

Preparación de hidrogeles magnéticos a base de poli (N-isopropilacrilamida) y magnetita (Fe₃O₄) con potencial aplicación en la remoción de metales en agua.

Canché-Escamilla G¹ Díaz-Bleis D., Duarte-Aranda S.

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Calle 43, No. 130, Col. Chuburná de Hidalgo, 97205 Mérida, Yuc, México.

Fecha de recepción: 5 de noviembre de 2020 - Fecha de aceptación: 9 de agosto de 2021

Resumen

Los hidrogeles magnéticos inteligentes (HMI) son compuestos basados en partículas magnéticas dispersas en una red de hidrogel inteligente. Este tipo de materiales son capaces experimentar cambios físicos o químicos en sus propiedades como respuesta a un estímulo ambiental (temperatura, pH, campos magnéticos, entre otros). En este trabajo se sintetizaron, mediante polimerización en microemulsión, HMI basados en poli (N-isopropilacrilamida) [PNIPAm] y partículas magnéticas [magnetita (Fe₃O₄)] y se investigó su capacidad para eliminar iones Zn²⁺ de soluciones acuosas. Mediante un análisis de energía dispersiva por rayos X (MEB-EDX) se observó que las partículas magnéticas se encuentran distribuidas de manera homogénea dentro de la matriz de PNIPAm. Se siguió la cinética de hinchamiento de los HMI en agua y en solución acuosa de zinc mediante gravimetría; mientras que la cantidad de zinc absorbido se determinó mediante MEB-EDX. La presencia de partículas magnéticas el hidrogel disminuye la capacidad de hinchamiento de los mismos. En el caso de la solución de zinc, el comportamiento de hinchamiento fue más lento en comparación con el hinchamiento en agua debido a la presencia de iones de zinc. En ambos casos, el equilibrio de absorción se obtiene cerca de las 24 h. Los hidrogeles magnéticos inteligentes se pueden usar para la remoción de zinc en efluentes acuosos.

Palabras claves: zinc, partículas magnéticas, microemulsión, remoción de metales, poli (N-isopropilacrilamida)

Preparation of magnetic hydrogels based on poly (N-isopropylacrylamide) and magnetite (Fe₃O₄) with potential application in the removal of metals in water.

Abstract

Smart Magnetic Hydrogels (HMI) are compounds based on magnetic particles dispersed in a smart hydrogel lattice. These types of materials are capable of experiencing physical or chemical changes in their properties in response to an environmental stimulus (temperature, pH, magnetic fields,

¹gcanche@cicy.mx

among others). In this work, HMIs based on poly (N-isopropylacrylamide) [PNIPAm] and magnetic particles [magnetite (Fe_3O_4)] were synthesized by microemulsion polymerization, and their ability to remove Zn^{+2} ions from aqueous solutions was investigated. By means of an X-ray energy dispersive analysis (MEB-EDX) it was observed that the magnetic particles are homogeneously distributed within the PNIPAm matrix. The swelling kinetics of the HMIs in water and in aqueous zinc solution were followed by gravimetry; while the amount of zinc absorbed was determined by MEB-EDX. The presence of magnetic particles in the hydrogel reduces their swelling capacity. In the case of the zinc solution, the swelling behavior it was slower compared to swelling in water due to the presence of zinc ions. In both cases, the absorption equilibrium is obtained around 24 h. Smart magnetic hydrogels can be used for zinc removal in aqueous effluents.

Keywords: zinc, magnetic particles, microemulsion, metal removal, poly (N-isopropylacrylamide)

Introducción

El contar con buena calidad del agua es un parámetro crucial para la salud de la sociedad. Sin embargo, la contaminación de fuentes de agua, ocasionado por las actividades humanas, industrias, agricultura, farmacéuticas, etc. provoca que la disponibilidad de agua potable de calidad sea un problema (Dasgupta et al., 2017; Shahady y Boniface, 2018). Debido a su polaridad y enlaces de hidrógeno, el agua tiene la capacidad de disolver o mantener en suspensión diferentes contaminantes como son los elementos metálicos (Paneysar et al., 2020). Aunque algunos iones metálicos son nutrientes esenciales para las plantas y los animales [Manganeso (Mn), Cobre (Cu), Zinc (Zn)]; sin embargo, cuando están presentes a niveles altos, como consecuencia de desequilibrios naturales o por introducción antropogénica pueden ser tóxicos, carcinógenos, no biodegradables y tienden a acumularse en los organismos vivos (Zhao y Mitomo, 2008; Roy et al., 2011). Con el avance de la tecnología, se han empleado varios métodos para la gestión de efluentes, incluida la floculación, filtración, electrodeposición, adsorción física/biológica, entre otras (Farang et al., 2016; Li et al., 2019; Joseph et al., 2019). Sin embargo, en muchos de estos procesos se generan lodos tóxicos que son difíciles de eliminar o que involucran costos adicionales para su purificación (Liu et al., 2008). Debido a lo anterior, se ha explorado el uso de materiales que reduzcan

estos problemas, como son los hidrogeles magnéticos inteligentes (HMI). Estos hidrogeles además de tener la capacidad de un hidrogel para la absorción de agua y la remoción de metales, también responde a campos magnéticos que facilita su remoción de los depósitos de agua, lo que permite su reutilización mediante ciclos de absorción-desorción (Ozay et al., 2010; Dutta y De, 2017; Liao y Huang, 2019; Keshawy et al., 2020).

