

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

Angie Tatiana Torres Peña y Silvia Daniela Hernández López

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniera Metalúrgica

Directora

Viviana Raquel Güiza Argüello

PhD en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas
Escuela de Ingeniería Metalúrgica
Bucaramanga

2021

Dedicatoria

A mis padres, Jovanha López y José Hernández por todos sus esfuerzos por brindarme siempre lo mejor, por su cariño y comprensión en cada una de mis decisiones. A mis hermanos Camilo Hernández y Joseph Hernández por ser mis fieles compañeros y con quienes espero compartir muchos más éxitos. A mis abuelos, Israel López y Lucila Franco, por todo el apoyo y buenos consejos que me han dado con tanto amor.

Ustedes son el pilar de mi vida, mi razón para seguir adelante y alcanzar mis metas.

A mi pareja, Javier Matiz quien ha permanecido a mi lado desde el inicio de mi recorrido por la Universidad, por siempre creer en mis capacidades y motivarme aún en los momentos más difíciles.

A mis compañeros y amigos, Angie Torres, Gabriela Bacca, Luis de la Rosa y Sergio Mendoza por tantos momentos inolvidables a lo largo de este trayecto juntos. Mejores personas no pude conocer.

Dedico la culminación de este proyecto a todos ustedes por apoyarme incondicionalmente y brindarme enseñanzas invaluable que me han forjado como la persona que soy en la actualidad.

Silvia Daniela Hernández López

Dedicatoria

A Dios por todas las bendiciones y oportunidades que me ha brindado a lo largo de mi vida.

A mis padres, hermano y primo, quienes con su amor, fe y comprensión me han apoyado e impulsado constantemente para alcanzar mis metas y sueños, especialmente a mis padres, Ruth Peña y Cristian Torres, por sus sacrificios y esfuerzos para hacer de mí una mujer integra, por sus consejos, cariño y amor incondicional. A mi hermano, Alejandro Torres, quien espero que siempre tenga éxitos en todo lo que se proponga, sé que con esfuerzo y dedicación lo logrará.

Mis triunfos son dedicados a ustedes.

A la profesora Viviana Güiza, por su paciencia, apoyo y confianza en mí, por brindar consejos, compañía cuando más se necesita y ser una maestra ejemplar que ayuda a superar y afrontar retos con la mejor actitud.

A mis amigos, Daniel Pinto, Eliana Mantilla, Silvia Hernández, Deiby Barbosa, Keyner Fernández, Sirley García, Gabriela Bacca, Luis de la Rosa y Sergio Mendoza por compartir momentos memorables, conocimientos, alegrías, tristezas, enseñanzas y consejos en esta etapa de mi vida.

Este proyecto se lo dedico a ustedes por su constante apoyo y compañía durante todo este proceso.

Angie Tatiana Torres Peña

Agradecimientos

Agradecemos todo su empeño y dedicación a la profesora Viviana Güiza, quien más que nuestra directora de proyecto fue nuestra madre académica, guía, mentora y amiga. Por estar siempre dispuesta a creer en nuestras capacidades, por todas sus enseñanzas y continuo acompañamiento, por escuchar y dar consejos en nuestros tiempos difíciles.

Porque la influencia de un buen profesor nunca podrá ser borrada.

Tabla de contenido

Introducción	10
1. Objetivos	12
1.1 Objetivo general	12
1.2 Objetivos específicos	12
2. Desarrollo del tema	13
2.1 Marco referencial	13
2.2 Método	16
2.3 Resultados	16
3. Conclusiones	30
Referencias bibliográficas	33

Lista de tablas

Tabla 1 . Resumen del estado del arte de materiales para remoción de metales pesados.....	18
Tabla 2 Resumen del estado del arte de materiales basados en albúmina de suero bovino para remoción de metales pesados.....	22
Tabla 3. Concentraciones de iones Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} .y pH de solución contaminada reportados en la bibliografía consultada.....	26
Tabla 4. Condiciones recomendadas para evaluar el desempeño del hidrogel en soluciones de CuSO_4 , NiSO_4 y CoSO_4	30

Lista de figuras

Figura 1. Esquema de la metodología para la fabricación de hidrogeles BSA-GA.....	25
Figura 2. Diagramas de especiación de CuSO_4 a concentraciones a) 0,01 g/L; b) 0,05 g/L; c) 0,1 g/L y d) 0,5 g/L.....	27
Figura 3. Diagramas de especiación de NiSO_4 a concentraciones a) 0,01 g/L; b) 0,05 g/L; c) 0,1 g/L y d) 0,5 g/L.....	28
Figura 4. Diagramas de especiación de CoSO_4 a concentraciones a) 0,01 g/L; b) 0,05 g/L; c) 0,1 g/L y d) 0,5 g/L.....	29

Resumen

Título: 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^{1*}

Autor: Angie Tatiana Torres Peña, Silvia Daniela Hernández López, Viviana Raquel Güiza Argüello^{2**}

Palabras Clave: Albúmina de suero bovino, metales pesados, glutaraldehído, entrecruzamiento químico, hidrogel.

Descripción:

Debido al aumento de actividad industrial y por tanto de la cantidad de desechos tóxicos que contienen metales pesados, cuya acumulación y puesta en contacto con el organismo produce alteraciones y complicaciones a la salud, el desarrollo de nuevas técnicas y materiales que puedan ser utilizados para tratar dichos residuos, se ha convertido en un tema de gran importancia para la ciencia. En el presente estudio se plasma la realización y análisis de la revisión del estado del arte correspondiente al desarrollo de materiales para la limpieza de aguas contaminadas con metales pesados identificando las variables fundamentales, así como las ventajas y limitaciones de cada uno de estos. Así mismo, se presenta a la albúmina de suero bovino (BSA) como un compuesto prometedor para el desarrollo de un nuevo material tipo hidrogel considerando sus propiedades como agente quelante y alta biodegradabilidad, lo que lo posiciona como una propuesta innovadora y sostenible para futuros estudios en este campo de aplicación. Con base en esto, se plantea una metodología detallada para la síntesis de hidrogeles utilizando la técnica de entrecruzamiento químico con glutaraldehído (GA), y, por medio de una estimación teórica usando el software Medusa, se determinaron las condiciones experimentales óptimas de concentración y pH de las soluciones para evaluar el hidrogel BSA-GA en presencia de iones Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} .

^{1*} Trabajo de Grado

^{2**} Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director: PhD. En Ingeniería Química Viviana Raquel Güiza Argüello.

Abstract

Title: Methodology for the manufacture and evaluation of a bovine serum albumin-based material for cleaning water contaminated with heavy metals ^{3*}

Author: Angie Tatiana Torres Peña, Silvia Daniela Hernández López, Viviana Raquel Güiza Argüello^{4*}

Key Words: Bovine serum albumin, heavy metals, glutaraldehyde, chemical crosslinking, hydrogel.

Description:

Due to the increase in industrial activity and therefore in the amount of toxic wastes containing heavy metals, whose accumulation and contact with the organism produces alterations and complications to health, the development of new techniques and materials that can be used to treat these wastes has become a topic of great importance for science. In the present study, the realization and analysis of the revision of the state of research corresponding to the development of materials for cleaning water contaminated with heavy metals is presented, identifying the fundamental variables, as well as the advantages and limitations of each one of them. Likewise, bovine serum albumin (BSA) is presented as a promising compound for the development of a new hydrogel-type material considering its properties as a chelating agent and high biodegradability, which positions it as an innovative and sustainable proposal for future studies in this field of application. Based on this, a detailed methodology for the synthesis of hydrogels using the chemical crosslinking technique with glutaraldehyde (GA) is proposed, and, by means of a theoretical estimation using Medusa software, the optimal experimental conditions of concentration and pH of the solutions were determined to evaluate the BSA-GA hydrogel in the presence of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Co^{2+} ions.

