

Desarrollo de una matriz polimérica biodegradable a partir de albúmina de suero bovina para su potencial aplicación en la limpieza de aguas contaminadas con metales pesados

Angie Gabriela Méndez Bautista

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniera Metalúrgica

Directora

Viviana Raquel Güiza Argüello

PhD en Ingeniería Química

Codirectores

Pedro Luis Delvasto Angarita

PhD en Ciencias y Tecnología de Materiales

Giselle Carolina Barón Gualdrón

MSc en Ingeniería de Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Ingeniería Metalúrgica

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

Quiero dedicar este logro en primer lugar a Dios, quien me ha permitido ver el cumplimiento de sus promesas conmigo, acompañándome en cada etapa de mi vida.

A mis amados padres, Luz Angela Bautista Cárdenas y Fernando José Méndez, por brindarme su apoyo incondicional, por su sacrificio y esfuerzo al proporcionarme las herramientas necesarias para completar esta etapa. Su amor y respaldo han sido mi motivación y fuente de fortaleza.

A mis hermanas, Johana Stefany Méndez Bautista y María Fernanda Méndez Bautista, por motivarme a querer dar siempre lo mejor de mí y ser un buen ejemplo.

A mi pareja, Santiago Torres Bermúdez, por impulsarme cuando creía que no podía más, por todos sus regaños y consejos que me han permitido crecer personal y profesionalmente, y por brindarme su amor y apoyo en cada momento.

A mi directora, Viviana Raquel Güiza Argüello por su guía, sus consejos y por estar a mi lado, hombro a hombro en cada etapa de este proyecto.

Asimismo, dedico este logro a todas aquellas personas que, de alguna manera u otra, han dejado una huella en mi vida y han sido parte importante de mi camino hacia la culminación de esta etapa académica.

Agradecimientos

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a todas las personas que han desempeñado un papel fundamental en mi camino académico y en la realización de este proyecto

En primer lugar, agradezco a mi familia por brindarme su apoyo incondicional en alcanzar mis metas personales y académicas. A mi novio, quiero agradecerle por estar siempre dispuesto a ayudarme y acompañarme en cada paso. ¡Gracias por estar siempre a mi lado vida!

Un agradecimiento muy especial va dirigido a mi directora por su orientación, paciencia y por dedicarme su valioso tiempo y experiencia a lo largo de este proyecto. Asimismo, a mis codirectores, por su colaboración y conocimientos, especialmente a mi codirectora, Giselle Carolina Barón Guadrón, por los resultados en las pruebas de absorción atómica.

Agradezco a mi compañera Mayra Alejandra Delgado Estupiñán por su tiempo y colaboración en el proceso de centrifugación.

Quiero extender mi gratitud al grupo de investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT), donde llevé a cabo este proyecto. Su apoyo y recursos fueron esenciales en mi desarrollo académico.

Agradezco de corazón a todo el cuerpo docente de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales por su compromiso con la excelencia académica y su apoyo constante en mi crecimiento académico.

Por último, agradezco a la Universidad Industrial de Santander por proporcionar el entorno académico donde pude formarme como profesional y crecer como persona.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	11
1. Objetivos	13
1.1 Objetivo general.....	13
1.2 Objetivos específicos	13
2. Antecedentes	14
2.1 Contaminación industrial por metales pesados.....	14
2.2 Métodos para la remoción de metales pesados	15
2.3 Hidrogeles biodegradables para la limpieza de aguas contaminadas	17
2.4 Albúmina de suero bovino	17
2.5 Síntesis de hidrogeles a base de albúmina de suero bovino y glutaraldehído como agente reticulante.....	19
3. Metodología	20
3.1 Síntesis de hidrogeles de BSA-GTA.....	21
3.1.1 Diseño del molde para la fabricación del hidrogel	21
3.1.2 Preparación de soluciones de BSA	21
3.1.3 Preparación de soluciones de BSA	22
3.1.3 Fabricación de hidrogeles de BSA-GTA	22
3.2 Evaluación de la capacidad de remoción de iones Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} de soluciones sintéticas contaminadas.....	24
3.2.1 Preparación de soluciones sintéticas.....	24

3.2.1 Experimentos de remoción.	25
4. Resultados y discusión.....	25
4.1 Síntesis y caracterización de hidrogeles	25
4.2 Capacidad de hinchamiento de los hidrogeles de BSA-GTA.....	27
4. Capacidad de remoción de iones Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} de los hidrogeles de BSA-GTA.....	33
4.3.1 Efecto del tiempo de contacto.....	33
4.3.2 Efecto de la concentración inicial de los iones en la eficiencia de remoción	36
5. Conclusiones	38
6. Recomendaciones	39
Referencias Bibliográficas	41
Apéndices.....	51

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 <i>Estructura de la BSA en su forma N, con sus respectivos dominios y terminales</i>	18
Figura 2 <i>Disposición de los componentes en el ensamble y estructura final del molde de hidrogeles de BSA-GTA.</i>	21
Figura 3 <i>Proceso de fabricación de hidrogeles BSA-GTA.</i>	23
Figura 4 <i>Hidrogeles sintetizados usando diferentes concentraciones de BSA-GTA, después de tres días de inmersión en DIH₂O.</i>	27
Figura 5 <i>Cambio de morfología de los hidrogeles de 20 % BSA a diferentes concentraciones de GTA durante las pruebas de hinchamiento</i>	28
Figura 6 <i>Cambio de morfología de los hidrogeles de 25 % BSA a diferentes concentraciones de GTA durante las pruebas de hinchamiento</i>	29
Figura 7 <i>Efecto del porcentaje de BSA en el hidrogel con concentraciones de 0.6, 0.8 y 1.0 % (v/v) GTA</i>	30
Figura 8 <i>Efecto del porcentaje de BSA en el hidrogel con concentraciones de 0.8, 0.9 y 1.0 % (v/v) GTA</i>	31
Figura 9 <i>Remoción de Cu a diferentes concentraciones a lo largo del tiempo a) hidrogeles de 20 % BSA-0.9 % GTA y b) hidrogeles de 25 % BSA-0.9 %GTA.</i>	34
Figura 10 <i>Remoción de Ni a diferentes concentraciones a lo largo del tiempo a) Hidrogeles de 20 %BSA b) Hidrogeles de 25 %BSA.</i>	35
Figura 11 <i>Efecto de la concentración inicial de los iones metálicos en la apariencia física del adsorbente</i>	36

Figura 12 Porcentaje de remoción de iones de Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} a diferentes concentraciones. 37

Lista de Apéndices

	pág.
Apéndice A. Diagramas de especiación de CuSO_4 a diferentes concentraciones (a) 5ppm, (b) 15ppm, (c) 25ppm, (d) 50ppm y (e) 100ppm.	51
Apéndice B. Diagramas de especiación de NiSO_4 a diferentes concentraciones (a) 5ppm, (b) 15ppm, (c) 25ppm, (d) 50ppm y (e) 100ppm.	52
Apéndice C. Diagramas de especiación de CuSO_4 a diferentes concentraciones (a) 5ppm, (b) 15ppm, (c) 25ppm, (d) 50ppm y (e) 100ppm.	53

Resumen

Título: Desarrollo de una matriz polimérica biodegradable a partir de albúmina de suero bovina para su potencial aplicación en la limpieza de aguas contaminadas con metales pesado*

Autor: Angie Gabriela Méndez Bautista**

Palabras Clave: Albúmina de suero bovino, Hidrogel, Remoción, Metales pesados, Adsorción

Descripción: El desmedido incremento de la actividad industrial ha dado lugar a la generación de grandes volúmenes de aguas residuales contaminadas con metales pesados. Frente a esta problemática, resulta crucial desarrollar nuevos materiales que permitan tratar estas aguas residuales antes de ser vertidas en cuerpos de agua, con el propósito de prevenir daños en la salud humana y en el medio ambiente. Con el objetivo de contribuir a la creación de soluciones eficaces, se llevó a cabo una evaluación del uso de la albúmina de suero bovino (BSA) en la síntesis de hidrogeles, utilizando glutaraldehído (GTA) como agente reticulante. Se estableció una metodología para la fabricación de hidrogeles con concentraciones de BSA del 20% y 25% (p/v) a distintas concentraciones de entrecruzante (0.2% a 1.1%). Además, se investigó la estabilidad física de los geles resultantes, así como su capacidad de hinchamiento y biodegradabilidad en medio acuoso. Asimismo, se analizó la capacidad de los hidrogeles de BSA-GTA para remover iones de Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} presentes en soluciones sintéticas. Análisis por espectroscopía de absorción atómica indicó que a medida que aumentaba la concentración de BSA en el hidrogel y disminuía la concentración inicial del catión en la solución problema, aumentaba la eficiencia de remoción; dando como resultado una capacidad de remoción superior al 93% para cada ion, en un período de contacto de 5 horas. Estos resultados sugieren que la BSA es un material prometedor para la limpieza de aguas contaminadas con iones de metales pesados.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Ingeniería Metalúrgica. Director: Viviana Raquel Güiza Argüello. PhD en Ingeniería Química. Codirector: Pedro Luis Delvasto Angarita. PhD en Ciencias y Tecnología de Materiales. Giselle Carolina Barón Guadrón. MSc en Ingeniería de Materiales.

Abstract

Title: Development of a biodegradable polymer matrix from bovine serum albumin for the removal of heavy metal ions from wastewater *

Author: Angie Gabriela Méndez Bautista ¹

Key Words: Bovine serum albumin, Hydrogel, Removal, Heavy metals, Adsorption

Description: The uncontrolled increase in industrial activity has led to the generation of large volumes of wastewater contaminated with heavy metals. Faced with this problem, it is crucial to develop new materials that allow these wastewaters to be treated before being discharged into bodies of water. with the purpose of preventing damage to human health and the environment. With the aim of contributing to the creation of effective solutions, an evaluation of the use of bovine serum albumin (BSA) in the synthesis of hydrogels was carried out, using glutaraldehyde (GTA) as a crosslinking agent. A methodology was established for the manufacture of hydrogels with BSA concentrations of 20% and 25% (w/v) at different concentrations of crosslinker (0.2% to 1.1%). Furthermore, the physical stability of the resulting gels was investigated, as well as their swelling capacity and biodegradability in aqueous medium. Likewise, the removal capacity of the BSA-GTA hydrogels was analyzed in the elimination of Cu²⁺, Ni²⁺ and Co²⁺ ions present in synthetic solutions. The results obtained through atomic absorption spectroscopy indicated that as the concentration of BSA in the hydrogel increased and the initial concentration of the test solution decreased, the removal efficiency increased; resulting in a removal capacity greater than 93% for each ion, in a contact period of 5 hours. This information suggests that BSA is a promising material for cleaning water contaminated with heavy metal ions.

* Graduation Project

¹Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Supervisor: Viviana Raquel Güiza Argüello. PhD en Ingeniería Química Co-supervisors: Pedro Luis Delvasto Angarita. PhD en Ciencias y Tecnología de Materiales, y Giselle Carolina Barón Guadrón. MSc en Ingeniería de Materiales.

Introducción

Los altos niveles de metales pesados en las fuentes hídricas son resultado del vertimiento de aguas residuales por parte de varias industrias, tales como la minera (Milićević et al., 2020), la galvanoplastia (Liu et al., 2011), la textil y la agrícola (Lizarazo et al., 2020; Senanu et al., 2023). Entre ellas, la galvanoplastia sobresale como una fuente importante de contaminación antropogénica, a causa de los procesos de decapado y revestimiento (Zhou et al., 2020; Moersidik et al., 2020) que liberan grandes cantidades de aguas residuales con concentraciones elevadas de cobre, níquel y cobalto (Ghorpade y Ahammed, 2018; Pooja et al., 2021). Debido a que estos metales pesados presentan alta toxicidad, alta bioacumulabilidad y baja biodegradabilidad, pueden generar un impacto negativo en los ecosistemas acuáticos y en la salud de los seres humanos (Kumar et al., 2022; Rajoria et al., 2022). En consecuencia, el tratamiento de estas aguas residuales industriales es primordial para el bienestar y la salud pública.