Los hidrogeles son redes entrecruzadas que tienen grupos hidrófobos como hidrófilos, por lo que experimentan fuerzas tanto repulsivas como atractivas con las moléculas de agua y las moléculas presentes en las mismas; por lo que se han usado en el tratamiento de aguas (Nuño-Donlucas et al., 2004; Farag et al., 2016). Se han desarrollado hidrogeles sensibles a la temperatura, basados en la poli (N-isopropilacrilamida) o PNIPAm que poseen una temperatura de solución crítica baja (LCST de 32 °C); de tal forma que por encima de esta temperatura, el hidrogel se contrae mediante una transición de fase reversible de un estado hidratado hinchado a un estado deshidratado encogido, expulsando el agua interior con su soluto (Dionigi et al., 2014; Paneysar et al., 2020). Este comportamiento puede ser utilizado en la remoción de metales pesados en agua y su posterior recuperación. Por otro lado, la incorporación de partículas magnéticas a

estos hidrogeles para la obtención de hidrogeles magnéticos inteligentes (HMI), los cuales responden ante un campo magnético, hacen al material fácilmente manipulable (Koutzarova *et al.*, 2013; Keshawy *et al.*, 2020).

Los HMI podrían brindar una oportunidad fascinante para la remediación ambiental, principalmente en la eliminación de metales pesados de soluciones acuosas, debido a su selectividad, rentabilidad, una alta capacidad de absorción de agua, fácil uso y reutilización (Paneysar *et al.*, 2020). Sin embargo, una limitante en el desarrollo de estos materiales ha sido la distribución de las nanopartículas magnéticas al interior del hidrogel, por lo que se han desarrollado estrategias basadas principalmente en la obtención simultánea del hidrogel y nanopartículas magnéticas en microemulsiones inversas, en donde cada micela puede actuar como un pequeño reactor (Liu *et al.*, 2008; Zhao y Mitomo, 2008, Gao *et al.*, 2010).

El objetivo de este trabajo es sintetizar hidrogeles magnéticos inteligentes con base de Poli(N-isopropilacrilamida) y Fe_3O_4 por medio de una doble micro emulsión inversa simultánea y evaluar su capacidad para la remoción de zinc en una solución acuosa.

Metodología

Para la síntesis de hidrogel se utilizaron los siguientes reactivos: N-isopropilacrilamida (NIPAm) como monómero; el persulfato de potasio (KPS) y la N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina (TMEDA) fueron empleados como iniciador y acelerador respectivamente. El agente entrecruzante fue el N,N-metilenbisacrilamida (NMBA). Para la síntesis de nanopartículas magnéticas se utilizaron los siguientes productos químicos: cloruro de hierro III hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y cloruro de hierro II tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e Hidróxido de sodio (NaOH). Para la obtención de ambas microemulsiones

inversas (agua en aceite, W/O) se usó dodecilsulfonato de sodio (DBS), tolueno y Etanol como, surfactante, fase continua de aceite, y cosurfactante, respectivamente. Se usó una solución de cloruro de zinc 0.1 M como fuente de zinc. Todos los reactivos se adquirieron de Sigma-Aldrich, con excepción del etanol que fue marca Fermont. La pureza de todos los reactivos utilizados fue superior al 99%.

Obtención de Hidrogeles magnéticos inteligentes (HMI).

Para la obtención de los hidrogeles magnéticos inteligentes (HMI), se prepararon dos sistemas de microemulsión:

1. *Sistema de Micro Emulsión 1 (SME1)*. En un matraz de tres bocas se colocó 3.5 mL de DBS 0.3 M y el 7 mL tolueno, se agitó durante 30 min bajo una atmósfera de nitrógeno y se adicionó 10 mL de una solución acuosa de NIPAm (8 mL de agua y 2 g de monómero) y 0.02 g de agente entrecruzante NMBA. La mezcla se agitó durante 10 min.
2. *Sistema de Micro Emulsión 2 (SME2)*. En un matraz de tres bocas se colocó 3.5 mL de DBS 0.3M y 7 mL de tolueno y se agitó durante 30 min bajo una atmósfera de nitrógeno. Transcurrido este tiempo, se adicionó la solución acuosa de mezcla de cloruros de hierro ($\text{FeCl}_3 + \text{FeCl}_2$ en relación 2:1) y se mantuvo en agitación constante por 10 min.

Para la obtención de partículas de HMI, se mezclaron los dos sistemas de microemulsión y se agitó durante 10 min. Se adicionó el iniciador y acelerador (1% con respecto al peso del monómero) para iniciar la polimerización de NIPAm; posteriormente se agregó gota a gota una solución de NaOH 2 M, para formación de las partículas de magnetita en el interior de las micelas. La reacción se llevó a cabo durante cuatro horas hasta la completa polimerización del NIPAm presente en el

sistema de polimerización (Cortés-Ortega, 2013). Se obtuvieron HMI con diferentes contenidos de partículas magnéticas variando la cantidad de mezcla de cloruros en la microemulsión SME2. La composición de las microemulsiones se muestra en la Tabla 1.

