) برقرار کنند. در حقیقت گروه‌های عاملی مونومر بایستی مکمل گروه‌های عاملی مولکول الگو باشد تا میزان برهم‌کنش مؤثر به بیشینه مقدار ممکن برسد. از جمله مونومرهای عاملی به‌کاررفته در فرایندهای تصفیه پساب رنگ‌زاهای آلی می‌توان به اکریل آمید^(۳۲)، اکریلیک اسید^(۵۷) و سایر مونومرهای اکریلاتی اشاره نمود (۵۸، ۴۲،

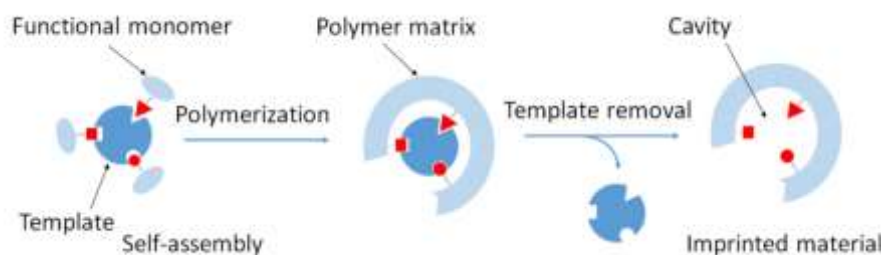
بدن انسان تشبیه می‌شود (۵۰). در مرحله پیش-آرایش^۱، گروه‌های عاملی مونومر و الگو یکدیگر را پیدا نموده و برهم‌کنش‌های مؤثر میان این دو ساختار شکل می‌گیرد، در ادامه و با انجام واکنش پلیمرشدن در حضور عوامل اتصال عرضی، ساختار سه‌بعدی بستر پلیمری تشکیل شده و گروه‌های عاملی مونومرها در محل خود تثبیت می‌شوند. پس از اتمام فرایند پلیمرشدن و با انجام مکرر فرایندهای شستشو و خروج مولکول الگو^۲، حفراتی با ساختار و آرایش فضایی گروه‌های عاملی متناسب با الگو باقی مانده و پلیمر حاصل قابلیت شناسایی و جذب اختصاصی الگو را خواهد داشت. شکل ۱ شمایی از فرایند تهیه پلیمرهای قالب مولکولی و اساس برهم‌کنش‌های قفل و کلید میان مونومر و الگو را در مرحله پیش-آرایش را نشان می‌دهد (۵۱).

۳- مبانی تهیه پلیمرهای قالب مولکولی

فرایند قالب‌گیری مولکولی شامل دو گام اساسی است. گام اول، تشکیل ترکیب پیش-آرایش یافته از مولکول هدف (الگو) و مونومرهای عاملی در یک محیط مناسب از حلال و گام دوم، انجام واکنش پلیمرشدن در شرایط بهینه است. بهینه‌سازی این دو گام و انتخاب صحیح عوامل و مقادیر واکنش، کلید موفقیت در ایجاد حفره‌های اختصاصی در ساختار پلیمر است.

۳-۱- مولکول الگو

انتخاب مولکول الگو از اهمیتی بنیادین برخوردار است، زیرا ساختار شیمیایی آن، نوع مونومر عاملی و سایر شرایط واکنش پلیمرشدن را



شکل ۱: شمایی از تئوری قالب‌گیری مولکولی (۵۱).

Figure 1: Schematic illustration of the molecular imprinting theory (51).

بیشتر است و از جمله معایب این روش نیاز به استفاده از مقادیر مونومر عاملی بیش از استوکیومتری است (۶۲).

۵- روش‌های پلیمرشدن در قالب‌گیری مولکولی

۱-۵- پلیمرشدن توده‌ای^۱

اگرچه سادگی فرایند، عدم نیاز به تجهیزات آزمایشگاهی خاص و کنترل فرایند ساده سبب شد تا اولین روش پلیمرشدن برای تهیه پلیمرهای قالب مولکولی، روش توده‌ای باشد، اما این روش با چالش‌های زیادی روبه‌رو شد. پلیمر حاصل از این روش به‌صورت توده‌ای بوده و محققین برای حصول ذرات کوچک‌تر با مراکز فعال در دسترس‌تر، نیازمند اقدامات ثانویه بودند. پلیمر حاصل بایستی خرد، آسیاب و به قطعات کوچک‌تر تبدیل می‌شد که در نتیجه آن بسیاری از مراکز فعال تخریب شده و سبب افت ظرفیت جذب می‌شد. به‌علاوه ذرات حاصل از این روش دارای شکل و اندازه‌های غیریکنواخت بودند که در عمل کاربرد این جاذب را محدود می‌کرد (۶۳). در نهایت قالب‌گیری به روش پلیمرشدن توده‌ای به دلیل معایبی مانند سینتیک اتصال و آزاد سازی کند، توزیع نامناسب اندازه حفرات و دسترسی ناکافی به مراکز جذبی، امروزه کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرد (۳۰).

۲-۵- پلیمرشدن رسوبی^۲

با توجه به معایب پلیمرشدن توده‌ای، پلیمرشدن رسوبی به‌عنوان جایگزینی مناسب در قالب‌گیری مولکولی مطرح شد که منجر به توزیع اندازه ذرات باریک‌تر، دسترسی بهتر به مراکز فعال و در نتیجه سینتیک اتصال و آزادسازی سریع‌تر می‌شود (۶۴).

۳-۵- پلیمرشدن امولسیون^۳

در این روش، نانوذرات مغناطیسی به‌عنوان فاز پراکنده در امولسیون عمل می‌کنند. مونومرها، عامل پیوندزنی و مولکول هدف در قطرات روغن پراکنده شده و سپس پلیمرشدن در حضور آغازگر و پایدارکننده انجام می‌شود. نانوذرات مغناطیسی ممکن است در فاز روغن یا در فاز پلیمری نهایی قرار گیرند. این روش امکان تولید ذرات با اندازه کنترل شده و توزیع یکنواخت را فراهم می‌کند (۶۵).

۴-۵- پلیمرشدن امولسیون به روش پیکرینگ^۴

در این روش از نانوذرات جامد به‌عنوان پایدارکننده امولسیون به‌جای سطح فعال‌های شیمیایی استفاده می‌شود. در سنتز پلیمرهای قالب

۳-۳- عامل اتصال عرضی

عامل اتصال‌دهنده عرضی (شبکه‌ساز) مسئول ایجاد ساختار سه‌بعدی پایدار در بستر پلیمری و اطراف کمپلکس میان مونومر و مولکول الگو است. این عامل مانند یک داربست عمل کرده و گروه‌های عاملی مونومر و مولکول الگو را در کنار هم ثابت نگاه می‌دارد. این ساختار سه‌بعدی کمک می‌کند تا پس از حذف مولکول الگو، حفره‌های مکمل شکل گرفته و آرایش فضایی گروه‌های عاملی حفرات باقی‌مانده پایدار و مشابه با مولکول الگو باشد (۵۹).

۳-۴- حلال

حلال نقش مهمی در فرایند قالب‌گیری ایفا می‌کند. حلال واکنش پلیمرشدن در وهله اول بایستی توانایی اجماع تمام اجزا (الگو، مونومر، شبکه‌ساز و آغازگر) را در یک‌فاز داشته باشد و درعین‌حال تداخلی در کمپلکس ایجاد شده میان مونومر و مولکول الگو نداشته باشد. پس از اتمام پلیمرشدن نیز نوع، میزان و سرعت تبخیر حلال از جمله عواملی است که اثر به سزایی در ساختار نهایی حفرات تشکیل شده خواهد داشت. انتخاب حلال بر ساختار نهایی پلیمر تأثیرگذار است. معمولاً از حلال‌های با ثابت دی‌الکتریک پایین (مانند تولوئن یا کلروفرم) استفاده می‌شود، زیرا حلال‌های با قطبیت بالا می‌توانند برهم‌کنش‌های بین الگو و مونومر را تضعیف کنند (۴۹، ۶۰، ۲۴).

۴- انواع برهم‌کنش‌ها در قالب‌گیری مولکولی

برهم‌کنش میان مولکول الگو و مونومر عاملی می‌تواند به دو صورت کووالانسی و غیرکووالانسی باشد.

۱-۴- قالب‌گیری کووالانسی

در این روش پیوندهای شیمیایی کووالانسی میان مونومر و مولکول الگو تشکیل شده و پس از اتمام واکنش پلیمرشدن بایستی این پیوند شکسته شده و مولکول الگو از بستر پلیمری خارج شود. از جمله مزایای قالب‌گیری کووالانسی استفاده از مقادیر استوکیومتری در واکنش بوده و نیازی به استفاده از مقادیر اضافی از مونومر عاملی نخواهد بود. از معایب این روش می‌توان به سینتیک کند اتصال و آزادسازی، دشواری شکستن پیوند بدون آسیب به بستر پلیمری و نیاز به شرایط خاص برای پلیمرشدن اشاره نمود (۶۱).

۲-۴- قالب‌گیری غیرکووالانسی

این نوع از قالب‌گیری متداول‌تر است و برپایه برهم‌کنش‌های ضعیف‌تر اما قابل‌بازگشت مانند پیوند هیدروژنی، نیروهای الکترواستاتیک یا برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ استوار است. مزایای آن شامل سینتیک سریع‌تر، شرایط ملایم‌تر برای حذف الگو و تطبیق‌پذیری

1. Bulk Polymerization
2. Precipitation Polymerization
3. Emulsion Polymerization
4. Pickering Emulsion Polymerization

مولکولی باهدف کاربردهای دقیق و نانوساختار مورد استفاده قرار می‌گیرد.

در قالب‌گیری مغناطیسی، نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی همراه با مونومرها، عامل اتصال عرضی و مولکول هدف در یک فاز آبی حاوی پایدارکننده معلق شده و پلیمرشدن انجام می‌شود. در چنین حالتی، ذرات مغناطیسی در ساختار نهایی پلیمر جاسازی می‌شوند (۶۹).

۵-۶- پلیمرشدن سطحی^۲

یکی از پرکاربردترین روش‌های نوین جهت تولید نانوذرات پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی است. در این روش، لایه پلیمری بر روی سطح یک بستر نانوساختار نظیر نانوذرات سیلیکا (۷۰)، نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (۷۲)، نانولوله‌های کربنی (۷۳)، نانوصفحات گرافن (۷۲، ۷۱)، نانولوله‌های خاک رس (۷۳، ۲۸) و یا کامپوزیتی از موارد ذکر شده تهیه می‌شود. در تهیه پلیمرهای قالب مولکولی مغناطیسی با این رویکرد، نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی ابتدا توسط لایه ای از نانوذرات سیلیکا پوشش دهی می‌شوند تا عوامل سطح مناسب جهت قالب‌گیری بر روی سطح نانوذرات ایجاد شود. سپس، با انجام سایر فرایندهای اصلاح سطح، گروه‌های مناسب جهت انجام واکنش پلیمرشدن بر روی سطح نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی اصلاح شده قرار می‌گیرند. در ادامه و با ایجاد شرایط مناسب، واکنش پلیمرشدن بر روی سطح نانوذرات انجام شده و مراکز فعال جذب، بر روی سطح تشکیل می‌گردد. پس از اتمام پلیمرشدن، مولکول هدف حذف می‌شود تا حفرات قالب‌گیری شده ایجاد شوند (۷۴، ۲۸، ۲۷). دسترسی عالی به مراکز فعال، ظرفیت جذب بالا و سینتیک انتقال جرم سریع از جمله مزایای این نوع از قالب‌گیری است (۷۶، ۷۵، ۶۵، ۴۹). شکل ۳ شمایی از فرایند قالب‌گیری سطحی را نشان می‌دهد.

