



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

MAESTRÍA EN QUÍMICA

TESIS

**OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS SOLVOTÉRMICA DE
NANOFLORES DE ZnO Y MgO PARA SU APLICACIÓN EN EL
ANÁLISIS DE ANTIBIÓTICOS Y METALES PESADOS**

Para obtener el título de
maestro en química

PRESENTA

Q. Carlos Eduardo Lozano Olvera

Directora

Dra. María Elena Páez Hernández

Comité tutorial

Dra. Irma Pérez Silva

Dr. José Antonio Rodríguez Ávila

Dr. Giaan Arturo Álvarez Romero

Mineral de la Reforma, Hgo., México., julio 2025



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
 Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
 School of Engineering and Basic Sciences
 Área Académica de Química
 Department of Chemistry

Número de control: ICBI-AAQ/1898/2025
 Asunto: Autorización de impresión

Mtra. Ojuky del Rocío Islas Maldonado
Directora de Administración Escolar
Presente.

El Comité Tutorial de la **Tesis de Maestría** titulada **“Optimización de la síntesis solvotérmica de nanoflores de ZnO y MgO para su aplicación en el análisis de antibióticos y metales pesados”**, realizada por el sustentante **Carlos Eduardo Lozano Olvera** con número de cuenta **383545** perteneciente al programa de **Maestría en Química**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente
“Amor, Orden y Progreso”
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 17 de junio de 2025

El Comité Tutorial


 Dra. María Elena Pérez Hernández
 Directora de Tesis


 Dr. José Antonio Rodríguez Ávila


 Dra. Irma Pérez Silva


 Dr. Gian Arturo Álvarez Romero


 UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
 Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
 Área Académica de Química

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
 Teléfono: 52 (771) 71 720 00 Ext. 40088, 40087
 aaq_icbi@uaeh.edu.mx, nandrade@uaeh.edu.mx

“Amor, Orden y Progreso”



uaeh.edu.mx



“Yo estoy entre los que piensan
que la ciencia tiene gran belleza”

-Maria Salomea Skłodowska-Curie



Agradecimientos

A mi madre Arcelia, por siempre ayudarme a crecer como persona a pesar de todas las adversidades.

A mi ma María Luisa, por cada uno de los momentos de en que me apoyaste y creíste en mí “aunque no supieras de que hablaba”.

A Renata del Ángel, por el cariño, apoyo emocional, regaños y el tiempo dedicado. Por su inmenso corazón y ayuda: muchas gracias.

Al Sr. Iván, por el apoyo y consejos que permitieron de mí crecer como profesionalista.

A mi padre Héctor, por el acercamiento y consejos que se han sabido corresponder.

A mi comité evaluador, la Dra. Irma Pérez, el Dr. José Antonio Rodríguez y el Dr. Giaan Arturo Álvarez, por los conocimientos adquiridos y la guía para que este proyecto tuviera un excelente desarrollo.

Y con especial agradecimiento, a mi asesora la Dra. María Elena Páez, por todo lo aprendido durante mis estudios de licenciatura, por los consejos, por el tiempo extra de amistad, por la dedicación hacia este trabajo de maestría, por siempre creer en mí, por ayudarme en conflictos personales y académicos, por enseñarme el valor de un excelente trabajo. Por toda la ayuda, buenos momentos. Infinitas gracias.

Dedicatorias

A mi madre Arcelia y mi ma María Luisa, por estar conmigo y apoyarme en cada aspecto de mi vida.

A mis hermanos Memo y Ángel, por los momentos buenos y malos que pasamos y logramos superar.

A Renata por cada momento que siempre llevaré conmigo.

A Tane, por los momentos compartidos, el aprendizaje basado en su experiencia y el apoyo.

A la Dra. María Elena Páez, ¡la mejor mamá de laboratorio del mundo!, excelente persona y un gran ejemplo a seguir.

A cada uno de los integrantes del laboratorio 2; Los doctores: Giaan, Israel y Juan Francisco. Las doctoras: Irma, Gaby, Silvia y Elena. Mis compañeros: Tane, Jess, Hernán, David, Abril, Yair y Karen. Alumnos de licenciatura: Alex, Brandon, Brenda, Leo, Vale, Alo y Josué.

A todos y cada uno de ustedes, ¡MUCHAS GRACIAS!

Contenido

Índice de tablas	VIII
Índice de figuras	X
Capítulo 1 Introducción.....	1
1.1 Antecedentes.....	2
1.1.1 Nanomateriales: aspectos básicos	2
1.1.2 Características y propiedades de las nanoflores	4
1.1.3 Aplicación de las nanoflores como agentes de adsorción y preconcentración	6
Capítulo 2 Objetivos.....	8
2.1 Objetivo general	9
2.2 Objetivos específicos	9
Capítulo 3 Síntesis y caracterización de las nanoflores de ZnO y MgO	10
3.1 Antecedentes.....	11
3.1.1 Métodos de síntesis de nanoflores	11
3.1.1.1 Síntesis física	11
3.1.1.2 Síntesis biológica	12
3.1.1.3 Síntesis química.....	12
3.2 Metodología.....	15
3.2.1 Síntesis de nanoflores de ZnO	15
3.2.1.1 Evaluación de las variables químicas, físicas y de operación para la síntesis de nanoflores de ZnO	15
3.2.1.2 Optimización del proceso de síntesis de las nanoflores de ZnO	16
3.2.2 Síntesis de nanoflores de MgO	17
3.2.2.1 Evaluación de las variables químicas, físicas y de operación para la síntesis de nanoflores de MgO	17
3.2.2.2 Optimización del proceso de síntesis de las nanoflores de MgO.....	18
3.2.3 Caracterización de las nanoflores de ZnO y MgO	19
3.3 Resultados y discusión	20
3.3.1 Síntesis de nanoflores de ZnO	20
3.3.1.1 Evaluación de las variables químicas, físicas y de operación para la síntesis de nanoflores de ZnO	20
3.3.1.2 Optimización del proceso de síntesis de las nanoflores de ZnO	24
3.3.2 Síntesis de nanoflores de MgO	29
3.3.2.1 Evaluación de las variables químicas, físicas y de operación para la síntesis de nanoflores de MgO	29

3.3.2.2 Optimización del proceso de síntesis de las nanoflores de MgO	31
3.3.3 Caracterización de las nanoflores ZnO y MgO	39
3.4 Conclusiones.....	43
Capítulo 4 Evaluación de las nanoflores de ZnO y MgO para la extracción de metales pesados	44
4.1 Antecedentes.....	45
4.1.1 Aspectos generales de los metales pesados	45
4.1.2 Métodos de remoción de metales pesados	45
4.1.2.1 Métodos químicos y electroquímicos para la remoción de metales pesados.....	46
4.1.2.2 Métodos físicos para la remoción de metales pesados	48
4.1.2.3 Uso de nanomateriales para la remoción de metales pesados	51
4.2 Metodología	55
4.2.1 Evaluación de las nanoflores de ZnO y MgO para la extracción de metales pesados	55
4.2.2 Evaluación de las nanoflores de ZnO y MgO para la re-extracción de metales pesados	55
4.2.3 Aplicación de las nanoflores de ZnO para la determinación de plomo y cadmio en cigarrillos	55
4.2.3.1 Optimización del proceso de extracción y cuantificación de plomo y cadmio en soluciones acuosas.....	56
4.2.3.2 Construcción de las curvas de preconcentración de plomo y cadmio.....	57
4.2.3.3 Análisis de plomo y cadmio en muestras de tabaco, filtros, colillas y cenizas de cigarrillos.....	57
4.3 Resultados y discusión	59
4.3.1 Evaluación de las nanoflores de ZnO y MgO para la extracción de metales pesados	59
4.3.2 Evaluación de la re-extracción de metales pesados adsorbidos en las nanoflores de ZnO y MgO.....	60
4.3.3 Aplicación de las nanoflores de ZnO para la determinación de plomo y cadmio en cigarrillos	62
4.3.3.1 Optimización del proceso de extracción y cuantificación de plomo y cadmio en soluciones acuosas sintéticas	63
4.3.3.2 Construcción de las curvas de preconcentración de plomo y cadmio.....	66
4.3.3.3 Análisis de plomo y cadmio en muestras de tabaco, filtros, colillas y cenizas de cigarrillos.....	67
4.4 Conclusiones.....	70
Capítulo 5 Evaluación de las nanoflores de ZnO y MgO para la extracción de antibióticos	71
5.1 Antecedentes.....	72
5.1.1 Tetraciclinas: aspectos generales.....	72
5.1.2 Métodos de remoción de tetraciclinas	74

5.1.2.1 Métodos a base de procesos de oxidación avanzados para la remoción de tetraciclinas en medios acuosos	75
5.1.2.2 Métodos de adsorción para la remoción de tetraciclinas en medios acuosos	76
5.2 Metodología	79
5.2.1 Evaluación de las nanoflores de ZnO y MgO para la extracción de tetraciclinas	79
5.2.2 Optimización del proceso de extracción de tetraciclinas en soluciones acuosas mediante el uso de nanoflores de MgO	79
5.2.3 Evaluación y optimización del proceso de re-extracción de las tetraciclinas de las nanoflores de MgO	79
5.2.4 Elaboración de curvas de preconcentración para tetraciclinas en solución acuosa	80
5.2.5 Evaluación de la reusabilidad de las nanoflores de MgO	81
5.2.6 Aplicación de las nanoflores de MgO para la cuantificación tetraciclinas en muestras de orina sintética	81
5.3 Resultados y discusión	82
5.3.1 Evaluación de las nanoflores de ZnO y MgO para la extracción de tetraciclinas	82
5.3.2 Optimización del proceso de extracción de tetraciclinas en soluciones acuosas mediante el uso de nanoflores de MgO	83
5.3.3 Evaluación y optimización del proceso de re-extracción de las tetraciclinas de las nanoflores de MgO	90
5.3.4 Elaboración de curvas de preconcentración para tetraciclinas en solución acuosa	93
5.3.5 Evaluación de la reusabilidad de las nanoflores de MgO	95
5.3.6 Aplicación de las nanoflores de MgO para la cuantificación de tetraciclinas en muestras de orina sintética	97
5.4 Conclusiones	99
Capítulo 6 Conclusiones y perspectivas generales	101
Capítulo 7 Referencias	104