Transcurrido el tiempo de reacción, los hidrogeles magnéticos se secaron en una estufa al vacío a 75°C por 24 h o hasta peso constante.

Para la remoción del surfactante, los hidrogeles secos se colocaron en agua destilada a 25°C y se permitió que alcancen su hinchamiento de equilibrio, se colocaron en un baño de temperatura controlada a 45°C hasta el colapso de los geles. Este ciclo se repitió hasta que al adicionar el al agua de lavado ya no saliera turbia. Los geles se secaron, se congelaron con nitrógeno líquido y se molieron con un mortero.

Tabla 1. Composición de la mezcla inicial de reacción de microemulsiones

Muestra	SME1				SME2			
	DBS (mL)	Tolueno (mL)	Nipam (g)	Agua (mL)	DBS (mL)	Tolueno (mL)	Mezcla de cloruros FeCl ₃ + FeCl ₂ (mL)	NaOH 2M (mL)
M1	3.5	7	2	8	0	0	0	0
M2	3.5	7	2	8	3.5	7	1	1
M3	3.5	7	2	8	3.5	7	2	2
M4	3.5	7	2	8	3.5	7	3	3

Caracterización de los HMI.

La morfología de los hidrogeles y su composición elemental se obtuvo utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB) modelo 6360LV de la marca JEOL que cuenta con un detector de espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (Oxford Instruments Inca X-sight 7558 EDX). La estabilidad del hidrogel de PNIPAm y los HMI se obtuvieron en una balanza termogravimétrica modelo TG7 de Perkin Elmer. Se usaron aproximadamente 5 mg de muestra, se calentaron en el rango de 30 a 700 °C con una velocidad de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno.

Cinética de hinchamiento

Los hidrogeles magnéticos inteligentes se secaron hasta un peso constante, luego se hincharon hasta el equilibrio usando agua destilada a 25 °C, se removió el exceso de agua y se pesaron los hidrogeles en una balanza analítica. Los valores para el índice de

hinchamiento (H_{eq}) se obtuvieron de la siguiente relación:

$$H_{eq} = \frac{m_t - m_d}{m_d} \quad [1]$$

Donde m_t es el peso del hidrogel magnético inteligente hinchado en un momento específico, y m_d es el peso del nanogel magnético inteligente seco. Por otro lado, la velocidad de hinchamiento inicial (V_i) es el grado máximo de hinchamiento alcanzado por el hidrogel durante la etapa inicial (primeros 30 min). Este parámetro está definido por la ecuación:

$$V_i = \frac{H_i}{t_i} \quad [2]$$

Donde H_i es el grado máximo de hinchamiento alcanzado por el hidrogel durante su etapa inicial de hinchamiento lineal en el tiempo (t_i) (Hirashima y Suzuki, 2007). Los valores del índice de hinchamiento (H_{eq}) y la velocidad de hinchamiento inicial (V_i) se obtuvieron usando las ecuaciones 1 y 2, respectivamente.

Se siguió el mismo procedimiento para determinar la cinética de hinchamiento de los HMI en una solución de cloruro de zinc. Para verificar la remoción de zinc por los HMI se llevó a cabo un análisis MEB-EDX a las muestras removidas de la solución de zinc.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestran los espectros EDX y la distribución de las partículas de magnetita del hidrogel PNIPAm con y sin partículas magnéticas, mientras que en la tabla 1 se muestra la composición elemental de la superficie de las partículas de hidrogel. Se puede observar que el hidrogel sin partículas magnéticas solamente muestra carbono (C) y oxígeno (O) como elementos y que corresponden a los elementos que conforman la molécula de PANIPAm. Los hidrogeles magnéticos inteligentes muestran, además de los picos debidos a la red PNIPAm, los picos de hierro (Fe) en los espectros de EDX y que corresponden al Fe de las nanopartículas de magnetita. El incremento de partículas de magnetita en los hidrogeles al aumentar la cantidad de mezcla de cloruros de Fe en la microemulsión, se observa por el aumento del área cubierta por Fe en la figura 1 y por el aumento en el contenido de Fe como se observa en la Tabla 2. También se observa una distribución homogénea de las especies de hierro dentro de la red del hidrogel.

Los resultados de las curvas de TGA y DGTA del hidrogel de PANIPAm y los HMI se muestran en la Figura 2. Se observan dos etapas

de pérdida de masa en los termogramas de TGA debido la descomposición térmica del PANIPAm. La primera etapa con una pérdida del 5% se observa temperatura cercana a los 100 °C y que se atribuye a la evaporación del agua, comprobando que las muestras son higroscópicas. La segunda etapa se encuentra en el rango de temperatura de 350-400 °C, lo que indica que el hidrogel sintetizado es térmicamente estable. Esta segunda etapa con una pérdida de masa del 70% está relacionada con la pérdida de grupos laterales debido a la escisión de la cadena principal del polímero (Wang *et al.*, 2015). Se observa que la temperatura de descomposición máxima (TDmax) se observa como un pico con máximo a 390 °C en las curvas de DTGA.