^{3*} Degree Work

^{4*} Faculty of Physicochemical Engineering. Department of Metallurgical Engineering. Director: PhD. In Chemical Engineering Viviana Raquel Güiza Argüello.

Introducción

La contaminación de recursos hídricos con metales pesados es considerada un grave problema ambiental y de salud pública, debido a la alta toxicidad de estos agentes, los cuales generalmente provienen de diversas etapas de la actividad de industrias químicas, mineras, textiles y agrícolas, que al entrar en contacto con los organismos vivos, tienden a acumularse, afectando así los procesos metabólicos celulares normales, siendo generadores de diversas complicaciones a la salud como pueden ser daños a los sistemas gastrointestinal y neurológico, lesiones permanentes en diferentes órganos, e incluso cáncer, así como el deterioro de la fauna y flora, según varios reportes de estudios realizados (Masindi & Muedi, 2018). Se estima que aproximadamente el 80% de las aguas residuales industriales y municipales se liberan al medio ambiente sin ningún tratamiento previo (Joseph et al., 2019). Como consecuencia de esto, diversos métodos para la limpieza de fuentes hídricas contaminadas con metales pesados han sido estudiados, entre los que se destacan la precipitación química, la electroobtención, membranas de filtración y fotocatalisis, entre otras. Sin embargo, estas técnicas actualmente empleadas, además de presentar diversas limitaciones, tales como baja selectividad, altos costos y tiempos de operación, o la generación de grandes volúmenes de lodos contaminados, no son suficientes para disminuir la problemática debido al gran aumento de actividad industrial en las últimas décadas.

En este contexto, se hace necesario direccionar esfuerzos hacia la investigación y el desarrollo de materiales con propiedades mejoradas para la descontaminación de aguas, los cuales permitan superar las limitaciones de los sistemas actualmente usados para la remoción de metales pesados y que a su vez ofrezcan mayor biodegradabilidad, versatilidad, y sostenibilidad ambiental. Por lo tanto, el presente trabajo de grado plantea el estudio de la albúmina de suero bovina, una proteína

presente en los desechos de la industria frigorífica, cuyo rol biológico está fundamentado en sus altas propiedades quelantes, para la fabricación de materiales biodegradables para la remoción de iones Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} de aguas contaminadas.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Proponer una metodología para la fabricación y evaluación de un material basado en el uso de albúmina de suero bovino, para aplicaciones de limpieza de aguas contaminadas con metales pesados.

1.2 Objetivos Específicos

- Realizar una rigurosa revisión del estado del arte en el área del desarrollo de materiales para la limpieza de aguas contaminadas con metales pesados, identificando los principales retos científicos en este campo.
- Proponer una metodología de fabricación de un material basado en el uso de albúmina de suero bovino, a partir de la revisión de la literatura realizada anteriormente.
- Determinar teóricamente las condiciones experimentales que permitan evaluar el desempeño del material propuesto en la remoción de iones Ni^{+2} , Co^{+2} y Cu^{+2} , de aguas residuales sintéticas, utilizando la herramienta de software Medusa.

2. Desarrollo del tema.

2.1 Marco referencial

Técnicas para la remoción de metales pesados de fuentes hídricas

Debido a las altas concentraciones de metales pesados encontrados en las fuentes hídricas, su toxicidad y las consecuencias tanto para el medio ambiente como para la salud, se han estudiado y creado diversas técnicas de limpieza de aguas residuales. Estas técnicas son principalmente: uso de resinas de intercambio iónico, precipitación química, electroobtención, nano fotocatalisis, membranas cerámicas de nanofiltración y adsorción. Según Zhang et al., 2019, las resinas de intercambio iónico son compuestos que contienen gran cantidad de grupos funcionales y además son insolubles en agua; por esto, tienen una alta capacidad para adsorber iones, aunque son materiales altamente costosos y poco selectivos, factores que limitan su uso. Por otro lado, la precipitación química consiste en precipitar los metales solubles con hidróxidos usando reactivos alcalinos, y aunque este método es de relativo bajo costo, ocasiona daños ambientales colaterales debido a la generación de lodos contaminados (Barakat, 2011). Por su parte, la técnica de electroobtención y el uso de membranas cerámicas de nanofiltración no necesitan productos químicos adicionales y no generan residuos, pero tienen altos costos de operación (Donkadokula et al., 2020). Igualmente, la nano fotocatalisis elimina los residuos sólidos de manera efectiva y es de gran utilidad para degradar los contaminantes, aunque es un método que requiere una gran inversión económica y de tiempos de operación.

Finalmente, la adsorción, como método para remoción de iones de metales pesados se ha investigado con algunos materiales naturales como el carbón activado, paja de arroz, eucalipto, celulosa, esponjas de luffa, conchas de material marino, entre otros. Este método ha demostrado

alta eficiencia, ahorro de energía significativo, alta disponibilidad y bajo precio, pero a pesar de estas ventajas, esta técnica se debe complementar con otros sistemas híbridos como bioprecipitación, bioreducción y procesos electroquímicos debido a que existe una limitada aplicación industrial respecto a las tecnologías de biosorción (Ameri et al., 2020).

Albúmina de suero bovina como agente quelante

La albúmina de suero bovina (BSA, por sus siglas en inglés) es una proteína de gran interés científico, debido a que presenta un 76% de similitud con la misma proteína presente en el plasma humano, la albúmina de suero humano (HSA)(Anand & Mukherjee, 2013). Adicionalmente, la BSA es altamente biocompatible y ampliamente disponible, con propiedades biológicas únicas que pueden ser potencialmente aprovechadas en múltiples aplicaciones. Entre sus propiedades, Kragh-Hansen, 2013, recalca la capacidad que posee para coordinarse con una cantidad de moléculas pequeñas catiónicas y aniónicas gracias a los 583 aminoácidos que le componen. La BSA está compuesta por tres dominios homólogos (I, II, III) y cada uno de ellos se divide en subdominios A y B. Cada uno de estos sitios contienen cavidades hidrofóbicas las cuales permiten que la BSA acomode y transporte varias moléculas, con lo cual se han realizado estudios con el fin de comprobar su efectividad para ser utilizada como posible componente en el desarrollo de materiales con capacidad de atrapar elementos como iones de metales pesados presentes en un sistema específico.

Técnicas para la síntesis de hidrogeles basados en el uso de la BSA.

La versatilidad de la albúmina de suero bovina como biomaterial ha permitido el desarrollo de investigaciones con el fin de determinar la viabilidad de su uso para la fabricación de diversos

tipos de materiales como membranas, nanoesferas, partículas híbridas e hidrogeles. Sin embargo, la síntesis de hidrogeles basados en esta proteína ha tenido un enfoque especialmente atractivo, debido a la alta capacidad de la BSA para gelificar a bajas concentraciones, su estabilidad e inercia. Las principales técnicas utilizadas en los últimos diez años para la síntesis de hidrogeles de albúmina incluyen los hidrogeles producidos a partir de pH inducido en los cuales se hace uso de la manipulación del pH a cierta temperatura para polimerizar la albúmina en solución (Ong et al 2019). Este método de síntesis genera hidrogeles translúcidos y biocompatibles, pero con propiedades mecánicas inferiores comparado con los geles obtenidos por otros métodos.

Por otra parte, se encuentran los hidrogeles térmicamente inducidos, cuya técnica de fabricación utiliza rangos de temperatura entre los 37° y 80°C. Sin embargo, factores como la concentración de albúmina, la presencia de grupos reactivos redox y el pH son de esencial control durante la gelificación (Arabi et al., 2018). Adicionalmente, en el estudio de este tipo de hidrogeles se recalcan mejores propiedades mecánicas que los hidrogeles inducidos por pH, y una alta resistencia a la degradación química y fisiológica (Ong et al 2019).