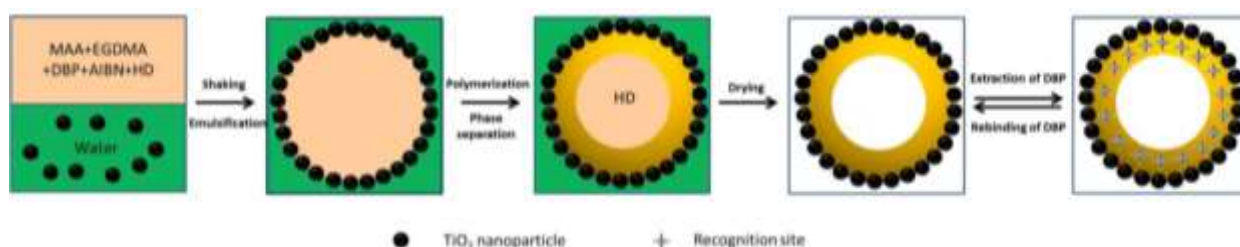
1. Suspension Polymerization
2. Surface Polymerization

مولکولی مغناطیسی، نانوذرات اکسید مغناطیسی آهن می‌توانند خود به‌عنوان ذرات پایدارکننده نیز عمل کنند (۶۶). استفاده از سایر ذرات پایدارکننده‌ای نظیر TiO_2 و SiO_2 (۶۳)، نیز در کنار نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی متداول است. برای مثال، نانوذرات مغناطیسی در فاز روغن و به همراه مونومر عاملی، عامل شبکه ساز و حلال قرار گرفته و سپس امولسیون روغن در آب با استفاده از پایدارکننده‌های جامد تشکیل می‌شود. این روش به دلیل سادگی فرایند، سازگاری با محیط زیست و امکان کنترل اندازه و شکل ذرات، مورد توجه قرار گرفته است (۶۸، ۶۷).

در همین زمینه، وانگ و همکارانش (۶۳)، موفق به ساخت میکروکره‌های پلیمر قالب مولکولی توخالی (H-MIPs) به روش پلیمرشدن امولسیون پیکی‌رینگ و با استفاده از نانوذرات TiO_2 به‌عنوان پایدارکننده شدند. به طور خلاصه، در گام اول، فاز آبی از طریق پخش یکنواخت نانوذرات TiO_2 در آب فوق خالص به دست آمد. به‌طور جداگانه، فاز آلی با مخلوط کردن متاکریلیک اسید (MAA) به‌عنوان مونومر عاملی، اتیلن گلاکول دی‌متاکریلات (EGDMA) به‌عنوان عامل اتصال عرضی، دی‌بوتیل فتالات (DBF)، به‌عنوان مولکول الگو، n-هگزادکان (HD) و آغازگر آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) تهیه شد. در گام دوم و پس از اتمام پلیمرشدن، ذرات به طور مکرر با استفاده از مخلوط متانل/ اسید استیک (۱۰:۹۰ حجمی) شستشو شدند تا در نتیجه استخراج مولکول الگو، منافذ جذبی حاصل شود. شکل ۲ شمایی از این روش سنتز را نشان می‌دهد.

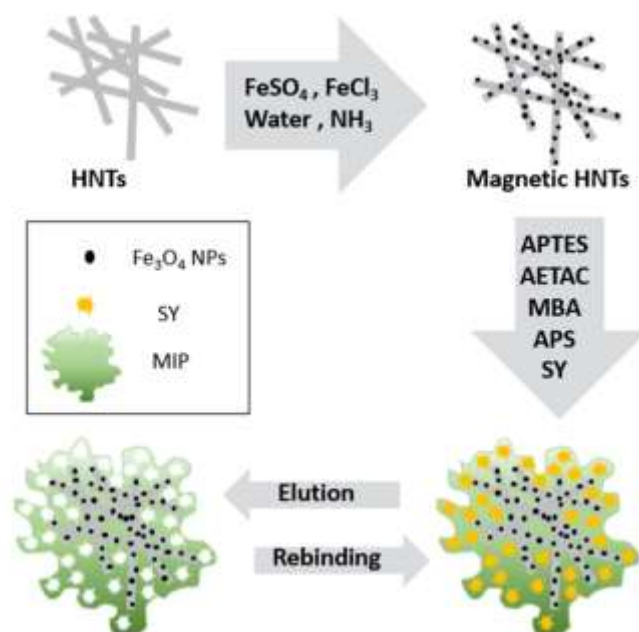
۵-۵- پلیمرشدن تعلیقی^۱

این روش برای تولید ذرات درشت‌تر (در مقیاس میکرون) مناسب است و در مقایسه با روش‌های امولسیونی، کنترل کمتری بر اندازه و توزیع نانوذرات ارائه می‌دهد. اگرچه ممکن است برای برخی کاربردهای خاص صنعتی مانند جداسازی فاز جامد کارآمد باشد، اما در مقایسه با روش‌های امولسیونی، کمتر در سنتز پلیمرهای قالب



شکل ۲: شمایی از تهیه میکروکره‌های H-MIPs با استفاده از پلیمرشدن امولسیونی به روش پیکی‌رینگ (۶۳).

Figure 2: Schematic illustration of the preparation of H-MIP microspheres using Pickering emulsion polymerization (63).



شکل ۳: شمایی از فرایند قالب‌گیری به روش پلیمرشدن سطحی (۲۸).

Figure 3: Schematic illustration of the molecular imprinting process via surface polymerization (28).

تضمین دسترسی بالا به حفرات قالب‌گیری شده است. پگیلاسیون نیز سبب افزایش کاربردهای زیستی این نانوپلیمر می‌شود.

۶- روش‌های مشخصه‌یابی دستگاهی

اطمینان از صحت قالب‌گیری مولکولی و درک رابطه میان نانوساختار، ترکیب شیمیایی و خواص نهایی آن نظیر عملکرد جذب و واجذب، مستلزم به‌کارگیری مجموعه‌ای از روش‌های پیشرفته مشخصه‌یابی است. در این بخش، به بررسی روش‌های متداول و استاندارد موجود جهت مشخصه‌یابی پلیمرهای قالب مولکولی پرداخته می‌شود و در ادامه به شرح اصول، کاربردها و نحوه تفسیر داده‌های حاصل از هر یک پرداخته خواهد شد.

۶-۱- طیف‌سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه (FTIR)

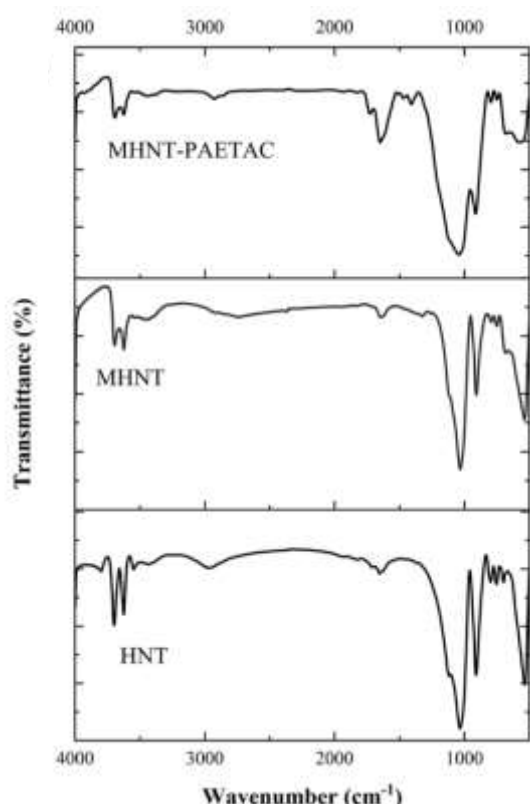
یک روش تحلیلی قدرتمند برای شناسایی کیفی گروه‌های عاملی و انواع پیوندهای شیمیایی در یک ماده (اعم از آلی و معدنی) طیف‌سنجی فروسرخ است. در این روش، نمونه تحت تابش طیف گسترده‌ای از فروسرخ قرار می‌گیرد. پیوندهای شیمیایی خاص، بسامدهای مشخصی از این تابش را جذب می‌کنند که متناظر با انرژی ارتعاشی آن‌ها (کششی یا خمشی) است. موقعیت، شدت و

در این پژوهش که توسط فروغی‌راد و همکارانش (۲۸)، انجام گرفته است، قالب‌گیری سطحی با استفاده از ۲-آکریلویل اکسی اتیل تری متیل آمونیوم کلراید (AETAC)، متیلن بیس آکریل آمید (MBA) و ماده رنگزای سانست یلو (C.I.15985) به ترتیب به‌عنوان مونومر عاملی، عامل اتصال عرضی و مولکول الگو انجام شد. نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) به روش هم-رسوبی بر روی سطح نانولوله‌های هالوایت سنتز شدند و سپس توسط فرایندهای ثانویه اصلاح سطح نظیر سیلان‌دار کردن با استفاده از ۲-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES)، نانوکامپوزیت مغناطیسی حاصل به‌عنوان پایه‌آدر پلیمرشدن سطحی مورد استفاده قرار گرفت.

در پژوهشی دیگر در همین زمینه که توسط لو و همکارانش (۷۴)، انجام شد، برای سنتز پلیمر قالب مولکولی به روش پلیمرشدن سطحی، از بورونات جهت‌دار شده استفاده شد و با به‌کارگیری فرایند پگیلاسیون، میزان جذب غیر اختصاصی نانوپلیمرها بسیار کنترل شد. پلیمر تهیه شده برای کاربردهای زیستی به ویژه برای حسگرهای زیستی و جداسازی‌های بسیار اختصاصی قابل استفاده است. مزیت اصلی آن، قابلیت اصلاح دقیق شیمی سطح و

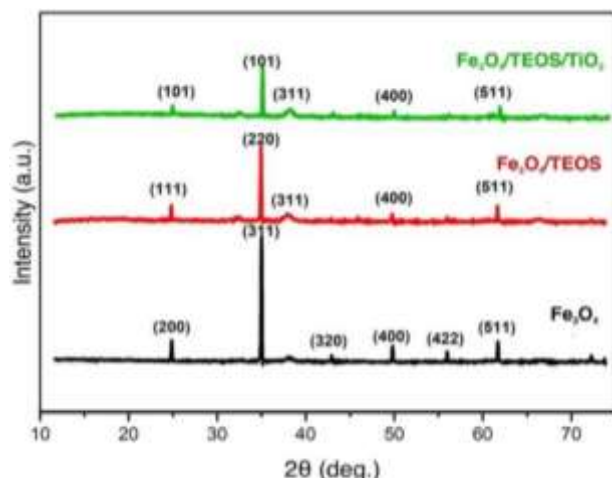
1. Halloysite nanotubes
2. Support
3. Oriented boronate
4. PEGylation

5. Fourier transform infrared spectroscopy



شکل ۴: نتایج آزمون طیف‌سنجی فروسرخ برای نانولوله‌های هالوئیت (HNT)، کامپوزیت هالوئیت مغناطیسی (MHNT) و نانوپلیمر قالب مولکولی مغناطیسی (MHNT-PAETAC) (۴۲).

Figure 4: FTIR spectra results of halloysite nanotubes (HNT), magnetic halloysite nanotube composites (MHNT), and magnetic molecularly imprinted nanopolymer (MHNT-PAETAC) (42).



شکل ۵: الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (مشکی)، نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی اصلاح شده با سیلیکا (قرمز) و نانوکامپوزیت اکسید آهن مغناطیسی/سیلیکا/اکسید تیتانیوم (سبز) به روش هم‌رسوبی (۷۷).

Figure 5: X-ray diffraction (XRD) patterns of magnetite nanoparticles (black), silica-modified magnetite nanoparticles (red), and magnetite/silica/titanium oxide nanocomposite (green) prepared via the co-precipitation method (77).

شکل قله‌های جذبی در طیف نهایی، اطلاعات ارزشمندی درباره‌ی ساختار مولکولی ارائه می‌دهد. شکل ۴ نمونه‌ای از نتایج حاصل از این آزمون را برای نانولوله‌های خاک رس هالوئیت (HNT)، کامپوزیت هالوئیت مغناطیسی شده (MHNT) و پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی تهیه شده بر پایه این نانوکامپوزیت (MHNT-PAETAC) را نشان می‌دهد.