Diversos métodos se han utilizado para eliminar iones de metales pesados de las aguas residuales, entre los cuales está el intercambio iónico, la precipitación química, la filtración por membranas y la adsorción (Saleh et al., 2022). Entre estos métodos, la adsorción se destaca debido a su alta eficiencia, bajo costo de operación y fácil operación (Rathi y Kumar, 2021; Fu y Wang, 2011), por lo que representa una gran alternativa para remover iones metálicos. Sin embargo, los adsorbentes que existen actualmente poseen limitantes, como poca capacidad de adsorción y baja eficiencia de remoción (Jiao et al., 2022), por lo cual es necesario desarrollar nuevos adsorbentes. Recientemente, los hidrogeles han llamado la atención ya que presentan una gran capacidad de adsorción debido a su estructura tridimensional y sus abundantes grupos funcionales (Shrestha et

al., 2021); además, poseen un carácter hidrófilo que les permite absorber grandes cantidades de agua, lo que facilita la rápida penetración de los iones en su estructura.

En este contexto, el presente trabajo de investigación apuntó al desarrollo de una matriz polimérica biodegradable tipo hidrogel a base de albúmina de suero bovina, con la finalidad de utilizarla como adsorbente para la remoción de iones Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} presentes en soluciones acuosas.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Desarrollar una matriz polimérica biodegradable a partir de albúmina de suero bovina para su potencial aplicación en la limpieza de aguas contaminadas con metales pesados

1.2 Objetivos específicos

Establecer una metodología para la fabricación de una matriz polimérica tipo hidrogel, a partir de albúmina de suero bovina.

Evaluar el efecto de la composición del hidrogel fabricado en su capacidad para remover cobre, cobalto y níquel de soluciones acuosas de dichos iones metálicos.

Caracterizar la biodegradabilidad de las matrices poliméricas desarrolladas.

2. Antecedentes

2.1 Contaminación industrial por metales pesados

Las actividades industriales representan las principales fuentes antropogénicas de contaminación en el mundo, dado que liberan grandes volúmenes de aguas residuales que contienen metales pesados (Fadlillah et al., 2023). Existen diversas industrias que contribuyen a esta problemática medioambiental; por ejemplo, la industria minera libera iones metálicos a través de las minas abandonadas y los desechos mineros, que incluyen relaves y lixiviados (Punia, 2021). Por otro lado, la industria textil contamina los sistemas acuáticos debido a los productos químicos utilizados en el proceso de teñido e impresión de textiles (Uddin y Alam, 2023), mientras que la industria agrícola contribuye mediante el uso de pesticidas, fungicidas y herbicidas utilizados para el control biológico (Lizarazo et al., 2020).

Además de las industrias mencionadas anteriormente, la galvanoplastia desempeña un papel fundamental en la contaminación ambiental al liberar una cantidad significativa de aguas residuales ácidas como resultado de procesos de decapado y revestimientos (Gu et al., 2020; Zhou et al., 2020; Moersidik et al., 2020). La contaminación generada por la industria del acabado de metales es una problemática que ha sido reportada desde hace varios años (Sapari et al., 1996) y que aún persiste en la actualidad (Li et al., 2023). Las aguas residuales provenientes de la galvanoplastia pueden contener concentraciones de hasta 9069 ppm en el caso del cobre (Gu et al., 2020), 88 ppm de níquel y hasta 2360 ppm de cobalto (Cai et al., 2019).

En países como China, la industria de la galvanoplastia vierte anualmente 400 millones de toneladas de aguas residuales, lo que representa un grave problema ambiental (Xiong et al., 2023;

Gong et al., 2021). Debido a la alta bioacumulabilidad, la baja biodegradabilidad y la naturaleza tóxica de los metales pesados (Darban et al., 2022), es necesario el tratamiento de estas aguas residuales, ya que su vertimiento directo en aguas naturales constituye un gran riesgo para el ecosistema acuático y la salud de los seres humanos (Kumar et al., 2022; Chai et al., 2021), provocando enfermedades como la insuficiencia renal, disfunción tiroidea, artritis reumatoide y cáncer de pulmón (Rajoria et al., 2022).

2.2 Métodos para la remoción de metales pesados

Existen varios métodos fisicoquímicos para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados, entre ellos está la precipitación química, la adsorción, el intercambio iónico y la separación por membranas (Fu y Wang, 2011). La precipitación química es una de las técnicas más usadas en la industria debido a su fácil aplicación y bajo costo de operación. Este método consiste en agregar un compuesto químico que reacciona con los iones de metales pesados y los convierte en compuestos menos solubles, para posteriormente eliminarlos por medios físicos como sedimentación, flotación o filtración (Chen et al., 2018). Su principal desventaja radica en su ineficiencia ante concentraciones bajas de iones metálicos en soluciones acuosas y la generación de contaminación secundaria (Benalia et al., 2022).

Por otra parte, el intercambio iónico permite la eliminación de iones metálicos a niveles de concentración muy bajos. Esta técnica se basa en el intercambio de iones específicos con iones móviles de carga similar, lo cual permite una retención temporal de los iones en el intercambiador, para posteriormente eluir y facilitar la recuperación de los intercambiadores con los iones metálicos contenidos. A pesar de tener una alta eficiencia de más del 90 % en la eliminación de metales pesados, factores como baja selectividad y altos costos de operación limitan el uso de esta

técnica (Bashir et al., 2019). En el caso del proceso de separación por membranas, el agua contaminada pasa a presión a través de una membrana semipermeable para separar iones específicos de la solución. Aunque la eliminación de metales pesados por esta técnica es simple y no necesita productos químicos adicionales, su aplicación se ve limitada por los altos costos de operación (Nakhjiri et al., 2022).

Finalmente, la adsorción se considera un método de descontaminación prometedor debido a su rentabilidad, fácil operación y alta disponibilidad; este consiste en la transferencia de un contaminante en fase líquida a la superficie de un sólido, donde se adhiere mediante interacciones físicas y químicas, creándose una capa de adsorbato en las superficies del adsorbente (Saleh, 2022). Se han estudiado una gran cantidad de adsorbentes para descontaminar aguas con metales pesados, entre los cuales se encuentran el carbón activado, las zeolitas (Dizge y Tansel, 2011), los materiales a base de hidróxido doble estratificado y los nanotubos de carbono (Malik et al., 2019). Dentro de estos materiales adsorbentes, el carbón activado es ampliamente reconocido y se emplea de forma generalizada en la purificación del agua. A pesar de esto, extraer el carbón activado de las aguas residuales se presenta como un proceso complicado y costoso (Chai et al., 2021). Por este motivo, los bioadsorbentes se han mostrado especialmente prometedores en la adsorción de iones metálicos debido a que son ecológicos y económicamente viables (Sankaran et al., 2020; Varghese et al., 2019). No obstante, para mejorar la capacidad de adsorción de estos bioadsorbentes, se requiere desarrollar materiales que posean una elevada área superficial y sitios activos que permitan la adsorción de iones de metales pesados.

2.3 Hidrogeles biodegradables para la limpieza de aguas contaminadas

Los hidrogeles son redes tridimensionales de cadenas poliméricas interconectadas. Su estructura única les permite obtener una amplia área de adsorción y una rápida difusión de iones metálicos a través del material (Zheng et al., 2023). Asimismo, disponen de diversos grupos funcionales, como el carboxilo, hidroxilo y amino, los cuales tienen la capacidad de rodear, atrapar y retener iones metálicos (Badsha et al., 2021). Sumado a esto, los hidrogeles son materiales hidrofílicos, por lo tanto, pueden hincharse y aumentar su volumen sin comprometer su estructura, de ahí que puedan absorber considerables cantidades de agua (Darban et al., 2022).

En los últimos años, se han estudiado ampliamente los hidrogeles a base de polímeros naturales para la adsorción de metales pesados, con el propósito de encontrar materiales que sean más respetuosos con el medio ambiente. Entre estos se encuentran el quitosano, la celulosa, el alginato (Doyo et al., 2023) y el almidón (Haq et al., 2022). Estos biopolímeros ofrecen múltiples ventajas, ya que se encuentran abundantemente en la naturaleza y son biodegradables. Adicionalmente, permiten la fabricación de hidrogeles con alta capacidad de hinchamiento, haciéndolos deseables para la descontaminación de aguas (Burciaga-Montemayor et al., 2020). Sin embargo, existen biopolímeros con gran potencial para remover iones metálicos que aún no han sido objeto de estudio, como es el caso de la albúmina de suero bovino.

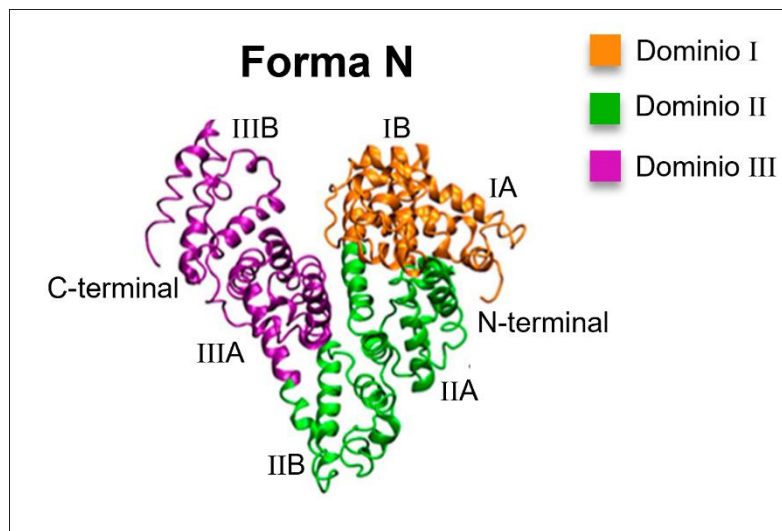
2.4 Albúmina de suero bovino

La albúmina de suero bovino (BSA, por sus siglas en inglés) es una proteína monomérica con una masa molecular de 66400 Da, formada por una cadena única que contiene 583 aminoácidos en su estructura primaria (Li et al., 2024). Esta proteína consta de tres dominios homólogos denominados I, II y III, y cada dominio se divide en dos subdominios (A y B). Los

subdominios IIA y IIIA son considerados principales sitios de unión para diversos compuestos exógenos y endógenos, incluyendo iones metálicos (Jahanban-Esfahlan y Panahi-Azar, 2016); la ubicación de estos subdominios se ilustra en la forma N de la figura 1.

Figura 1

Estructura de la BSA en su forma N, con sus respectivos dominios y terminales



Nota. La imagen representa la estructura tridimensional de la BSA en su punto isoelectrónico. Adaptado de *Electrostatic Unfolding and Interactions of Albumin Driven by pH Changes: A Molecular Dynamics Study* (p. 118), por K. Baler, 2014, *The Journal of Physical Chemistry B* (4)

La BSA ha sido ampliamente investigada en el campo farmacológico debido a su parecido estructural, de aproximadamente 76 %, con la albúmina de suero humano. De hecho, es la proteína más abundante en el plasma sanguíneo, que cumple con el importante papel de transportar y distribuir una amplia variedad de compuestos en el sistema circulatorio (Alhazmi et al., 2021). Este biopolímero tiene una notable capacidad de unión a diferentes iones metálicos, tales como Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} y Ca^{2+} (Bal et al., 1998), lo cual se atribuye a la presencia de grupos

funcionales, como el grupo amino, tiol e imidazol, que promueven la adsorción de estos iones (Joshi et al., 2021).

En Bal et al. (2013) se menciona la existencia de cuatro sitios de unión que interactúan con diversos iones metálicos; el sitio N-terminal (NTS), los sitios A y B, y Cys34. Entre ellos, el sitio de unión NTS se destaca por presentar una alta afinidad hacia los iones de Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} , debido a la presencia de cuatro átomos de nitrógeno en el sitio, que actúan como "donantes" para la coordinación y unión de estos iones metálicos. Por consiguiente, la BSA representa una alternativa promisorio como biopolímero para el desarrollo de hidrogeles para la eliminación de estos iones metálicos.

2.5 Síntesis de hidrogeles a base de albúmina de suero bovino y glutaraldehído como agente reticulante

En la última década, se han utilizado diversos métodos para el desarrollo de hidrogeles a base de albúmina. Los tres principales métodos para la gelificación de hidrogeles son: la síntesis inducida por pH, la gelificación inducida térmicamente y la reticulación química.