Por último, de acuerdo con Kapoor, n.d. el entrecruzamiento químico consiste en inducir la formación de enlaces covalentes entre las proteínas con el apoyo de un reactivo reticulante, el cual contiene una gran variedad de grupos terminales que reaccionan con grupos funcionales, aminas, cisteínas, ésteres, éteres, entre otros. Actualmente, para la fabricación de hidrogeles a partir de proteínas, se usan agentes reticulantes como glutaraldehído, adipimidato de dimetilo (DMA), suberimidato de dimetilo (DMS), persulfato de amonio (APS), diacrilato de polietilenglicol (PEGDA), pimelimidato de dimetilo (DMP), entre otros. Por medio de esta técnica pueden

obtenerse hidrogeles biodegradables más robustos mecánicamente, manteniendo a su vez un bajo costo de producción.

2.2 Método

Se realizó la recopilación de información sobre el estado del arte a partir del año 2015 en el área de desarrollo de materiales para la limpieza de aguas contaminadas con metales pesados, utilizando las bases de datos de la Universidad. La síntesis de información se organizó en tablas de acuerdo a aspectos como el tipo de material investigado, las condiciones experimentales utilizadas, resultados obtenidos, ventajas y limitaciones identificadas. Luego, a partir del análisis de la información recopilada, se identificaron las variables que afectan al proceso de fabricación y se propuso una metodología para fabricar un material basado en el uso de la BSA. Así mismo, se definieron un conjunto de variables relevantes para evaluar el desempeño del material para remover iones de Cu^{+2} , Ni^{+2} y Co^{+2} . Teniendo en cuenta dichas variables, se construyeron diagramas de distribución de especies utilizando el software Medusa, los cuales ayudaron predecir el proceso de especiación de NiSO_4 , CuSO_4 , CoSO_4 , a diferentes concentraciones y se determinaron los rangos de pH de trabajo que favorecen la obtención de iones Cu^{+2} , Ni^{+2} y Co^{+2} en solución. Finalmente, los resultados obtenidos se analizaron y se definieron las condiciones experimentales necesarias para evaluar el desempeño del material propuesto.

2.3 Resultados

Materiales investigados para remover iones de metales pesados

Se han investigado diversos materiales siguiendo las técnicas anteriores, unos ejemplos de estos son: los nanomateriales mesoporosos magnéticos funcionalizados, nanocompuestos de óxido de

quitosano-magnético-grafeno (CMGO), carbono poroso derivado de la paja de maíz (MWCNT), Polímero hiperramificado a partir de la lignina Kraft de eucalipto entrecruzada con triazina (OKL-CC), materiales anfóteros a base de celulosa, entre otros, teniendo en cuenta su desempeño según sus condiciones de remoción, sus ventajas y limitaciones. Dichos materiales han sido estudiados para la remoción de diferentes iones de metales como Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{2+} , Pb^{2+} , entre otros, en un amplio rango de pH (1-11) y utilizando concentraciones del ion estudiado entre 5 mg/L y 1000 mg/L, en aguas sintéticas y reales como lo son en el caso de las películas de nanotubos de carbono para la electrodeposición de Cu (Hannula et al., 2019). En la tabla 1 se resumen y se presentan este tipo de materiales estudiados.

Materiales basados en albúmina de suero bovina (BSA) para la remoción de metales pesados

Algunos estudios realizados sobre las propiedades químicas y físicas de la BSA demuestran sus propiedades como agente quelante (Kragh-Hansen, 2013), lo que ha conllevado a la experimentación y desarrollo de diversos materiales basados en esta proteína con el fin de analizar su desempeño en la remoción de metales pesados de aguas contaminadas con estos iones. Entre dichos materiales se destacan las membranas basadas en óxido de grafeno (GO) combinado covalentemente con albúmina de suero bovino (BSA), partículas híbridas $\text{BSA}/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ similares a los glóbulos rojos preparadas con un método basado en la coordinación entre BSA y los iones Zinc, burbujas emulsificadas recubiertas de BSA, membranas de ósmosis directa con capa de soporte de nanofibras de vidrio y poliamida incrustada (PA) de albúmina de suero bovino (BSA), entre otros, con los cuales se han obtenido altas tasas de remoción en sus experimentos, identificando sus ventajas y limitaciones para su uso. Para estos estudios se utilizaron diversos iones como U^{4+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , entre otros, en un rango de pH (4-9) y concentraciones del ion

Tabla 1

Resumen del estado del arte de materiales para remoción de metales pesados.

Tipo de material	Iones tratados	[] Iones	pH usado	Eficiencias obtenidas	Limitaciones	Ventajas	Referencias
Polímero hiperramificado a partir de la lignina Kraft de eucalipto entrecruzada con triazina (OKL-CC)	Cd(II) Ni(II)	20mg/L	4	KL=24,4% OKL= 92,48%, OKL-CC= 96,1% KL=20,99% OKL= 68,8%, OKL-CC= 80,4%	El pH se debe controlar cada 30 minutos. Los iones metálicos con radios atómicos pequeños tienen menos afinidad con la lignina Kraft. Para su creación se hace uso de cloruro cianúrico, el cual es altamente tóxico.	Se utiliza a temperatura ambiente. Se obtienen eficiencias de remoción considerablemente altas.	Gómez et al (2020)
Nanomaterial magnético de magnetita funcionalizado con amina hiperramificada modificado con ácido amino-salicílico (Fe3O4-HBPA- ASA)	Cu(II) Pb(II) Cd(II)	5mg/L	7	136,66mg/g 88,36 mg/g 165,46 mg/g	Presenta poca adsorción a pH mayores de 7. A concentraciones de iones metálicos mayores de 15 mg/L disminuye la capacidad de adsorción.	Poco tiempo de contacto. La remoción de iones se da de forma simultánea. Hasta 5 ciclos de uso.	Wang et al (2020)
Adsorbente a base de pirogalolareno C-fenilcalix	Pb(II) Cr(III) Cu(II) Ni(II)	0,1mM	5 4.9 5.2 7.9	90.90% 52.90% 65% 17.90%	La adsorción depende del pH. A pH básicos decaen los porcentajes de adsorción	Funciona a un tiempo de contacto menor a las demás técnicas. Remoción simultánea de los iones.	Priastomo et al (2020)

Abreviaciones: KL: Lignina Kraft, OKL: Lignina Kraft oxidada, OKL-CC: Lignina Kraft oxidada reticulada con triazina.

Continuación...

Tabla 1 (Continuación)

Tipo de material	Iones tratados	[] Iones	pH usado	Eficiencias obtenidas	Limitaciones	Ventajas	Referencias
Adsorbente anfótero a base de celulosa mediante reticulación con celulosa	Cr(VI)	1000mg/L	7	100%	Dificultad para preparar el adsorbente con altas densidades en grupos amino y carboxilo.	Eficiencia de hasta el 100% de remoción.	Zhou et al (2020)
microcristalina y del ácido dietilentríamino pentaacético (DTPA) con polietilénimina (PEI)	Cu(II)	7				Es la técnica que ha utilizado más variedad de iones metálicos. Hasta 5 ciclos de uso	
Zn(II)							
Pb(II)							
Adsorbente de carbono poroso derivado de la paja de maíz (MWCNT)	Cr(VI)	50 mg/L	3	98.32%	Si coexisten en la solución con iones de metales pesado diferentes su adsorción disminuye. El adsorbente repele al Ni ²⁺ y Cu ²⁺ .	Eficiencia de remoción sobre 98%. Bajo costo. Fácil operación.	Ma et al (2019)
Nanocompuestos de óxido de quitosano-magnético- grafeno (CMGO)	As(III)	10mg/L	7.3	61%	La operación de modificación es compleja.	Bajo costo. Menos tiempo de contacto.	Sherlala et al (2019)
Fibra de paja de arroz modificada con adsorbente de anión de amonio cuaternario	Cr(IV)	250mg/L	No específica	98.87%	Proceso de fabricación complicado, se obtienen altas eficiencias a temperaturas superiores a 80°C. Solo se estudió un tipo de ion.	Materia prima de bajo costo	Fu et al (2018)
Bioadsorbente de seda de maíz por disolución de ácido nítrico (HNO ₃ -MCS)	Cu(II)	450 mg/L	1-7 (6 fue el más efectivo)	96,15 mg/g	La capacidad de adsorción decae si se utilizan concentraciones mayores a las presentadas.	Hasta 11 ciclos de reutilización. Método de tratamiento fácil, y de bajo costo.	Yu et al (2016)
Co(II)		300 mg/L		90,09 mg/g			
Ni(II)				76,92 mg/g			

Continuación...