ساختار و گروه‌های شیمیایی نانوکامپوزیت‌ها و پلیمر قالب مولکولی حاصل با استفاده از آزمون طیف‌سنجی فروسرخ بررسی شد. قله‌های مشاهده شده در عددی موج 3697 cm^{-1} و 3634 cm^{-1} به ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل صفحات درونی ساختار هالوئیت تعلق دارد که در طیف MHNT افت شدت این قله‌ها با توجه به نرمال بودن این منحنی‌ها به حضور فاز ثانویه بر روی ساختار نانولوله‌ها است. به علاوه، ظهور قله مشخصه ارتعاشات کششی Fe-O در عدد موج 420 cm^{-1} می‌تواند مؤیدی بر حضور اکسید آهن در ساختار باشد. در طیف به‌دست‌آمده از نانو پلیمر قالب مولکولی نیز پیدایش قله مشخصه پیوند C=O در عدد موج 1640 cm^{-1} تأییدی بر سنتز موفق پلیمر و حضور پلیمر بر روی سطح است (۴۲).

۲-۶- پراش پرتو ایکس^۱ (XRD)

پراش پرتو ایکس یک روش نفوذی و غیرمخرب برای شناسایی فازهای بلوری موجود در یک ماده جامد است. اساس این روش، برهم‌کنش پرتوهای ایکس با صفحات متوالی اتم‌ها در شبکه بلوری و ایجاد پدیده‌ی پراش در زوایای خاص (بر اساس قانون براگ) استوار است. الگوی پراش به‌دست‌آمده، اثر انگشت منحصر به فردی از ماده است که با مقایسه آن با پایگاه‌های داده استاندارد (مانند کارت‌های JCPDS یا ICDD) می‌توان فازهای تشکیل‌شده را به طور قطعی شناسایی نمود.

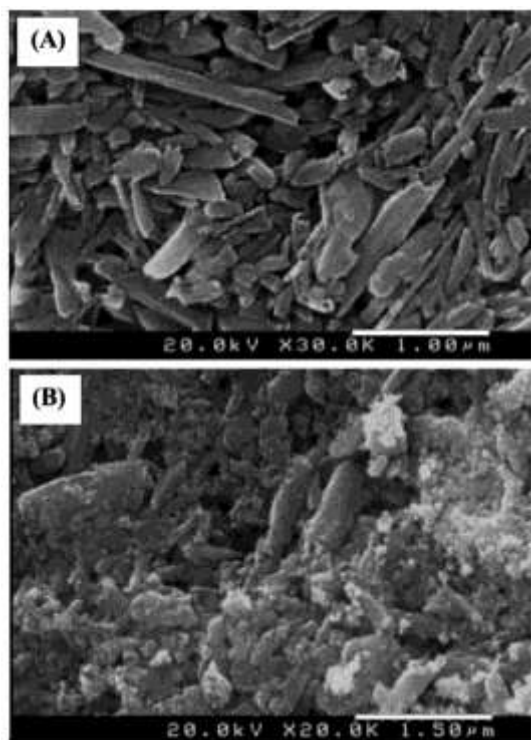
شکل ۵ الگوی پراش نمونه‌ای از نانوذرات مغناطیسی سنتز شده به روش هم‌رسوبی را نشان می‌دهد که قله‌های شاخص فاز اکسید آهن مغناطیسی در آن به‌وضوح قابل مشاهده است (۷۷). قله‌های مشخصه مربوط به صفحات بلوری فاز اکسید آهن مغناطیسی (مطابق با کارت JCPDS 19-0629 و فاز آناتاز TiO_2 (مطابق با کارت JCPDS 21-1272) نشان‌دهنده تشکیل موفقیت‌آمیز این فازها است (۷۷).

۱. X-ray Diffraction

نانولوله‌های اصلاح‌نشده سطحی کاملاً صاف و صیقلی داشته که پس از انجام فرایند اصلاح سطح و سنتز نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی، ریخت سطح به طور کامل دستخوش تغییر شده است. همان‌طور که در تصویر پیداست، فاز مغناطیسی متشکل است تجمعاتی از نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی که به دلیل انرژی سطحی بالا به صورت خوشه بر روی سطح نانولوله‌ها متصل شده‌اند (۲۸).

۴-۶- آزمون مغناطیس سنج ارتعاشی نمونه^۱ (VSM)

خاصیت ابرپارامغناطیسی^۲ نوعی از رفتار مغناطیسی است که در نانوذرات بسیار کوچک فرومغناطیس^۳ و فری مغناطیس^۴ به وجود می‌آید. در اغلب موارد، نانوذرات مغناطیسی با ابعاد کمتر از حد معینی موسوم به حد تک حوزه مغناطیسی (۲۰ نانومتر برای اکسید آهن) در دمای اتاق دارای خواص ابرپارامغناطیسی هستند. در حالتی که قالب‌های تهیه شده برپایه نانوساختارهای مغناطیسی نظیر Fe_2O_3 ، Fe_3O_4 و یا نانوکامپوزیت‌هایی از آن‌ها باشد، بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها بسیار حائز اهمیت خواهد بود.



شکل ۷: تصاویر FESEM از نانولوله‌های هالوایزیت قبل (A) و بعد از مغناطیسی شدن (B) (۲۸)

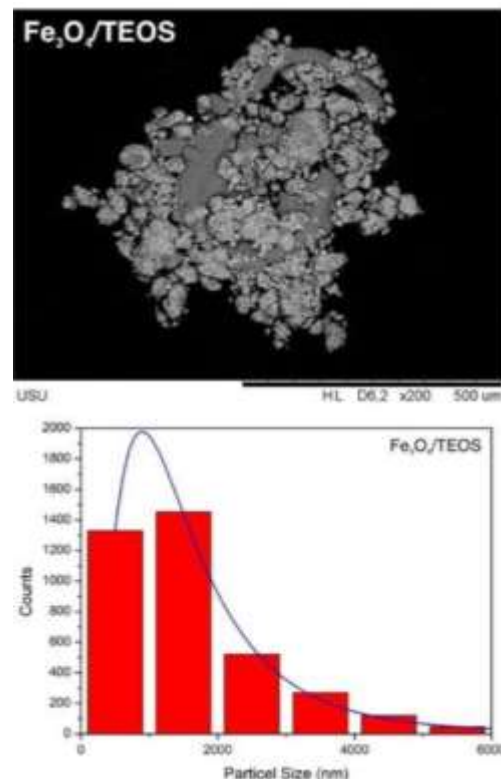
Figure 7: FESEM images of halloysite nanotubes (A) before and (B) after magnetic functionalizing (28).

1. Vibrating sample magnetometer
2. Super paramagnetization
3. Ferromagnetic
4. Ferrimagnetic

۳-۶- میکروسکوپ الکترونی روبشی با گسیل میدان^۱ (FESEM)

میکروسکوپ الکترونی روبشی با استفاده از یک پرتو متمرکز از الکترون‌ها که سطح نمونه را می‌پیماید، امکان بررسی شکل سطح، شکل ذرات، توزیع اندازه و یکنواختی پوشش‌ها را در بزرگ‌نمایی‌های بسیار بالا فراهم می‌کند. الکترون‌های ثانویه (SE) یا الکترون‌های باز پس‌زده (BSE) گسیل شده از سطح، تصویری با تباین بالا از آرایش فضایی گروه‌های عاملی نمونه ایجاد می‌کنند. این روش برای مشاهده تجمع ذرات نانومتری که به‌ویژه در نانوذرات مغناطیسی به دلیل نیروهای جاذبه مغناطیسی قوی رخ می‌دهد، بسیار کارآمد است. شکل ۶ تصویر SEM یک کامپوزیت مغناطیسی را نشان می‌دهد که ذرات آن تمایل به تشکیل خوشه‌های بزرگ‌تر دارند (۷۷).

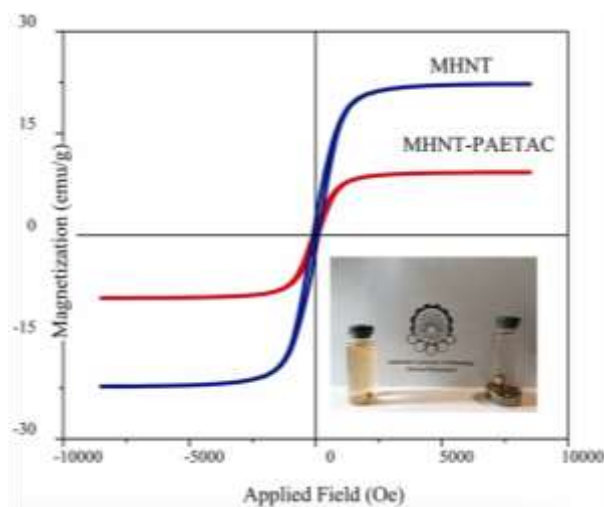
تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریخت و توزیع اندازه ذرات در کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}$ به طور واضحی تجمعات نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی را نشان می‌دهد. آنالیز توزیع اندازه ذرات نشان می‌دهد متوسط اندازه ذرات قابل استفاده پس از ایجاد کلوخه در محدوده میکرون است که ناشی از همین پدیده تجمع است (۷۷). شکل ۷ آزمون FESEM از نانولوله‌های هالوایزیت را قبل و بعد از مغناطیسی شدن نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر پیداست،



شکل ۶: نتایج آزمون SEM نانوساختارهای اکسید آهن مغناطیسی اصلاح شده توسط سیلیکا (۷۷).

Figure 6: SEM analysis results of silica-modified magnetite nanostructures (77).

نانوساختارهای کاربردی در این پژوهش نشان می‌دهد.

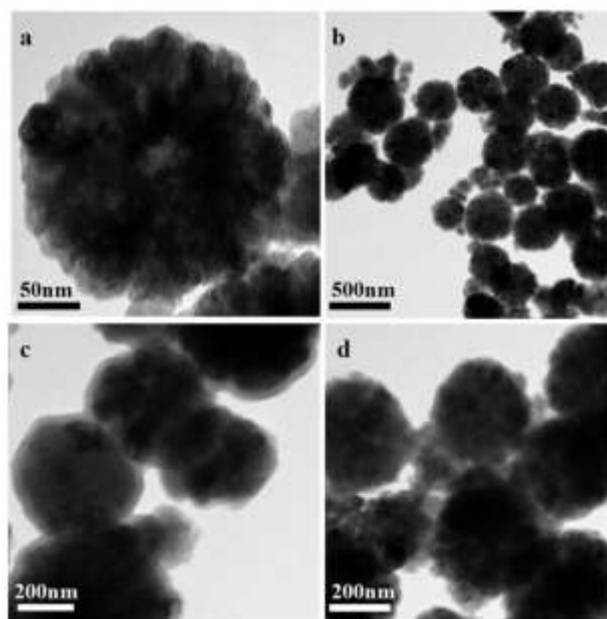


شکل ۸: نتایج آزمون VSM برای نمونه‌های هالوایزیت مغناطیسی

(MHNT) و نانو پلیمر تهیه شده بر روی این نانوکامپوزیت (MHNT-PAETAC)

(PAETAC)، تصویر درون منحنی عکس واقعی از نمونه نانوذرات پلیمری و پاسخگویی آن به میدان مغناطیسی خارجی است (۳۸).

Figure 8: VSM analysis results of magnetic halloysite nanotubes (MHNT) and the nanopolymer synthesized on this nanocomposite (MHNT-PAETAC). The inset image shows the actual photograph of the polymeric nanoparticles and their response to an external magnetic field (38).



شکل ۹: نتایج آزمون TEM برای نمونه‌های اکسید آهن مغناطیسی (a)

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (b) پلیمر قالب مولکولی بر پایه نانوکامپوزیت مغناطیسی (c)

و پلیمر غیرقالب مولکولی بر پایه نانوکامپوزیت مغناطیسی (۷۸)

Figure 9: TEM analysis results of magnetite nanoparticles (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanoparticles (b), magnetic nanocomposite-based molecularly imprinted polymer (c), and magnetic nanocomposite-based non-imprinted polymer (d) (78).