La síntesis de hidrogeles inducidos por pH implica la reducción del pH a 3.5, seguida de una incubación a 37°C. Como resultado, la BSA cambia su estructura compacta en forma de corazón (Forma N) a una estructura más alargada (Forma F) (Tsai et al., 2011). Este cambio permite que las cadenas de albúmina se agrupen en una estructura de hidrogel a través de la interacción de fuerzas hidrofóbicas y atracciones electrostáticas entre iones con cargas opuestas. Los hidrogeles producidos por este método se gelifican lentamente en comparación con otros métodos, formando geles transparentes (Ong et al., 2019, 2020).

Por otra parte, la gelificación inducida térmicamente permite la obtención de geles más estables al emplear temperaturas por encima del punto de desnaturalización de la proteína ($T=60^{\circ}\text{C}$) (Santos et al., 2018). Esto ocasiona que la proteína despliegue sus segmentos polipeptídicos y experimente una reorganización en su estructura mediante interacciones hidrofóbicas intramoleculares, dando como resultado una estructura de hidrogel definitiva (Sanaeifar et al., 2020). No obstante, desnaturalizar la proteína durante un tiempo prolongado conlleva la posibilidad de afectar negativamente los sitios de unión y la biocompatibilidad de la proteína (Arabi et al., 2018).

Por último, la reticulación química es el método más reportado en la formación de hidrogeles de albúmina. Este método permite una rápida gelificación y confiere mayor estabilidad a los geles (Ong et al., 2019). El entrecruzamiento químico involucra la formación de nuevos enlaces covalentes entre grupos funcionales de aminoácidos dentro de la proteína, gracias a la ayuda de un agente reticulante (Barth y Schmidt, 2021). El glutaraldehído (GTA) destaca como el agente reticulante más utilizado para el entrecruzamiento químico en la preparación de diversos materiales basados en biopolímeros, tales como hidrogeles, perlas, películas y membranas (Bui et al., 2020; Pavoni et al., 2021; Marapureddy y Thareja, 2022). Esto se debe a que mejora las propiedades mecánicas y confiere una mayor estabilidad al material (Reddy et al., 2015).

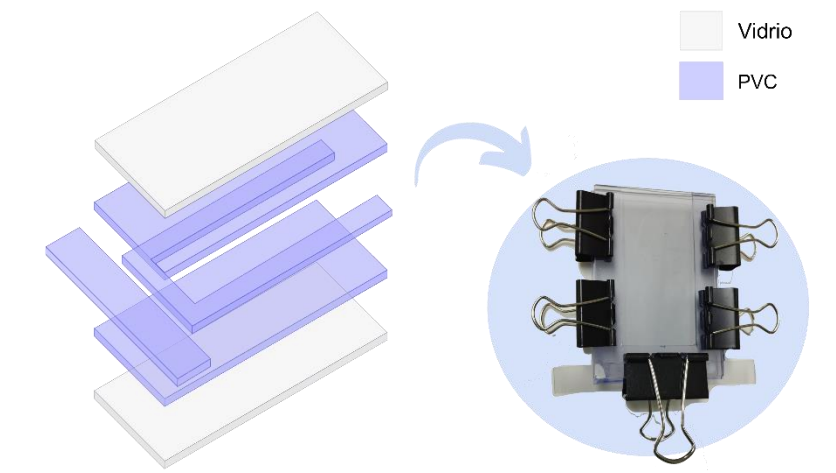
3. Metodología

3.1 Síntesis de hidrogeles de BSA-GTA

3.1.1 Diseño del molde para la fabricación del hidrogel

Figura 2

Disposición de los componentes en el ensamble y estructura final del molde de hidrogeles de BSA-GTA.



Con el fin de controlar la geometría de los hidrogeles, se diseñó un molde rectangular de la siguiente forma: a partir de una lámina de policloruro de vinilo (PVC) flexible, se cortaron dos placas rectangulares, un espaciador en forma de herradura y un espaciador alargado. Adicionalmente, para proveer estabilidad al molde, se emplearon dos placas de vidrio como pared exterior, y todas estas partes fueron ensambladas con ganchos doble clip, tal como se muestra en la figura 2.

3.1.2 Preparación de soluciones de BSA

Para la preparación de las soluciones de BSA se empleó albúmina de suero bovino liofilizada (fracción V, Sigma-Aldrich) y agua desionizada (DIH₂O) con una resistividad de 18.2 MΩcm. Se preparó una solución precursora de BSA con una concentración máxima de 48.21 % (p/v), la

cual se utilizó eventualmente para la fabricación de hidrogeles con concentración nominal de 25 % y 20 % BSA. Las soluciones precursoras fueron centrifugadas a 6000 rpm inmediatamente antes de su uso, con el fin de eliminar el exceso de burbujas.

3.1.3 Preparación de soluciones de BSA

Se prepararon soluciones madre (stock) del agente gelificante a partir de disolución de glutaraldehído grado II al 25 % (v/v) (Sigma-Aldrich) en agua. Las concentraciones de dichas soluciones (GTA-DIH₂O) estuvieron en el rango 1.76 % al 2.2 % (v/v), con el objetivo de estudiar niveles de composición final del 0.2 % al 1.1 % (v/v) de GTA en el hidrogel.

3.1.3 Fabricación de hidrogeles de BSA-GTA

La fabricación de hidrogeles se basó en los estudios preliminares realizados previamente en el laboratorio del grupo GIMAT (Torres y Hernández, 2021), el proceso se llevó a cabo de la siguiente manera:

- a. Agregar la respectiva solución de BSA (45.83 % o 36.67 %) y el volumen correspondiente de solución de agente entrecruzante (GTA-DIH₂O).
- b. Rápidamente, pipetear varias veces de arriba hacia abajo para mezclar los componentes de la solución BSA-GTA.
- c. Inmediatamente, transferir todo el contenido a un molde.
- d. Dejar reposar durante 8 min para completar la gelificación.
- e. Desmoldar y transferir el hidrogel a un contenedor plástico con DIH₂O.

Se fabricaron diferentes hidrogeles con concentraciones finales de 20 % y 25 % (p/v) de BSA, variando la composición del agente reticulante en 6 niveles: 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 y 1.1 % (v/v). Los geles sintetizados fueron sumergidos en agua desionizada con el fin de mantener

hidratado el hidrogel y evaluar su comportamiento de pruebas de hinchamiento en dicho medio.

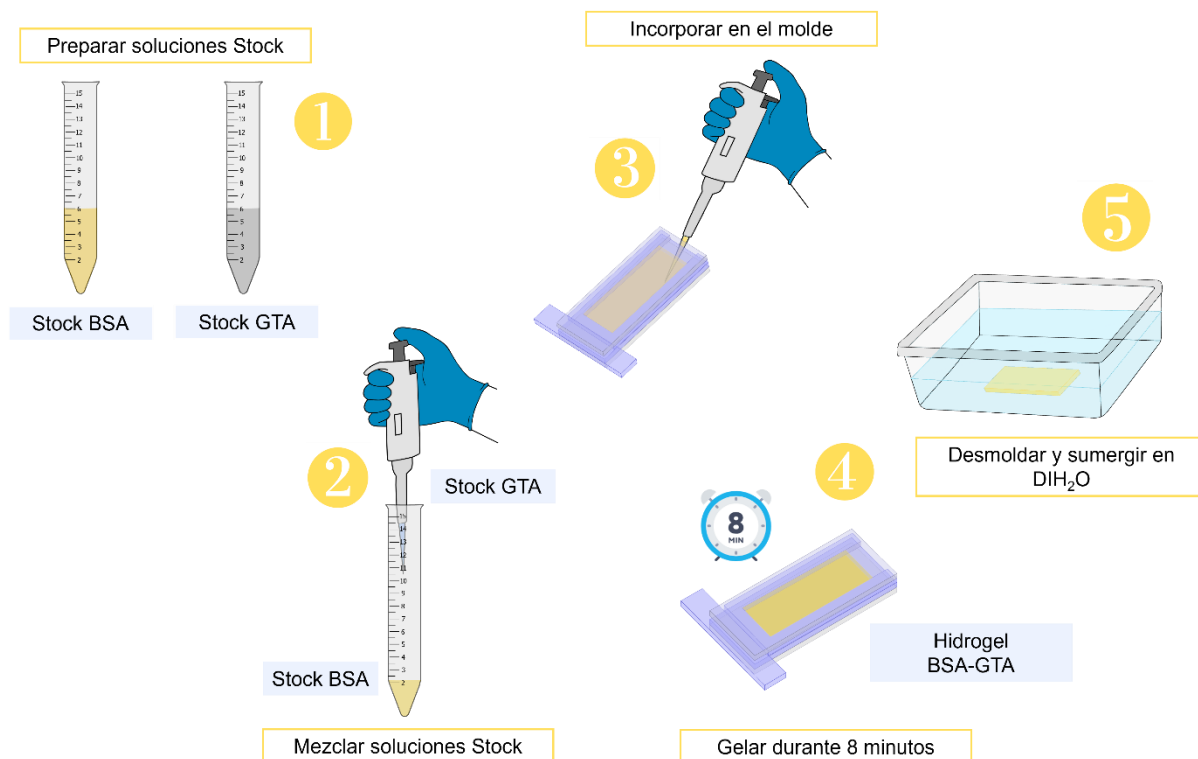
La figura 3 ilustra la metodología descrita anteriormente.

Para analizar la estabilidad de los hidrogeles en el tiempo, éstos fueron sometidos a dos experimentos de hinchamiento. En el primero, los hidrogeles se sumergieron durante 9 días en agua desionizada. Subsecuentemente, con base en las observaciones de esta prueba, se escogieron 3 formulaciones de hidrogeles para ser sumergidos en agua desionizada durante 23 días, con el propósito de analizar la degradación del hidrogel.

Para las pruebas de hinchamiento, se cortaron muestras en forma de disco, utilizando un sacabocados de golpe de 10 mm.

Figura 3

Proceso de fabricación de hidrogeles BSA-GTA.



Luego, se pesaron y se midieron las dimensiones de cada muestra. Las muestras fueron transferidas a un plato de 12 pozos con 4 mL de agua desionizada por pozo. Al final de cada ensayo, se analizaron los cambios en las masas y las dimensiones de los hidrogeles, con el objetivo de encontrar el rango de tiempo de estabilidad y evaluar comportamiento de degradación de los hidrogeles.

3.2 Evaluación de la capacidad de remoción de iones Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} de soluciones sintéticas contaminadas

3.2.1 Preparación de soluciones sintéticas.

Todas las soluciones sintéticas de iones de Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} se prepararon con agua desionizada y reactivos de grado analítico. Las sales utilizadas en estos experimentos de remoción fueron las siguientes: sulfato de cobre anhidro (CuSO_4), sulfato de níquel hexahidrato ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y el sulfato de cobalto heptahidrato ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Se realizaron diagramas de especiación de los iones de Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} , con el software Medusa, con la finalidad de analizar la distribución de las especies en función del pH. Los diagramas de especiación se construyeron variando las concentraciones de las sales entre 5 y 100 ppm (anexo A-C). Teniendo en cuenta los diagramas y el punto isoeléctrico de la BSA (pH=5.1-5.5), se escogió el pH para remover los iones metálicos.

Una vez establecido el pH, se prepararon soluciones stock de 500 ppm de cada ion metálico para el primer experimento de remoción. El pH de cada solución se ajustó utilizando H_2SO_4 0.1N. Luego, las soluciones stock se diluyeron hasta obtener soluciones de 50 y 100 ppm. Para el segundo experimento de remoción, la solución stock fue diluida para obtener soluciones con concentraciones de 5, 15, 25 y 50 ppm.

3.2.1 Experimentos de remoción.

La capacidad de remoción de los hidrogeles se evaluó en un plato de 12 pozos, con 3.5 mL de solución sintética de cada ion por pozo. Antes de cada experimento, se dejaron hinchar los hidrogeles en DIH₂O a temperatura ambiente hasta que alcanzaron su equilibrio de hinchamiento. Seguidamente, se realizaron diversos cortes a cada hidrogel para obtener cuadrados de aproximadamente 2x2 mm. Después, entre 900-1000 mg de hidrogel cortado fueron transferidos a cada uno de los pozos del plato, los cuales contenían 3.5 mL de solución sintética.