Índice de tablas

Tabla 1. Adsorción y preconcentración de contaminantes en solución con el uso de nanoflores.....	7
Tabla 2. Variables evaluadas durante el proceso de síntesis de las nanoflores de ZnO.	15
Tabla 3. Matriz experimental Taguchi $L_9(3^4)$ para la síntesis de nanoflores de ZnO.	16
Tabla 4. Variables evaluadas durante el proceso de síntesis de las nanoflores de MgO.	17
Tabla 5. Matriz experimental Taguchi $L_9(3^4)$ para la síntesis de nanoflores de MgO en el sistema abierto.....	18
Tabla 6. Factores evaluados univariadamente para la síntesis de nanoflores de MgO.	19
Tabla 7. Resultados del diseño experimental Taguchi $L_9(3^4)$ para la síntesis de nanoflores de ZnO.....	24
Tabla 8. Resultados obtenidos del diseño de experimentos Taguchi $L_9(4^3)$ para la extracción del colorante MB.....	33
Tabla 9. Porcentajes de extracción obtenidos para cada material de MgO con morfología diferente.	37
Tabla 10. Métodos químicos y electroquímicos para la remoción de metales pesados de medios acuosos.	47
Tabla 11. Materiales sintéticos y convencionales para la eliminación de metales pesados mediante métodos físicos de remoción.	49
Tabla 12. Nanomateriales utilizados para la remoción de metales pesados en medios acuosos.	52
Tabla 13. Nanomateriales utilizados como agentes de preconcentración para la cuantificación de metales pesados en medios acuosos.	53
Tabla 14. Factores evaluados para el proceso de extracción de Pb y Cd con las nanoflores de ZnO.....	56
Tabla 15. Porcentajes de extracción obtenidos para cada metal con las nanoflores de ZnO y MgO.....	59
Tabla 16. Porcentajes de elución obtenidos de cada metal para las nanoflores de ZnO con respecto al tipo de eluyente.....	60
Tabla 17. Porcentajes de lixiviación de las nanoflores de ZnO y MgO obtenidos a partir de su digestión con HNO_3 utilizando diferentes volúmenes.....	62
Tabla 18. Diseño de experimentos Taguchi $L_9(3^3)$ para la extracción simultánea de Pb y Cd en soluciones acuosas sintéticas.....	63
Tabla 19. Análisis estadístico entre la cantidad de Pb y Cd adsorbidos en las nanoflores y posterior a su digestión.....	66
Tabla 20. Resultados del análisis de plomo en las muestras tratadas de cigarrillos obtenidos por la metodología propuesta (preconcentración-FAAS) y por GF-AAS.....	67
Tabla 21. Resultados del análisis de cadmio en las muestras tratadas de cigarrillos obtenidos por la metodología propuesta (preconcentración-FAAS) y por GF-AAS.....	68
Tabla 22. Resultados de las pruebas estadísticas t para el contenido de plomo y cadmio en solución de las muestras de tabaco, colillas y cenizas de cigarrillos de tres marcas diferentes.....	68
Tabla 23. Contenido de plomo y cadmio en cigarrillo de cada marca analizada.	69
Tabla 24. División por familias de diferentes tipos de antibióticos.	72
Tabla 25. Catalizadores a base de nanopartículas usados en la eliminación de tetraciclinas mediante oxidación avanzada.....	75
Tabla 26. Nanomateriales adsorbentes empleados en la remoción de tetraciclinas de medios acuosos.....	77

Tabla 27. Soluciones eluyentes evaluadas durante el proceso de re-extracción de TC, OTC y CTC adsorbidas en las nanoflores de MgO.	80
Tabla 28. Factores evaluados para la optimización de la re-extracción para la TC, OTC y CTC, adsorbidas en las nanoflores de MgO.	80
Tabla 29. Composición de la solución de orina sintética.	82
Tabla 30. Porcentajes de extracción obtenidos para TC, OTC y CTC con las nanoflores de ZnO y MgO.	83
Tabla 31. Parámetros calculados de los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich con las nanoflores de MgO para TC, OTC y CTC.	88
Tabla 32. Capacidades máximas de adsorción de diferentes materiales para TC, OTC y CTC.	89
Tabla 33. Porcentajes de re-extracción para la TC, OTC y CTC, obtenidos a partir de diferentes agentes de re-extracción.	90
Tabla 34. Evaluación de los parámetros del proceso de re-extracción para la TC, OTC y CTC.	92
Tabla 35. Análisis estadístico de los porcentajes de re-extracción obtenidos para TC, OTC y CTC empleando volúmenes de 2.0 y 4.0 mL de eluyente.	93
Tabla 36. Parámetros analíticos obtenidos mediante la evaluación directa de TC, OTC y CTC mediante espectrofotometría de UV-Vis.	94
Tabla 37. Nanomateriales evaluados para su reusabilidad en la remoción de tetraciclinas en medios acuosos.	96

Índice de figuras

Figura 1. Clasificación de los nanomateriales.	2
Figura 2 Clasificación de la morfología obtenida para algunas de las nanoflores reportadas en la literatura.	5
Figura 3. Esquema ilustrativo del proceso de síntesis física de nanoflores.	11
Figura 4. Microfotografías por SEM de nanoflores de Cu obtenidas mediante síntesis biológica (Fátima, et al., 2021). CC BY-NC.	12
Figura 5. Microfotografías por SEM de las nanopartículas de ZnO obtenidas a partir de la evaluación de a) 2, b) 3 y c) 4 horas de reacción.	20
Figura 6. Microfotografías por SEM de las nanopartículas de ZnO obtenidas evaluando las sales de zinc de a) $ZnCl_2$ y b) $Zn(O_2CCH_3)_2$	21
Figura 7. Microfotografías por SEM de las nanopartículas de ZnO obtenidas con concentraciones de a) 0.075 M, b) 0.150 M y c) 0.225 M de la mezcla equimolar de $Zn(NO_3)_2$ y HMTA.	22
Figura 8. Microfotografías por SEM de las nanopartículas de ZnO obtenidas evaluando concentraciones de la mezcla equimolar de $Zn(NO_3)_2$ y HMTA y agitación de a) 0.150 M, 80 rpm, b) 0.150 M, 160 rpm, c) 0.225 M, 80 rpm y d) 0.225 M, 160 rpm.	23
Figura 9. Microfotografías por SEM de las nanopartículas obtenidas evaluando 0.075 M de la mezcla equimolar de $Zn(NO_3)_2$ y HMTA y agitación. a) 80 rpm y b) 160 rpm.	23
Figura 10. Gráfico de efectos principales para medias para el cociente del número de pétalos/tamaño de pétalo. 25	
Figura 11. Microfotografías por SEM de las nanopartículas de ZnO obtenidas modificando el valor de pH a) 10.0, b) 11.5 y c) 13.0.	26
Figura 12. Microfotografías por SEM de las nanopartículas obtenidas modificando la relación molar de $Zn(NO_3)_2$:HMTA entre a) 1.0:1.0, b) 1.0:1.5 y c) 1.0:2.0, y la relación agua:etanol del medio entre d) 1.0:0.5, e) 1.0:1.0 y f) 1.0:0.0.	27
Figura 13. Microfotografía por SEM de las nanoflores de ZnO obtenidas bajo las condiciones óptimas encontradas.	28
Figura 14. Microfotografías por SEM de las nanopartículas de MgO obtenidas evaluando tiempos de reacción de a) 30 min, b) 60 min, c) 90 min y d) 120 min.	29
Figura 15. Microfotografías por SEM de las nanopartículas de MgO obtenidas evaluando las sales de magnesio de a) $MgCl_2$, b) $MgSO_4$ y c) $Mg(NO_3)_2$	31
Figura 16. Microfotografías por SEM de las nanopartículas de MgO de morfología a) esférica, b) nanoflor con crecimiento de nanoplato y c) nanonido.	32
Figura 17. Microfotografías por SEM de las nanopartículas de MgO obtenidas con condiciones de síntesis de a) $MgCl_2$: Na_2CO_3 1.0:0.5, b) $MgCl_2$: Na_2CO_3 1.0:2.0, c) pH 9.0 y d) pH 13.0.	33
Figura 18. Microfotografía por SEM de las nanoflores de MgO (NN1) obtenidas bajo las mejores condiciones sintéticas.	34
Figura 19. Microfotografías por SEM de las nanopartículas de MgO en el sistema cerrado evaluando tiempos de reacción de: a) 30 min, b) 60 min y c) 90 min.	35
Figura 20. Microfotografías por SEM de las nanopartículas obtenidas en el sistema cerrado evaluando temperaturas de reacción de a) 60°C y b) 80°C, relación sal de magnesio:precipitante de c) 1.0:0.25 y d) 1.0:1.0 y pH de la solución precipitante de e) 9.0 y f) 11.0.	36
Figura 21. Microfotografías por SEM de las nanopartículas de MgO obtenidas en el sistema abierto con control de adición de precipitante evaluando tiempos de: a) 10 s, b) 3 min, c) 1 min (magnificación x10,000) y d) 1 min (magnificación x1,000).	37

Figura 22. Microfotografía por SEM de las nanoflores de MgO obtenidas bajo las condiciones óptimas encontradas.	39
Figura 23. Difractograma obtenido para las nanoflores de a) ZnO y b) MgO.	40
Figura 24. Espectros EDS obtenidos de las nanoflores de a) ZnO y b) MgO.	40
Figura 25. a) Isotherma de adsorción-desorción BET y b) gráfico de distribución de tamaño de poros, para las nanoflores de ZnO.	41
Figura 26. Gráficos de ΔpH contra $pH_{inicial}$ para la determinación del pH_{pzc} de las nanoflores de a) ZnO y b) MgO.	42
Figura 27. Dispositivo de fabricación propia para el consumo de cigarrillos.	58
Figura 28. Gráfico de efectos principales para medias de la suma de los porcentajes de extracción de Pb y Cd. ...	64
Figura 29. Diagramas de distribución de especies en función del pH para las especies de a) plomo y b) cadmio. ..	65
Figura 30. Curvas de preconcentración para a) plomo y b) cadmio obtenidas mediante la extracción con nanoflores de ZnO y su posterior digestión.	67
Figura 31. Estructura química y valores de pK_a de la TC, OTC, CTC.	73
Figura 32. Clasificación de los tipos de procesos de oxidación avanzada para la eliminación de tetraciclinas en medios acuosos.	75
Figura 33. Porcentajes de extracción obtenidos para la TC, OTC y CTC, a diferentes tiempos de contacto con las nanoflores de MgO.	84
Figura 34. Porcentajes de extracción obtenidos para la extracción de TC, OTC y CTC, a diferentes valores de pH de con las nanoflores de MgO.	85
Figura 35. Diagrama de distribución de especies en función del pH para a) CTC, b) OTC y c) TC.	85
Figura 36. Diagramas de formación de los complejos de TC, OTC y CTC con Mg^{2+} en función de pH ($\log K' vs pH$).	86
Figura 37. Sitios de coordinación propuestos entre la a) TC y CTC y b) OTC y la superficie de las nanoflores (Zhao, et al., 2022).	86
Figura 38. Porcentajes de extracción obtenidos para la extracción de TC, OTC y CTC, con diferentes cantidades de nanoflores de MgO.	87
Figura 39. Isotherma de a) Langmuir y b) Freundlich, linealizado para TC, OTC y CTC utilizando las nanoflores de MgO.	88
Figura 40. Espectros UV-Vis para las soluciones iniciales y posterior a la re-extracción de a) TC, b) OTC y c) CTC usando el eluyente compuesto de H_3PO_4/NaH_2PO_4 en medio acuoso.	91
Figura 41. Porcentajes de re-extracción para la TC, OTC y CTC, evaluando diferentes volúmenes del eluyente compuesto de H_3PO_4/NaH_2PO_4 en medio metanólico.	93
Figura 42. Curvas de preconcentración de a) tetraciclina, b) oxitetraciclina y c) clortetraciclina en solución acuosa.	95
Figura 43. Porcentajes de extracción obtenidos a partir de 10 ciclos de reutilización de nanoflores.	96
Figura 44. Espectros UV-Vis de a) soluciones iniciales dopadas por separado con 0.10 mg L^{-1} de TC, OTC y CTC y b) soluciones obtenidas después del proceso de preconcentración.	97
Figura 45. Curvas de preconcentración de: a) tetraciclina, b) oxitetraciclina, c) clortetraciclina, en muestras de orina sintética.	98

Capítulo 1
Introducción



1.1 Antecedentes

1.1.1 Nanomateriales: aspectos básicos

Los materiales son fundamentales dentro de la vida cotidiana, su aplicabilidad puede variar de acuerdo con los objetivos que se deseen cumplir: desde utensilios básicos como prendas y herramientas, hasta materiales más avanzados como dispositivos electrónicos. Sin embargo, las crecientes necesidades demandan el desarrollo de nuevos materiales con características mejoradas que sean capaces de cubrir las problemáticas del mundo actual. Para ello se han desarrollado nanomateriales, los cuales son materiales que entran dentro de la escala nanométrica (1.0-100.0 nm) que cuentan con la posibilidad de controlar y modificar su composición y morfología, siendo de gran interés científico en ámbitos como la medicina, tecnología, electrónica y la industria química, entre otros.