En general, los termogramas de TGA de los hidrogeles magnéticos inteligentes, independientemente del contenido de partículas de magnetita, fueron similares a la degradación de PNIPAm lo que indica que la pérdida de peso se debe a la matriz de poli (N-isopropilacrilamida). Las diferencias entre las pérdidas de masa para las muestras con nanopartículas y las muestras sin partículas, pueden deberse al enlace resultante del PNIPAm con los grupos funcionales de la magnetita durante la síntesis, los que actúan como entrecruzamiento, dando como resultado un cambio en la estabilidad de la matriz del polímero y un incremento en la TDmax (Luo *et al.*, 2010). La masa residual a 600°C fue 7-10 % y que se incrementa al aumentar la cantidad de cloruro de hierro adicionados durante la obtención de los HMI.

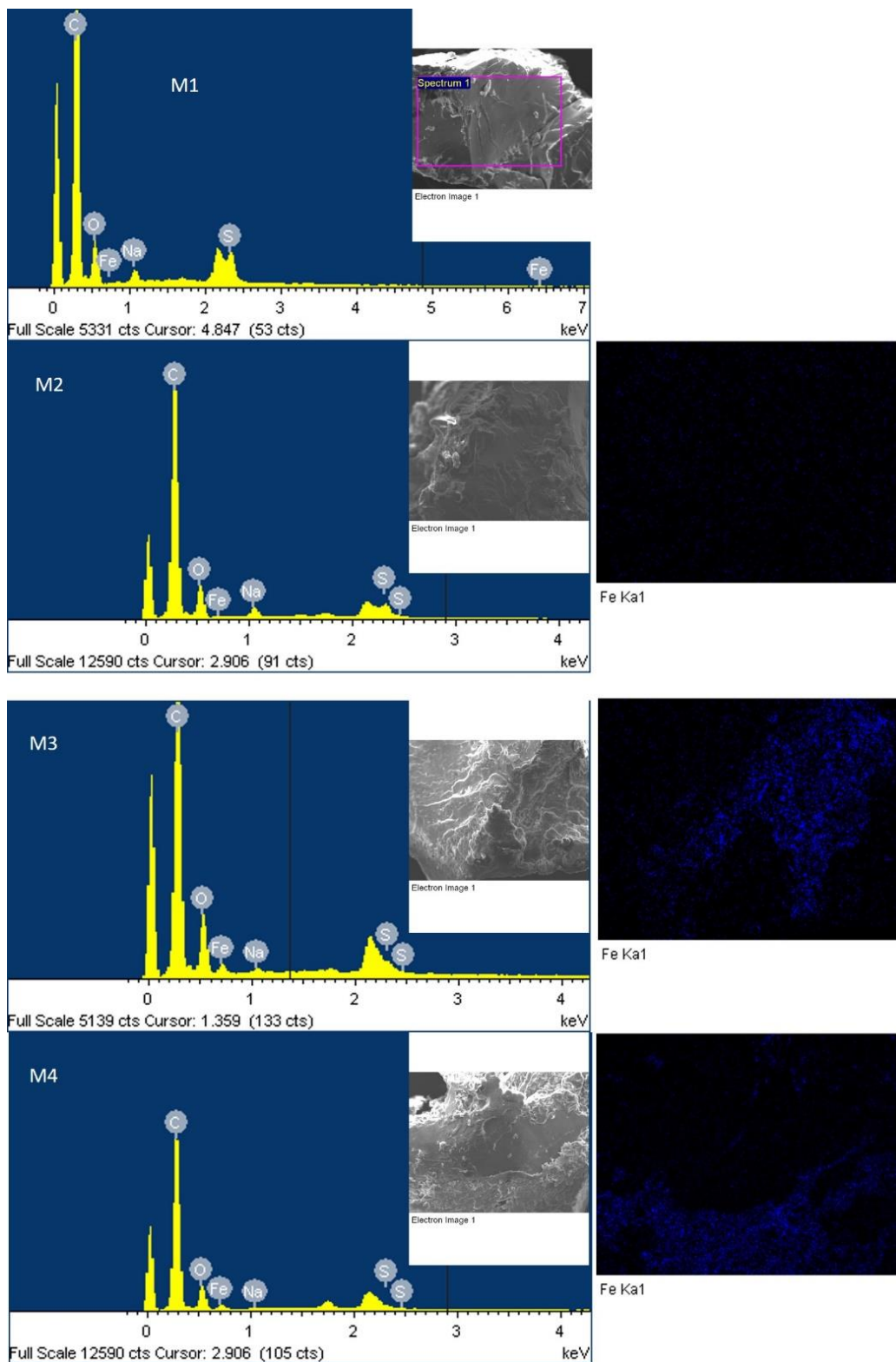


Figura 1. Espectro EDX de los hidrogeles magnéticos inteligentes (izquierda) y la distribución de nanopartículas de hierro (derecha). M1= hidrogeles sin nanopartículas magnéticas, M2, M3, M4 hidrogeles sintetizados con diferentes contenidos de partículas magnéticas

Tabla 2. Composición elemental obtenida por mediciones EDX de hidrogel magnético inteligente.