Tabla 1 (Continuación)

Tipo de material	Iones tratados	[] Iones	pH usado	Eficiencias obtenidas	Limitaciones	Ventajas	Referencias
Resina de intercambio iónico usando almidón soluble y acrilamida mediante el proceso de polimerización e hidrólisis por injerto	Cr(III)	200mg/L	4	158,13 mg/g	La presencia de otras especies como Na ⁺ y Ca ²⁺ disminuyen la capacidad de adsorción de la resina. Si las concentraciones de adsorbentes son mayores de 0.01g se disminuye drásticamente la adsorción de los iones.	Bajo costo. Sencilla elaboración del material	Zhan et al (2019)
	Mn(II)			174,55 mg/g			
Película de nanotubos de carbono para electrodeposición de cobre	Cu(II) sin sintética	100 mg/L		55.90%	Alto costo operativo. Alto consumo de energía. Se debe agitar la solución constantemente para obtener mayor eficiencia. El hierro debe estar presente en alta concentración en la solución para obtener una adsorción significativa.	Método de un solo paso, no produce residuos secundarios, sin necesidad de productos químicos adicionales. Este proceso se puede utilizar para producir metal sólido de alta calidad directamente sobre la superficie de un material.	Hannula et al (2018)
Adsorbentes porosos de ZIF-8 y ZIF-67 (Zeolita-imidazolato)	Pb(II)	200 mg/L	5.1	ZIF-8=119,80 mg/g ZIF-67=1348,42 mg/g	El proceso de síntesis toma varios días y requiere un control riguroso de la temperatura y tasa de calentamiento a la que se realiza.	El pH del sistema no necesita ser alterado. Tasas de remoción más altas que la mayoría de materiales porosos estudiados. Estabilidad hidrotérmica y una estabilidad química excepcional en disolventes orgánicos en reflujo y solución alcalina acuosa.	Huang et al (2018)
Nanopartículas magnéticas de óxido de hierro (MNPs) injertadas en polímero de poliglicerol hiperamificado (HPG)	Ni(II)	5-48 mg/L	2-11	92.97%	El sistema debe mantenerse a cierta temperatura para no afectar su porcentaje de remoción.	Las nanopartículas se pueden reutilizar por más de 10 ciclos en cada uno de los iones estudiados. La presencia de material orgánico no afecta significativamente la capacidad de remoción.	Almomeni et al (2019)
	Cu(II)			92%			
	Al(III)			99%			

en solución de 0,002 mg/L a 200 mg/L. En la tabla 2 se sintetizó la información correspondiente a estos estudios.

Consideraciones para el diseño del proceso de fabricación de un material basado en el uso de BSA para la limpieza de aguas contaminadas con metales pesados.

Con base en la rigurosa revisión bibliográfica realizada, se identificó que muchos de los materiales de BSA investigados previamente para la remoción de metales pesados utilizan una configuración tipo membrana compuesta no biodegradable, debido a que estas brindan un sistema funcional a temperatura ambiente, además de no requerir el uso de energía externa. En este sentido, y aprovechando las propiedades gelificantes naturales de la BSA, la posibilidad de fabricar hidrogeles de BSA puros para su aplicación en la limpieza de aguas contaminadas constituye una alternativa atractiva. Por ello, teniendo en cuenta los métodos de fabricación de hidrogeles mencionados anteriormente (inducidos térmicamente, inducidos por pH y entrecruzados químicamente) y la aplicación para la cual se quiere emplear, se optó por proponer la técnica de síntesis de entrecruzamiento químico con glutaraldehído, debido a que proporciona hidrogeles con altas propiedades biodegradables, de bajo costo y fáciles de elaborar comparados con las demás técnicas de entrecruzamiento.

Propuesta para el proceso de fabricación de un hidrogel basado en el uso de BSA

Dentro del análisis de los experimentos realizados por Fu et al., 2017; Ma et al., 2016; Upadhyay et al., 2018 para la fabricación de hidrogeles se utilizaron concentraciones entre el 5% y el 20% p/v de BSA con el fin de determinar su influencia en las propiedades mecánicas y la facilidad de manipulación del hidrogel. Por otro lado, la técnica de entrecruzamiento con glutaraldehído (GA)

Tabla 2

Resumen del estado del arte de materiales basados en albúmina de suero bovino para remoción de metales pesados

Tipo de material	Iones tratados	[] iones	pH usado	Eficiencias obtenidas	Limitaciones	Ventajas	Referencias
Modificación de óxido de grafeno (GO) mediante un entrecruzamiento covalente inducida por carbodiimida con albúmina de suero bovino (BSA)	U(VI)	200 mg/L	6	389 mg/g	Gran selectividad solamente por el U(IV). En contacto con otros elementos se forman hidroxidos que afectan el proceso de absorción.	Es un adsorbente económico y funciona hasta en 5 ciclos de desorción en los cuales alcanza una tasa máxima de remoción de 79%.	Yang et al (2017)
Membrana basada en óxido de grafeno (GO) combinado covalentemente con albúmina de suero bovino (BSA)	Co(II)	0,1 M	No específica	0,5 mg/mg	La membrana tiene selectividad por AuCl ⁻ y por Co ²⁺ , en cambio elementos como Cu ²⁺ y Fe ²⁺ , no tuvieron gran porcentaje de remoción.	Bajo costo y gran cantidad de grupos funcionales que permiten asociación del material con los iones a remover. Permite su reutilización	Yu et al (2019)
Partículas híbridas BSA/Zn ₃ (PO ₄) ₂ similares a los globulinos rojos preparadas con un método basado en la coordinación entre BSA y los iones zinc.	Cu(II)	15 mg/L	No específica	86,33% y 98,9%	La eficiencia de remoción se ve afectada principalmente por el área superficial específica del adsorbente.	Preparación rápida y fácil a temperatura ambiente. Permite su reutilización. Es biodegradable.	Zhang et al (2016)
Membrana de osmosis directa con capa de soporte de nanofibras de vidrio y poliámmida incrustada (PA) de albúmina de suero bovino (BSA)	Cu(II)	0,002 mg/L	No específica	99,70%	La eficiencia de remoción se ve afectada por la composición de la membrana.	Membrana bastante delgada. Fácil preparación.	Zhao y Liu (2018)
Cd(II)			99,50%				

Continuación...

Tabla 2. (Continuación)

Tipo de material	Iones tratados	[] iones	pH usado	Eficiencias obtenidas	Limitaciones	Ventajas	Referencias
<p>Membrana compuesta de nanopartículas de TiO₂, cloruro de polivinilo funcionalizado (PVC) y polisulfona (PSf), sintetizados mediante el proceso sol-gel en solución estándar de BSA.</p>	Cr (VI)	10 mg/L	4, 7 y 9	87 ± 5%	<p>Solo genera buenos resultados a pH ácido. La eficiencia disminuye si aumenta la concentración del ion.</p>	<p>Buena reusabilidad hasta por 3 ciclos.</p>	<p>Nayak et al (2020)</p>
<p>Nanoesferas de albúmina de suero bovino inmovilizadas con tanino de arandano.</p>	UO ₂ (II)	100 mg/L	5	487,805 mg/g	<p>Se usa glutaraldehido como reticulante, el cual es altamente tóxico. Si se utiliza en sustancias con pH de 6 o mayores se forma (UO₂ (OH) 2)(hidroxido de uranilo) que es radioactivo y forma anomalías congénitas humanas.</p>	<p>Bajo costo y amigable con el medio ambiente. La eficiencia de la adsorción aumenta con la temperatura.</p>	<p>Yu et al (2018)</p>
<p>Burbujas emulsificadas recubiertas de albumina de suero bovino (BSA)</p>	Cu (II)	0,01 g/L	5	13%	<p>Baja eficiencia de eliminación de iones. La presencia de calcio disminuye la eficiencia debido a que compete activamente con el cobre y níquel por los sitios de unión activos en la en las burbujas.</p>	<p>Bajo costo.</p>	<p>Nazari et al (2015)</p>
	Ni (II)	0,02 g/L		7%			

se realiza en su mayoría en proporciones del 0,5% al 2% v/v de GA, ya que la cantidad a utilizar establece la velocidad de gelificación del hidrogel, y por tanto el tiempo que se tendrá para realizar su correspondiente moldeo.