Los nanomateriales pueden clasificarse para su estudio de acuerdo a su composición (orgánicos, inorgánicos e híbridos), así como por sus características (tamaño de poro, número de dimensiones, toxicidad y morfología) (Afolalu, et al., 2019). En la Figura 1 se muestra una clasificación de los nanomateriales, de acuerdo a Mekuye y colaboradores (2023).

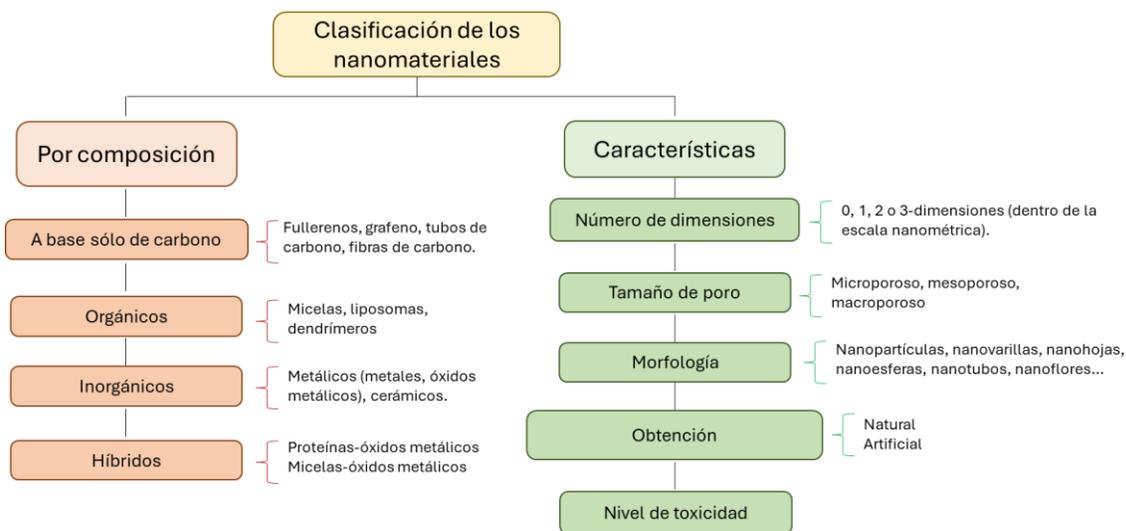


Figura 1. Clasificación de los nanomateriales.

Los nanomateriales varían sus propiedades respecto a los materiales convencionales permitiendo una mejora significativa en estas, derivadas de su tamaño (Baig, et al., 2020):

- **Propiedades físicas:** Una de las principales propiedades de los nanomateriales es su elevada área superficial en comparación con sus homólogos de escalas superiores.

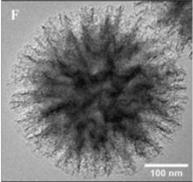
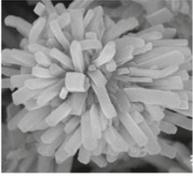
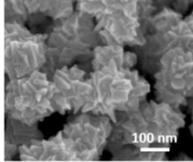
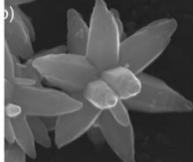
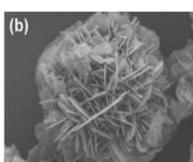
Aunque el volumen total de un material permanece sin cambios tras ser subdividido en su respectivo nanomaterial, el área superficial colectiva incrementa en gran medida, lo que permite una mejora en la reactividad de estos (Bokov, et al., 2021). Además, se ha descrito que, aunque la temperatura de fusión de un material a macroescala es independiente del tamaño, la temperatura de fusión de los nanomateriales disminuye debido a los átomos sin unión de su superficie (Peng, et al., 2015).

- Propiedades magnéticas: El comportamiento magnético de los materiales puede variar a escala nanométrica. La capacidad magnética de los materiales de escalas mayores es consecuencia de la sumatoria de cada una de las interacciones magnéticas de sus componentes, resultando en imanes blandos o duros. Sin embargo, al disminuir el tamaño de estos materiales se incrementa la coactividad y comportamiento paramagnético de las partículas, donde en ocasiones materiales que no presentan propiedades magnéticas lo hacen a niveles nanométricos (Khalid, et al., 2020).
- Propiedades ópticas: Se ha descrito que a medida que se disminuye el tamaño de los materiales, la emisión de luz se desplaza hacia longitudes de onda más cortas (Huynh, et al., 2020). En este sentido, se ha observado que los materiales pueden cambiar de color a escala nanométrica, por ejemplo, las nanoesferas de oro presentan una coloración amarilla a 100.0 nm, un color verde-amarillo a 50.0 nm y rojo a 25.0 nm (Horikoshi, et al., 2013).
- Propiedades mecánicas: Las propiedades mecánicas de los materiales como su resistencia, ductilidad, elasticidad, entre otras, pueden presentar un incremento a medida que se disminuye el tamaño de las partículas que los componen. Esto puede atribuirse a una mayor compactación estructural durante el crecimiento de las nanopartículas logrando disminuir espacios inter-particulares, lo cual afecta las propiedades mecánicas de los materiales (Wu, et al., 2020).
- Propiedades químicas: Como se mencionó anteriormente, la disminución del tamaño de los materiales permite incrementar su área superficial y, por ende, el número de sitios activos. Este aumento mejora la eficiencia de los nanomateriales en procesos como sorción, catálisis o su aplicación como detectores, con respecto a otros materiales de escalas superiores (Ordenes, 2016).

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, los nanomateriales presentan un incremento en propiedades de interés como físicas, magnéticas, ópticas, mecánicas y químicas debido a su tamaño y composición química. Sin embargo, se ha reportado que su eficiencia en diferentes aplicaciones puede variar de acuerdo con la morfología adoptada, debido a la variación en el número de sitios activos disponibles. En este contexto, las nanoflores constituyen uno de los nanomateriales de interés científico actual debido a que su morfología favorece su aplicación en diferentes ámbitos, en comparación con otras nanoestructuras.

1.1.2 Características y propiedades de las nanoflores

Dentro de los diferentes sistemas nanoparticulares descritos en literatura, las nanoflores destacan debido a sus características morfológicas. Las nanoflores son nanomateriales que presentan crecimientos en forma de “pétalo” a lo largo de su superficie, lo que les asemeja a las flores naturales (Ekata, et al., 2020). Dichos pétalos pueden presentar longitudes que oscilan entre los 270.0-350.0 nm y grosores que van desde los 18.0 hasta los 50.0 nm, lo que da como consecuencia, un incremento del área superficial con respecto a otros nanomateriales (Lee, et al., 2023). Las características de mayor interés en las nanoflores son su tamaño y morfología, las cuales están en función de las variables a controlar durante su síntesis, como la temperatura, el tiempo de reacción, la materia prima, entre otros. En la Figura 2 se muestra una clasificación de la morfología de estos nanomateriales.

Microfotografía SEM	Tipo de crecimiento	Características de la nanoflor	Similitud con flor natural	Referencia
	Dendrítico, nanopúas	Diámetro promedio ~385 nm Composición SiO ₂ Similitud a la flor de cardo		Das, et al., 2019
	Dendrítico, nanovarillas	Diámetro promedio ~500 nm Composición CuO Similitud al diente de león		Hung, et al., 2014
	En forma de nanoplatos	Diámetro promedio ~1.32 μm Composición Pd-ácido ascórbico Similitud flor de hortensia		Ma, et al., 2017
	Dendrítico, nanovarillas	Diámetro promedio ~2.02 μm Composición ZnO Similitud flor estrella de belén		Borbón, et al., 2017
	En forma de nanoplatos	Diámetro promedio ~4 μm Composición ZnO Similitud clavel		Liu, et al., 2017

Todas las fotografías fueron obtenidas de Pixabay el 28 de mayo de 2025, libres de derechos de autor.
Todas las microfotografías siguen los derechos de distribución CC BY-NC 4.0.

Figura 2 Clasificación de la morfología obtenida para algunas de las nanoflores reportadas en la literatura.

En lo que respecta a la naturaleza química de la materia prima (o precursores de síntesis), esta da lugar a la clasificación de las nanoflores en tres principales grupos:

- **Nanoflores orgánicas:** Compuestas de moléculas que contienen átomos de carbono en mayor proporción frente a elementos inorgánicos como metales o no metales (Shende, et al., 2018).
- **Nanoflores inorgánicas:** Son sintetizadas a partir de elementos o compuestos de naturaleza inorgánica, principalmente óxidos metálicos. Este tipo de nanoflor se destaca por presentar una elevada estabilidad y rutas de síntesis relativamente simples (Lee, et al., 2023).

- Nanoflores híbridas: Las nanoflores híbridas están compuestas por porciones significantes de ambos componentes: orgánicos (ligantes con grupos funcionales nitrógeno u oxígeno) e inorgánicos (iones metálicos), los cuales se unen mediante enlaces de coordinación. Por lo general, debido a la especificidad de este enlace, su ruta sintética principalmente se realiza mediante métodos biológicos (Chormey, et al., 2023).

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, la amplia variedad en el tipo de nanoflores les permite ser aplicadas para diferentes objetivos. En este contexto, gracias a su estabilidad, conductividad, sitios activos y propiedades en general, las nanoflores inorgánicas, presentan un mayor campo de aplicación, formando parte del desarrollo de catalizadores (electrocatalisis, fotocatalisis), sensores, supercapacitores, sistemas portadores de medicamentos específicos, transistores, adsorbentes, etc. (Lee, et al., 2023). Asimismo, las nanoflores inorgánicas han mostrado un alto potencial como materiales adsorbentes con capacidad de preconcentración de diferentes moléculas de interés, tal y como se describe a continuación.

1.1.3 Aplicación de las nanoflores como agentes de adsorción y preconcentración

Las aplicaciones de las nanoflores como agentes de adsorción y preconcentración han sido dirigidas principalmente para fines medioambientales, ya que permiten la extracción de diversos contaminantes como metales pesados y moléculas orgánicas a partir de la adhesión de estas a su superficie (Shende, et al., 2018); además, debido a las bajas concentraciones de estos contaminantes, se han utilizado diferentes tipos de nanoflores inorgánicas para la cuantificación de metales pesados y contaminantes orgánicos que, al aplicarse en procesos de preconcentración, permite el incremento de la señal analítica de estos y su cuantificación por técnicas más simples. Como se puede observar en la Tabla 1 se muestran algunas de las nanoflores que han sido utilizadas para procesos de adsorción y preconcentración.

De acuerdo con la Tabla 1, existe una amplia variedad de nanoflores de diferente naturaleza las cuales poseen la capacidad de actuar como adsorbentes para diversos contaminantes, sin embargo, los parámetros que determinan su morfología no han sido explorados a profundidad.

Tabla 1. Adsorción y preconcentración de contaminantes en solución con el uso de nanoflores.