وقتی به یک ماده مغناطیسی، میدان مغناطیسی اعمال شود، مغناطش سریعاً افزایش می‌یابد. با افزایش شدت میدان مغناطیسی اعمالی، شتاب افزایش مغناطش کاهش یافته تا به مقدار اشباع خود برسد که به آن مغناطش اشباع گفته می‌شود. تغییرات مغناطش مواد مغناطیسی در هنگام کاهش میدان، از رفتار قبلی خود تبعیت نمی‌کند؛ بلکه مقداری انرژی در خود ذخیره می‌کند؛ بنابراین وقتی که میدان اعمالی در محیط صفر شود؛ مغناطش در ماده صفر نشده و دارای مقدار خاصی است که به آن مغناطش پسماند گفته می‌شود. حلقه پسماند در واقع، ارتباط میان القای مغناطیسی و میدان اعمالی را نشان می‌دهد. تا زمانی که نمونه به نقطه اشباع برسد، منحنی مغناطش اولیه را خواهیم داشت.

اساس کار دستگاه مغناطیس‌سنج ارتعاشی، قانون القای فارادی است که با ارتعاش نمونه و اعمال میدان مغناطیسی به آن، باعث به وجود آمدن یک جریان القایی در سیم‌پیچ‌های تعبیه شده در دستگاه می‌شود که با مغناطش نمونه متناسب است. با انتقال این جریان القایی به کامپیوتر متصل به دستگاه و نمایش حلقه پسماند، مغناطش نمونه اندازه‌گیری می‌شود.

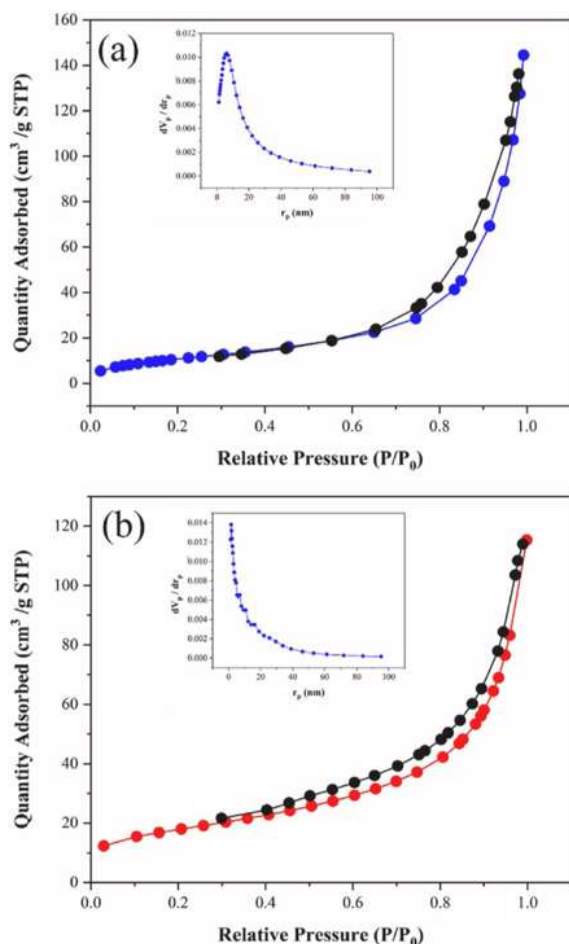
شکل ۸ نتایج آزمون VSM را برای نمونه‌های نانوکامپوزیت هالوایزیت/اکسید آهن مغناطیسی و پلیمر تهیه شده بر پایه این نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد.

با توجه به شکل ۸، با انجام فرایند پلیمرشدن و تشکیل لایه عایق مغناطیسی بر روی سطح نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی، میزان اشباعیت مغناطیسی به طور واضحی کاهش پیدا کرده است. نکته حائز اهمیت در این آزمون این است که میزان خاصیت مغناطیسی ناپستی به حدی افت کند که پلیمر حاصل دیگر پاسخگو به میدان خارجی نباشد. این امر با توجه به عکس موجود در این شکل و پاسخگویی ذرات پلیمری به میدان خارجی مشخص می‌باشد.

۵-۶- آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری از جمله ابزارهایی است که می‌تواند جهت بررسی دقیق ساختارهای نانو پلیمری تهیه شده بر پایه نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی مورد استفاده قرار گیرد. به عنوان مثال در پژوهشی که توسط وو و همکارانش (۷۸)، انجام گرفته است، نانوپلیمر قالب مولکولی مغناطیسی بر پایه متاکریلیک اسید و توسط روش پلیمرشدن رسوبی برای حذف و جداسازی آلاینده بیس فنول آ^۱ تهیه شد. شکل ۹ نتایج آزمون TEM را برای

1. Magnetization
2. Saturation Magnetization
3. Remanence Magnetization
4. Hysteresis Loop
5. Transmission electron microscopy
6. Bisphenol A



شکل ۱۰: (a) جذب/ واجذب گاز نیتروژن توسط پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی تهیه شده در آب (W-MMIP) و (b) نمونه مشابه تهیه شده در حلال اتانل (Et-MMIP). توزیع اندازه حفرات در منحنی‌های تصویر داخلی (۴۹).

Figure 10: Nitrogen adsorption/desorption isotherms of the magnetic molecularly imprinted polymer prepared in water (W-MMIP) (a) and the corresponding sample synthesized in ethanol (Et-MMIP) (b). The pore size distributions are shown in the inset curves (49).

علاوه بر آزمون‌های مشخصه‌یابی دستگاهی که به آنها اشاره شد، آزمون‌های دیگری نیز در بررسی پلیمرهای قالب مولکولی و خصوصاً نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی آنها پرکاربرد است. به عنوان مثال، آزمون پراکندگی نور پویا^۴ (DLS) برای تعیین اندازه هیدرودینامیکی ذرات و بررسی توزیع اندازه آنها در محیط‌های مایع به کار می‌رود و اطلاعات ارزشمندی درباره میزان تجمع یا پایداری سوسپانسیون فراهم می‌کند. پتانسیل زتا^۵ (ZP) با اندازه‌گیری بار سطحی ذرات، پایداری کلئیدی، رفتار پراکندگی و اثر pH بر سطح جاذب را ارزیابی می‌کند که نقش مهمی در پیش‌بینی برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی میان جاذب و آلاینده دارد. آزمون گرما - وزن‌سنجی^۶ (TGA) با اندازه‌گیری تغییرات جرم نمونه در اثر افزایش دما، اطلاعاتی درباره پایداری حرارتی، میزان مواد آلی و معدنی و مراحل تخریب ساختار

با توجه به تصاویر مربوط به شکل ۹، نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی به صورت تجمعاتی با اندازه حدود ۳۰۰ نانومتر مشاهده شدند (شکل ۹a) و پس از اصلاح سطحی توسط سیلیکا لایه‌ای به ضخامت حدودی ۵ نانومتر بر روی سطح این تجمعات تشکیل شده است (شکل ۹b) ضخامت لایه پلیمری در حدود ۱۰ نانومتر تخمین زده شده و ساختار هسته - پوسته به وضوح در این تصاویر قابل رویت است (شکل c و d ۹).

۶-۶- آزمون میزان سطح ویژه با تئوری BET

سطح ویژه، حجم و توزیع اندازه حفرات نمونه‌های پودری متخلخل نظیر نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) و پلیمرهای قالب مولکولی تهیه شده بر پایه آن به طور متداول توسط آزمون جذب و واجذب گاز نیتروژن انجام می‌گیرد. عموماً پیش از آزمون، نمونه‌ها به مدت چند ساعت در دمای حدود ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد تحت خلا بالا داده می‌شوند تا گازها و رطوبت سطحی جذب‌شده حذف شوند. مساحت سطح ویژه، میانگین اندازه ذرات، میزان تخلخل، شکل تخلخل‌ها و اندازه تخلخل‌ها با استفاده از معادله برناتر-امت-تالر (BET) محاسبه می‌شود. توزیع اندازه حفرات و حجم کل حفرات نیز از منحنی واجذب و با استفاده از روش برت-جوینر-هالند^۷ (BJH) قابل محاسبه است.

شکل ۱۰ نتایج آزمون تخلخل‌سنجی توسط جذب/ واجذب گاز نیتروژن را برای دو نمونه پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی تهیه شده در حلال آب (W-MMIP) و اتانول (Et-MMIP) را نشان می‌دهد (۴۹).

همان‌طور که از منحنی‌ها پیداست، جذب گاز توسط این پلیمرها تطابق مناسبی با ایزوترم نوع (IV) داشته و حلقه پسماند نوع H3 قابل مشاهده است. مساحت سطح ویژه محاسبه شده توسط روش BET برای این دو نمونه به ترتیب ۴۰/۵ و ۹۱/۸ مترمربع بر گرم محاسبه شد. اختلاف در سطح ویژه دو ساختار، باتوجه به فرایند قالب‌گیری، به طور مؤثری به نوع حلال به کاررفته در سنتز نسبت داده می‌شود. منحنی‌های حاصل از روش BJH (منحنی‌های داخلی) به توزیع حفرات اشاره دارند و غالب حفرات در پلیمر تهیه شده در آب ۴/۶۱ نانومتر و در پلیمر تهیه شده در اتانل ۱/۶۴ نانومتر گزارش شد. این اختلاف در اندازه ذرات ناشی از حضور حلال فرار اتانل در سیستم و تداخل در ایجاد حفرات مؤثر گزارش شده است. قطر حفره بسیار کوچک و عدم تطابق با آرایش فضایی گروه‌های عاملی مولکول الگو سبب ظرفیت جذب کم و نامطلوب توسط جاذب خواهد بود که با آزمون‌های آزمایشگاهی به اثبات رسید (۴۹).

1. Brunauer-Emmett-Teller (BET)
2. Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

جز حائز اهمیت در معرفی جاذب‌ها مطرح می‌گردد (۷۱).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times v}{m} \quad (2)$$

شکل ۱۱ عملکرد جذبی نانوکامپوزیت مغناطیسی بر پایه نانولوله‌های هالوپیت را برای حذف آلاینده رنگی متیل ارغوانی^۷ نشان می‌دهد (۷۹).

غلظت اولیه آلاینده ۱۵۰ میلی گرم بر گرم بوده و ارزیابی‌های جذب در pH خنثی، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۸ ساعت انجام گرفته است. همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، درصد حذف آلاینده نسبت به مقدار جاذب مصرفی شیب صعودی دارد. با افزایش میزان جاذب درصد استخراج افزایش یافته و ظرفیت جذب جاذب روند نزولی داشته است. با افزایش مقدار جاذب، تعداد مراکز فعال در دسترس برای جذب آلاینده نیز افزایش یافته است و در نتیجه میزان حذف افزایش پیدا کرده است. این افزایش لزوماً به معنای بهبود عملکرد جذب نخواهد بود زیرا که با افزایش مقدار جاذب مصرفی ظرفیت جذب افت خواهد کرد و این به معنای اتلاف بیهوده جاذب اضافی است. میزان بهینه غلظت آلاینده، علاوه بر حصول بیشینه ظرفیت جذب، از هدررفت جاذب نیز جلوگیری می‌نماید (۷۹).

۷-۳- pH بهینه

شرایط بهینه pH در فرایند جذب سطحی به‌طور کلی به ساختار شیمیایی جاذب و مولکول الگو مرتبط است. با توجه به نوع آلاینده آلی میزان بهینه می‌تواند در pHهای وسیعی از اسیدی تا بازی باشد. در زمینه مواد رنگزا، در حالتی که رنگزای اسیدی مانند تارترازین (۶۴)، سانست یلو (۲۸)، بریلینت بلو (۲۶)، یا غیره به‌عنوان مولکول الگو مطرح باشد، با توجه به ساختار شیمیایی این دسته از رنگزها، در شرایط اسیدی گروه‌های سولفونیک اسید به حالت آنیونی تبدیل شده و عملکرد جذب سطحی به طور بهینه انجام خواهد گرفت. در نقطه مقابل و در حالتی که از رنگزهای کاتیونی نظیر متیلن بلو (۴۳) و مالاکیت سبز (۵۵) استفاده شود، pH بهینه در محدوده بازی خواهد بود تا گروه‌های آمینی بتوانند به حالت بازی تبدیل شوند و در نتیجه میزان جذب به بیشینه مقدار ممکن برسد.