Elemento	M1	M2	M3	M4
C (%)	74.52 ± 0.57	71.26 ± 1.25	66.12 ± 0.97	59.16 ± 8.15
O (%)	24.28 ± 1.57	24.73 ± 2.04	24.86 ± 1.78	24.80 ± 0.87
Fe (%)	0.0 ± 0.0	2.40 ± 2.13	7.90 ± 3.21	15.67 ± 7.30

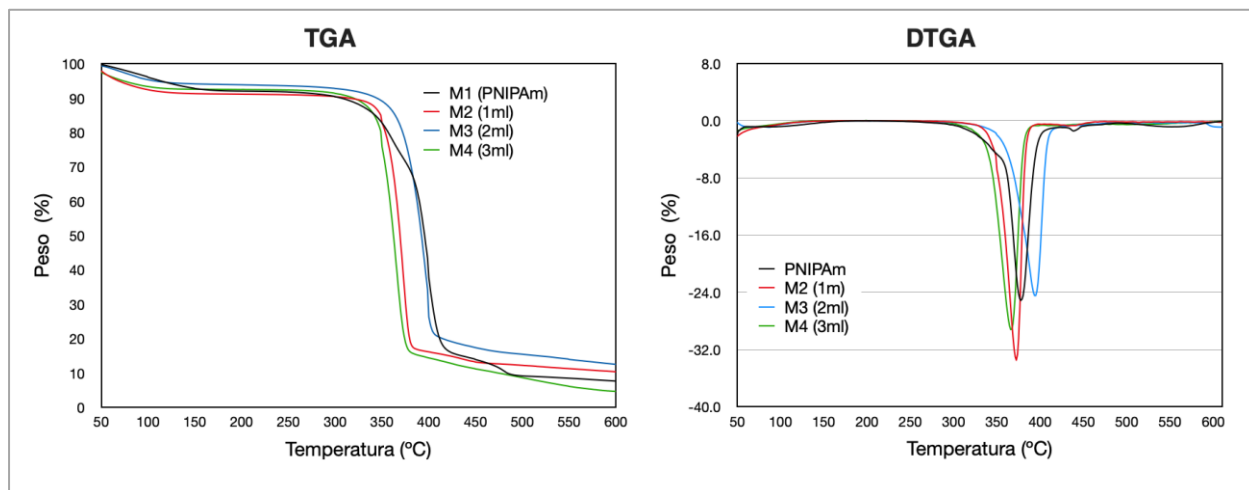


Figura 2. Curvas del TGA y DTGA de los hidrogeles magnéticos inteligentes. M1= hidrogeles sin nanopartículas magnéticas (PNIPAm), M2, M3, M4 = hidrogeles sintetizados con 1, 2 y 3 mL de la solución de cloruros de hierro, respectivamente.

En la Figura 3 se muestra el cambio del Índice de hinchamiento y la velocidad inicial de hinchamiento inicial de los HMI con respecto al tiempo en agua y en soluciones de zinc; mientras que en la Tabla 3 se muestran los valores del índice de hinchamiento y velocidad inicial. Las curvas de hinchamiento en agua (Figura 3a) muestran una relación típica de hinchamiento-tiempo, esto es, cuando los hidrogeles son introducidos en una solución acuosa, las moléculas de agua penetran a través del espacio entre las cadenas del polímero e interactúan con los grupos iónicos de las mismas, produciendo un aumento dimensional de las redes (Segiet *et al.*, 2020). Se puede observar que los valores de H_{eq} más altos se obtuvieron cuando los HMI se hinchan en agua en comparación las muestras con partículas magnéticas y que el valor de H_{eq} disminuye al

aumentar el contenido de magnetita en el hidrogel. Esto se atribuye a interacción entre la magnetita y la matriz polimérica, involucrando potencialmente a los grupos carboxilo, que actúan como sitios de unión al hierro, lo que resulta en un aumento en los puntos de entrecruzamiento en la red (Sahiner *et al.*, 2012). Debido a lo anterior, el tamaño las cadenas del hidrogel entre puntos de entrecruzamiento es más pequeño, haciendo al hidrogel menos flexible y por lo tanto una disminución efectiva del hinchamiento del hidrogel. En cuanto a velocidad de inicial, se puede observar que se produce un hinchamiento rápido durante los primeros 30 min, posteriormente se hace más lento hasta que se alcanza el equilibrio. Esto se cumple para todas las muestras. Las muestras sin partículas magnéticas tienen un hinchamiento

mayor, pero más lento lo que se puede atribuir a la más lenta difusión del agua hacia el interior de las partículas de hidrogel conforme se van hinchando. La presencia de partículas resulta

en un aumento del área superficial que resulta en una mayor velocidad de hinchamiento inicial.