Tipo de nanoflor	Contaminante adsorbido	Referencia
Óxido de zinc (ZnO)	Pb (II), Cd (II), Cr (VI)	Berberoglu, et al., 2023 Kataria, et al., 2018
Óxido de magnesio (MgO)	Tetraciclina	Behkit, et al., 2024
Óxido de hierro (Fe ₂ O ₃)	Clorpirifos (insecticida)	Abdelarahman, et al., 2019
Óxido de titanio (TiO ₂)	Cd (II), Zn (II), Ni (II), antibióticos a base de fenoles	Engates, et al., 2011 Harris, et al., 2020
Sulfuro de molibdeno (MoS ₂)	Cr (VI), Pb (II)	Meng, et al., 2022
Óxido de manganeso (MoO ₂)	Rodamina B, naranja de metilo, rojo de metilo, Cu (II)	Chiam, et al., 2022 Gao, et al., 2019
Cobre-Caseína (Cu-Cas)	Pb (II), Cd (II)	Tirtom et al., 2024
Sulfuro de cobre (CuS)	Azul de metileno, amarillo ocaseo	Zhao, et al., 2021
Óxido de níquel (NiO)	Rojo congo	Munkaila et al., 2021
Titanato de hierro (FeTiO ₃)	Cd (II), Zn (II), Ni (II)	Wang, 2012
*Oro-óxido de zinc (Ag-ZnO)	Pb (II)	Ozalp, et al., 2022
*Hidróxido de níquel (Ni(OH) ₂)	Cu (II), Mn (II), Bi (III)	Saylan, et al., 2022 Aydin, et al., 2023 Yildiz, et al., 2024
*Platino (Pt)	Pb (II), Cd (II)	Nguyen, et al., 2019

*Nanoflores utilizadas para la preconcentración y cuantificación de los analitos correspondientes.

En este contexto, las nanoflores a base de ZnO y MgO han demostrado una gran estabilidad, síntesis relativamente simples y bajos costos de preparación debido a las sales involucradas. Es por esto que, en este proyecto se evaluaron los procesos de síntesis para la obtención de nanoflores de ZnO y MgO para la extracción de metales y compuestos orgánicos, y su aplicación en la determinación de cadmio y plomo en cigarrillos, así como en el análisis de antibióticos derivados de las tetraciclinas en orina sintética.

Capítulo 2

Objetivos



2.1 Objetivo general

- Optimizar el proceso de síntesis de nanoflores a base de ZnO y MgO mediante métodos solvotérmicos para su aplicación en la extracción de antibióticos y metales pesados.

2.2 Objetivos específicos

- Evaluar y optimizar la síntesis de nanoflores de ZnO y MgO a partir de procesos solvotérmicos, así como caracterizarlas química y morfológicamente mediante técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y difracción de rayos X de polvos (XRD), para evaluar su estabilidad en medios acuosos.
- Estudiar la afinidad de las nanoflores de ZnO y MgO hacia metales pesados presentes en disolución acuosa.
- Evaluar la capacidad de extracción y elución de metales pesados mediante el uso de las nanoflores de ZnO, para su aplicación en el análisis de metales pesados en muestras reales como cigarrillos.
- Estudiar la afinidad de las nanoflores de ZnO y MgO hacia antibióticos presentes en disoluciones acuosas.
- Evaluar la capacidad de extracción y elución de metales pesados mediante el uso de las nanoflores de MgO, para su aplicación en el análisis de antibióticos en muestras de orina sintética.

Capítulo 3
Síntesis y caracterización de las nanoflores
de ZnO y MgO



3.1 Antecedentes

3.1.1 Métodos de síntesis de nanoflores

En diversas publicaciones se destaca el hecho de que el tamaño y morfología final de las nanoflores puede variar dependiendo del proceso de síntesis utilizado (Chormey, et al., 2023). En este contexto, dentro de la literatura se describen diferentes métodos para la obtención de nanoflores, los cuales pueden dividirse en tres tipos principales.

3.1.1.1 Síntesis física

La síntesis física de nanoflores se basa en procesos en los que no existe un cambio en la composición química de los precursores de síntesis. Para ello, los reactivos son volatilizados, acelerados e impactados hasta ser condensados sobre un sustrato (deposición química en fase vapor) como se observa en la Figura 3. Los centros de crecimiento formados son aglomerados entre sí a partir de procesos por difusión hasta obtener la morfología deseada, esta última controlada mediante la variación en la velocidad de la deposición (Kharisov, 2008).

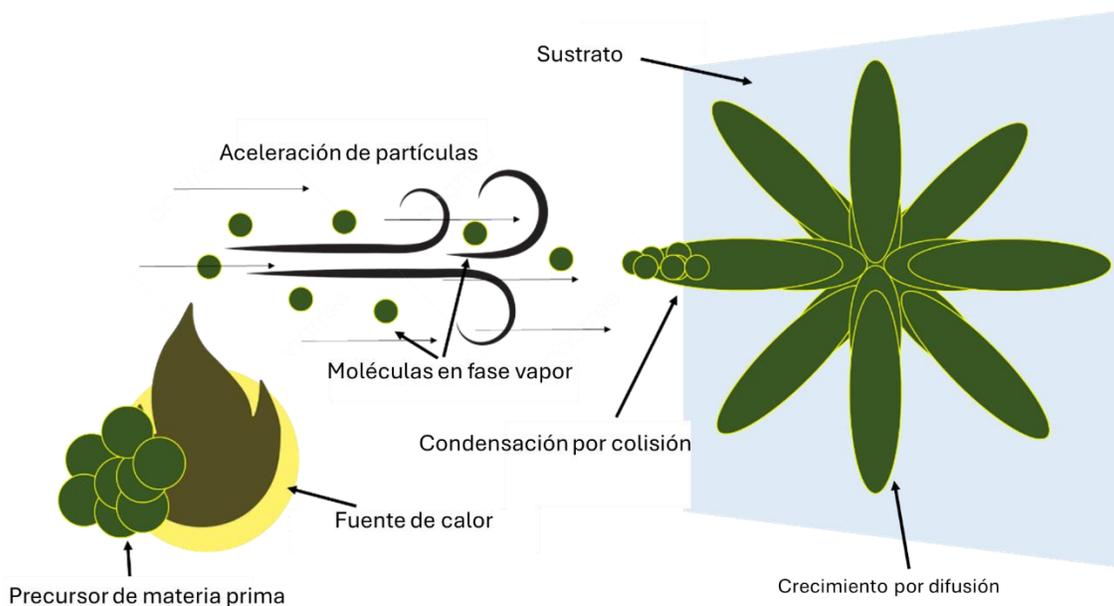


Figura 3. Esquema ilustrativo del proceso de síntesis física de nanoflores.

De acuerdo con la literatura, se ha descrito la síntesis de nanoflores de sulfuro de bismuto (Bi_2S_3) (Yu, et al., 2007), óxido de hierro (III) (Fe_2O_3) (Arzaee, et al., 2019), molibdato de níquel (NiMoO_4) (Ehsan, et al., 2021), óxido de zinc (ZnO) (Zhang, et al., 2009) y sulfuro de molibdeno

(MoS₂) (Li, et al., 2004), para su aplicación como catalizadores en la degradación de moléculas orgánicas, así como la evaluación de sus propiedades eléctricas y rutas de síntesis.

3.1.1.2 Síntesis biológica

El proceso de síntesis biológica de nanoflores se basa en el uso de extractos de plantas, así como metabolitos de microorganismos (biomoléculas) para la síntesis de los nanomateriales, a partir de procesos de oxidación o reducción, generalmente de iones metálicos. La elevada especificidad por parte de estas biomoléculas permite el crecimiento específico de las estructuras, logrando obtenerse nanoflores con un alto grado de definición estructural (Kharisov, 2008).

Dentro de la literatura, se ha reportado la síntesis en un solo paso para nanoflores de plata (Ag) a partir del uso de extracto de la planta *Kalanchoe Diagremoniana* y para la obtención de nanoflores de oro (Au) utilizando el extracto de semilla de *Sysyhium cumini*, reportando nanoflores bien definidas estructuralmente (Kaufmann, et al., 2020; Borah, et al., 2018). Finalmente, se han sintetizado nanoflores a base de cobre (Cu) mediante el uso de la enzima transglutaminasa a partir de la bacteria *Streptomyces mobaraensis*, obteniendo nanoflores con un elevado grado de homogeneidad en su tamaño y morfología (Fátima, et al., 2021) (Figura 4).

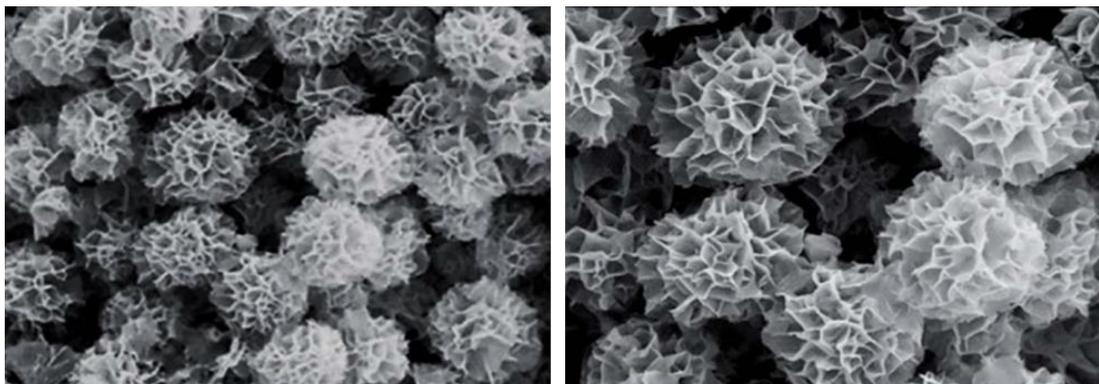


Figura 4. Microfotografías por SEM de nanoflores de Cu obtenidas mediante síntesis biológica (Fátima, et al., 2021). CC BY-NC.

3.1.1.3 Síntesis química

La síntesis química de nanoflores es uno de los procesos de síntesis más utilizados para la obtención de nanopartículas con morfología de flor debido a la facilidad en su implementación y costos relativamente bajos.

La síntesis química puede dividirse en 3 categorías:

- Síntesis coloidal: Consiste en disolver la sal del precursor (generalmente metálico), un reductor y un estabilizante o dispersante que permite la suspensión de partículas agregadas dentro del rango de los nanómetros. En este contexto, se han sintetizado nanoflores a base de diselenuros (Metal-Se₂) utilizando metales como molibdeno o bismuto, temperaturas de reacción superiores a los 200°C y tiempos de reacción de tan solo 5 min, obteniendo buenos rendimientos de reacción (Sun, et al., 2015; Li, et al., 2019).
- Síntesis por microondas: La síntesis por irradiación de microondas se utiliza ampliamente para intensificar procesos químicos como la síntesis de nanomateriales, debido al calentamiento homogéneo y selectivo en función de la capacidad de los reactivos para absorber esta radiación (Prado-Gonjal, et al., 2011). El método de síntesis por microondas presenta como ventajas la rapidez y costos relativamente bajos de su aplicación. De acuerdo con lo anterior, se ha descrito la síntesis de nanoflores de níquel mediante calentamiento localizado, asistido por microondas utilizando un reactor hidrotérmico con un tiempo de reacción de 15 min (Babu, et al., 2014), permitiendo la formación de nanoflores con un bajo grado de aglomeración. Sin embargo, las dificultades en el control de la temperatura, compatibilidad con solventes y posible sobrecalentamiento, limitan el uso de este proceso (Kustov, et al., 2023).
- Síntesis solvotérmica: El método solvotérmico se basa en la disolución de las sales de los precursores en un medio acuoso, etanólico, metanólico o en mezclas de disolventes, utilizando temperaturas relativamente altas (60-150°C) en un reactor de alta presión. Debido a su fácil aplicabilidad, costos relativamente bajos, fácil control y bajo impacto ambiental, la síntesis solvotérmica es uno de los métodos más utilizados para la obtención de nanomateriales, incluyendo nanoflores (Huo, et al., 2023). En este sentido, se reporta la síntesis de nanoflores a base de carbón activado dopado con cadmio, asistida por dietilentriamina como agente surfactante en un medio agua:etanol a una temperatura de reacción de 120°C, durante 24 h, obteniendo estructuras con un área superficial superior a los 300 m² g⁻¹ (Bhavsar, et al., 2020). Asimismo, se ha registrado la síntesis de nanoflores de diferentes óxidos metálicos como: óxido de níquel (NiO) (Zhang, et al., 2017), dióxido de titanio (TiO₂) (Ma, et al., 2016), óxido de magnesio (MgO) (Bai, et al., 2018) y óxido de zinc (ZnO) (Qu, et al.,

2020), utilizando tiempos y temperaturas de reacción entre 1-24 h y 70-180°C, respectivamente.