En el primer experimento de remoción, se evaluó el efecto del tiempo en la capacidad de remoción de los hidrogeles con diferentes concentraciones de BSA. Para este propósito, se tomaron alícuotas a las 3, 15 y 24 horas, con la finalidad de encontrar el tiempo y la concentración de BSA más adecuada para la remoción. En el segundo experimento se contempló el efecto de la concentración inicial de los iones metálicos en la capacidad de remoción. Se utilizaron los hidrogeles escogidos con base en los resultados del primer experimento. Al finalizar cada experimento, se determinó el porcentaje de Cu, Ni y Co removido mediante espectroscopia de absorción atómica, utilizando un equipo Thermo Electron S4 SOLAAR.

4. Resultados y discusión

4.1 Síntesis y caracterización de hidrogeles

Al evaluar los hidrogeles obtenidos con las formulaciones de 0.2 % (v/v) de GTA se encontró que estos no lograron una gelificación adecuada, debido a la baja cantidad de agente

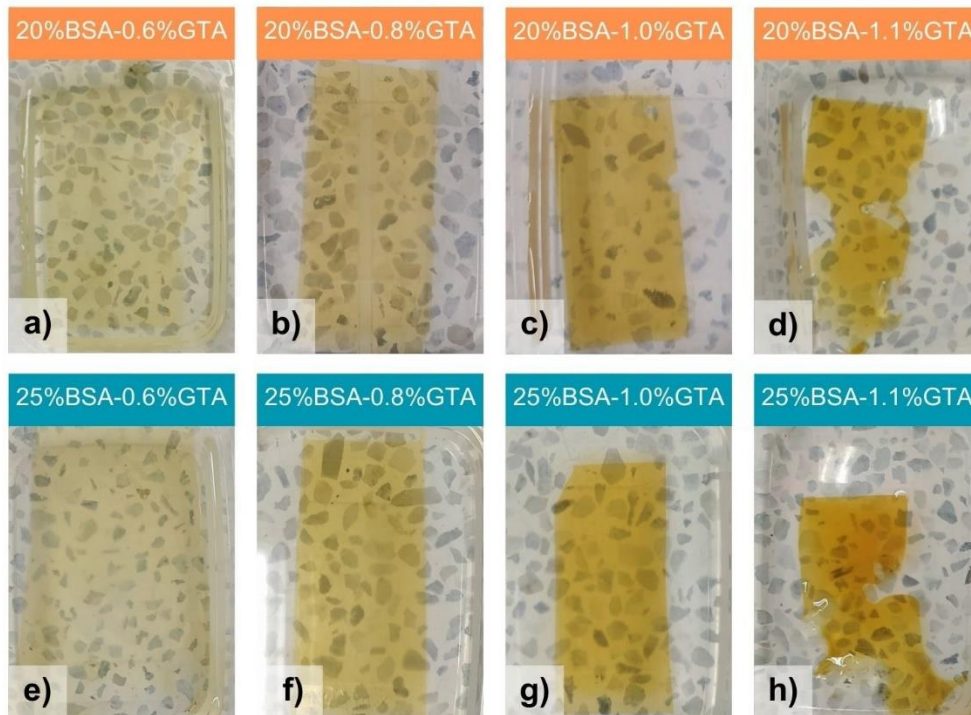
reticulante, que resultó insuficiente para entrecruzar completamente la proteína. Por otro lado, el análisis de las concentraciones de 0.6 % de GTA sugirió que los hidrogeles por debajo de ese nivel no gelarían correctamente, dado que con esta concentración ya eran difíciles de manipular y presentaban adherencia a los moldes; en consecuencia, se descartaron los hidrogeles preparados con concentraciones GTA entre 0.2 -0.4 %.

Los hidrogeles fabricados con concentración de GTA entre 0.6 y 1.1 % y un tiempo de reacción de 8 minutos presentaron mejores propiedades que las anteriores formulaciones, a excepción de la combinación que contenía 1.1 % GTA. En ese caso, el precursor del hidrogel gelificó tan rápido que impidió su correcto vertimiento dentro del molde, generando como resultado una estructura no uniforme, como se muestra en la figura 4d y 4h; debido a esto, se excluyó esta formulación para las pruebas de hinchamiento.

En la figura 4 se ilustran los hidrogeles sintetizados e hidratados durante tres días, visualmente se aprecia una variación de la coloración, la cual está directamente relacionada con la concentración de GTA, es decir, a medida que aumenta la concentración de GTA, el hidrogel pasa de un tono amarillo pálido a uno más intenso, ya que aumenta el nivel de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas en el hidrogel. Además, se observa que los hidrogeles en la figura 4a y 4e tienen menor estabilidad, ya que, al hincharse, no solo aumentó su volumen, sino que también generó deformación en el hidrogel. Los hidrogeles de formulación de 0.8 % (figura 4b y 4f) y 1.0 % (figura 4c y 4g) presentaron la más alta estabilidad durante el hinchamiento.

Figura 4

Hidrogeles sintetizados usando diferentes concentraciones de BSA-GTA, después de tres días de inmersión en DIH₂O.

**4.2 Capacidad de hinchamiento de los hidrogeles de BSA-GTA**

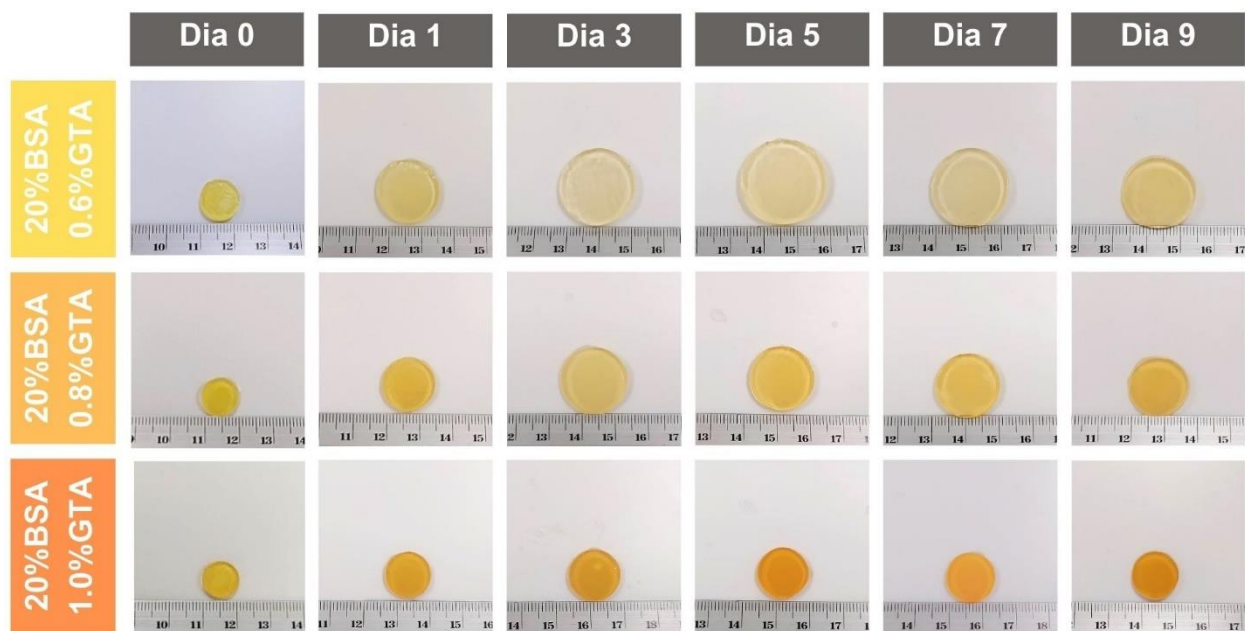
En las figuras 5 y 6 se ilustra el cambio de las dimensiones que sufren los hidrogeles a lo largo de un periodo de 9 días. Inicialmente, todos los hidrogeles tenían un radio de 10 mm, dado por el sacabocados, y un espesor de 1.3 mm (dado por el molde). Tras el primer día, se observó un aumento en el volumen de los hidrogeles, causado por el desplazamiento del agua a través de los espacios que se forman entre las cadenas del hidrogel, lo que resulta en una separación de las cadenas y, por lo tanto, en un incremento del volumen. Para las concentraciones de 20 % BSA-0.6 % GTA y 25 % BSA-0.6 % GTA, aumentó el volumen aproximadamente 6.5 y 5.5 veces al

volumen inicial, respectivamente. En el caso de los hidrogeles con concentraciones de 0.8 % GTA el volumen se triplicó, mientras que los hidrogeles compuestos por 1.0 % GTA duplicaron su tamaño inicial.

Esta variación en el comportamiento de los hidrogeles está relacionada con la concentración de GTA; por ende, los hidrogeles con mayor porcentaje de GTA presentaron una mayor cantidad de entrecruzamientos, lo que dificulta la separación de las cadenas cuando difunde el agua hacia la estructura del hidrogel, dando lugar a una menor capacidad de hinchamiento.

Figura 5

Cambio de morfología de los hidrogeles de 20 % BSA a diferentes concentraciones de GTA durante las pruebas de hinchamiento



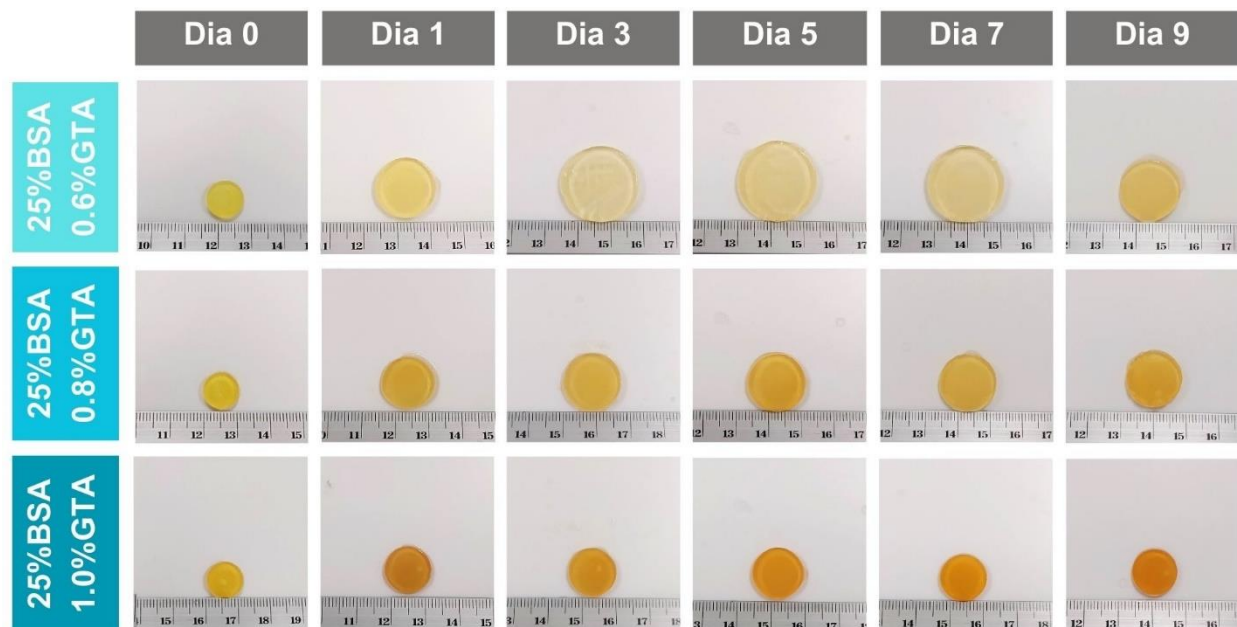
En el quinto día, todos los hidrogeles alcanzaron su punto máximo de hinchamiento, para este punto las formulaciones de 0.6 % GTA eran muy flexibles, pero presentan poca

resistencia mecánica y tendían a romperse con facilidad a la hora de manipularlos. Por otro lado, los hidrogeles de 1.0 % GTA se mantuvieron rígidos y no tenían adherencia con ninguna superficie. Finalmente, los hidrogeles de composición 0.8 % GTA mostraron buena estabilidad y flexibilidad.

Después del quinto día, los hidrogeles comenzaron a disminuir su tamaño. Este cambio fue más evidente en los hidrogeles que contenían un 0.6 % de GTA, los cuales presentaron fisuras y grietas en la superficie del hidrogel al noveno día, indicando la presencia de degradación.