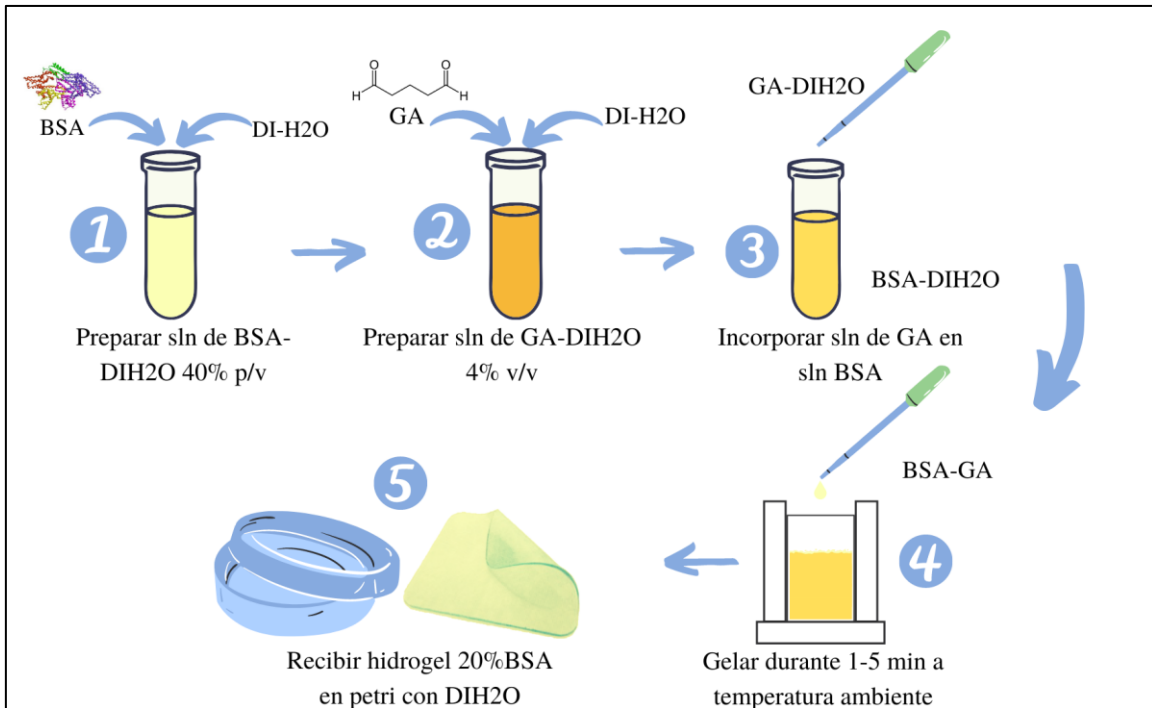
A partir entonces de un análisis de los estudios previos consultados, se propone el siguiente método para fabricar hidrogeles de BSA para su potencial aplicación en la remoción de iones de metales pesados de aguas contaminadas:

- 1) Asegurar que tanto la BSA como el GA se encuentren a temperatura ambiente.
- 2) Tener a disposición los moldes a utilizar para posteriormente dar forma a los hidrogeles.
- 3) Preparar la solución BSA-DI_HO teniendo en cuenta un rango de composición entre el 10% y 40% p/v, garantizando su mezcla homogénea.
- 4) Preparar la solución precursora de GA-DI_HO basada en un rango de composición del 1% al 4% v/v, agitando correctamente hasta homogeneizar.
- 5) Realizar la mezcla de ambas soluciones, agregando la solución de GA en la solución de BSA, según las cantidades requeridas, para obtener una disolución BSA-GA de composición final entre 5% y 20% v/v.
- 6) Agitar hasta homogeneizar la mezcla y verter en los moldes correspondientes.
- 7) Dejar reposar durante 1-5 minutos hasta asegurar la completa gelificación.
- 8) Desmoldar y transferir en un Petri con agua desionizada antes de su empleo en las pruebas de remoción de iones de metales pesados.

En la figura 1, se ilustra la metodología a seguir para fabricar hidrogeles de composición 20%BSA.

Figura 1.

Esquema de la metodología para la fabricación de hidrogeles BSA-GA.



Consideraciones para el diseño del proceso de evaluación de hidrogeles de BSA para la limpieza de aguas contaminadas con metales pesados

Un análisis de la información recopilada y estudiada previamente resalta la influencia de algunas variables fundamentales como lo son el pH de la solución a tratar, así como el tipo y concentración de iones y del material utilizado para la limpieza de la solución contaminada. En cuanto a los iones a evaluar, se seleccionaron los iones de Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} para el presente trabajo, debido a que estos son tres de los contaminantes más comúnmente encontrados en las aguas residuales industriales. En la tabla 3 se resumen los rangos de concentraciones de iones y pH de solución reportados por estudios previos que evaluaron los iones de interés para este proyecto, y por lo tanto, constituyen un punto de referencia para los estudios propuestos:

Tabla 3.

Concentraciones de iones Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} . y pH de solución contaminada reportados en la bibliografía consultada.

Tipo de ion	Concentración (g/L)	pH solución
Cu (II)	0,01-0,45	1-7
Co (II)	0,1-0,3	1-7
Ni (II)	0,02-0,3	1-7,9

Teniendo en cuenta los tipos de iones que se requieren tener en solución, se optó por sugerir sales de alta disolución en agua como lo son el sulfato de cobre (CuSO_4), el sulfato de níquel (NiSO_4) y el sulfato de cobalto (CoSO_4)