De acuerdo con lo anteriormente mencionado, existe una amplia variedad de nanoflores de diferente naturaleza las cuales poseen la capacidad de actuar como adsorbentes para diversos contaminantes. Sin embargo, las metodologías utilizadas para su síntesis aún no han explorado a fondo los parámetros que determinan su morfología. Como se observó en la Figura 2, existen diferentes tipos de morfología de nanoflor para una misma composición, tal es el caso de las nanoflores de ZnO, las cuales pueden adoptar una morfología definida a partir de condiciones sintéticas particulares (crecimiento dendrítico) (Borbón, et al., 2019). Sin embargo, también se describen nanoflores de ZnO con una morfología diferente (crecimiento de nanoplatos), bajo condiciones sintéticas ligeramente distintas (Liu, et al., 2017). Además de esto, no se ha definido si la modificación en su morfología altera los resultados de adsorción de moléculas de interés.

Por lo anterior, en esta investigación se evaluaron y optimizaron los principales parámetros que afectan la formación de nanoflores de ZnO y MgO a partir de procesos de síntesis solvotérmica. Además, se evaluó cómo afecta la morfología de las nanoflores obtenidas en la extracción de metales pesados y antibióticos para su posterior aplicación en el análisis de muestras de interés. Por lo que se plantearon los siguientes objetivos.

3.2 Metodología

3.2.1 Síntesis de nanoflores de ZnO

3.2.1.1 Evaluación de las variables químicas, físicas y de operación para la síntesis de nanoflores de ZnO

En términos generales, la síntesis de nanoflores por el método solvotérmico consiste en someter a altas temperaturas en un reactor a alta presión la mezcla de precursores en disolución y por un tiempo adecuado. El producto obtenido debe someterse a secado y a una posterior calcinación en una mufla. La modificación de cada una de estas variables puede dar lugar a un nanomaterial diferente o bien, a distintos tipos de nanoflores. De acuerdo con esto, y con la finalidad de obtener información relacionada al proceso de síntesis de las nanoflores de ZnO, se evaluaron las variables físicas, químicas y de operación que se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Variables evaluadas durante el proceso de síntesis de las nanoflores de ZnO.

Tipo de variable	Variables evaluadas
Física	- Tiempo de reacción.
Química	- Tipo de sal metálica.
	- Relación molar de la sal metálica:aditivo (HMTA).
	- Relación de agua:etanol del medio de reacción.
De operación	- Valor de pH del medio de reacción.
	- Uso de un reactor hidrotérmico sin agitación mecánica.
	- Uso de un reactor hidrotérmico con agitación mecánica.

Es importante hacer notar que, para efectos de este estudio, el tiempo y las temperaturas de secado y calcinado se mantuvieron constantes durante el desarrollo de la experimentación. De acuerdo con la literatura, estos factores no son significativos en la obtención de las nanoflores.

La evaluación de las variables de la Tabla 2 se realizó con base en el procedimiento de síntesis descrito por Qu y colaboradores, (Qu, et al., 2020). Así, se elaboraron por separado disoluciones de 10.0 mL de la respectiva sal de zinc (nitrato, cloruro y acetato) (todos de Reactivos Química Meyer, México) a una concentración de 0.015 M y del aditivo hexametilentetramina (HMTA) (Sigma Aldrich, EE.UU.) con una concentración de 0.015 M. Posteriormente las disoluciones fueron mezcladas y se ajustó el valor de pH paulatinamente con una solución concentrada de NaOH hasta alcanzar un valor de 10.0 (Tang, et al., 2015). A

continuación, la mezcla preparada fue vertida en un vaso de teflón que se colocó en un reactor hidrotérmico para llevar a cabo la síntesis evaluando tiempos de reacción entre 2 y 4 h, donde el proceso se llevó sin y con agitación mecánica. En el segundo caso fue utilizado un reactor hidrotérmico de alta presión (MXBAOHENG, China), que incorpora la función de agitación, la cual se varió entre 80 y 160 rpm. El precipitado obtenido fue separado mediante centrifugación a una velocidad de 3500 rpm durante 8 minutos, llevado a sequedad en un horno a 80°C y finalmente calcinado a una temperatura de 500°C. Para ello se utilizó una rampa de temperatura de 10°C min⁻¹, desde la temperatura ambiente hasta alcanzar los 500°C, manteniendo esta durante 4 horas.

3.2.1.2 Optimización del proceso de síntesis de las nanoflores de ZnO

Una vez establecido de qué forma afecta a la formación de las nanoflores la modificación de las variables descritas anteriormente, se propuso la optimización del proceso de síntesis mediante un diseño de experimentos de Taguchi L₉(3⁴) (Tabla 3), donde los factores y niveles fueron establecidos de acuerdo a los resultados obtenidos en la sección 3.2.1.1. Para este proceso, se eligieron variables de salida que permitieran la parametrización en la obtención de las nanoflores; de esta manera, se determinaron los cocientes entre el número de pétalos/tamaño de pétalo y área de nanopartícula/tamaño de pétalo, para cada uno de los materiales obtenidos mediante el análisis de las microfotografías correspondientes. Los experimentos se realizaron a partir de mezclas de 20.0 mL de Zn(NO₃)₂ 0.075 M y HMTA que se colocaron en el reactor de alta presión con agitación magnética a 80 rpm durante tiempos de reacción entre 3 y 5 horas.

Tabla 3. Matriz experimental Taguchi L₉(3⁴) para la síntesis de nanoflores de ZnO.

Experimento	pH	Zn(NO ₃) ₂ :HMTA	Agua:Etanol	Tiempo (h)
1	10.0	1.0:1.0	1.0:0.0	3
2	10.0	1.0:1.5	1.0:0.5	4
3	10.0	1.0:2.0	1.0:1.0	5
4	11.5	1.0:1.0	1.0:0.5	5
5	11.5	1.0:1.5	1.0:1.0	3
6	11.5	1.0:2.0	1.0:0.0	4
7	13.0	1.0:1.0	1.0:1.0	4
8	13.0	1.0:1.5	1.0:0.0	5
9	13.0	1.0:2.0	1.0:0.5	3

Con la finalidad de obtener información indirecta relacionada con su área superficial, cada uno de los materiales obtenidos en el diseño experimental se evaluó como extractante del

colorante azul de metileno (MB) (J.T. Baker, Alemania), considerada una molécula modelo para experimentos de adsorción. Esta evaluación se realizó poniendo en contacto 5.00 mg del producto obtenido con 10.0 mL de una disolución 10.00 mg L⁻¹ de MB a pH de 7.0 (Hegyesi, et al., 2018). Después de 30 minutos de agitación en un agitador múltiple de muñeca (EQUIPAR, modelo LabLine), el sobrenadante fue separado por centrifugación, para posteriormente ser analizado mediante espectrofotometría de UV-Vis (Perkin Elmer, modelo Lambda 40).

3.2.2 Síntesis de nanoflores de MgO

3.2.2.1 Evaluación de las variables químicas, físicas y de operación para la síntesis de nanoflores de MgO

Debido a la relativamente escasa información referente a la síntesis de nanoflores de MgO mediante procesos solvotérmicos, y de manera similar al estudio del proceso de síntesis para las nanoflores de ZnO, se propuso la evaluación de las variables físicas, químicas y de operación que afectan directamente a la síntesis de este material (Tabla 4).

Tabla 4. Variables evaluadas durante el proceso de síntesis de las nanoflores de MgO.

Tipo de variable	Variables evaluadas
Física	- Tiempo de reacción. - Temperatura de reacción. - Tiempo de agitación.
Química	- Tipo de sal metálica. - Relación molar de la sal metálica:precipitante (Na ₂ CO ₃). - Valor de pH de la solución precipitante.
De operación	- Uso de un matraz de tres bocas (sistema abierto). - Uso de un reactor hidrotérmico de alta presión (sistema cerrado).

De igual manera, para este estudio el tiempo y las temperaturas de secado y calcinado se mantuvieron constantes.

La evaluación de las variables se realizó tomando como base el procedimiento descrito por Bai y colaboradores (Bai, et al., 2018). Para ello, se prepararon por separado disoluciones de 10.0 mL de la sal de magnesio respectiva (nitrato, cloruro y sulfato) con concentraciones de 0.8 M y del agente precipitante Na₂CO₃ (obtenidos de Reactivos Química Meyer, México) con una concentración de 0.4 M. Dichas disoluciones fueron calentadas a una temperatura de 70°C. Posteriormente, la disolución de la sal de magnesio fue colocada en un matraz de tres bocas (sistema abierto) y un reactor hidrotérmico de alta presión (sistema cerrado), adicionando

paulatinamente la disolución del agente precipitante manteniendo una agitación constante durante 3 minutos. La reacción se mantuvo en calentamiento a la temperatura de 70°C sin agitación durante un tiempo de reacción de 1 h. Los precipitados obtenidos del sistema abierto y cerrado, fueron separados por filtración a vacío y secados en una estufa a 80°C, para finalmente ser calcinados a una temperatura de 500°C. Para ello se utilizó una rampa de temperatura de 10°C min⁻¹, desde la temperatura ambiente hasta alcanzar los 500°C, manteniendo esta durante 3 horas.

3.2.2.2 Optimización del proceso de síntesis de las nanoflores de MgO

Una vez elegido el tipo de sal de magnesio a utilizar, se evaluaron otros factores que afectan en la obtención de las nanoflores. Estos factores y sus correspondientes niveles fueron establecidos de acuerdo a lo que en la literatura se describen como fundamentales para este proceso.

El proceso de síntesis en el sistema abierto fue estudiado a partir de un diseño de experimentos Taguchi L₉(3⁴) (Tabla 5), con la finalidad de obtener información general relacionada a la formación de las nanoflores. Mientras que el proceso de síntesis en el sistema cerrado fue evaluado mediante un análisis univariable (Tabla 6), con el fin de mejorar la formación de las nanoflores sintetizadas.

Tabla 5. Matriz experimental Taguchi L₉(3⁴) para la síntesis de nanoflores de MgO en el sistema abierto.

Experimento	Temperatura de reacción (°C)	pH	Sal metálica:precipitante	Tiempo de agitación (min)
1	60	9.0	1.0:0.5	1
2	60	11.0	1.0:1.0	3
3	60	13.0	1.0:2.0	5
4	70	9.0	1.0:1.0	5
5	70	11.0	1.0:2.0	1
6	70	13.0	1.0:0.5	3
7	80	9.0	1.0:2.0	3
8	80	11.0	1.0:0.5	5
9	80	13.0	1.0:1.0	1

Tabla 6. Factores evaluados univariadamente para la síntesis de nanoflores de MgO.