Figura 6

Cambio de morfología de los hidrogeles de 25 % BSA a diferentes concentraciones de GTA durante las pruebas de hinchamiento



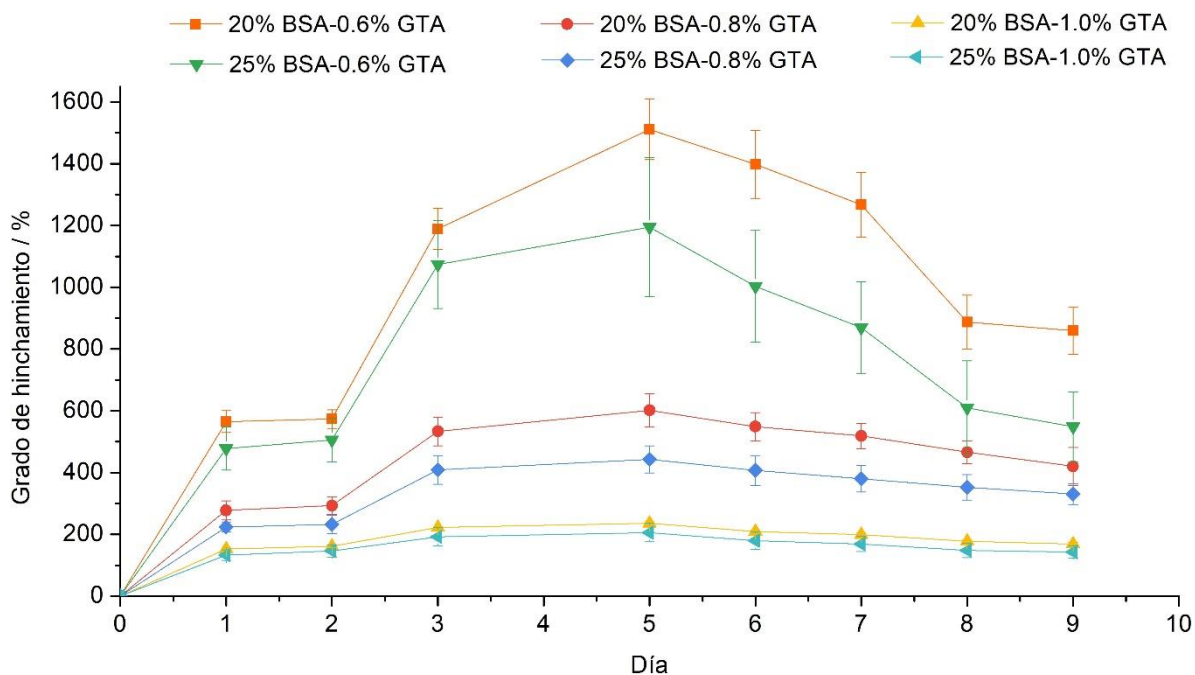
En la figura 7 se puede observar que, independientemente del contenido de BSA en el

hidrogel, la formulación preparada con 0.6 % GTA se hinchó a una tasa significativamente mayor que las otras dos concentraciones. Por su parte, las otras dos formulaciones (0.8 y 1.0 % GTA) mostraron un equilibrio de hinchamiento después de 3 días de inmersión en agua, manteniendo una tendencia a estabilizar su masa hasta el quinto día. Además, la figura 7 muestra que los hidrogeles de 20 % BSA tienden a hincharse más que los de 25 % BSA, este comportamiento es causado por la cantidad de proteína en el hidrogel, ya que, al tener menos proteína, hay más espacio entre las cadenas que pueden llenarse de moléculas de agua.

Debido a la estabilidad que exhibieron los hidrogeles de 0.8 y 1.0 % GTA, se optó por continuar las pruebas de hinchamiento con estas dos formulaciones y agregar una concentración intermedia de 0.9 % GTA para análisis posteriores.

Figura 7

Efecto del porcentaje de BSA en el hidrogel con concentraciones de 0.6, 0.8 y 1.0 % (v/v) GTA

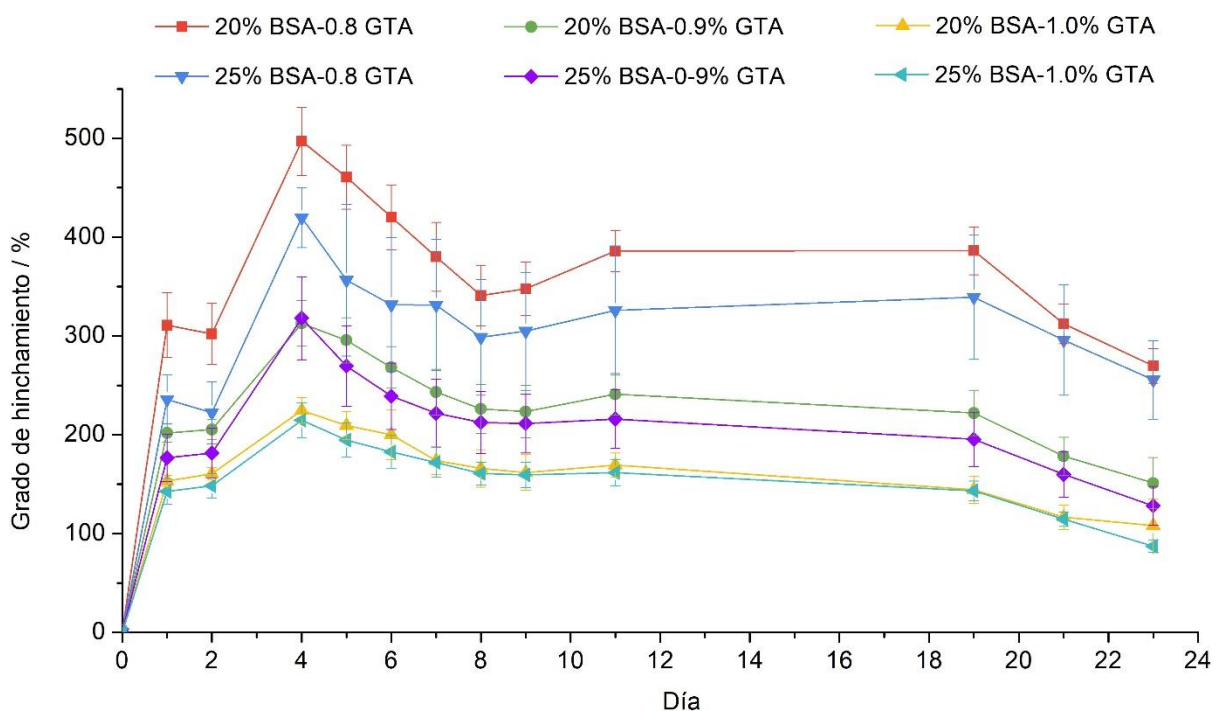


Los resultados del segundo experimento de hinchamiento se muestran en la figura 8, donde se observa una tendencia similar en todos los hidrogeles. Sin embargo, al comparar la figura 7 con la figura 8, se aprecia que la tendencia de hinchamiento de los hidrogeles varía ligeramente, acompañada de una diferencia numérica en el grado de hinchamiento.

Esta diferencia se explica en parte por la ausencia de un método de secado en el primer experimento, ya que los hidrogeles al tratar de secarse, se adherían firmemente al papel adsorbente; lo que ocasionaba daños en su estructura y pérdida de masa.

Figura 8

Efecto del porcentaje de BSA en el hidrogel con concentraciones de 0.8, 0.9 y 1.0 % (v/v) GTA



Para el segundo experimento, se tomó la decisión de emplear una superficie de teflón no adherente. En este caso, los hidrogeles se movieron repetidamente sobre la superficie del teflón para eliminar el exceso de agua de manera mecánica, lo cual permitió conservar la integridad del

hidrogel de mejor forma. También es importante señalar que, en esta segunda prueba, no fue posible medir el peso de las muestras en el tercer día. Por lo tanto, la comparación con los datos previamente registrados (figura 7) no puede realizarse de manera completa. Es probable que el equilibrio de hinchamiento se haya alcanzado al tercer día de inmersión en agua.

Sin embargo, debido a la falta de datos en ese punto de la gráfica, se sugiere que en el experimento dos se alcanzó el equilibrio el día 4. De todos modos, la información de las figuras 7 y 8 permitió concluir que el equilibrio de hinchamiento de los geles de BSA se lograba aproximadamente entre el tercer y cuarto día después de la inmersión en agua.

Por otra parte, el comportamiento del hidrogel observado en ambos experimentos, muestra que inicialmente se requiere un tiempo para la absorción de agua, exhibiendo una tendencia ascendente. Sin embargo, una vez alcanzada su capacidad de equilibrio, el hidrogel comienza a tener un comportamiento descendente. Esto se debe a la pérdida de masa, la cual podría ser resultado de una posible degradación hidrolítica de la proteína (Lisman et al., 2014).

Este proceso de degradación implica la absorción de agua, lo que no solo provoca el hinchamiento del material, sino también la ruptura de enlaces de hidrógeno intermoleculares. Como consecuencia, algunos enlaces peptídicos se vuelven susceptibles a la ruptura por hidrólisis. Cuando una molécula de agua interactúa con un enlace peptídico propenso a la hidrólisis, se produce la adición de un ion hidroxilo (OH^-) a uno de los extremos del enlace peptídico y un ion hidrógeno (H^+) al otro extremo, lo que resulta en la separación de los dos aminoácidos conectados y la liberación del agua. La velocidad de degradación dependerá de la concentración de GTA presente en el hidrogel (Hofmann et al., 2009).

Después de 10 días en inmersión, los hidrogeles mostraron una segunda etapa de hinchamiento. Seguidamente, se observa una degradación lenta hasta el día 19 y termina con una caída drástica en la masa del hidrogel hasta el día 23.

Se optó por no evaluar la degradación de los hidrogeles más allá del día 23 en inmersión, ya que el principal punto de interés radicó en hallar el primer equilibrio de hinchamiento, y así definir cuándo podían ser usados los hidrogeles para las pruebas de adsorción.

4. Capacidad de remoción de iones Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} de los hidrogeles de BSA-GTA

Con el objetivo de identificar el pH más apropiado para la eliminación de iones Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} , se examinaron los diagramas de especiación a concentraciones de 5, 15, 25, 50 y 100 ppm para cada ion (anexo A-C). Estos diagramas revelaron que, a valores de pH bajos, existe una proporción más alta de iones metálicos en forma libre, mientras que a valores de pH superiores a 6, disminuye la predominancia de los cationes libres en la solución. Como resultado de este análisis y considerando el punto isoeléctrico de la proteína (pH=5.1-5.5), se escogió utilizar valores de pH de la solución problema entre 4.5 y 5.0 para los ensayos de remoción.

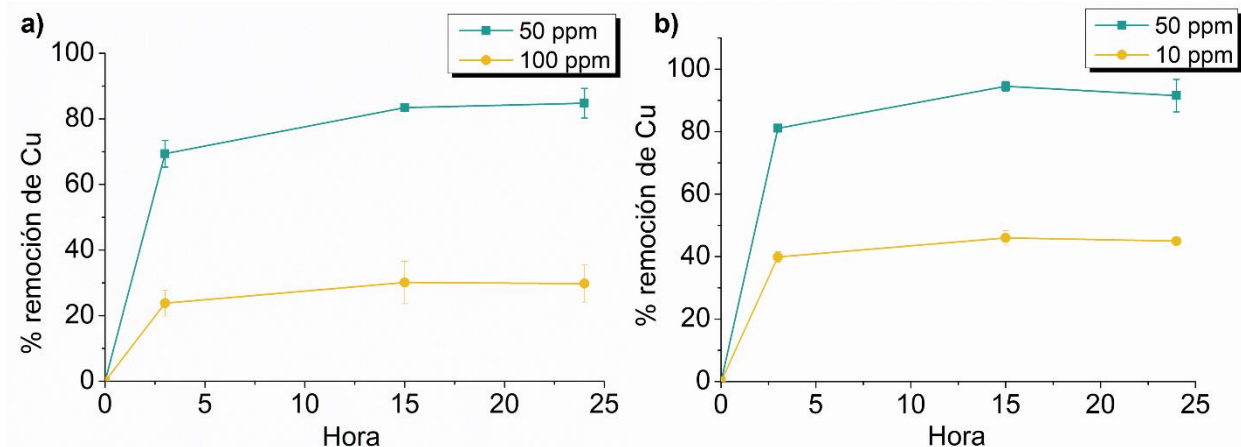
4.3.1 Efecto del tiempo de contacto

Para el primer experimento de remoción, se evaluaron concentraciones de 50 y 100 ppm, para Cu^{2+} y Ni^{2+} en un tiempo de 3, 15 y 24 horas. Esto se llevó a cabo utilizando hidrogeles de 20 y 25 % BSA con 0.9% de agente reticulante.