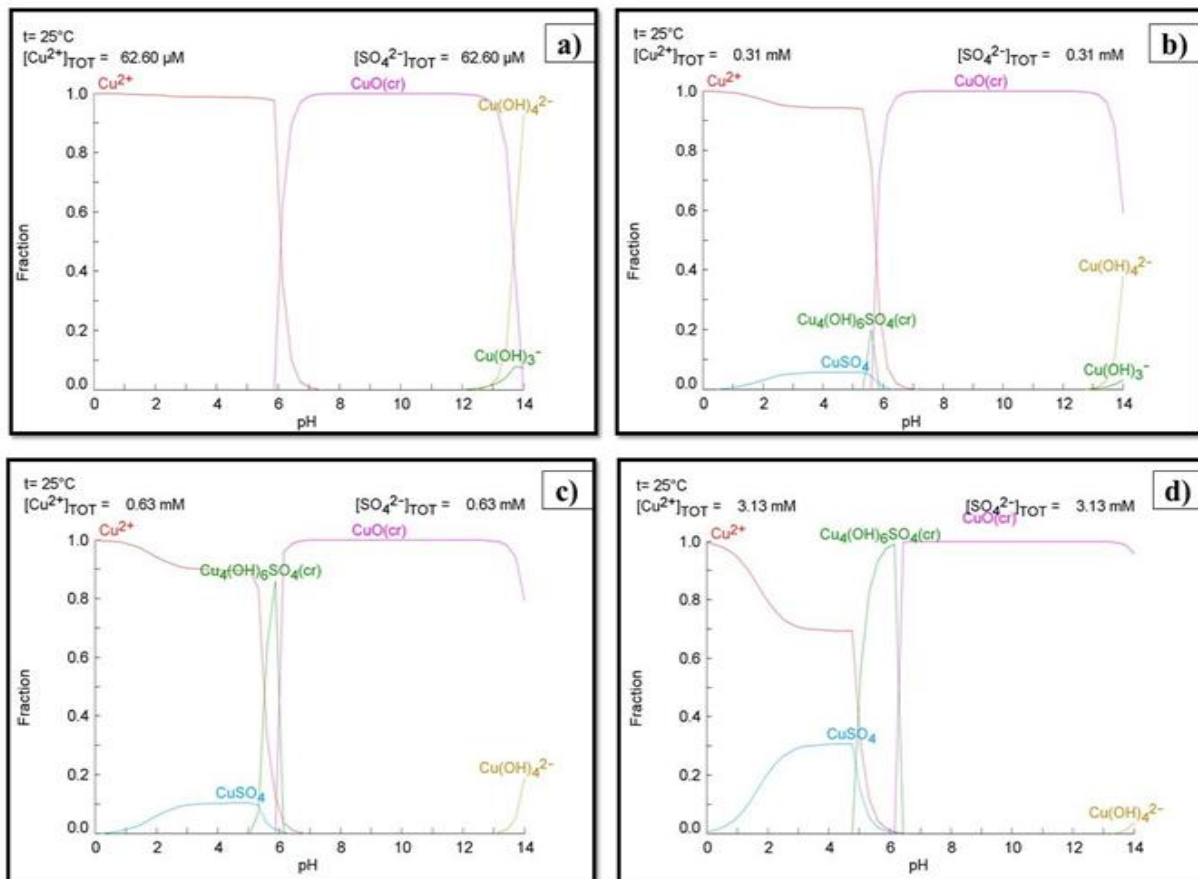
Estimación teórica de las condiciones experimentales requeridas para evaluar el desempeño del material

Suponiendo el uso de las sales metálicas sugeridas anteriormente, y debido al hecho de que dichas sales, al estar en solución, presentan un comportamiento de disociación que depende de la temperatura, el pH y la concentración, se consideró indispensable simular el proceso de especiación para así establecer condiciones teóricas deseables para las pruebas de evaluación de desempeño de los hidrogeles de BSA a fabricar. Para este fin, se utilizó el software Medusa, el cual permitió la construcción de diagramas de especiación para los iones de Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} a partir de sales de CuSO_4 , NiSO_4 y CoSO_4 , respectivamente, y así poder estimar su comportamiento a temperatura ambiente. Los diagramas se realizaron utilizando distintas concentraciones de las sales, teniendo como base un límite inferior de 0,01 g/L y un límite superior de 0,5 g/L, con el fin de abarcar el rango de valores utilizados en los estudios previos consultados.

Iniciando con los diagramas para el CuSO_4 , se observó que el ion de interés Cu^{2+} se encuentra en mayor proporción en disoluciones de menor concentración como es el caso de 0,01 g/L y 0,05 g/L y a pH inferiores a 6 según se muestra en las figuras 2 a) y b). Mientras que a concentraciones mayores a 0,05 g/L, se presenta una disminución en la fracción de Cu^{2+} y el inicio de la formación, en disolución se tiene una disminución en la fracción y el rango de pH donde se puede solo obtener el ion de interés según se detalla en las imágenes c) y d). Considerando esto, se recomienda utilizar soluciones en concentraciones menores a 0,01 g/L de la sal y en un rango de pH de 1-6.

Figura 2

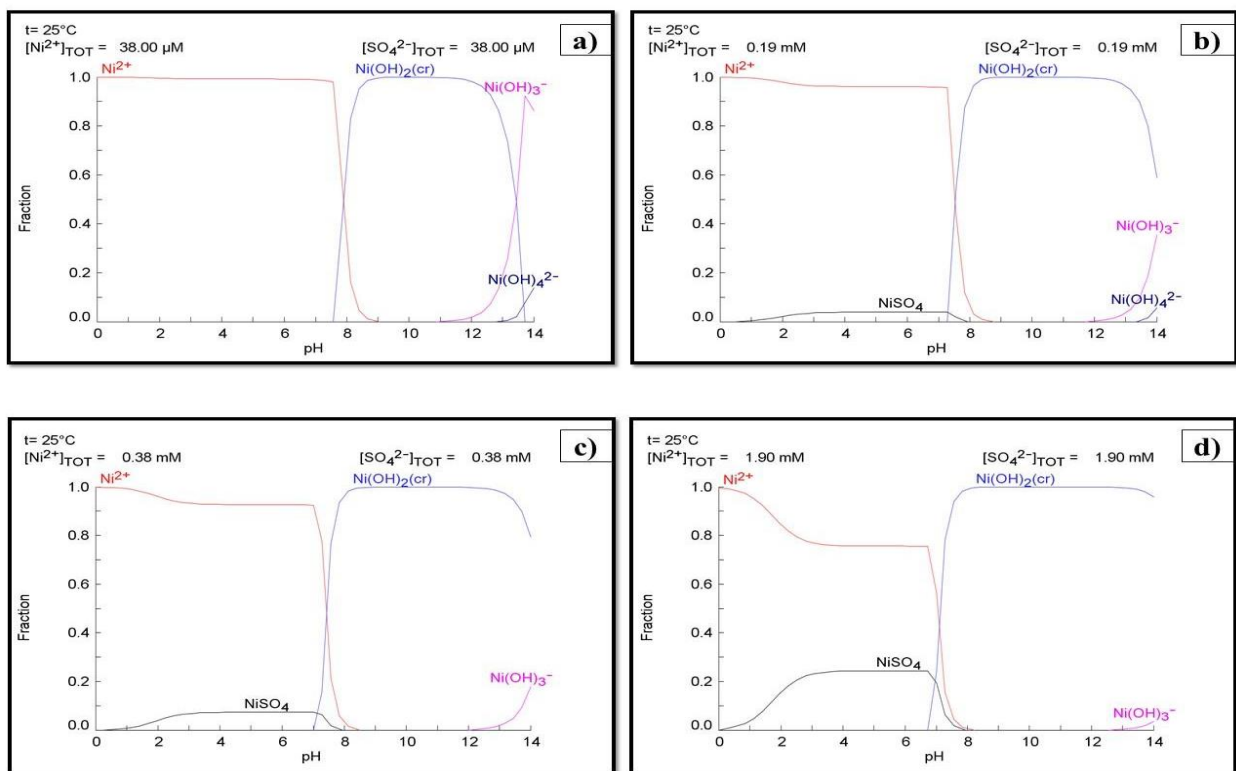
Diagramas de especiación de CuSO_4 a concentraciones a) 0,01 g/L; b) 0,05 g/L; c) 0,1 g/L y d) 0,5 g/L.



Siguiendo con los diagramas para el NiSO_4 , se observa un comportamiento similar al CuSO_4 , donde el ion Ni^{2+} se presenta completamente en disolución a concentraciones de 0,01 g/L y a pH por debajo de 7 según como se muestra en la figura 3 a). Por el contrario, en el mismo rango de pH y concentraciones superiores se promueve el aumento en la fracción de NiSO_4 en solución sin disociar, mientras que a valores de pH por encima de 7 se exhibe la formación de otras especies de níquel, según se presenta en la figura 3 b), c) y d). Por ello, se recomienda que para evaluar el material se haga uso de soluciones con concentraciones inferiores a 0,01 g/L de la sal y en un rango de pH de 1-7.