Factor	Niveles evaluados
Tiempo de reacción (min)	30, 60 y 90
Temperatura de reacción (°C)	60, 70 y 80
pH de la solución precipitante	9.0, 11.0 y 13.0
Relación molar de la sal metálica:precipitante	1.0:0.25, 1.0:0.5, 1.0:1.0

Asimismo, con la finalidad de poder controlar de manera precisa el tiempo de adición de la solución precipitante, se utilizó una bomba peristáltica (Cole-Parmer, modelo 7553-70) en el sistema abierto, evaluando tiempos de adición de 10 s, 1 min y 3 min. Cada uno de los materiales obtenidos de los ensayos previamente descritos fue caracterizado por SEM para así determinar cuál de ellos presentó una morfología de tipo nanoflor y además con un mayor grado de homogeneidad. De éstos últimos se evaluó la capacidad de extracción de MB como se describió anteriormente.

3.2.3 Caracterización de las nanoflores de ZnO y MgO

Los productos obtenidos durante la evaluación del proceso de síntesis para las nanoflores de ZnO y MgO, fueron caracterizadas utilizando un microscopio electrónico de barrido acoplado con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (SEM-EDS, JEOL, JSM-80). Además, a las nanoflores obtenidas bajo los parámetros optimizados de las secciones 3.2.1.2 y 3.2.2.2, se les determinó sus fases cristalinas mediante difracción de rayos X de polvos (XRD, Inel, Equinox 2000) equipado con una lámpara de Cu en un rango de 2θ de 20-80° con un tamaño de paso de 0.03°. El área superficial, para el caso de las nanoflores de ZnO se obtuvo a 75.4 K mediante el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET, ASAP 2020, versión 4.0).

El pH en el punto de carga cero (pHpzc) para cada tipo de nanoflor se calculó a partir de las gráficas de ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) contra el $\text{pH}_{\text{inicial}}$ utilizando el método de adición de sal. Para ello, fueron preparadas disoluciones de NaCl 0.1 M (Reactivos Química Meyer, México) y se les ajustó su valor de pH en un intervalo de 3.0-11.0. Posteriormente, alícuotas de 5.0 mL de estas disoluciones fueron puestas en contacto por separado con 10.00 mg de cada una de las nanoflores obtenidas, en agitación durante 24 h. Finalmente, el pH resultante de las disoluciones fue determinado utilizando un potenciómetro (Mettler Toledo, Seven Multi), y se construyeron las gráficas correspondientes (Abegunde et al., 2024).

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Síntesis de nanoflores de ZnO

3.3.1.1 Evaluación de las variables químicas, físicas y de operación para la síntesis de nanoflores de ZnO

Como primer acercamiento se analizó el efecto del tiempo de reacción para la obtención de las nanoflores de ZnO a partir del uso de la sal de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, evaluando tiempos entre 2 y 4 h en un reactor sin agitación. Las microfotografías correspondientes (Figura 5a-5c) a los productos obtenidos bajo estas condiciones, permitieron determinar que a partir de 4 h de reacción se consigue la formación de nanoflores de ZnO, las cuales de acuerdo con la literatura presentan un crecimiento de tipo dendrítico (Raj, et al., 2022), además de presentar un mayor grado de homogeneidad en la formación de estas. Debido a lo anterior, se utilizaron tiempos de reacción de 4 horas para experimentos posteriores.

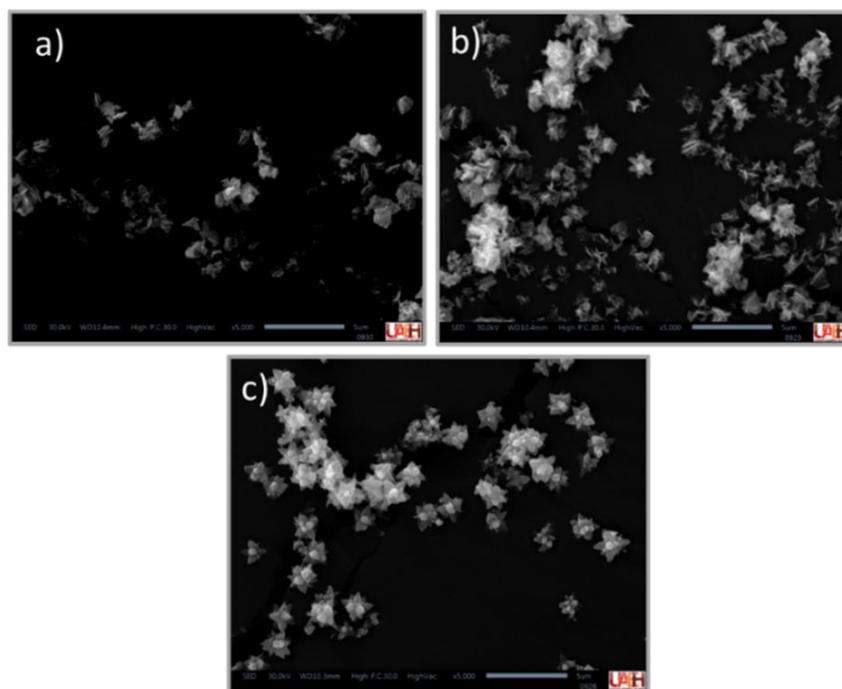


Figura 5. Microfotografías por SEM de las nanopartículas de ZnO obtenidas a partir de la evaluación de a) 2, b) 3 y c) 4 horas de reacción.

Una vez establecido el tiempo de reacción necesario para la formación de las nanoflores de ZnO, se procedió a evaluar el efecto de la naturaleza de la sal de zinc empleada. De acuerdo con las microfotografías obtenidas de los productos sintetizados, el uso de la sal de cloruro de

zinc (ZnCl_2) permitió la formación de nanopartículas esféricas uniformes (Figura 6a), mientras que al utilizar la sal de acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$), se observó una tendencia para la formación de nanoflores con crecimiento de tipo dendrítico, aunque se incrementó el grado de aglutinamiento de las nanopartículas formadas disminuyendo la uniformidad (Figura 6b). Estos comportamientos pueden deberse a la capacidad de estabilización de los contraiones de las sales utilizadas con la superficie de los centros de nucleación de ZnO, donde de acuerdo a la especificidad iónica (efectos Hofmeister) los aniones más electronegativos como el Cl^- presentan una mayor efectividad para la estabilización de la carga en la superficie, reduciendo la disponibilidad de sitios de crecimiento sobre la superficie de los centros de nucleación. Por otro lado, los aniones menos electronegativos (CH_3COO^-) presentan menor efectividad para la estabilización de la carga en la superficie de los centros, incrementando su tendencia a la aglomeración (Wei, 2013). De esta forma, durante el proceso de síntesis es necesaria la presencia de contraiones con capacidades de estabilización intermedias hacia la superficie de estos centros para la obtención de la morfología de nanoflor esperada, como es el caso de los aniones NO_3^- . Por lo anterior, la sal de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ fue utilizada para evaluaciones posteriores.

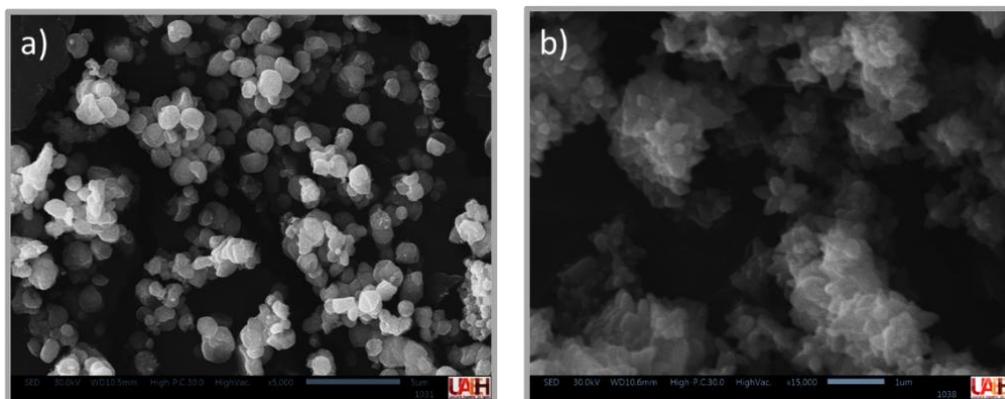


Figura 6. Microfotografías por SEM de las nanopartículas de ZnO obtenidas evaluando las sales de zinc de a) ZnCl_2 y b) $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$.

Una vez seleccionada la sal de zinc a utilizar para la obtención de nanoflores, se evaluó cómo afecta la cantidad de los reactivos a la formación de estas. Por lo anterior, y con la finalidad de incrementar la cantidad de producto sintetizado se trabajaron con mezclas equimolares de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y HMTA con concentraciones superiores a 0.015 M. Sin embargo, las microfotografías de los productos obtenidos (Figura 7a-7c) demostraron que en ninguno de los casos se obtuvo la morfología de nanoflor esperada, ya que se cree que a concentraciones relativamente altas de los reactivos de partida se dificulta el crecimiento controlado por difusión durante la

amorfo) (Figura 9b). Debido a esto se pudo determinar que la velocidad de agitación que permite la obtención de un producto con morfología de nanoflor no puede exceder los 80 rpm, mientras que las concentraciones de los precursores en la mezcla de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y HMTA pueden oscilar entre 0.015 y 0.075 M. Esta información fue utilizada para la optimización del procedimiento de síntesis que se describe a continuación.

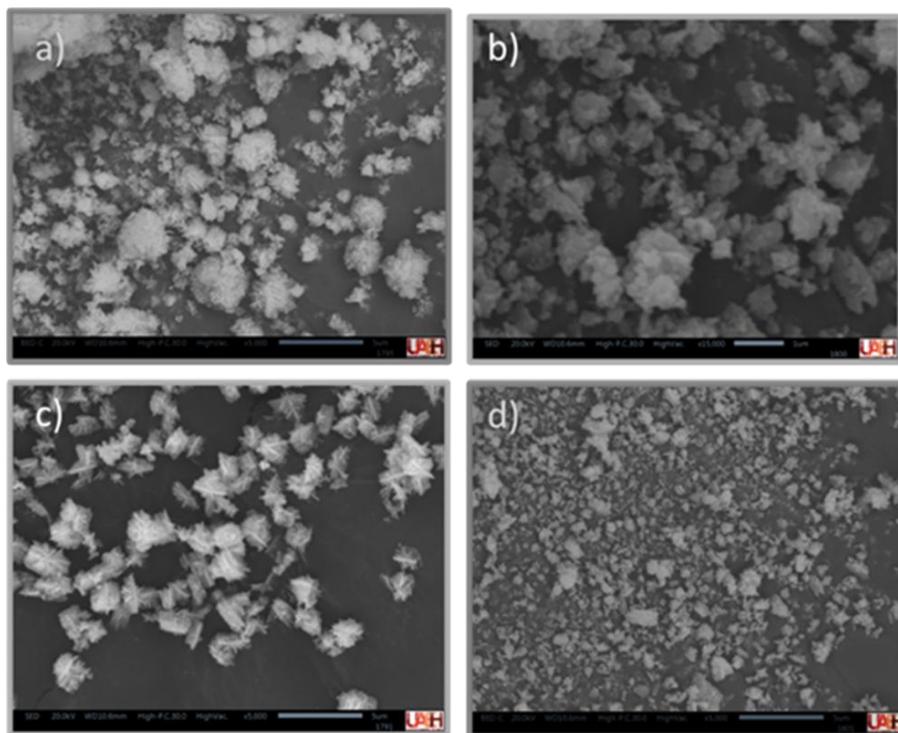


Figura 8. Microfotografías por SEM de las nanopartículas de ZnO obtenidas evaluando concentraciones de la mezcla equimolar de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y HMTA y agitación de a) 0.150 M, 80 rpm, b) 0.150 M, 160 rpm, c) 0.225 M, 80 rpm y d) 0.225 M, 160 rpm.