1. Field emission scanning electron microscopy
2. Dynamic light scattering
3. Zeta potential
4. Thermogravimetric analysis
5. Energy dispersive spectroscopy
6. Atomic Force Microscope
7. Methyl Violet

پلیمر ارائه می‌دهد. طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۸ (EDS) که معمولاً همراه با میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام می‌شود، برای شناسایی و تعیین نیمه‌کمی عناصر موجود در نمونه، تأیید حضور نانوذرات مغناطیسی و بررسی توزیع عناصر در سطح کامپوزیت کاربرد دارد. میکروسکوپ نیروی اتمی^۹ (AFM) با تهیه تصاویر سه‌بعدی از سطح نمونه در مقیاس نانومتری، امکان ارزیابی ریخت سطح، زبری، آرایش فضایی گروه‌های عاملی و توزیع حفرات سطحی را فراهم می‌کند. استفاده هم‌زمان از این روش‌ها در کنار سایر آزمون‌های مشخصه‌یابی، شناخت جامع‌تری از ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و ساختاری پلیمرهای قالب مولکولی مغناطیسی و ارتباط آنها با عملکرد جذب فراهم می‌آورد.

۷- آزمون‌های مشخصه‌یابی آزمایشگاهی

۷-۱- ارزیابی قالب تهیه شده

پلیمر تهیه شده پس از اتمام سنتز و شستشو بایستی به‌منظور ارزیابی کارایی با مولکول هدف مورد بررسی قرار گیرد. بدین منظور مقدار مشخصی از پلیمر در محلولی با غلظت معین از مولکول هدف وارد می‌شود تا با مولکول هدف برهم‌کنش داده و آن را جذب نماید. پس از سپری شده زمان مناسب میزان باقی‌مانده از مولکول هدف توسط روش‌هایی نظیر طیف‌سنجی مرئی - فرابنفش، ارزیابی می‌گردد تا مشخص شود پلیمر قالب مولکولی چه میزان توانایی برای شناسایی و جذب مولکول هدف را دارد.

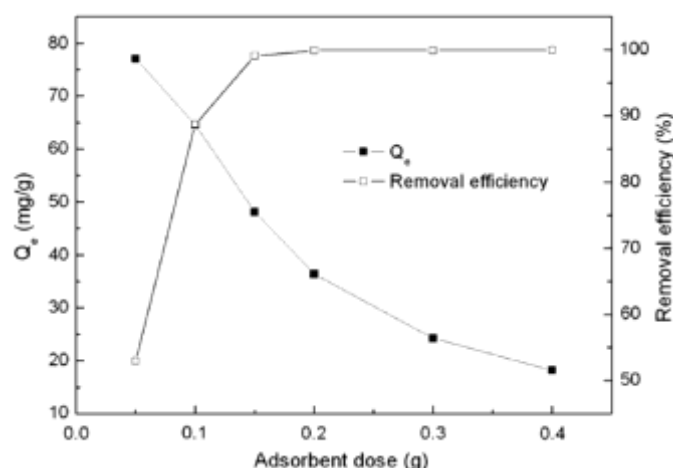
۷-۲- درصد استخراج و ظرفیت جذب

میزان توانایی انواع جاذب‌ها در جداسازی آلاینده‌های آلی از محلول پساب توسط درصد استخراج و ظرفیت جذب کمی می‌گردد. رابطه ۱ درصد حذف رنگزا (بازده حذف) را نشان می‌دهد.

$$(1) \quad (\%) \text{ بازده حذف} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

که در آن C_0 غلظت آلاینده در محلول (میلی گرم بر لیتر) و C_e غلظت آلاینده در حالت تعادلی (میلی گرم بر لیتر) است. این عوامل اطلاعاتی درباره کارایی کلی جاذب در شرایط آزمایشگاهی را نشان می‌دهد و معمولاً برای مقایسه سریع جاذب‌های مختلف به کار می‌رود. هرچه درصد استخراج به ۱۰۰ نزدیک‌تر باشد جاذب عملکرد بهتری داشته است.

رابطه (۲) به ظرفیت جذب جاذب در حالت تعادلی (q_e) اشاره دارد. در حقیقت به‌عنوان رابطه‌ای که عوامل فرایندی نظیر حجم محلول حاوی آلاینده v ، تغییرات غلظت آلاینده ($C_0 - C_e$) و میزان جاذب مصرفی m را حذف می‌کند ظرفیت جذب جاذب به‌عنوان یک



شکل ۱۱: روند بازده حذف آلاینده متیل ارغوانی (مربع‌های توخالی) و ظرفیت جذب جاذب مغناطیسی (مربع‌های توپر) بر حسب مقدار جاذب (۷۹).

Figure 11: The removal efficiency of methyl violet pollutant (open squares) and the adsorption capacity of the magnetic adsorbent (solid squares) as a function of the adsorbent dosage (79).

داخلی نیز گفته می‌شود. مرحله نهایی نیز واکنش شیمیایی میان آلاینده و سطح جاذب است که به دو صورت فیزیکی یا شیمیایی امکان‌پذیر است (۵۶).

مراحل اول و چهارم به‌قدری سریع رخ می‌دهند که جزء کنترل‌کننده سرعت جذب نخواهند بود. بدین ترتیب مرحله نفوذ از توده محلول به سطح جاذب مرحله نفوذ خارجی و مرحله نفوذ به داخل حفرات و انجام واکنش شیمیایی به‌عنوان نفوذ داخلی در نظر گرفته می‌شود. در چنین شرایطی، سرعت جذب توسط نفوذ خارجی، نفوذ داخلی و یا هر دو کنترل می‌گردد. در حالتی که نفوذ خارجی بیشتر از داخلی باشد مرحله کنترل‌کننده سرعت، نفوذ حفره‌ای یا همان نفوذ داخلی خواهد بود. در نقطه مقابل، در شرایطی که سرعت نفوذ داخلی بیشتر باشد، سرعت واکنش توسط نفوذ فیلمی یا همان نفوذ خارجی کنترل خواهد شد. شکل ۱۲ شمایی از این فرایند جذب سطحی را نشان می‌دهد (۲۸).

1. Film diffusion
2. Intraparticle diffusion



شکل ۱۲: شمایی از فرایند جذب آلاینده رنگی سانست یلو بر روی ذرات نانو پلیمر قالب مولکولی: (a) جذب سطحی اولیه، (b) نفوذ درون‌ذره‌ای و (c) جذب تک لایه‌ای از آلاینده رنگی در مراکز فعال جذبی پلیمر (۲۸).

Figure 12: Schematic illustration of the adsorption process of the Sunset Yellow dye onto molecularly imprinted polymer nanoparticles: (a) initial surface adsorption, (b) intraparticle diffusion, and (c) monolayer adsorption of the dye molecules onto the specific binding sites of the polymer. Ref.(28).

این تئوری را بیان می‌کند.

$$q_t = k_i \times t^{0.5} + C_i \quad (5)$$

در این رابطه k_i ثابت سرعت بوده و C_i به ضخامت لایه مرزی نسبت داده می‌شود. در حقیقت، این مدل سینتیکی ظرفیت جذب را بر حسب تابعی از زمان بررسی می‌کند و در حالتی که منحنی رسم شده از مبدأ مختصات عبور نماید ضخامت لایه مرزی و اثرات آن قابل اغماض است. البته نکته حائز اهمیت آن است که این منحنی‌ها عموماً دارای عرض از مبدأ بوده و از مرکز عبور نمی‌نمایند.

۷-۵- ایزوترم جذب جاذب

فرایندهای جذب عموماً توسط ایزوترم آن معرفی می‌شوند. ایزوترم حاکی از آن است که دما بر میزان جذب آلاینده توسط جاذب اثر خواهد داشت. در حقیقت، میزان آلاینده در داخل محلول و میزان آن بر روی جاذب توسط ایزوترم به یکدیگر نسبت داده می‌شود. ایزوترم‌های جذب لانگمویر^(۲۷) و فروندلیش^(۸۰) از جمله کاربردی ترین ایزوترم‌ها در زمینه پلیمرهای قالب مولکولی و جذب تک جزئی می‌باشد.

۷-۶- سازوکارهای حاکم بر جذب سطحی

سازوکار جذب سطحی در پلیمرهای قالب مولکولی مغناطیسی، برهم‌کنش هم‌زمان چندین نیروی فیزیکی و شیمیایی است و تنها با بررسی سینتیک و ایزوترم‌های جذب قابل تبیین نیست. نوع و شدت این برهم‌کنش‌ها به ماهیت گروه‌های عاملی موجود بر سطح جاذب، ساختار شیمیایی آلاینده و شرایط محیطی، به‌ویژه pH محلول، وابسته است. در بسیاری از مطالعات، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی به‌عنوان یکی از مهم‌ترین عوامل کنترل‌کننده فرایند جذب سطحی معرفی شده‌اند؛ به‌طوری‌که در pH‌های مختلف، پروتون یا دی‌پروتون‌شدن گروه‌های عاملی مانند کربوکسیل، آمین و هیدروکسیل موجب تغییر بار سطحی جاذب شده و در نتیجه میزان جاذبه یا دافعه بین جاذب و آلاینده را تعیین می‌کند. علاوه بر این، وجود گروه‌های عاملی قطبی امکان تشکیل پیوندهای هیدروژنی با مولکول‌های آلاینده را فراهم می‌کند که نقش مهمی در افزایش گزینش‌پذیری و ظرفیت جذب، به‌ویژه در حذف ترکیبات آلی قطبی دارد. در مورد آلاینده‌های آروماتیک مانند بسیاری از رنگ‌ها، برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ بین حلقه‌های آروماتیک موجود در ساختار آلاینده و بخش‌های آروماتیک جاذب نیز به‌عنوان یکی از سازوکارهای مؤثر در افزایش پایداری فرایند جذب گزارش شده است.

به‌منظور بررسی سینتیک جذب آلاینده‌های آلی توسط جاذب‌های تهیه شده، غلظت معینی از محلول حاوی آلاینده به همراه مقدار معینی از جاذب در pH بهینه مجاور می‌گردد و پس از سپری شدن مدت‌زمان معینی (عموماً از چند دقیقه تا چند ساعت) جاذب پلیمری جداسازی شده و محلول بالاسری تحت آزمون مرئی - فرابنفش قرار داده می‌شود. با ظرفیت جذب بر حسب توابعی از زمان، نوع عملکرد جذبی جاذب معین خواهد شد.

مدل‌های بسیاری در بررسی‌های سینتیک جذب مطرح هستند که از مهم‌ترین و متداول‌ترین آن‌ها در زمینه پلیمرهای قالب مولکولی، سینتیک شبه‌مرتبه اول^۱ یا به‌اختصار PFO، سینتیک شبه‌مرتبه دوم یا به‌اختصار PSO و نفوذ درون‌ذره‌ای یا IP است.

مدل شبه‌مرتبه اول بر اساس اختلاف غلظت میان توده محلول و سطح جاذب طراحی شده است. بر طبق این مدل، علت اصلی فرایند جذب اختلاف غلظت آلاینده در نقاط مختلف سامانه است. بدین ترتیب در این مدل، تنها انتقال جرم خارجی یعنی انتقال از توده محلول به سطح جاذب قابل‌بررسی بوده و نفوذ داخلی قابل‌بررسی نیست. عموماً در سامانه‌های جامد/مایع که جاذب جامد بوده و ماده جذب‌شونده مایع است این مدل حاکم است. رابطه ۳ این مدل سینتیکی را بیان می‌کند.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

که در آن، t (min) زمان بررسی، k_1 سرعت واکنش بر حسب $(1/\text{min})$ و q_t و q_e به ترتیب ظرفیت جذب در شرایط تعادلی و ظرفیت جذب در زمان t بر حسب میلی‌گرم آلاینده بر گرم جاذب (mg/g) است.