Las figuras 9 y 10 representan los porcentajes de remoción en función del tiempo. Durante las primeras 3 horas de contacto del adsorbente con el adsorbato, se aprecia un incremento en el porcentaje de iones removidos, independientemente de la concentración inicial.

Figura 9

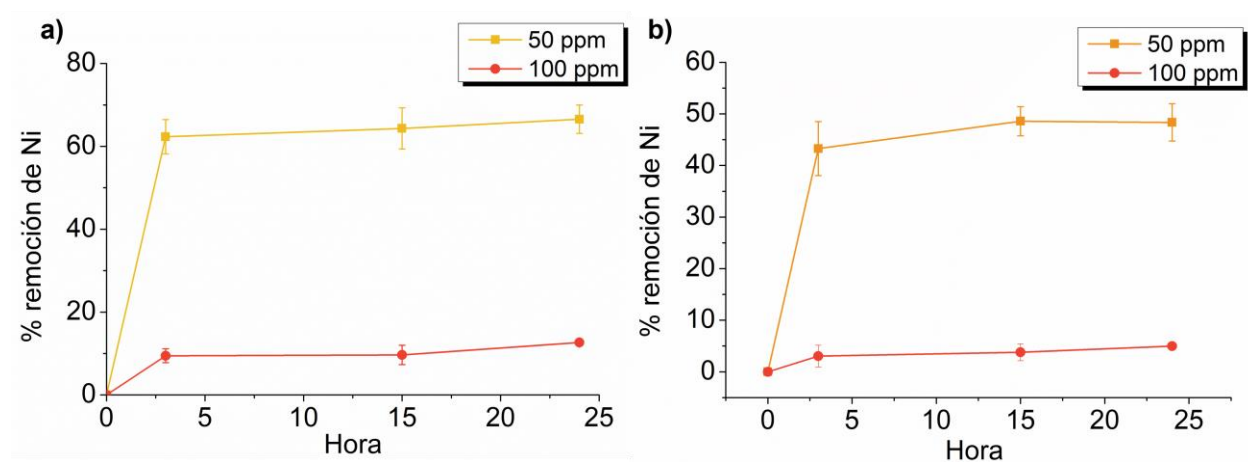
Remoción de Cu a diferentes concentraciones a lo largo del tiempo a) hidrogeles de 20 % BSA-0.9 % GTA y b) hidrogeles de 25 % BSA-0.9 %GTA.



En el periodo de 3a 15 horas, se presenta un leve aumento, lo que indica una remoción continua, pero a una velocidad menor. No obstante, después de las 15 horas de contacto con la proteína, en la figura 9a y 10a-b, no se muestra una variación notable de remoción a lo largo de ese periodo de 9 horas, a diferencia de lo observado en la figura 9b donde se muestra una leve disminución de la concentración durante el mismo intervalo de tiempo. Esto demostró que el tiempo de exposición a los iones metálicos tenía un efecto sobre la proteína, los iones metálicos interactúan con los aminoácidos presentes en la BSA, generando un aumento en la carga negativa del hidrogel, acumulando más iones, hasta que la superficie del hidrogel se satura. Adicionalmente, para ambos iones se obtuvieron tasas de remoción menores al emplear una concentración inicial de 100 ppm.

Figura 10

**Remoción de Ni a diferentes concentraciones a lo largo del tiempo a) Hidrogeles de 20 %BSA
b) Hidrogeles de 25 %BSA.**



Esto se atribuye a la mayor presencia de especies de sulfato de cobre y sulfato de níquel que se encuentran en la solución a concentraciones más altas. Además, es posible que, al haber mayor cantidad de cationes metálicos, mayor sea el nivel de competencia por los sitios activos en el hidrogel. Por otra parte, el cobre presentó una mayor afinidad para ser removido por los hidrogeles de BSA y al comparar los hidrogeles de 20 y 25 % de BSA se evidenció una mayor capacidad de remoción en los hidrogeles de 25 % de proteína, es decir, en el material que mayor número de sitios activos ofreció.

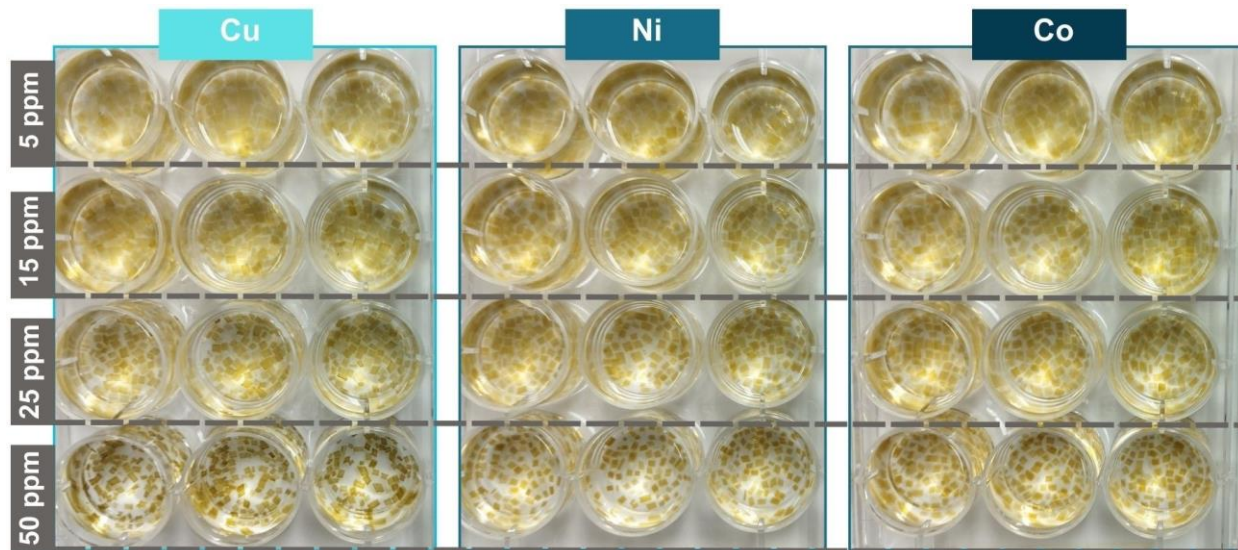
A partir de los resultados de estos experimentos, se seleccionó la formulación 25 %BSA-0.9 %GTA para las pruebas de remoción en el rango 5-50 ppm, manteniendo un tiempo de contacto con el adsorbente de 5 horas.

4.3.2 Efecto de la concentración inicial de los iones en la eficiencia de remoción

El efecto que tiene la concentración inicial de la solución problema al entrar en contacto con el hidrogel se muestra en la figura 11.

Figura 11

Efecto de la concentración inicial de los iones metálicos en la apariencia física del adsorbente



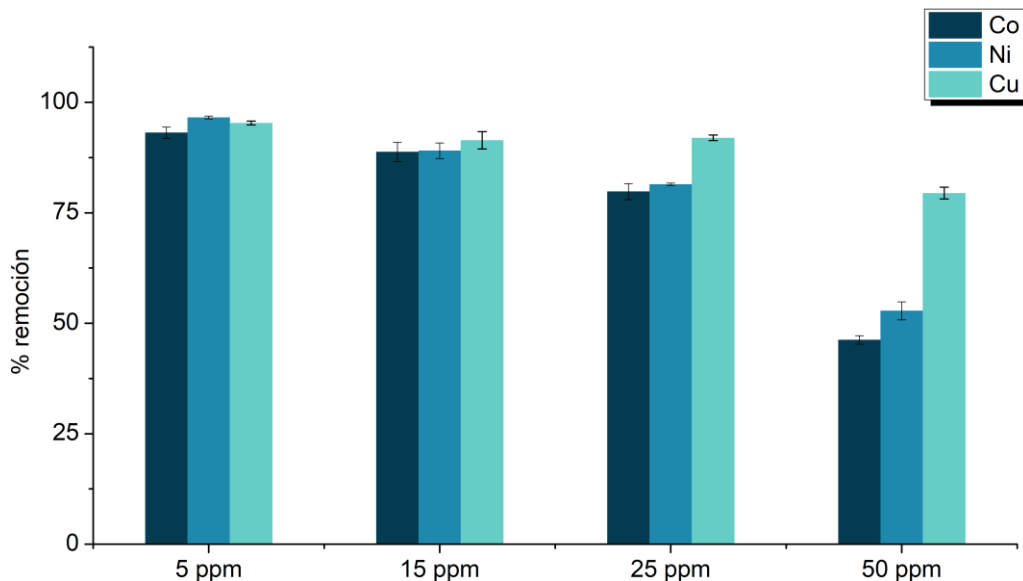
Los hidrogeles evaluados con concentraciones superiores a 15 ppm de los respectivos cationes metálicos, presentan una disminución en el tamaño que se hace más evidente a medida que la concentración del catión aumenta. Este cambio de tamaño podría deberse a una característica de los iones metálicos divalentes, que les permite actuar como puente para conectar dos moléculas de BSA y proporcionar una protección electrostática entre los grupos cargados negativamente de las moléculas de BSA vecinas (Jing et al., 2022). Esto permite que las moléculas se acerquen lo suficiente y se agreguen. La agregación de moléculas de proteína reduce el espacio

disponible para las moléculas de agua en la estructura, lo que provoca la desorción de agua y, por ende, una disminución en el tamaño del hidrogel.

En el caso del cobre, cuando el hidrogel fue añadido a una solución de Cu^{2+} de 50 ppm, se empezó a observar un cambio de coloración de amarillo a verde, principalmente los bordes de los hidrogeles, que se volvieron más oscuros con el paso del tiempo. Esto podría explicarse por la concentración alta del ion de cobre, que permite la saturación de los sitios de unión de la proteína con iones metálicos, dejando aminoácidos expuestos que se coordinan con el exceso de iones metálicos, lo que resulta en la formación de complejos de cobre con BSA (Alhazmi et al., 2021); dando una coloración verdosa al hidrogel.

Figura 12

Porcentaje de remoción de iones de Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} a diferentes concentraciones



La figura 12 muestra la remoción obtenida después de que el hidrogel estuvo en contacto con las soluciones sintéticas durante 5 horas. Se observó que, al disminuir las concentraciones de los iones metálicos en solución, aumentó el porcentaje de remoción de estos. En particular, con

una concentración de 5 ppm se obtuvo el mayor porcentaje de remoción. Los resultados revelaron porcentajes de aproximadamente 95.3 %, 96.7 % y 93.1 % para los iones Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} , respectivamente. Por otro lado, el cobre es el ion que se removió en mayor cantidad a concentraciones superiores a 15 ppm, con porcentajes de remoción superiores al 80 %. Por último, los hidrogeles mostraron una capacidad de remoción de cobalto y níquel bajas a concentraciones de 50 ppm.

5. Conclusiones

Se logró establecer una metodología para sintetizar hidrogeles por entrecruzamiento químico utilizando como matriz albúmina de suero bovino (BSA) y glutaraldehído (GTA) como agente reticulante. La composición de los hidrogeles fue del 20 y el 25 % (p/v) de BSA, mientras que la concentración del agente gelificante varió entre 0.6 y el 1.0 % (v/v).

La evaluación de estos hidrogeles se realizó mediante la observación visual de las propiedades mecánicas, así como un análisis cuantitativo de su capacidad de hinchamiento y degradación. Independientemente de la concentración de albúmina en el hidrogel, el incremento de la concentración de GTA resultó en hidrogeles más rígidos y estables, aunque con una capacidad de hinchamiento limitada y una velocidad de degradación menor. En contraste, las concentraciones más bajas de GTA dieron como resultado hidrogeles más flexibles, con una mayor tasa de hinchamiento y velocidades de degradación más aceleradas. Por otro lado, la concentración de BSA influyó significativamente en la capacidad de hinchamiento de todos los hidrogeles, mostrando un mayor grado de hinchamiento a concentraciones más bajas de BSA, a excepción de

los hidrogeles con una formulación del 1 % de GTA que mantuvieron un grado de hinchamiento similar. Además, todos los hidrogeles tendieron a estabilizarse entre el tercer y cuarto día de inmersión en agua, sin importar la formulación utilizada.