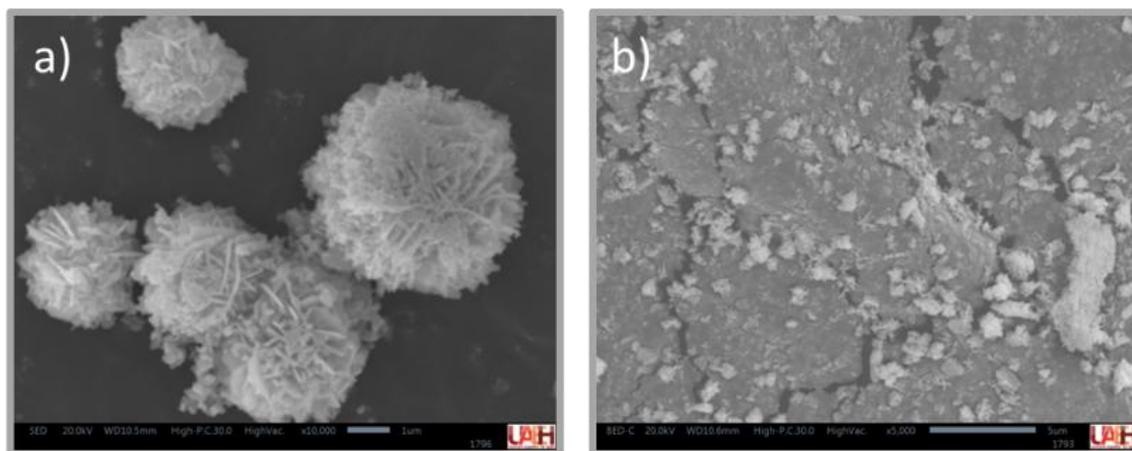


Figura 9. Microfotografías por SEM de las nanopartículas obtenidas evaluando 0.075 M de la mezcla equimolar de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y HMTA y agitación. a) 80 rpm y b) 160 rpm.

3.3.1.2 Optimización del proceso de síntesis de las nanoflores de ZnO

Obtenidos los parámetros que intervienen en el proceso de síntesis para la formación de nanoflores de ZnO y de acuerdo con los factores que se describen en la literatura, se optimizó este proceso a partir del diseño de experimentos descrito en la sección 3.2.1.2. Los resultados obtenidos para cada ensayo se encuentran en la Tabla 7. Para la determinación de las variables de salida (cocientes del número de pétalos/tamaño de pétalo y del área de nanopartícula/tamaño de pétalo) se realizó un análisis de las microfotografías de los productos obtenidos en cada experimento y, a partir del software Image J (versión 1.54) se obtuvieron la longitud, el número de “pétalos” visibles de las nanoestructuras y el área de las nanopartículas para un área específica de cada microfotografía. Asimismo, durante el análisis del diseño experimental, se obtuvieron tres morfologías principales de nanopartículas de ZnO: nanovarillas, nanoflores con crecimiento dendrítico y nanoflores con crecimiento de nanoplato.

Tabla 7. Resultados del diseño experimental Taguchi $L_9(3^4)$ para la síntesis de nanoflores de ZnO.

Experimento	Número de pétalos/tamaño de pétalo ^{1,2}	Área de nanopartícula/tamaño de pétalo ^{1,2}	Porcentaje de extracción de MB ^{1,3}
1	74.34 (19.32)	1.39 (7.42)	39.41 (2.60)
2	26.82(2.53)	0.38 (1.38)	26.47 (6.39)
3	14.49 (4.17)	0.18 (5.13)	36.41 (2.85)
4	40.46 (3.85)	1.17 (1.11)	27.38 (3.30)
5	39.58 (16.12)	1.13 (9.32)	46.47 (4.46)
6	56.98 (1.19)	1.28 (0.98)	34.98 (3.78)
7	107.32 (2.31)	1.27 (1.34)	27.97 (3.10)
8	386.36 (2.79)	1.42 (1.77)	26.49 (3.76)
9	663.25 (0.17)	2.64 (0.22)	52.49 (1.79)

¹Porcentaje de desviación estándar relativa entre paréntesis.

²Promedio obtenido para n=15.

³Promedio obtenido para n=3.

Debido a la complejidad en el conteo preciso de “pétalos” en las nanopartículas correspondientes, se asignaron valores arbitrarios representativos según la morfología observada. En este sentido, se asignó un valor de 1 para las nanovarillas, considerando que cada estructura individual equivale a un solo “petalo”. Por otro lado, a las nanoflores con crecimiento de nanoplato se les asignó un valor de 20 dado el mayor número de “pétalos” presentes en estas estructuras. Finalmente, se obtuvo el promedio de las diferentes

mediciones y se determinaron las respectivas variables de salida del diseño experimental. Cabe mencionar que el cociente entre el número de pétalos y el tamaño de pétalo fue seleccionado como la variable de salida representativa en el análisis de efectos principales. Esta relación actúa como un indicador morfológico que permite estimar de forma indirecta la densidad de “pétalos” presentes en las estructuras obtenidas, por lo que su evaluación permite evaluar las contribuciones de cada factor en la formación de nanoflores de ZnO con elevada área superficial (Figura 10).

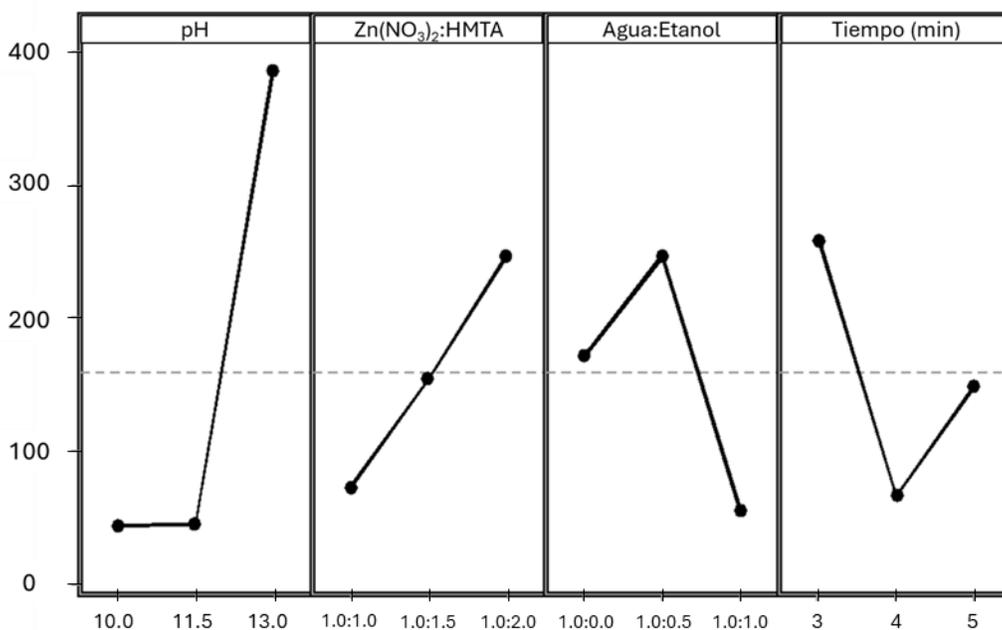


Figura 10. Gráfico de efectos principales para medias para el cociente del número de pétalos/tamaño de pétalo.

De acuerdo con el análisis de efectos principales mostrado en la Figura 10, se puede determinar que el pH es el factor que presenta mayor contribución (65.20%) para la obtención de nanoflores de ZnO (Figura 11a-11c). De acuerdo con la literatura, la especie de tetrahidróxido de zinc ($Zn(OH)_4^{2-}$) es el precursor de crecimiento de estas nanopartículas (Shende, et al., 2018), por lo que la variación en el valor de pH limita la disponibilidad de este precursor. Además de acuerdo al hábito de crecimiento de los cristales de ZnO, los distintos planos cristalinos presentan reactividades diferentes, variando las velocidades de crecimiento respecto a cada uno de estos planos (Li, et al., 1999). De esta forma, a un menor valor de pH (10.0), la concentración del precursor disminuye y el crecimiento de las nanopartículas de ZnO será dirigida por el plano más reactivo, dando lugar a la morfología de nanovarilla (Figura 11a). Por otro lado, a un valor de pH de 13.0 existe una mayor concentración del precursor, por lo

que existe una competencia entre los diferentes planos cristalinos de acuerdo a sus reactividades, lo que permite la formación de películas delgadas conocidas como nanoplatos los cuales colisionan entre sí, dando lugar a los aglomerados en forma de pétalo característicos de las nanoflores con crecimiento de nanoplato (Figura 11c) (Elkady, et al., 2015).

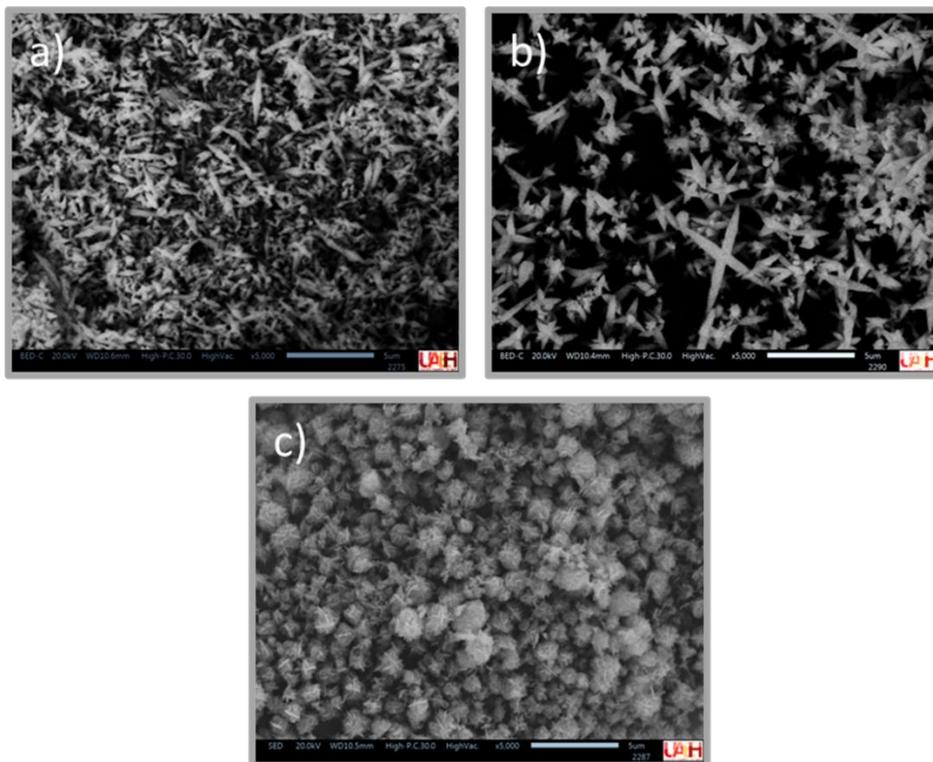


Figura 11. Microfotografías por SEM de las nanopartículas de ZnO obtenidas modificando el valor de pH a) 10.0, b) 11.5 y c) 13.0.