طبق مدل سینتیک شبه‌مرتبه دوم، در فرایند جذب، دو مرحله نفوذ خارجی و نفوذ داخلی قابل‌بررسی است. در پلیمرهای قالب مولکولی که فرایندهای جذب به‌صورت واکنش‌های شیمیایی و نفوذ به داخل حفرات است عموماً این مدل سینتیکی حاکم است (۴۹، ۴۲، ۲۸، ۲۷). رابطه ۴ این مدل سینتیکی را بیان می‌کند.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

که در آن ظرفیت‌های جذب مشابه با مدل سینتیکی شبه‌مرتبه اول بوده و k_2 بر حسب g/mg.min به سرعت واکنش اشاره دارد. همان‌طور که اشاره شد، در مدل سینتیکی شبه‌مرتبه دوم دو تئوری نفوذ خارجی یا فیلمی و نفوذ داخلی یا درون‌ذره‌ای وجود دارد. از جمله تئوری‌هایی که به‌طور دقیق و جزئی‌تر فرایند نفوذ درون‌ذره‌ای را بررسی می‌نماید تئوری موریس - وبر^۲ است. رابطه ۵

3. Langmuir Adsorption Isotherm
4. Freundlich Adsorption Isotherm

1. pseudo-first order kinetics
2. Morris-Weber

شامل مغناطش اشباع، عامل قالب‌گیری، حداکثر ظرفیت جذب، مدل سینتیکی غالب و ایزوترم جذب حاکم بوده و امکان ارزیابی و مقایسه کارایی جاذب‌های مختلف را فراهم می‌کنند.

۸- چالش‌ها و رویکرد آینده

پلیمرهای قالب مولکولی مغناطیسی به دلیل ترکیب‌پذیری بالای پلیمرهای قالب‌گیری مولکولی با قابلیت جداسازی سریع نانوذرات مغناطیسی، به‌عنوان نسل پیشرفته‌ای از جاذب‌ها و مواد شناسایی‌کننده موردتوجه قرار گرفته‌اند. این مواد قادرند مولکول‌های هدف را با دقت بالا شناسایی و جذب کرده و پس از فرایند جذب، به‌سادگی توسط یک میدان مغناطیسی خارجی از محیط جدا شوند. باوجود مزایای قابل‌توجهی نظیر گزینش‌پذیری بالا، بازیافت‌پذیری مناسب و سهولت جداسازی، پلیمرهای قالب مولکولی با چالش‌هایی همچون پیچیدگی فرایند سنتز، احتمال نشت مولکول الگو و جذب غیراختصاصی نیز مواجه هستند. در جدول ۲ مهم‌ترین مزایا و محدودیت‌های این دسته از مواد به‌طور خلاصه ارائه شده است (۸۱). باوجود پیشرفت‌های چشمگیر در توسعه پلیمرهای قالب مولکولی مغناطیسی، همچنان چالش‌هایی وجود دارد که کاربرد گسترده این مواد را در مقیاس صنعتی محدود می‌کند. از جمله این چالش‌ها می‌توان به پیچیدگی فرایند سنتز، هزینه نسبتاً بالای برخی مونومرها و عوامل اتصال‌دهنده، دشواری کنترل یکنواختی جایگاه‌های شناسایی اختصاصی، کاهش احتمالی ظرفیت جذب در اثر پوشش بیش از حد سطح ذرات مغناطیسی و افت تدریجی عملکرد در چرخه‌های مکرر جذب - واذب اشاره کرد. همچنین، بخش عمده مطالعات انجام‌شده در محیط‌های آزمایشگاهی و با محلول‌های سنتزی صورت‌گرفته است و ارزیابی عملکرد این جاذب‌ها در پساب‌های واقعی با ترکیب پیچیده آلاینده‌ها همچنان نیازمند تحقیقات بیشتری است.

در سال‌های اخیر، پلیمرهای قالب مولکولی مغناطیسی به دلیل برخورداری هم‌زمان از گزینش‌پذیری بالا و قابلیت جداسازی مغناطیسی سریع، به‌عنوان جاذب‌های امیدوارکننده برای حذف آلاینده‌های آلی به‌ویژه رنگ‌زاهای صنعتی مطرح شده‌اند. مطالعات متعددی حذف انتخابی رنگ‌زاهایی نظیر متیلن بلو، رودامین B، کریستال ویولت، مالاکیت سبز و متیل اورانژ را با بازده بالا گزارش کرده‌اند که نشان‌دهنده پتانسیل این مواد برای تصفیه پساب صنایع نساجی، چاپ، رنگرزی و چرم‌سازی است. قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از جاذب، همراه با امکان جداسازی آسان توسط میدان مغناطیسی، موجب کاهش مصرف مواد و انرژی در مقایسه با بسیاری از روش‌های متداول جداسازی می‌شود.

از سوی دیگر، ویژگی منحصربه‌فرد پلیمرهای قالب مولکولی در مقایسه با جاذب‌های متداول، وجود حفره‌های اختصاصی ایجادشده در طی فرایند قالب‌گیری مولکولی است. این حفره‌ها از نظر اندازه، شکل و توزیع گروه‌های عاملی مکمل مولکول هدف بوده و نوعی شناسایی مولکولی^۱ ایجاد می‌کنند که موجب افزایش چشم‌گیر انتخاب‌پذیری نسبت به آلاینده هدف می‌شود. بنابراین، سازوکار جذب در پلیمرهای قالب مولکولی تنها به جذب سطحی محدود نبوده و از ترکیب برهم‌کنش‌های اختصاصی و غیراختصاصی شامل برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی، پیوندهای هیدروژنی، برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ ، نیروهای واندروالسی، اثر پرشدن حفرات و شناسایی مولکولی ناشی می‌شود. سهم هر یک از این سازوکارها به ساختار شیمیایی آلاینده، نوع مونومر و عامل اتصال عرضی مورد استفاده در سنتز پلیمر، تراکم گروه‌های عاملی، تخلخل جاذب و شرایط عملیاتی نظیر pH، قدرت یونی و حضور یون‌ها یا ترکیبات مزاحم بستگی دارد. ازاین‌رو، بررسی هم‌زمان این عوامل می‌تواند درک عمیق‌تری از رفتار جذب سطحی فراهم کرده و مسیر طراحی جاذب‌های هوشمند با ظرفیت و گزینش‌پذیری بالاتر را هموار می‌سازد.

۷-۷- عامل قالب‌گیری^۲

عامل قالب‌گیری، مهم‌ترین مزیتی است که پلیمر قالب مولکولی را از سایر پلیمرها متمایز می‌نماید. این عامل در حقیقت بیان می‌کند پلیمر قالب‌گیری شده تا چه میزان توانایی دارد تا مولکول الگوی خاص خود را به‌طور گزینش‌پذیر و اختصاصی جذب نماید. بدین منظور بایستی مقایسه‌ای کمی میان جذب اختصاصی و غیراختصاصی پلیمر قالب مولکولی انجام شود. پلیمر شاهد یا پلیمر غیر قالب مولکولی^۳ به همین منظور تهیه می‌گردد. تفاوت میان پلیمر قالب‌گیری شده و غیر قالب مولکولی تنها در حضور یا عدم حضور مولکول الگو در حین فرایند پلیمرشدن است. در شرایطی که الگوی خاصی در حین فرایند حضور نداشته باشد، تمامی مراکز فعال جذب به‌صورت غیراختصاصی بوده و مقایسه میان ظرفیت جذب پلیمر قالب‌گیری شده و پلیمر شاهد می‌تواند معیاری از میزان مراکز فعال جذب اختصاصی باشد (۲۲، ۲۰، ۱۹). رابطه ۶ عامل قالب‌گیری را نشان می‌دهد.

$$\text{Imprinting Factor (IF)} = \frac{q_e(\text{Molecularly Imprinted Polymer})}{q_e(\text{Non-imprinted Polymer})} \quad (6)$$

جدول ۱ مقایسه‌ای کمی از مهم‌ترین شاخص‌های عملکردی پلیمرهای قالب مولکولی مغناطیسی ارائه می‌دهد. این شاخص‌ها

1. Molecular recognition
2. Imprinting factor
3. Non-imprinted polymer

جدول ۱: مقایسه‌ای کمی از مهم‌ترین شاخص‌های عملکردی پلیمرهای قالب مولکولی مغناطیسی شامل مغناطش اشباع، فاکتور قالب‌گیری، حداکثر ظرفیت جذب، مدل سینتیکی غالب و ایزوترم جذب حاکم.

Table 1: Quantitative comparison of the key performance indicators of magnetic molecularly imprinted polymers, including saturation magnetization, imprinting factor, maximum adsorption capacity, the predominant kinetic model, and the governing adsorption isotherm.

Surface polymerization	42	Methylene blue	41.5	3.33	Freundlich	Pseudo-second-order	(43)
Surface polymerization	20	Hydroxybenzoic acids	20	2.6	Langmuir	Pseudo-second-order	(44)
Surface polymerization	55	Tartrazine	101	0.46	Freundlich	Pseudo-second-order	(27)
Surface polymerization	22.1	Lysozyme	110	8.40	Langmuir	Not reported	(19)
Suspension-inverse emulsion polymerization	4.06	Acid dyes	71.12	Not reported	Freundlich	Second-order	(38)
Pickering emulsion polymerization	0.74	Lambda-cyhalothrin	10	Not reported	Freundlich	Pseudo-second-order	(67)
Pickering emulsion polymerization	2.8	Bisphenol A	3.7	1.69	Langmuir	Not reported	(68)

جدول ۲: مزایا و معایب پلیمرهای قالب مولکولی مغناطیسی در یک نگاه (۸۱).

Table 2: Overview of the major advantages and limitations of magnetic molecularly imprinted polymers (MMIPs). Adapted from Ref. (81).

High selectivity toward the target molecule	Multi-step and relatively complex synthesis
Rapid magnetic separation without the need for filtration or centrifugation	Potential magnetic core leakage
High adsorption capacity and extraction efficiency	Possible non-specific adsorption under certain conditions
Easy regeneration and reusability	Gradual performance deterioration after repeated adsorption-desorption cycles
Reduced sample preparation time	Higher synthesis cost compared with conventional adsorbents
Simple recovery using an external magnetic field	Possible agglomeration of magnetic nanoparticles

نانوکامپوزیت‌های کربنی و چارچوب‌های فلزی - آلی (MOFs) متمرکز است. علاوه‌براین، انجام مطالعات پایلوت در مقیاس نیمه‌صنعتی و بررسی عملکرد پلیمرهای قالب مولکولی مغناطیسی در شرایط واقعی تصفیه پساب، نقش کلیدی در تجاری‌سازی و گسترش کاربرد این مواد در صنایع محیط‌زیستی خواهد داشت (۸۲، ۸۱).

۹- نتیجه‌گیری

در جمع‌بندی نهایی این مقاله مروری می‌توان گفت که پلیمرهای قالب مولکولی مغناطیسی به‌عنوان دسته‌ای نوین و کارآمد از جاذب‌های پیشرفته، توانسته‌اند محدودیت‌های جاذب‌های سنتی را تا حد زیادی برطرف کنند. تلفیق فناوری قالب‌گیری مولکولی با نانوذرات مغناطیسی، ساختارهایی را ایجاد کرده است که علاوه بر برخورداری از حفره‌های شناسایی اختصاصی، دارای ویژگی‌هایی نظیر

از دیدگاه اقتصادی، اگرچه هزینه اولیه سنتز این نوع از پلیمرها معمولاً از جاذب‌های مرسوم مانند کربن فعال یا برخی جاذب‌های طبیعی بیشتر است، اما گزینش‌پذیری بالاتر، کاهش مصرف جاذب، قابلیت استفاده مجدد در چندین چرخه عملیاتی و عدم نیاز به مراحل جداسازی پیچیده می‌تواند هزینه‌های بهره‌برداری را در بلندمدت کاهش دهد. بااین‌حال، هنوز مطالعات جامع در زمینه تحلیل هزینه - فایده و ارزیابی اقتصادی در مقیاس صنعتی محدود است و این موضوع یکی از نیازهای اصلی تحقیقات آینده محسوب می‌شود.