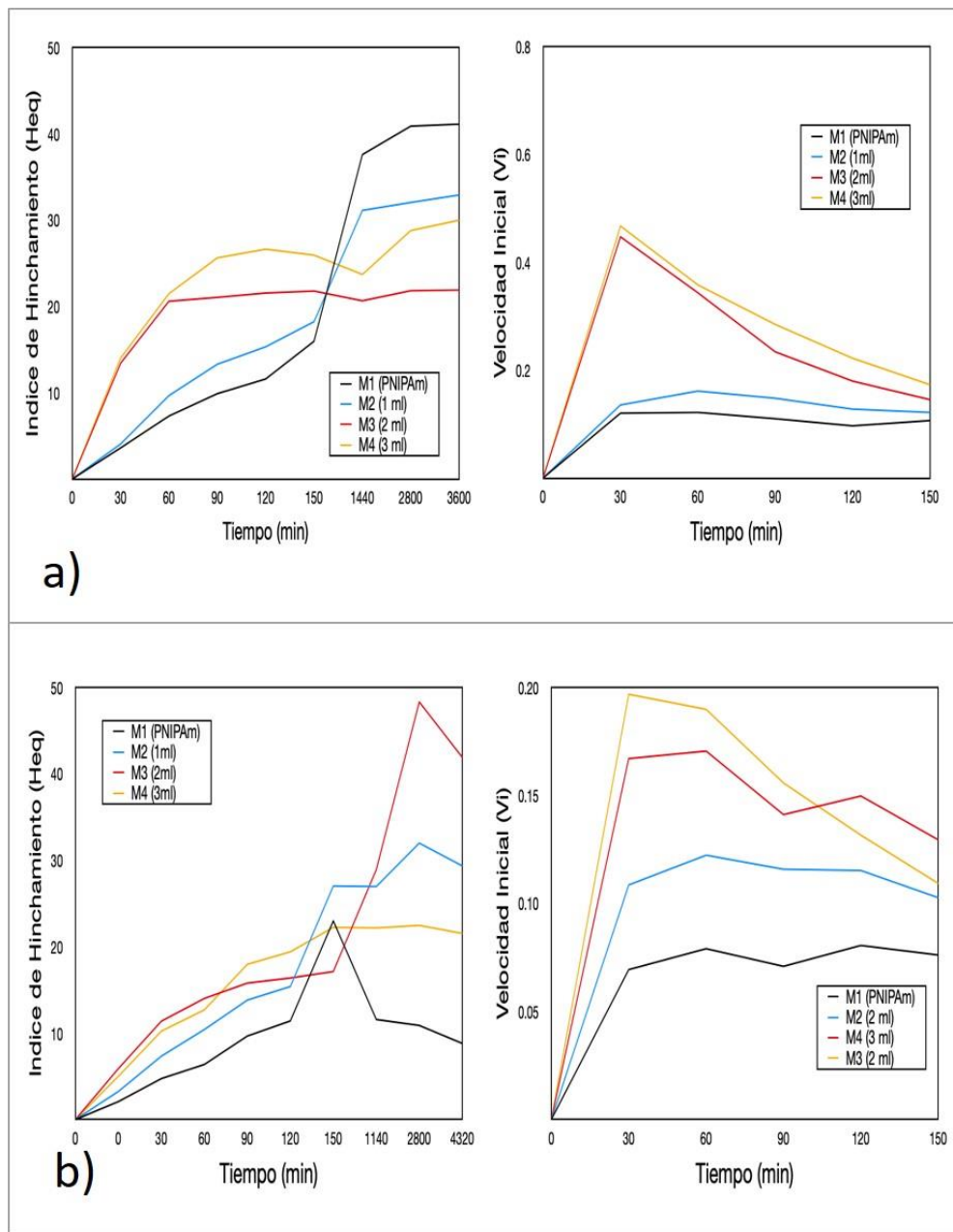


Figura 3. Índice de hinchamiento y velocidad inicial de hinchamiento de los hidrogeles magnéticos inteligentes en solución acuosa (a) y solución acuosa de zinc (b). corregir figura

Las curvas de hinchamiento de los HMI en solución de zinc (Figura 3b) indican una relación típica de hinchamiento-tiempo los

primeros 150 min, pasando este tiempo se vuelve inestable. De igual manera se puede observar que en solución de zinc las muestras

con partículas magnéticas tienen un índice de hinchamiento mayor que los hidrogeles sin partículas magnéticas (M1). Esto puede deberse a la interacción de los iones de zinc y el hierro con los grupos hidrófilos dentro de la matriz polimérica y de la presión osmótica entre los geles y la solución externa (Andrés *et al.*, 2017; Roy *et al.*, 2011).

Sin embargo, cuando comparamos el índice de hinchamiento en solución de zinc, con el índice de hinchamiento en solución acuosa, podemos observar que el grado de hinchamiento es mayor en esta última (Tabla 3). En los hidrogeles, debido a su naturaleza hidrófila, las moléculas de agua simple pueden entrar fácilmente en la red polimérica y presentan un mayor hinchamiento (Farag *et al.*, 2016; Zdravković *et al.*, 2018). En cuanto a velocidad de inicial (Tabla 3), se puede observar, un comportamiento similar al de los hidrogeles en solución acuosa, donde se produce un hinchamiento rápido durante los primeros 30

min, posteriormente se hace más lento hasta que se alcanza el equilibrio. Esto se cumple para todas las muestras. Las muestras sin partículas magnéticas son las que presentan una velocidad menor, y conforme aumenta el contenido de partículas magnéticas, la velocidad inicial aumenta.

La remoción de zinc de las soluciones acuosas se puede observar en la figura 4, en donde se muestra la morfología de las partículas obtenidas por MEB, los espectros EDX y la distribución zinc sobre el área analizada. Se puede observar que las muestras presentan picos de Carbono (C) y de oxígeno (O) debido al polímero PANIPAM. Se observan también los picos de Fe de las partículas magnéticas y un pico intenso del Zn absorbido por las partículas. El mapeo del zinc en la superficie analizada, muestra una distribución homogénea, lo que indica que el zinc es absorbido en todas las partículas.