Figura 3

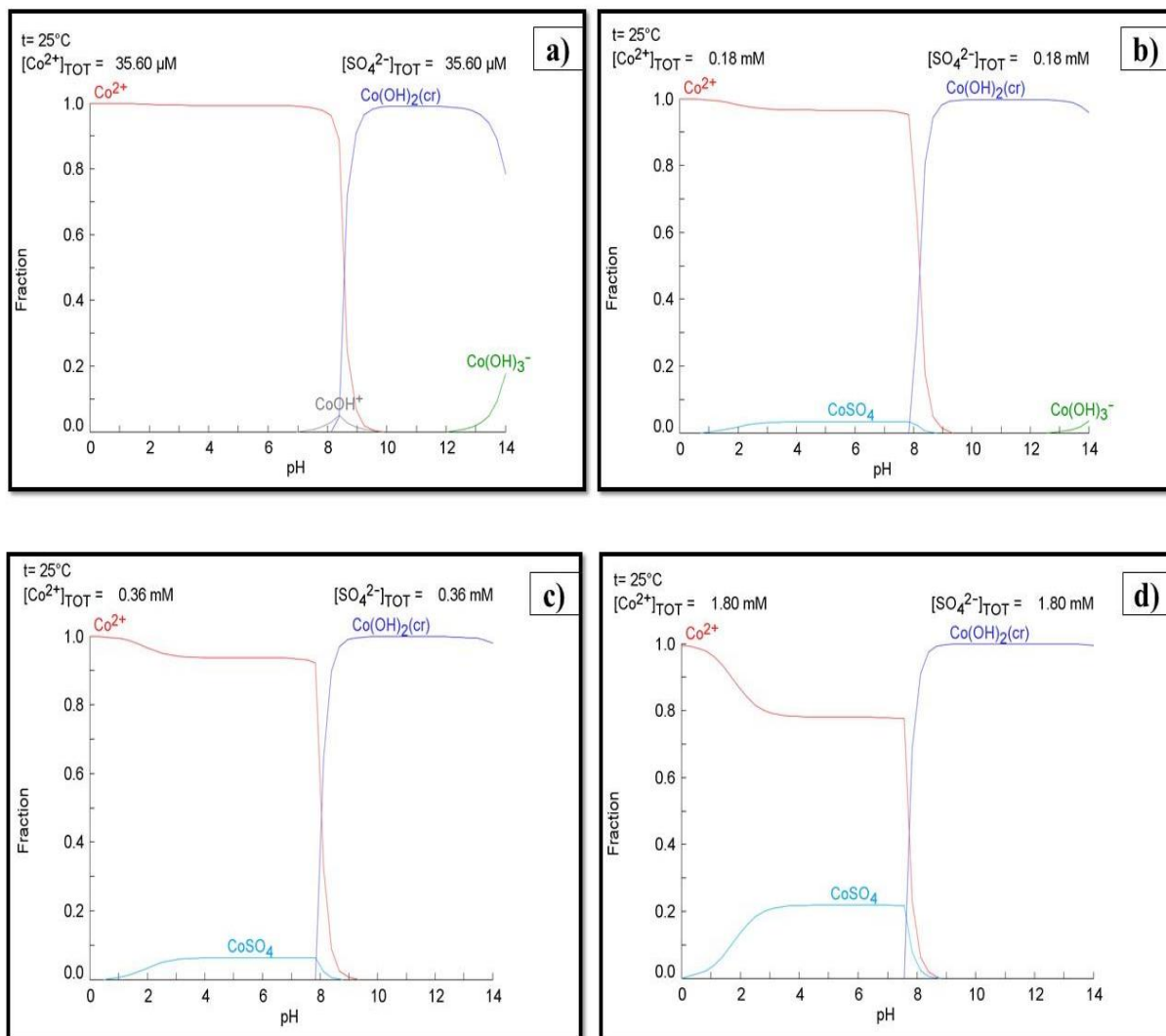
Diagramas de especiación de NiSO_4 a concentraciones a) 0,01 g/L; b) 0,05 g/L; c) 0,1 g/L y d) 0,5 g/L.



Por último, la disociación del CoSO_4 demuestra un comportamiento similar en las concentraciones establecidas a las dos sales anteriores, aquí, sin embargo, se tiene un rango de pH más amplio llegando a tener el ion de interés hasta un valor de pH 8, como se muestra en la figura 4. En este caso, se sugiere que la concentración de la sal en solución también sea menor a 0,01 g/L y que se utilice un pH en un rango de 1-8.

Figura 4

Diagramas de especiación de CoSO_4 a concentraciones a) 0,01 g/L; b) 0,05 g/L; c) 0,1 g/L y d) 0,5 g/L.



La tabla 4, resume y detalla las condiciones de concentración de la sal y pH óptimas en solución sugeridas para evaluar el desempeño del hidrogel en la remoción de iones de Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} , basadas en el análisis de los diagramas de especiación realizados con el software Medusa.

Tabla 4

Condiciones recomendadas para evaluar el desempeño del hidrogel en soluciones de CuSO_4 , NiSO_4 y CoSO_4 .

Tipo de ion	Concentración (g/L)	pH
Cu(II)	0,01	1,0-6,0
Ni(II)	0,01	1,0-7,0
Co(II)	0,01	1,0-8,0

3. Conclusiones

La síntesis de información realizada sobre estudios enfocados en el desarrollo y evaluación de materiales para la remoción de iones de metales pesados de soluciones acuosas permitió determinar las variables fundamentales a la hora de diseñar tanto el material como el proceso mismo de limpieza. En general, se destaca la influencia que tiene en la eficiencia del sistema factores como la cantidad de material/sustrato, la concentración de los iones en solución y el pH de esta.

Además, teniendo en cuenta el enfoque principal de este estudio sobre el uso de la BSA como matriz para la fabricación de hidrogeles para esta aplicación, aprovechando sus características sobresalientes de fácil fabricación, bajos costos y biodegradabilidad, se propuso una metodología guiada a la síntesis de hidrogeles mediante entrecruzamiento químico con GA, determinada por un rango de concentraciones que brinde buenas propiedades mecánicas y químicas (Anand &

Mukherjee, 2013), que permitan en un estudio posterior verificar su capacidad de remoción de iones de Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} .

Con respecto a la estimación teórica de las condiciones experimentales para evaluar los hidrogeles, se incluyó el análisis de diagramas de especiación, donde se establecen los rangos de concentración y pH óptimos en los que se obtendrá la mayor fracción del ion de interés, los cuales son acordes a las concentraciones y pH planteados en los estudios de la revisión bibliográfica que sugieren que a valores de pH neutros a bajos, los metales pesados generalmente existen en su estado catiónico y tienden a ser más solubles en agua, mientras que a medida que aumenta el pH, comienzan a formarse complejos con hidróxidos y otros aniones que pueden estar presentes en la solución.

Adicionalmente, considerando los diagramas obtenidos de la estimación teórica, se definieron una serie de condiciones en las cuales se pueden alcanzar resultados prometedores, siendo estas, evaluar el material propuesto en soluciones acuosas de concentraciones de 0,01 g/L o inferiores a esto, y a un valor por debajo de pH 6 para cada ion.

La revisión del estado del arte realizada en el área del desarrollo de materiales para la limpieza de aguas contaminadas con metales pesados permitió identificar los retos científicos a sobrellevar, reconociendo las falencias existentes en los métodos estudiados hasta el momento y la posibilidad de proponer el diseño de un nuevo material tipo hidrogel por medio de entrecruzamiento químico con GA utilizando la BSA como matriz, cuyas propiedades químicas como agente quelante natural le proporcionan capacidades prometedoras para esta aplicación. La propuesta de realizar hidrogeles de BSA es óptima para abarcar las carencias en cuanto al desarrollo de un material de bajo costo, fácil preparación y que sea biodegradable, del mismo modo se proponen condiciones favorables para evaluar dicho material, con base en estimaciones teóricas utilizando el software

Medusa. Finalmente, teniendo en cuenta el aumento de desechos industriales con metales pesados en la última década (Joseph et al., 2019), el desarrollo de esta metodología apunta a contribuir con una alternativa sostenible en el campo del estudio de materiales para el tratamiento de aguas residuales.