چشم‌انداز آینده این حوزه بر توسعه روش‌های سنتز ساده‌تر و کم‌هزینه‌تر، استفاده از مواد اولیه زیست‌پایه، طراحی ساختارهای متخلخل سلسله‌مراتبی با ظرفیت جذب بیشتر و ترکیب فناوری قالب‌گیری مولکولی با نانومواد پیشرفته نظیر گرافن،

سنتز، هزینه‌های تولید در مقیاس صنعتی و کاهش احتمالی کارایی در بسترهای واقعی همچنان نیازمند توجه و پژوهش‌های بیشتر هستند. بنابراین، تمرکز مطالعات آینده بر توسعه روش‌های سنتزی ساده‌تر، مقیاس‌پذیر و سازگار با محیط‌زیست و نیز بررسی عملکرد این مواد در شرایط واقعی، می‌تواند مسیر کاربردی‌سازی گسترده‌تر این جاذب‌های پیشرفته را هموار سازد.

تشکر و قدردانی

بدین‌وسیله از حمایت‌های مادی و معنوی اساتید و کارشناسان دانشکده مهندسی پلیمر دانشگاه صنعتی سهند تبریز تشکر و قدردانی می‌شود.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

ظرفیت جذب بالا، گزینش‌پذیری قابل توجه، سینتیک سریع و قابلیت جداسازی آسان از محیط‌های پیچیده هستند. بررسی روش‌های مختلف سنتز نشان داد که انتخاب روش پلیمرشدن نقش تعیین‌کننده‌ای در کنترل ریخت، اندازه ذرات، یکنواختی حفره‌های قالبی و در نهایت عملکرد جذب دارد. در این میان، استفاده از نانوذرات مغناطیسی به‌ویژه Fe_3O_4 نه تنها فرایند بازیابی جاذب را تسهیل می‌کند، بلکه با افزایش سطح ویژه و بهبود انتقال جرم، کارایی سیستم را به طور چشم‌گیری ارتقا می‌دهد. همچنین نتایج حاصل از روش‌های مختلف مشخصه‌یابی نشان داد که ارتباط مستقیمی میان ساختار، ویژگی‌های سطحی و عملکرد جذب این مواد وجود دارد، به‌طوری که بهینه‌سازی این عوامل می‌تواند به طراحی جاذب‌هایی با عملکرد هدف‌مند منجر شود. در مجموع، پلیمرهای قالب مولکولی مغناطیسی به دلیل پایداری بالا، قابلیت استفاده مجدد و عملکرد انتخابی، گزینه‌ای بسیار امیدبخش برای کاربردهای زیست‌محیطی به‌ویژه در شناسایی و حذف آلاینده‌های آلی محسوب می‌شوند. باین حال، چالش‌هایی مانند پیچیدگی فرایند

۱۰- مراجع

- Mehta D, Mazumdar S, Singh SK. Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater-A review. *J Water Process Eng.* 2015;7:244-265. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.07.001>.
- Rabbani M, Kerdari H, Rahimi R. Adsorptive removal of crystal violet (CV), a carcinogenic textile dye, from aqueous solution by conducting polyaniline/hollow manganese ferrite nano-composites. *Proceedings of the 14th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry.* 2010. <https://doi.org/10.3390/ecsoc-14-00371>.
- Okafor SN, Obonga W, Ezeokonkwo MA, Nurudeen J, Orovwigbo U, Ahiabuike J. Assessment of the health implications of synthetic and natural food colourants-A critical review. *Pharm Biosci J.* 2016;4(4):1-11. <https://doi.org/10.20510/ukjpb/4/i4/110639>.
- Tang B et al. Simultaneous determination of 16 synthetic colorants in hotpot condiment by high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci.* 2014;960:87-91. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.04.026>.
- Hajimahmoodi M et al. Determination of eight synthetic dyes in foodstuffs by green liquid chromatography. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess.* 2013;30(5):780-785. <https://doi.org/10.1080/19440049.2013.774465>.
- González-Mariño I, Quintana JB, Rodríguez I, Rodil R, González-Peñas J, Cela R. Comparison of molecularly imprinted, mixed-mode and hydrophilic balance sorbents performance in the solid-phase extraction of amphetamine drugs from wastewater samples for liquid chromatography-tandem mass spectrometry determination. *J Chromatogr A.* 2009;1216(48):8435-8441. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.09.069>.
- Le VT, Vasseghian Y, Dragoi E, Moradi M. A review on graphene-based electrochemical sensors for mycotoxin detection. *Food Chem Toxicol.* 2021;148:111931. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2020.111931>.
- Wang X, Dong S, Gai P, Duan R, Li F. Highly sensitive homogeneous electrochemical aptasensor for antibiotic residue detection based on a dual-recycling amplification strategy. *Biosens Bioelectron.* 2016;82:49-54. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.03.055>.
- Wan M et al. MXene quantum dots enhanced 3D-printed electrochemical sensor for the highly sensitive detection of dopamine. *Microchem J.* 2023;184:108180. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.108180>.
- Yavuzyeigil B et al. Corrosion and mechanical performance of novel electrochemical oxidation coatings on AZ31 magnesium alloys for biomedical applications. *Surf Coat Technol.* 2025;507:132151. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.132151>.
- Hosseini Moradi SA, Amirzadeh M. Removal of acidic dye by electrochemical method using polymeric nanofiber containing reduced graphene oxide nanoparticles and catalyst. *J Color Sci Tech.* 2024;17(4):287-301. <https://doi.org/10.1001.1.17358779.1402.17.4.2.7>. [In Persian].
- Kumbhakar P, Pramanik A, Biswas S, Kole AK, Sarkar R, Kumbhakar P. In-situ synthesis of rGO-ZnO nanocomposite for demonstration of sunlight-driven enhanced photocatalytic and self-cleaning of organic dyes and tea stains of cotton fabrics. *J Hazard Mater.* 2018;360:193-203. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.103>.
- Bagherzadeh SB, Kazemeini M, Mahmoodi NM. A study of the DR23 dye photocatalytic degradation utilizing a magnetic hybrid nanocomposite of MIL-53(Fe)/CoFe2O4: Facile synthesis and kinetic investigations. *J Mol Liq.* 2020; 301:112427. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112427>.
- Ebrahimzadeh MA, Mortazavi-Derazkola S, Zazouli MA. Eco-friendly green synthesis of novel magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}$ nanocomposites for photocatalytic degradation of organic pollutant. *J Rare Earths.* 2020;38(1):13-20. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.07.004>.

15. Navarathna CM, Dewage NB, Karunanayake AG, et al. Rhodamine B adsorptive removal and photocatalytic degradation on MIL-53-Fe MOF/magnetic magnetite/biochar composites. *J Inorg Organomet Polym Mater*. 2020; 30(1):214-229. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01322-w>.
16. Nayeibi R, Fallah Shojaei A, Pourjamal M. Kinetic and isotherm investigations of methylene blue adsorption from aqueous solution using PVA/AG/CuFe₂O₄ magnetic nanocomposite. *J Color Sci Tech*. 2024;17(4):365-380. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1402.17.4.6.1>. [In Persian].
17. Ebrahimi B, Mohammadiazar S. Effective removal of Acid Blue 113 and Acid Orange 10 from industrial wastewater using a magnetic composite prepared from the hard shell of the native bane fruit. *J Color Sci Tech*. 2024;17(4):325-340. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1402.17.4.4.9>. [In Persian].
18. Shahi Z, Khajeh Mehrizi M, Mirbagheri Firoozabad MS. Investigation of methylene blue decolorization using polyhydroxybutyrate biopolymer and bacteria isolated from textile wastewater. *J Color Sci Tech*. 2026;19(4):377-388. <https://doi.org/10.30509/jcst.2026.167761.1281> [In Persian].
19. Jing T, Du H, Dai Q, Xia H, Niu J, Hao Q, Mei S, Zhou Y. Magnetic molecularly imprinted nanoparticles for recognition of lysozyme. *Biosens Bioelectron*. 2010;26(2):301-306. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2010.08.044>.
20. Rostamizadeh K, Abdollahi H, Parsajoo C. Synthesis, optimization, and characterization of molecularly imprinted nanoparticles. *Int Nano Lett*. 2013;3:20. <https://doi.org/10.1186/2228-5326-3-20>.
21. Abdollahi E, Abdouss M, Salami-Kalajahi M, Mohammadi A. Molecular recognition ability of molecularly imprinted polymer nano- and micro-particles by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. *Polym Rev*. 2016;56(4):557-583. <https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1119162>.
22. Wackerlig J, Lieberzeit PA. Molecularly imprinted polymer nanoparticles in chemical sensing-Synthesis, characterisation and application. *Sens Actuators B Chem*. 2015; 207:144-157. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.09.094>.
23. Hou S, Wang Y, Liu N, Liu J. Preparation and recognition characteristics of thymopentin molecularly imprinted polymers on SiO₂. *Adsorpt Sci Technol*. 2014;32(10):833-843. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.32.10.833>.
24. Song X, Wang J, Zhu J. Effect of porogenic solvent on selective performance of molecularly imprinted polymer for quercetin. *Mater Res*. 2009;12(3):299-304. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000300009>.
25. Wan X et al. Core@double-shell structured magnetic halloysite nanotube nano-hybrid as efficient recyclable adsorbent for methylene blue removal. *Chem Eng J*. 2017; 330:491-504. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.178>.
26. Heydari R, Hosseini M, Alimoradi M, Zarabi S. A simple method for simultaneous spectrophotometric determination of brilliant blue FCF and sunset yellow FCF in food samples after cloud point extraction. *J Chem Soc Pak*. 2016;38(3):438-445.
27. Foroughirad S, Arabzadeh N, Mohammadi A, Khosravi A. Synthesis and characterization of novel water-compatible magnetic molecularly imprinted polymer for tartrazine. *J Chin Adv Mater Soc*. 2018;6(4):706-721. <https://doi.org/10.1080/22243682.2018.1542619>.
28. Foroughirad S, Haddadi-Asl V, Khosravi A, Salami-Kalajahi M. Magnetic halloysite-based molecularly imprinted polymer for specific recognition of sunset yellow in dye mixtures. *Polym Adv Technol*. 2021;32(2):803-814. <https://doi.org/10.1002/pat.5132>.
29. Yu C et al. A sensitive molecularly imprinted electrochemical aptasensor for highly specific determination of melamine. *Food Chem*. 2021;363:130202. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130202>.
30. Peng L, Wang Y, Zeng H, Yuan Y. Molecularly imprinted polymer for solid-phase extraction of rutin in complicated traditional Chinese medicines. *Analyst*. 2011;136(4):756-763. <https://doi.org/10.1039/C0AN00798F>.
31. Arabzadeh N, Abdouss M. Synthesis and characterization of molecularly imprinted polymers for selective solid-phase extraction of pseudoephedrine. *Colloid J*. 2010;72(4):446-455. <https://doi.org/10.1134/S1061933X10040022>.
32. Arabzadeh N, Khosravi A, Mohammadi A, Mahmoodi NM, Khorasani M. Synthesis, characterization, and application of nano-molecularly imprinted polymer for fast solid-phase extraction of tartrazine from water environment. *Desalin Water Treat*. 2015;54(9):2452-2460. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.903522>.
33. Ensafi AA, Nasr-Esfahani P, Rezaei B. Simultaneous detection of folic acid and methotrexate by an optical sensor based on molecularly imprinted polymers on dual-color CdTe quantum dots. *Anal Chim Acta*. 2017;996:64-73. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.10.011>.
34. Yin Z, Cheng S, Xu L, Liu H, Huang K, Li L. Highly sensitive and selective sensor for sunset yellow based on molecularly imprinted polydopamine-coated multi-walled carbon nanotubes. *Biosens Bioelectron*. 2018;100:565-570. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.10.010>.
35. Su C et al. A highly sensitive sensor based on a computer-designed magnetic molecularly imprinted membrane for the determination of acetaminophen. *Biosens Bioelectron*. 2020; 148:111819. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111819>.
36. Li H et al. Molecularly imprinted magnetic microparticles for the simultaneous detection and extraction of Rhodamine B. *Sens Actuators B Chem*. 2017;246:286-292. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.055>.
37. Gao B, Cha X, Chen T, Fan L. Designing and preparing of acid dye surface-imprinted material for effective removal of acid dyes from water. *J Environ Chem Eng*. 2015;3(1):277-285. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.10.017>.
38. Luo X, Zhan Y, Huang Y, Yang L, Tu X, Luo S. Removal of water-soluble acid dyes from water environment using a novel magnetic molecularly imprinted polymer. *J Hazard Mater*. 2011;187(1-3):274-282. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.009>.
39. Li M, Li R, Tan J, Jiang ZT. Titania-based molecularly imprinted polymer for sulfonic acid dyes prepared by sol-gel method. *Talanta*. 2013;107:203-210. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.01.014>.
40. Baggiani C et al. Determination of banned Sudan dyes in food samples by molecularly imprinted solid-phase extraction-high-performance liquid chromatography. *J Sep Sci*. 2009; 32(19):3292-3300. <https://doi.org/10.1002/jssc.200900126>.
41. Foguel MV et al. Synthesis and evaluation of a molecularly imprinted polymer for selective adsorption and quantification of Acid Green 16 textile dye in water samples. *Talanta*. 2017;170:244-251. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.04.013>.
42. Foroughirad S, Haddadi-Asl V, Khosravi A, Salami-Kalajahi M. Synthesis of magnetic nanoparticles-decorated