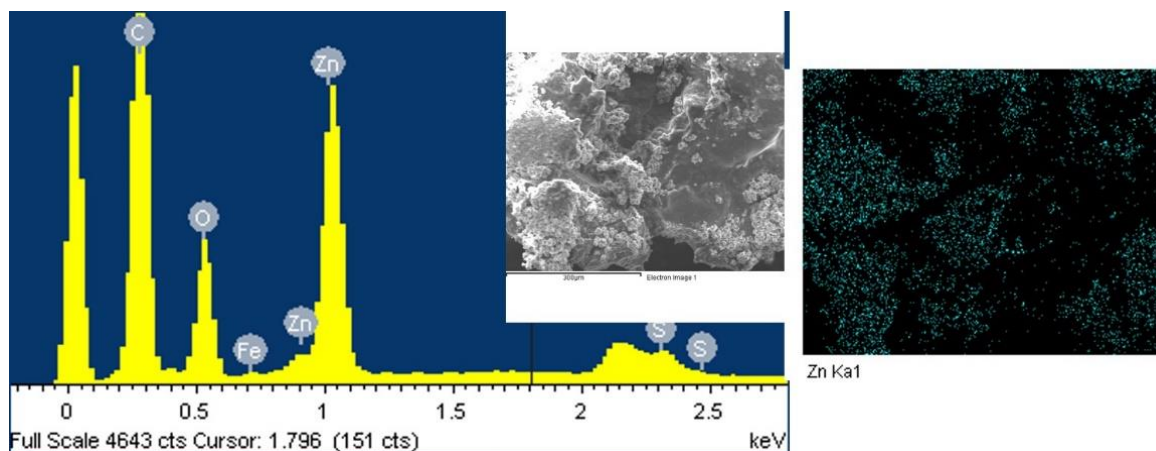


Figura 3. Espectro EDX de los hidrogeles magnéticos inteligentes (izquierda) removidos de la solución de zinc y la distribución del zinc en las muestras (derecha)

Tabla 3. Índice y velocidad inicial de hinchamiento de los hidrogeles magnéticos inteligentes en agua y en solución acuosa de zinc.

Muestra	Agua		Solución acuosa de zinc	
	H_{eq}	$V_i (\text{min}^{-1})$	H_{eq}	$V_i (\text{min}^{-1})$
M1 (PNIPAm)	40.87 ± 2.72	0.014 ± 0.0009	11.57 ± 2.56	0.069 ± 0.024
M2	32.03 ± 12.41	0.011 ± 0.0043	26.95 ± 10.97	0.108 ± 0.028
M3	21.81 ± 3.50	0.007 ± 0.0012	28.90 ± 1.57	0.196 ± 0.112
M4	28.77 ± 6.79	0.007 ± 0.0023	22.16 ± 3.67	0.166 ± 0.152

Conclusiones

Se obtuvieron hidrogeles magnéticos inteligentes con diferente contenido de partículas magnéticas mediante una doble microemulsión inversa. Las partículas magnéticas están distribuidas homogéneamente en la matriz y los hidrogeles son estables hasta temperaturas de 350 °C.

El grado de equilibrio de hinchamiento (H_{eq}) y la velocidad de hinchamiento inicial (V_i) de los hidrogeles magnéticos inteligentes en solución acuosa fue mayor para las muestras sin partículas magnéticas (M1 = PNIPAm), seguidas aquellas con partículas magnéticas en el orden $M2 < M4 < M3$, sintetizadas con 1 mL, 3 mL y 2 mL de solución de cloruros respectivamente. Los resultados mostraron que la introducción de partículas magnéticas en la matriz del polímero tiene un efecto sobre su comportamiento de hinchamiento.

En el caso de la solución de zinc, el comportamiento de hinchamiento fue $M3 > M2 > M4 > M1$. Sin embargo, comparando los valores de hinchamiento entre la solución acuosa de zinc y agua, los hidrogeles tuvieron un H_{eq} mayor en agua. Los hidrogeles fueron capaces de remover zinc de las soluciones acuosas conteniendo zinc, como se observó en los espectros de EDX.

Los hidrogeles magnéticos inteligentes se pueden usar para la remoción de zinc en efluentes acuosos. Sin embargo, es necesario desarrollar un estudio más amplio de las propiedades magnéticas de las muestras y su capacidad de absorción de zinc a diferentes concentraciones, así como de otros metales.

Agradecimientos.

Díaz Bleis agradece al conacyt por su apoyo (375342) para la realización de una estancia posdoctoral en el CICY.

Bibliografía

- Andrés, Á. C. C., & Alberto, C. O. J. (2017). Use of pH-thermosensitive hydrogels for nickel ion removal and recovery. *Polímeros*, 27(1), 35-40.
- Cortés Ortega, J.A. (2013). Hidrogeles microestructurados de acrilamida y determinación de su capacidad de absorber agua y etanol. *Química Nova*, 36(6), 757-761.
- Dasgupta N., Ranjan S., Ramalingam, C. (2017) Applications of nanotechnology in agriculture and water quality management. *Environ Chem Lett* 15, 591–605.