Los hidrogeles de BSA-GTA removieron efectivamente iones de Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} en las soluciones sintéticas contaminadas. La eficiencia de remoción de estos iones se vio afectada por la concentración de BSA en el hidrogel. De esta manera, los hidrogeles con una concentración del 25 % de BSA lograron remover 10 % más de iones de cobre y níquel en comparación con los hidrogeles de 20 % de BSA.

Asimismo, se evaluó el impacto de la concentración inicial del adsorbato en la capacidad de remoción de los hidrogeles con un 25 % de BSA, mostrando una capacidad de remoción superior al 93 %, cuando la concentración inicial de los iones se redujo a solo 5 ppm para cada tipo de ion. De manera general, los hidrogeles exhiben una capacidad de remoción de iones metálicos en el siguiente orden: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$.

La adsorción de estos iones metálicos generó cambios notorios en el color y el tamaño de los hidrogeles. Estos cambios se hicieron más evidentes a medida que se incrementaron las concentraciones de los iones metálicos en las soluciones.

Los resultados de estos experimentos indicaron que los hidrogeles de BSA desarrollados exhiben propiedades interesantes para la remoción de iones metálicos, y, por lo tanto, vale la pena ahondar su estudio para aplicaciones de limpieza de aguas contaminadas con metales pesados.

6. Recomendaciones

Para trabajos futuros de investigación se sugiere:

- Modificar la geometría del hidrogel para obtener esferas, con el propósito de aumentar el área de contacto.
- Determinar cuantitativamente las propiedades mecánicas de los hidrogeles de BSA-GTA
- Evaluar la selectividad de los hidrogeles de BSA al interactuar con una solución sintética que contenga varios iones metálicos simultáneamente.

Referencias Bibliográficas

- Arabi, S. H., Aghelnejad, B., Schwieger, C., Meister, A., Kerth, A., y Hinderberger, D. (2018). Serum albumin hydrogels in broad pH and temperature ranges: Characterization of their self-assembled structures and nanoscopic and macroscopic properties. *Biomaterials Science*, 6(3):478–492.
- Badsha, M. A., Khan, M., Wu, B., Kumar, A., y Lo, I. M. (2021). Role of surface functional groups of hydrogels in metal adsorption: From performance to mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 408:124463.
- Bal, W., Christodoulou, J., Sadler, P. J., y Tucker, A. (1998). Multimetal binding site of serum albumin. *Journal of inorganic biochemistry*, 70(1):33–39.
- Bal, W., Sokołowska, M., Kurowska, E., y Faller, P. (2013). Binding of transition metal ions to albumin: sites, affinities and rates. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) General Subjects*, 1830(12):5444–5455.
- Baler, K., Martín, O. A., Carignano, M. A., Ameer, G., Vila, J. A., y Szleifer, I. (2014). Electrostatic unfolding and interactions of albumin driven by pH changes: a molecular dynamics study. *The journal of physical chemistry B*, 118(4):921–930.
- Barth, M. y Schmidt, C. (2021). Quantitative cross-linking of proteins and protein complexes proteins complexes. In *Quantitative Methods in Proteomics*, pages 385–400. Springer.
- Bashir, A., Malik, L. A., Ahad, S., Manzoor, T., Bhat, M. A., Dar, G., y Pandith, A. H. (2019).

Removal of heavy metal ions from aqueous system by ionexchange and biosorption methods. *Environmental Chemistry Letters*, 17(2):729–754.

Benalia, M. C., Youcef, L., Bouaziz, M. G., Achour, S., y Menasra, H. (2022). Removal of heavy metals from industrial wastewater by chemical precipitation: mechanisms and sludge characterization. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 47(5):5587–5599.

Bui, T. H., Lee, W., Jeon, S.-B., Kim, K.-W., y Lee, Y. (2020). Enhanced Gold(III) adsorption using glutaraldehyde-crosslinked chitosan beads: Effect of crosslinking degree on adsorption selectivity, capacity, and mechanism. *Separation and Purification Technology*, 248:116989.

Burciaga-Montemayor, N. G., Claudio-Rizo, J. A., Cano-Salazar, L. F., Martínez-Luévanos, A., y Vega Sánchez, P. (2020). Compósitos en estado hidrogel con aplicación en la adsorción de metales pesados presentes en aguas residuales. *TIP. Revista especializada en ciencias químico-biológicas*, 23.

Cai, X., Zheng, X., Zhang, D., Iqbal, W., Liu, C., Yang, B., Zhao, X., Lu, X., y Mao, Y. (2019). Microbial characterization of heavy metal resistant bacterial strains isolated from an electroplating wastewater treatment plant. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 181:472–480.

Chai, W. S., Cheun, J. Y., Kumar, P. S., Mubashir, M., Majeed, Z., Banat, F., Ho, S.-H., y Show, P. L. (2021). A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. *Journal of Cleaner Production*, 296:126589.

Chen, Q., Yao, Y., Li, X., Lu, J., Zhou, J., y Huang, Z. (2018). Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates. *Journal of Water Process Engineering*, 26:289–300.

Darban, Z., Shahabuddin, S., Gaur, R., Ahmad, I., y Sridewi, N. (2022). Hydrogel based adsorbent material for the effective removal of heavy metals from wastewater: a comprehensive review. *Gels*, 8(5):263.

Dizge, N. y Tansel, B. (2011). Multiparametric investigation of competitive and noncompetitive sorption characteristics of SMP fractions (carbohydrate and protein) on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2):996–1004.

Doyo, A. N., Kumar, R., y Barakat, M. (2023). Recent advances in cellulose, chitosan, and alginate based biopolymeric composites for adsorption of heavy metals from wastewater. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 151:105095.

Fadlillah, L. N., Utami, S., Rachmawati, A. A., Jayanto, G. D., y Widyastuti, M. (2023). Ecological risk and source identifications of heavy metals contamination in the water and surface sediments from anthropogenic impacts of urban river, Indonesia. *Heliyon*, 9(4).

Fu, F. y Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, 92(3):407–418.

Ghorpade, A. y Ahammed, M. M. (2018). Water treatment sludge for removal of heavy metals from electroplating wastewater. *Environmental Engineering Research*, 23(1):92–98.

Gong, W.-J., Niu, Z.-F., Wang, X.-R., y Zhao, H.-P. (2021). How the soil microbial communities and activities respond to long term heavy metal contamination in electroplating contaminated site. *Microorganisms*, 9(2):362.

Gu, J.-n., Liang, J., Chen, C., Li, K., Zhou, W., Jia, J., y Sun, T. (2020). Treatment of real deplating wastewater through an environmental friendly precipitation-electrodeposition oxidation process: Recovery of silver and copper and reuse of wastewater. *Separation and Purification Technology*, 248:117082.

Haq, F., Mehmood, S., Haroon, M., Kiran, M., Waseem, K., Aziz, T., y Farid, A. (2022). Role of starch-based materials as a biosorbents for the removal of dyes and heavy metals from wastewater. *Journal of Polymers and the Environment*, 30(5):1730–1748.

Hofmann, D., Entrialgo-Castaño, M., Kratz, K., y Lendlein, A. (2009). Knowledge-based approach towards hydrolytic degradation of polymer-based biomaterials. *Advanced materials*, 21(32-33):3237–3245.

Jahanban-Esfahlan, A. y Panahi-Azar, V. (2016). Interaction of glutathione with bovine serum albumin: Spectroscopy and molecular docking. *Food chemistry*, 202:426–431.

Jiao, G.-J., Ma, J., Li, Y., Jin, D., Zhou, J., y Sun, R. (2022). Removed heavy metal ions from wastewater reuse for chemiluminescence: Successive application of lignin-based composite hydrogels. *Journal of Hazardous Materials*, 421:126722.

Jing, P., Li, Y., Su, Y., Liang, W., y Leng, Y. (2022). The role of metal ions in the behavior of

- bovine serum albumin molecules under physiological environment. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 267:120604.
- Joshi, S., Singh, H., Sharma, S., Barman, P., Saini, A., y Verma, G. (2021). Synthesis and characterization of graphene oxide bovine serum albumin conjugate membrane for adsorptive removal of cobalt(II) from water. *International Journal of Environmental Science and Technology*, pages 1–14.
- Kumar, H. N., Nagaraju, D., Yhobu, Z., Shivakumar, P., Kumara, K. M., Budagumpi, S., y Praveen, B. (2022). Recent advances in onsite monitoring of heavy metal ions in the environment. *Microchemical Journal*, page 107894.
- Li, S., Dai, M., Ali, I., Bian, H., y Peng, C. (2023). Recovery of nickel from actual electroplating wastewater by integrated electrodeposition with adsorption pretreatment technique. *Process Safety and Environmental Protection*, 172:417–424.
- Li, Y., Liu, H., Mu, C., Gu, J., y Li, C. (2024). Probing the interaction between encapsulated ethoxyquin and its β -cyclodextrin inclusion complex with bovine serum albumin. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 304:123259.
- Lisman, A., Butruk, B., Wasiak, I., y Ciach, T. (2014). Dextran/Albumin hydrogel sealant for Dacron® vascular prosthesis. *Journal of Biomaterials Applications*, 28(9):1386–1396.
- Liu, J., Zhang, X.-H., Tran, H., Wang, D.-Q., y Zhu, Y.-N. (2011). Heavy metal contamination and risk assessment in water, paddy soil, and rice around an electroplating plant.

Environmental Science and Pollution Research, 18:1623–1632.

Lizarazo, M. F., Herrera, C. D., Celis, C. A., Pombo, L. M., Teherán, A. A., Pineros, L. G., Forero, S. P., Velandia, J. R., Díaz, F. E., Andrade, W. A., et al. (2020). Contamination of staple crops by heavy metals in Sibaté, Colombia. *Heliyon*, 6(7).

Malik, L. A., Bashir, A., Qureashi, A., y Pandith, A. H. (2019). Detection and removal of heavy metal ions: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 17:1495–1521.

Marapureddy, S. G. y Thareja, P. (2022). Synergistic effect of chemical crosslinking and addition of graphene-oxide in chitosan—hydrogels, films, and drug delivery. *Materials Today Communications*, 31:103430.

Milićević, S., Vlahović, M., Kragović, M., Martinović, S., Milošević, V., Jovanović, I., & Stojmenović, M. (2020). Removal of copper from mining wastewater using natural raw material—comparative study between the synthetic and natural wastewater samples. *Minerals*, 10(9), 753.

Moersidik, S. S., Nugroho, R., Handayani, M., Pratama, M. A., et al. (2020). Optimization and reaction kinetics on the removal of nickel and cad from wastewater from electroplating industry using electrocoagulation and advanced oxidation processes. *Heliyon*, 6(2).

Nakhjiri, A. T., Sanaeepur, H., Amooghin, A. E., y Shirazi, M. M. A. (2022). Recovery of precious metals from industrial wastewater towards resource recovery and environmental

- sustainability: A critical review. *Desalination*, 527:115510.
- Ong, J., Zhao, J., Justin, A. W., y Markaki, A. E. (2019). Albumin based hydrogels for regenerative engineering and cell transplantation. *Biotechnology and Bioengineering*, 116(12):3457–3468.
- Ong, J., Zhao, J., Levy, G. K., Macdonald, J., Justin, A. W., y Markaki, A. E. (2020). Functionalisation of a heatderived and bioinert albumin hydrogel with extracellular matrix by air plasma treatment. *Scientific Reports*, 10(1):12429.
- Pavoni, J. M. F., dos Santos, N. Z., May, I. C., Pollo, L. D., y Tessaro, I. C. (2021). Im pact of acid type and glutaraldehyde crosslinking in the physicochemical and mechanical properties and biodegradability of chitosan films. *Polymer Bulletin*, 78:981–1000.
- Pooja, G., Kumar, P. S., Prasannamedha, G., Varjani, S., y Vo, D.-V. N. (2021). Sustaina ble approach on removal of toxic metals from electroplating industrial wastewater using dissolved air flotation. *Journal of Environmental Management*, 295:113147.
- Punia, A. (2021). Role of temperature, wind, and precipitation in heavy metal contamination at copper mines: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(4):4056– 4072.
- Rajoria, S., Vashishtha, M., y Sangal, V. K. (2022). Treatment of electroplating industry wastewater: a review on the various techniques. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(48):72196–72246.