- halloysite nanotubes/poly([2-(acryloyloxy)ethyl]trimethyl ammonium chloride) hybrid nanoparticles for removal of Sunset Yellow from water. *J Polym Res*. 2020;27(10):320. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02293-0>.
43. Xu H, Zhang P, Zhou SY, Jia Q. Fullerene functionalized magnetic molecularly imprinted polymer: Synthesis, characterization and application for efficient adsorption of methylene blue. *Chin J Anal Chem*. 2020;48(9):e20107-e20113. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(20\)60045-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(20)60045-7).
 44. Shi S, Guo J, You Q, Chen X, Zhang Y. Selective and simultaneous extraction and determination of hydroxybenzoic acids in aqueous solution by magnetic molecularly imprinted polymers. *Chem Eng J*. 2014;243:485-493. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.035>.
 45. Wang X, Huang P, Ma X, Wang H, Lu X, Du X. Preparation and evaluation of magnetic core-shell mesoporous molecularly imprinted polymers for selective adsorption of tetrabromobisphenol S. *Talanta*. 2017;166:300-305. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.01.067>.
 46. Zhao Y, Du D, Li Q, Chen W, Li Q, Zhang Q. Dummy-surface molecularly imprinted polymers based on magnetic graphene oxide for selective extraction and quantification of pyrethroid pesticides in fruit juices. *Microchem J*. 2020;159:105411. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105411>.
 47. Bilici M, Badak MU, Zengin A, Suludere Z, Aktas N. Synthesis of magnetic halloysite nanotube-based molecularly imprinted polymers for sensitive spectrophotometric detection of metoclopramide in urine samples. *Mater Sci Eng C*. 2020;106:110223. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110223>.
 48. Li G et al. Bifunctional monomer molecularly imprinted sol-gel polymers based on the surface of magnetic halloysite nanotubes as an effective extraction approach for norfloxacin. *Appl Clay Sci*. 2018;162:409-417. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.003>.
 49. Foroughirad S, Haddadi-Asl V, Khosravi A, Salami-Kalajahi M. Effect of porogenic solvent in synthesis of mesoporous and microporous molecularly imprinted polymer based on magnetic halloysite nanotubes. *Mater Today Commun*. 2021;26:101780. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101780>.
 50. Cui B, Liu P, Liu X, Liu S, Zhang Z. Molecularly imprinted polymers for electrochemical detection and analysis: Progress and perspectives. *J Mater Res Technol*. 2020;9(6):12568-12584. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.08.052>.
 51. Halvorsen TG, McKitterick N, Kish M, Reubsaet L. Affinity capture in bottom-up protein analysis-Overview of current status of proteolytic peptide capture using antibodies and molecularly imprinted polymers. *Anal Chim Acta*. 2021;1182:338714. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338714>.
 52. El-Sayed GO, Teleb SM, Gouda HM. Decolorization and degradation of sunset yellow in aqueous solutions by advanced Fenton oxidation. *J Basic Environ Sci*. 2017;4(1):18-23. <https://doi.org/10.21608/jbes.2017.369625>.
 53. Farrokhi-Rad M, Mohammadalipour M, Shahrabi T. Electrophoretically deposited halloysite nanotubes coating as the adsorbent for the removal of methylene blue from aqueous solution. *J Eur Ceram Soc*. 2018;38(10):3650-3659. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.048>.
 54. Chen J, Zhu X. Magnetic solid-phase extraction using ionic liquid-coated core-shell magnetic nanoparticles followed by high-performance liquid chromatography for determination of Rhodamine B in food samples. *Food Chem*. 2016;200:10-15. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.01.002>.
 55. Wu L, Lin Z, Zhong H, Peng A, Chen X, Huang Z. Rapid detection of malachite green in fish based on CdTe quantum dots coated with molecularly imprinted silica. *Food Chem*. 2017;229:847-853. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.144>.
 56. Pathiraja IK. Removal of Acid Yellow 25 dye onto chitin extracted from waste crab legs and study of adsorption isotherms and kinetics of AY25 dye adsorption [master's thesis]. Edwardsville, IL: Southern Illinois University Edwardsville; 2014.
 57. Zhang J et al. Poly(acrylic acid)-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposite for removal of methylene blue. *RSC Adv*. 2015;5(41):32272-32282. <https://doi.org/10.1039/C5RA01815C>.
 58. Mohebbi A, Abdouss M, Zahedi P. Isosorbide dinitrate template-based molecularly imprinted poly(methacrylic acid) nanoparticles: Effect of initiator concentration on morphology and physicochemical properties. *Chem Pap*. 2018. <https://doi.org/10.1007/s11696-018-0536-1>.
 59. Prasad BB, Jauhari D, Tiwari MP. Doubly imprinted polymer nanofilm-modified electrochemical sensor for ultratrace simultaneous analysis of glyphosate and glufosinate. *Biosens Bioelectron*. 2014;59:81-88. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.03.019>.
 60. Yoshizako K, Hosoya K, Iwakoshi Y, Kimata K, Tanaka N. Poregen imprinting effects. *Anal Chem*. 1998;70(2):386-389. <https://doi.org/10.1021/ac970541f>.
 61. Tang Y et al. Determination of clenbuterol in pork and potable water samples by molecularly imprinted polymer through the use of covalent imprinting method. *Food Chem*. 2016;190:952-959. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.06.067>.
 62. Cui Y, Ding J, Su Y, Ding L. Facile construction of magnetic hydrophilic molecularly imprinted polymers with enhanced selectivity based on dynamic non-covalent bonds for detecting tetracycline. *Chem Eng J*. 2023;452:139291. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139291>.
 63. Wang Z et al. Facile fabrication of hollow molecularly imprinted polymer microspheres via Pickering emulsion polymerization stabilized with TiO₂ nanoparticles. *Arab J Chem*. 2023;16(12):105304. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105304>.
 64. Arabzadeh N, Khosravi A, Mohammadi A, Mahmoodi NM. Enhanced photodegradation of hazardous tartrazine by composite of nano-molecularly imprinted polymer-nanophotocatalyst with high efficiency. *Desalin Water Treat*. 2016;57(7):3142-3151. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.989414>.
 65. Xie A et al. Hollow imprinted polymer nanorods with a tunable shell using halloysite nanotubes as a sacrificial template for selective recognition and separation of chloramphenicol. *RSC Adv*. 2016;6(56):51014-51023. <https://doi.org/10.1039/C6RA08042A>.
 66. Wang Z et al. The fabrication of molecularly imprinted polymer microspheres via Pickering emulsion polymerization stabilized with novel ferric hydroxide colloid. *React Funct Polym*. 2021;169:105084. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105084>.
 67. Hang H et al. Selective separation of lambda-cyhalothrin by porous/magnetic molecularly imprinted polymers prepared by Pickering emulsion polymerization. *J Sep Sci*. 2013;36:3285-3294. <https://doi.org/10.1002/jssc.201300494>.
 68. Wang Z et al. Facile fabrication of snowman-like magnetic molecularly imprinted polymer microspheres for bisphenol

- A via one-step Pickering emulsion polymerization. *React Funct Polym.* 2021;164:104911. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104911>.
69. Zhao L, Zhao F, Zeng B. Preparation and application of sunset yellow imprinted ionic liquid polymer-ionic liquid functionalized graphene composite film-coated glassy carbon electrodes. *Electrochim Acta.* 2014;115:247-254. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.181>.
70. Gao B, Du J, Zhang Y. Preparation of arsenate anion surface-imprinted material IIP-PDMC/SiO₂ and study on its ion-recognition property. *Ind Eng Chem Res.* 2013;52(23):7651-7659. <https://doi.org/10.1021/ie400440k>.
71. Li J, Wang X, Duan H, Wang Y, Bu Y, Luo C. Based on magnetic graphene oxide-based highly sensitive and selective imprinted sensor for determination of sunset yellow. *Talanta.* 2016;147:169-176. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.09.056>.
72. Liu Y, Cao N, Gui W, Ma Q. Nitrogen-doped graphene quantum dots-based fluorescence molecularly imprinted sensor for thiocloprid detection. *Talanta.* 2018;183:339-344. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.01.063>.
73. Ferrarini F, Bonetto LR, Crespo JS, Giovanela M. Removal of Congo red dye from aqueous solutions using a halloysite-magnetite-based composite. *Water Sci Technol.* 2016; 73(9):2132-2142. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.060>.
74. Luo Y et al. PEGylation of boronate-affinity-oriented surface imprinting magnetic nanoparticles with improved performance. *Talanta.* 2022;238:122992. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122992>.
75. Pan J, Hang H, Dai X, Dai J, Huo P, Yan Y. Switched recognition and release ability of temperature-responsive molecularly imprinted polymers based on magnetic halloysite nanotubes. *J Mater Chem.* 2012;22:17167-17175. <https://doi.org/10.1039/C2JM32821F>.
76. Ma Y, Dai J, Wang L, Yan Y, Gao M. Fabrication of porous molecularly imprinted polymer using halloysite nanotube as template for selective recognition and separation of chloramphenicol. *J Iran Chem Soc.* 2020;17(3):555-565. <https://doi.org/10.1007/s13738-019-01792-2>.
77. Sembiring T et al. Synthesis and characterization of magnetic Fe₃O₄/TEOS/TiO₂ composites for methylene blue photodegradation. *Adv J Chem A.* 2025;8(5):930-947. <https://doi.org/10.48309/ajca.2025.464679.1576>.
78. Wu X et al. Water-compatible temperature- and magnetic-dual-responsive molecularly imprinted polymers for recognition and extraction of bisphenol A. *J Chromatogr A.* 2016;1435:30-38. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.040>.
79. Duan J, Liu R, Chen T, Zhang B, Liu J. Halloysite nanotube-Fe₃O₄ composite for removal of methyl violet from aqueous solutions. *Desalination.* 2012;293:46-52. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.02.022>.
80. Xie A et al. Hollow imprinted polymer nanorods with a tunable shell using halloysite nanotubes as a sacrificial template for selective recognition and separation of chloramphenicol. *RSC Adv.* 2016;6(56):51014-51023. <https://doi.org/10.1039/C6RA08042A>.
81. Ansari S. Application of magnetic molecularly imprinted polymer as a versatile and highly selective tool in food and environmental analysis: Recent developments and trends. *TrAC Trends Anal Chem.* 2017;90:89-106. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.03.001>.
82. Ansari S, Karimi M. Recent configurations and progressive uses of magnetic molecularly imprinted polymers for drug analysis. *Talanta.* 2017;167:470-485. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.02.049>.

How to cite this article:

Jafaryan P, Foroughirad S. Magnetic Molecularly Imprinted Polymers: Fundamentals, Synthesis, Characterization, and Adsorptive Applications in the Removal of Organic Contaminants from Water and Wastewater. *J Color Sci Tech.* 2026;20(1):17-36. <https://doi.org/10.30509/jcst.2026.167783.1284> [In Persian]