Referencias Bibliográficas

- Almomani, F., Bhosale, R., Khraisheh, M., kumar, A., & Almomani, T. (2020). Heavy metal ions removal from industrial wastewater using magnetic nanoparticles (MNP). *Applied Surface Science*, 506, 144924. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144924>
- Ameri, A., Tamjidi, S., Dehghankhalili, F., Farhadi, A., & Saati, M. A. (2020). Application of algae as low cost and effective bio-adsorbent for removal of heavy metals from wastewater: a review study. *Environmental Technology Reviews*, 9(1), 85–110. <https://doi.org/10.1080/21622515.2020.1831619>
- Anand, U., & Mukherjee, S. (2013). Binding, unfolding and refolding dynamics of serum albumins. *Biochimica et Biophysica Acta - General Subjects*, 1830(12), 5394–5404. <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2013.05.017>
- Arabi, S. H., Aghelnejad, B., Schwieger, C., Meister, A., Kerth, A., & 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. <https://doi.org/10.1039/c7bm00820a>
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361–377. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>
- Donkadokula, N. Y., Kola, A. K., Naz, I., & Saroj, D. (2020). A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 19(3), 543–560. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09543-z>
- Fu, F., Chen, Z., Zhao, Z., Wang, H., Shang, L., Gu, Z., & Zhao, Y. (2017). Bio-inspired self-

- healing structural color hydrogel. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 114(23), 5900–5905. <https://doi.org/10.1073/pnas.1703616114>
- Fu L, Liu Y, Wang Z, Chen Y, He C. (2018) Ion Adsorption of Rice Straw to Marine Heavy Metal Polluted Waste Water. *J Coast Res.* 83:359-363. doi:10.2112/SI83-059.1
- Gómez-Ceballos, V., García-Córdoba, A., Zapata-Benabithé, Z., Velásquez, J., & Quintana, G. (2020). Preparation of hyperbranched polymers from oxidized lignin modified with triazine for removal of heavy metals. *Polymer Degradation and Stability*, 179, 109271. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109271>
- Hannula, P. M., Khalid, M. K., Janas, D., Yliniemi, K., & Lundström, M. (2018). Energy efficient copper electrowinning and direct deposition on carbon nanotube film from industrial wastewaters. *Journal of Cleaner Production*, 207, 1033–1039. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.097>
- Huang, Y., Zeng, X., Guo, L., Lan, J., Zhang, L., & Cao, D. (2018). Heavy metal ion removal of wastewater by zeolite-imidazolate frameworks. *Separation and Purification Technology*, 194(September 2017), 462–469. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.068>
- 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*, 229, 142–159. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>
- Jumina, Priastomo, Y., Setiawan, H. R., Mutmainah, Kurniawan, Y. S., & Ohto, K. (2020). Simultaneous removal of lead(II), chromium(III), and copper(II) heavy metal ions through an adsorption process using C-phenylcalix[4]pyrogallolarene material. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103971. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103971>

- Kapoor, M. (n.d.). *How to cross-link proteins*. Cl, 1–6.
- Kragh-Hansen, U. (2013). Molecular and practical aspects of the enzymatic properties of human serum albumin and of albumin-ligand complexes. *Biochimica et Biophysica Acta - General Subjects*, 1830(12), 5535–5544. <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2013.03.015>
- Ma, H., Yang, J., Gao, X., Liu, Z., Liu, X., & Xu, Z. (2019). Removal of chromium (VI) from water by porous carbon derived from corn straw: Influencing factors, regeneration and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 369(February), 550–560. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.063>
- Ma, X., Sun, X., Hargrove, D., Chen, J., Song, D., Dong, Q., Lu, X., Fan, T. H., Fu, Y., & Lei, Y. (2016). A Biocompatible and Biodegradable Protein Hydrogel with Green and Red Autofluorescence: Preparation, Characterization and in Vivo Biodegradation Tracking and Modeling. *Scientific Reports*, 6(January), 1–12. <https://doi.org/10.1038/srep19370>
- Masindi, V., & Muedi, K. L. (2018). Environmental Contamination by Heavy Metals. *Heavy Metals*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76082>
- Nayak, V., Soontarapa, K., Balakrishna, R. G., Padaki, M., Zadorozhnyy, V. Y., & Kaloshkin, S. D. (2020). Influence of TiO₂ charge and BSA-metal ion complexation on retention of Cr (VI) in ultrafiltration process. *Journal of Alloys and Compounds*, 832. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153986>
- Nazari, A. M., Cox, P. W., & Waters, K. E. (2015). Copper and nickel ion removal from synthesized process water using BSA-coated bubbles. *Separation and Purification Technology*, 156(October 2017), 459–464. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.035>
- Ong J. Zhao J. Justin, AW. Markaki, A. (2019). Ong (2019) Albumin-based hydrogels for regenerative engineering and.pdf. *Biotechnology and Bioengineering*, 116(12), 3457–3468.

<https://doi.org/10.1002/bit.27167>

Sherlala, A. I. A., Raman, A. A. A., Bello, M. M., & Buthiyappan, A. (2019). Adsorption of arsenic using chitosan magnetic graphene oxide nanocomposite. *Journal of Environmental Management*, 246(May), 547–556. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.117>

Upadhyay, A., Kandi, R., & Rao, C. P. (2018). Injectable, Self-Healing, and Stress Sustainable Hydrogel of BSA as a Functional Biocompatible Material for Controlled Drug Delivery in Cancer Cells. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(3), 3321–3330. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03485>

Wang, H., Wang, Z., Yue, R., Gao, F., Ren, R., Wei, J., Wang, X., & Kong, Z. (2020). Functional group-rich hyperbranched magnetic material for simultaneous efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 384(September 2019), 121288. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121288>

Yang, P., Liu, Q., Liu, J., Zhang, H., Li, Z., Li, R., Liu, L., & Wang, J. (2017). Bovine Serum Albumin-Coated Graphene Oxide for Effective Adsorption of Uranium(VI) from Aqueous Solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56(13), 3588–3598. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04532>

Yu, J., Luo, X., Liu, B., Zhou, J., Feng, J., Zhu, W., Wang, S., Zhang, Y., Lin, X., & Chen, P. (2018). Bayberry tannin immobilized bovine serum albumin nanospheres: Characterization, irradiation stability and selective removal of uranyl ions from radioactive wastewater. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(31), 15359–15370. <https://doi.org/10.1039/c8ta05000g>

Yu, X., Sun, S., Zhou, L., Miao, Z., Zhang, X., Su, Z., & Wei, G. (2019). Removing metal ions from water with graphene–bovine serum albumin hybrid membrane. *Nanomaterials*, 9(2). <https://doi.org/10.3390/nano9020276>

- Zhang, B., Li, P., Zhang, H., Li, X., Tian, L., Wang, H., Chen, X., Ali, N., Ali, Z., & Zhang, Q. (2016). Red-blood-cell-like BSA/Zn₃(PO₄)₂ hybrid particles: Preparation and application to adsorption of heavy metal ions. *Applied Surface Science*, 366, 328–338. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.074>
- Zhang, M., Lan, G., Qiu, H., Zhang, T., Li, W., & Hu, X. (2019). Preparation of ion exchange resin using soluble starch and acrylamide by graft polymerization and hydrolysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(4), 3803–3813. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3903-0>
- Zhao, X., & Liu, C. (2018). Efficient removal of heavy metal ions based on the optimized dissolution-diffusion-flow forward osmosis process. *Chemical Engineering Journal*, 334(November 2017), 1128–1134. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.063>
- Zhou, H., Zhu, H., Xue, F., He, H., & Wang, S. (2020). Cellulose-based amphoteric adsorbent for the complete removal of low-level heavy metal ions via a specialization and cooperation mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 385(December 2019), 123879. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123879>