- Rathi, B. S. y Kumar, P. S. (2021). Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. *Environmental Pollution*, 280:116995.
- Reddy, N., Reddy, R., y Jiang, Q. (2015). Crosslinking biopolymers for biomedical applications. *Trends in biotechnology*, 33(6):362–369.
- Saleh, T. A. (2022). Chapter 2 - adsorption technology and surface science. In Saleh, T. A., editor, *Surface Science of Adsorbents and Nanoadsorbents*, volume 34 of *Interface Science and Technology*, pages 39–64. Elsevier.
- Saleh, T. A., Mustaqeem, M., y Khaled, M. (2022). Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 17:100617.
- Sanaeifar, N., Mäder, K., y Hinderberger, D. (2020). Nanoscopic characterization of stearic acid release from bovine serum albumin hydrogels. *Macromolecular Bioscience*, 20(8):2000126.
- Sankaran, R., Show, P. L., Ooi, C.-W., Ling, T. C., Shu-Jen, C., Chen, S.-Y., y Chang, Y.-K. (2020). Feasibility assessment of removal of heavy metals and soluble microbial products from aqueous solutions using eggshell wastes. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 22:773–786.
- Santos, M. B., de Carvalho, C. W. P., y Garcia-Rojas, E. E. (2018). Heteroprotein complex formation of bovine serum albumin and lysozyme: Structure and thermal stability. *Food Hydrocolloids*, 74:267–274.

- Sapari, N., Idris, A., y Hamid, N. H. A. (1996). Total removal of heavy metal from mixed plating rinse wastewater. *Desalination*, 106(1):419–422.
- Senanu, L. D., Kranjac-Berisavljevic, G., y Cobbina, S. J. (2023). The use of local materials to remove heavy metals for household scale drinking water treatment: A review. *Environmental Technology & Innovation*, page 103005.
- Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A. P., Kim, H. Y., y Joshi, M. K. (2021). Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4):105688.
- Torres, A. D. y Hernández, S. D. (2021). Metodología para la fabricación y evaluación de un material a base de albúmina de suero bovino para la limpieza de aguas contaminadas con metales pesados. Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander.
- Tsai, D.-H., DelRio, F. W., Keene, A. M., Tyner, K. M., MacCuspie, R. I., Cho, T. J., Zachariah, M. R., y Hackley, V. A. (2011). Adsorption and conformation of serum albumin protein on gold nanoparticles investigated using dimensional measurements and in situ spectroscopic methods. *Langmuir*, 27(6):2464–2477.
- Uddin, M. y Alam, F. B. (2023). Health risk assessment of the heavy metals at wastewater discharge points of textile industries in Tongi, Shitalakkhya, and Dhaleshwari, Bangladesh. *Journal of Water and Health*, 21(5):586–600.

Varghese, A. G., Paul, S. A., y Latha, M. (2019). Remediation of heavy metals and dyes from wastewater using cellulose based adsorbents. *Environmental Chemistry Letters*, 17:867– 877.

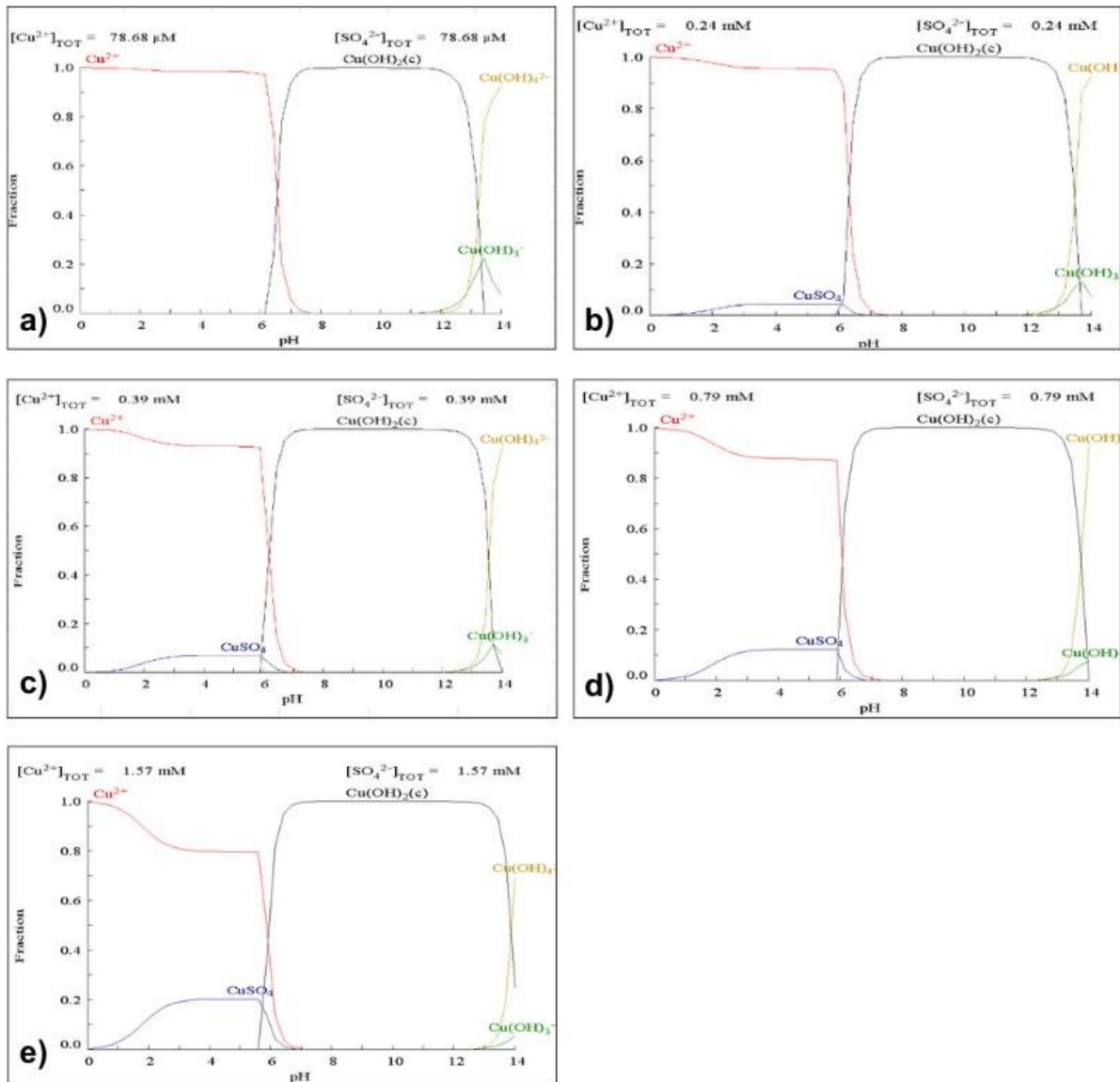
Xiong, W., Yang, M., Wang, J., Wang, H., Zhao, P., Li, Z., Liu, B., Kong, X., Duan, H., y Zhao, Y. (2023). Removal, recycle and reutilization of multiple heavy metal ions from electroplating wastewater using superstable mineralizer Cabased layered double hydroxides. *Chemical Engineering Science*, 279:118928.

Zheng, Q., Li, Q., Tao, Y., Gong, J., Shi, J., Yan, Y., Guo, X., y Yang, H. (2023). Efficient removal of copper and silver ions in electroplating wastewater by magnetic-MOF based hydrogel and a reuse case for photocatalytic application. *Chemosphere*, 340:139885.

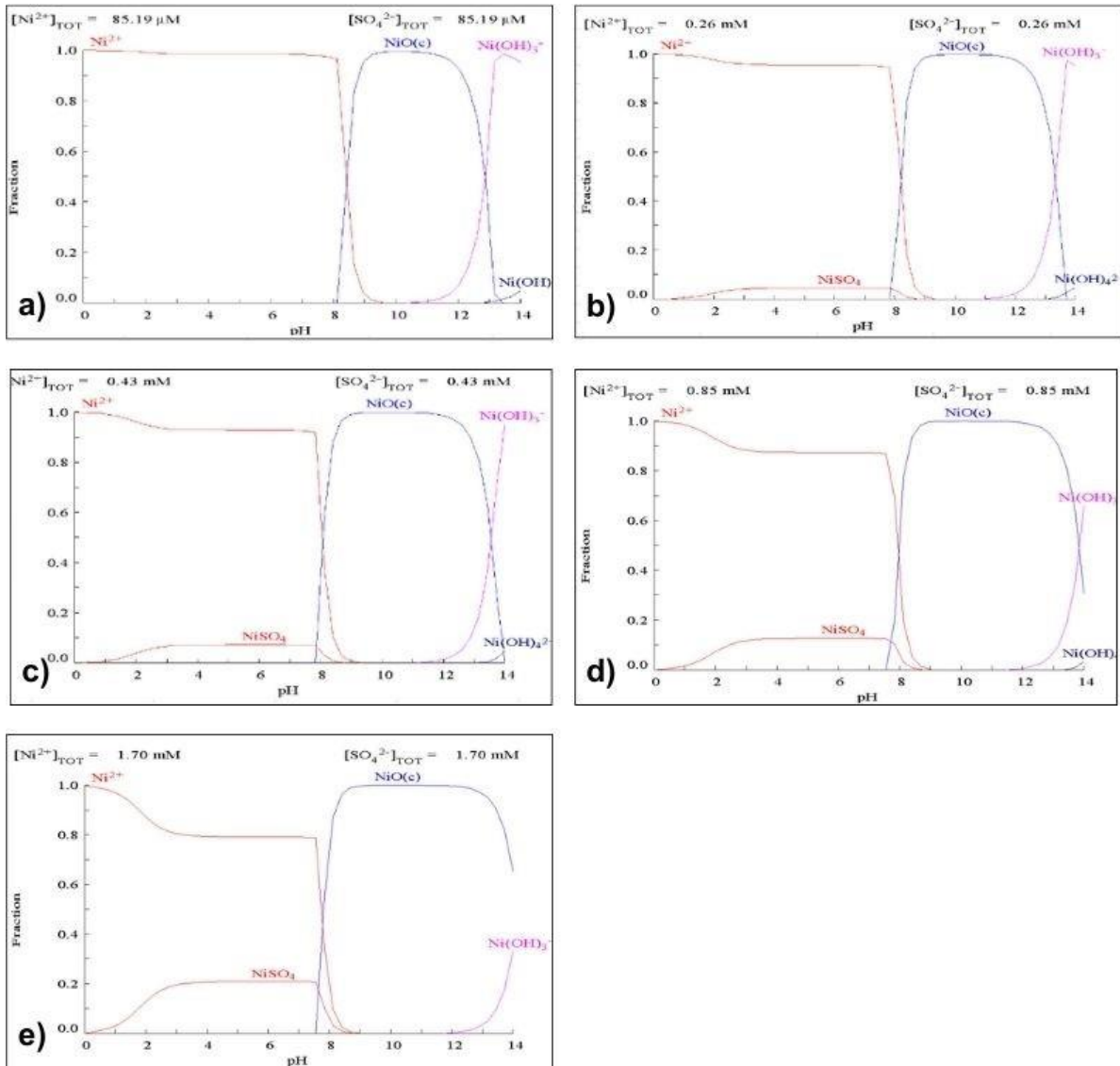
Zhou, Y., Liu, Z., Bo, A., Tana, T., Liu, X., Zhao, F., Sarina, S., Jia, M., Yang, C., Gu, Y., et al. (2020). Simultaneous removal of cationic and anionic heavy metal contaminants from electroplating effluent by hydrotalcite adsorbent with disulfide (S^{2-}) intercalation. *Journal of hazardous materials*, 382:121111.

Apéndices

Apéndice A. Diagramas de especiación de CuSO_4 a diferentes concentraciones (a) 5ppm, (b) 15ppm, (c) 25ppm, (d) 50ppm y (e) 100ppm.



Apéndice B. Diagramas de especiación de NiSO_4 a diferentes concentraciones (a) 5ppm, (b) 15ppm, (c) 25ppm, (d) 50ppm y (e) 100ppm.



Apéndice C. Diagramas de especiación de CuSO_4 a diferentes concentraciones (a) 5ppm, (b) 15ppm, (c) 25ppm, (d) 50ppm y (e) 100ppm.