- Dutta K., De S. (2017). Smart responsive materials for water purification: an overview. *J. Materials Chemistry A* 5. 22095-22112.
- Dionigi, C., Lungaro, L., Goranov, V., Riminucci, A., Pineiro-Redondo, Y., Bañobre-López, M., Rivas J., Dediu, V. (2014). Smart magnetic poly (N-isopropylacrylamide) to control the release of bio-active molecules. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 25(10), 2365-2371.
- Farag, R. K., EL-Saeed, S. M., & Abdel-Raouf, M. E. (2016). Synthesis and investigation of hydrogel nanoparticles based on natural polymer for removal of lead and copper (II) ions. *Desalination and Water Treatment*, 57(34), 16150-16160.
- Gao, Q., Wang, C., Liu, H., Chen, Y., & Tong, Z. (2010). Dual nanocomposite multihollow polymer microspheres prepared by suspension polymerization based on a multiple pickering emulsion. *Polymer Chemistry*, 1(1), 75-77.
- Hirashima, Y., Suzuki, A. (2007). Formation and destruction of hydrogen bonds in gels and in aqueous solutions of N-isopropylacrylamide and sodium acrylate observed by ATR-FTIR spectroscopy. *Journal of colloid and interface science*, 312(1), 14-20.
- Joseph L., Jun B.M., Flora J.R.V., Park C.M., Yoon Y. (2019). Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. *Chemosphere* 29, 142-159.
- Keshawy M., Mahmoud A.R., Abdel-Raouf M.E. (2020). Polystyrene-based magnetic hydrogels for elimination of some toxic metal cations from aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research* 27, 26982–26997.
- Koutzarova, T., Kolev, S., Grigorov, K., Ghelev, C., Zaleski, A., Vandenberghe, R. E., ... & Nedkov, I. (2010). Structural and magnetic properties of nanosized barium hexaferrite powders obtained by microemulsion technique. In *Solid State Phenomena* (Vol. 159, pp. 57-62). Trans Tech Publications Ltd.
- Li, X., Yang B., Feng L., Zheng H., Zeng G., Wu P. (2019). Research Progress of Natural Polymers in Wastewater Treatment. *Mini-Reviews in Organic Chemistry* 16 (4), 335-344.
- Lia J., Huang H. (2019). Magnetic chitin hydrogels prepared from *Herichium erinaceus* residues with tunable characteristics: A novel biosorbent for Cu²⁺ removal. *Carbohydrate Polymers* 220, 191-201.
- Liu C., Bai R., Ly Q.S. (2008). Selective removal of copper and lead ions by diethylenetriamine-functionalized adsorbent: Behaviors and mechanisms. *Water Research* 42, 1511-1522.
- Luo, B., Song, X. J., Zhang, F., Xia, A., Yang, W. L., Hu, J. H., & Wang, C. C. (2010). Multi-functional thermosensitive composite microspheres with high magnetic susceptibility based on magnetite colloidal nanoparticle clusters. *Langmuir*, 26(3), 1674-1679.

- Nuño-Donlucas, S. M., Sánchez-Díaz, J. C., Rabelero, M., Cortés-Ortega, J., Luhrs-Olmos, C. C., Fernández-Escamilla, V. V., ... & Puig, J. E. (2004). Microstructured polyacrylamide hydrogels made with hydrophobic nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 270(1), 94-98.
- Ozay O., Ekici S., Kubilay S., Aktas N., Sahiner N. (2010). Utilization of magnetic hydrogels in the separation of toxic metal ions from aqueous environments. *Desalination* 260, 57-64.
- Paneysar, J. S., Jain, S., Ahmed, N., Barton, S., Ambre, P., Coutinho, E. (2020). Novel smart composite materials for industrial wastewater treatment and reuse. *SN Applied Sciences*, 2, 1084.
- Roy, P. K., Swami, V., Kumar, D., & Rajagopal, C. (2011). Removal of toxic metals using superabsorbent polyelectrolytic hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(4), 2415-2423.
- Sahiner, N., Butun, S., Ozay, O., & Dibek, B. (2012). Utilization of smart hydrogel-metal composites as catalysis media. *Journal of colloid and interface science*, 373(1), 122-128.
- Segiet, D., Jerusalem, R., Katzenberg, F., & Tiller, J. C. (2020). Investigation of the swelling behavior of hydrogels derived from high-molecular-weight poly (2-ethyl-2-oxazoline). *Journal of Polymer Science*, 58(5), 747-755.
- Shahady, T., Boniface, H. Water quality management through community engagement in Costa Rica. *J Environ Stud Sci* 8, 488–502 (2018). <https://doi.org/10.1007/s13412-018-0504-7>
- Wang, L., Wu, Y., Men, Y., Shen, J., & Liu, Z. (2015). Thermal-sensitive starch-g-PNIPAM prepared by Cu (0) catalyzed SET-LRP at molecular level. *RSC advances*, 5(87), 70758-70765.
- Zdravković, A., Nikolić, L., Ilić-Stojanović, S., Nikolić, V., Najman, S., Mitić, Ž., Petrović, S. (2018). The removal of heavy metal ions from aqueous solutions by hydrogels based on N-isopropylacrylamide and acrylic acid. *Polymer Bulletin*, 75(10), 4797-4821.
- Zhao, L., Mitomo, H. (2008). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution onto chitosan entrapped CM-cellulose hydrogels synthesized by irradiation. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(3), 1388-1395.