Por otro lado, la relación molar de $Zn(NO_3)_2:HMTA$, el medio agua:etanol y el tiempo de reacción presentan contribuciones del 11.40, 13.30 y 10.20%, respectivamente. A pesar de que las contribuciones de estos factores son relativamente bajas, su modificación permite variar el grado de homogeneidad y aglutinamiento de las nanopartículas sintetizadas. Una de las principales funciones del aditivo HMTA dentro del proceso de síntesis, es el control de la morfología final de los sólidos obtenidos (Figura 12a-12c). El HMTA actúa como un agente quelante no polar, “protegiendo” los planos no polares de los cristales de ZnO, lo que permite la formación de centros de crecimiento dispersos en el medio, similar a la acción de un surfactante (Qiu, et al., 2014). Adicionalmente, bajo las condiciones de temperatura utilizadas en el proceso de síntesis, el HMTA sufre una degradación paulatina, lo que permite un control más estricto en la formación de las nanoflores de ZnO (Feng, et al., 2016). De acuerdo con lo

anterior, una mayor relación de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$:HMTA (1.0:2.0) permitió la formación de nanoflores de ZnO con crecimiento de nanoplato con un mayor grado de homogeneidad en su morfología y tamaños obtenidos (Figura 12c). Por otro lado, para el caso de la relación de agua:etanol del medio, su modificación permite controlar el grado de dispersión de las partículas. De esta forma, una mayor polaridad del medio (relación agua:etanol, 1.0:0.0) propicia una mayor dispersión de los centros de nucleación y genera nanoflores con dimensiones homogéneas, mientras que una menor polaridad (relación agua:etanol, 1.0:1.0) presenta un menor grado de dispersión y provoca una mayor aglutinación de las nanoflores (Figura 12d-12f).

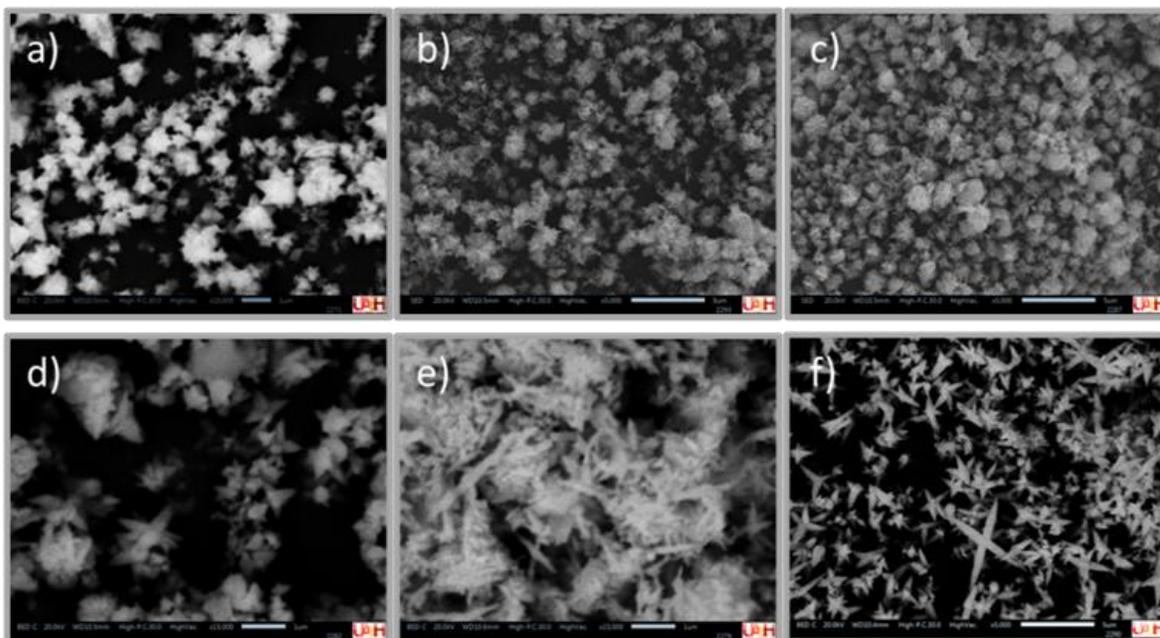


Figura 12. Microfotografías por SEM de las nanopartículas obtenidas modificando la relación molar de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$:HMTA entre a) 1.0:1.0, b) 1.0:1.5 y c) 1.0:2.0, y la relación agua:etanol del medio entre d) 1.0:0.5, e) 1.0:1.0 y f) 1.0:0.0.

Finalmente, la variación en los tiempos de síntesis permitió determinar que, tiempos relativamente cortos (3 h) son insuficientes para la formación de las nanoflores, mientras que tiempos de reacción más elevados (5 h) provoca la formación de nanoflores de mayor tamaño con la pérdida de la morfología esperada. Esto puede atribuirse a que, durante el proceso de crecimiento, los centros de nucleación sufren un proceso de redisolución (maduración de Ostwald), donde los centros de menor tamaño son disueltos y depositados en centros de nucleación más grandes, incrementando el tamaño final de las nanopartículas. Asimismo, la temperatura durante el proceso de síntesis incrementa la energía cinética de las partículas, propiciando una mayor aglomeración entre las nanoflores (Tcholakova, et al., 2011).

De acuerdo con los resultados obtenidos, se determinó que las condiciones que permiten la formación de nanoflores con un mayor cociente del número de pétalos/tamaño de pétalo y área de nanopartícula/tamaño de pétalo, así como una mejor definición en su morfología son un pH de trabajo de 13.0, relación molar de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{:HMTA}$ 1.0:2.0, relación agua:etanol 1.0:0.5 y un tiempo de reacción de sólo 3 horas, esto último atribuido a las contribuciones de los demás factores, los cuales en conjunto permitieron eficientizar la formación de las nanoflores a partir de tiempos de reacción relativamente cortos (Figura 13). Además, la evaluación de la capacidad de extracción del colorante MB demostró que las condiciones óptimas encontradas para la formación de nanoflores de ZnO de la Tabla 7 (experimento 9), permitieron la mayor eficiencia de este proceso (52.49%), confirmando que la presencia de “pétalos” en la superficie de las nanoflores se asocia a un incremento del área superficial y por ende capacidades de extracción mejoradas, en comparación con los demás materiales obtenidos.

Por otro lado, a partir de la microfotografía correspondiente (Figura 13) se pudo observar que la morfología de las nanoflores obtenidas bajo estas condiciones es de crecimiento en forma de nanoplato, con un diámetro de partícula promedio ($n = 15$) de $2.73 \pm 0.11 \mu\text{m}$, el cual se encuentra dentro del intervalo de diámetro promedio para nanoflores de diferentes óxidos metálicos (1.0-5.0 μm), descrito en la literatura. Estas nanoflores fueron evaluadas para su capacidad de extracción de metales pesados como se describe en el Capítulo 3.

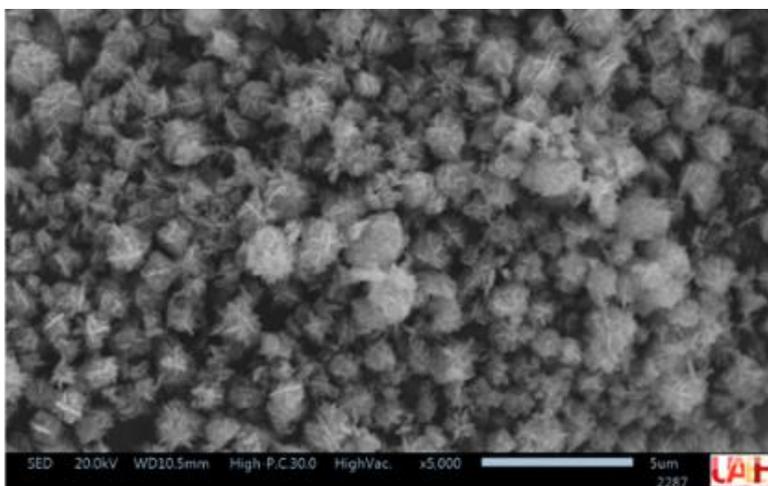


Figura 13. Microfotografía por SEM de las nanoflores de ZnO obtenidas bajo las condiciones óptimas encontradas.

3.3.2 Síntesis de nanoflores de MgO

3.3.2.1 Evaluación de las variables químicas, físicas y de operación para la síntesis de nanoflores de MgO

Como primer acercamiento para la síntesis de nanoflores de MgO se evaluaron los tiempos de reacción de 30, 60, 90 y 120 min (Figura 14a-14d) utilizando la sal de cloruro de magnesio ($MgCl_2$) (Bai, et al., 2018), donde a partir de las microfotografías correspondientes se determinó que a partir de un tiempo de reacción de 60 minutos se obtiene la morfología de nanoflor con un tipo de crecimiento en forma de nanoplato (Figura 14b), que es comparable con la obtenida por otros investigadores. Esto permitió determinar que tiempos de reacción menores a 60 minutos pueden ser insuficientes para la formación de las nanoflores, mientras que con tiempos de reacción mayores a este valor se aumenta el grado de aglutinamiento entre las nanopartículas. Por lo anterior, se utilizó un tiempo de reacción de 60 minutos para los experimentos posteriores.

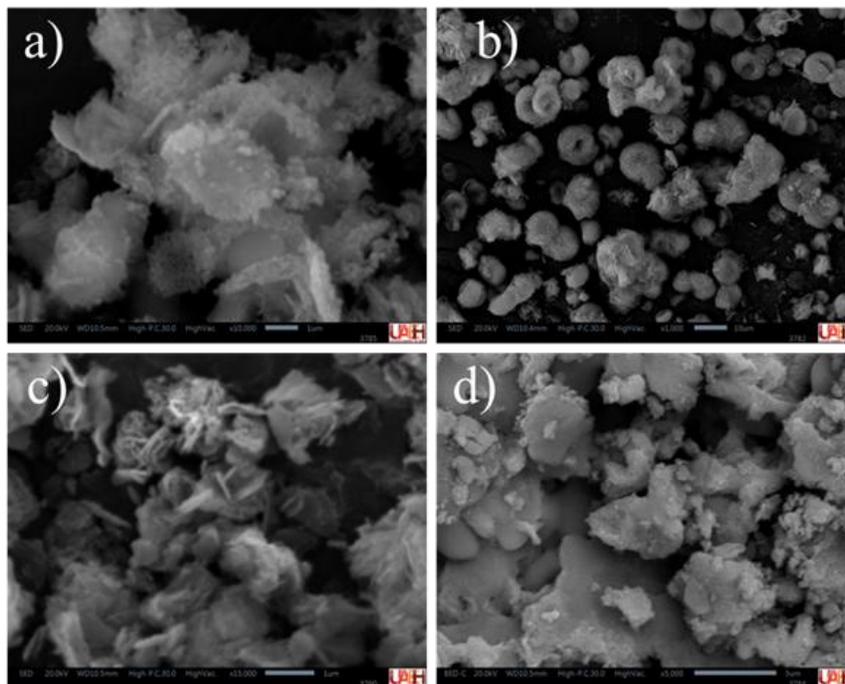


Figura 14. Microfotografías por SEM de las nanopartículas de MgO obtenidas evaluando tiempos de reacción de a) 30 min, b) 60 min, c) 90 min y d) 120 min.

Una vez establecido el tiempo de reacción, se evaluaron las diferentes sales de magnesio mencionadas en la sección 3.2.2.1. Este análisis arrojó que el uso de la sal de $MgCl_2$ fue la única que permitió la formación de las nanoflores (Figura 15a). Para el caso de la sal de

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, se observó la formación de nanopartículas esféricas sin la presencia de los nanoplatos o “pétalos” esperados en la morfología de nanoflor (Figura 15b), mientras que para la sal de MgSO_4 se obtuvo la formación de nanopartículas sin una morfología definida (amorfos) (Figura 15c). De forma similar a los resultados obtenidos en la sección 3.3.1.1 para las nanoflores de ZnO, este comportamiento puede atribuirse a la capacidad de estabilización de los contraiones de las sales utilizadas sobre la superficie de los centros de nucleación de MgO, de acuerdo a su especificidad iónica (efectos Hofmeister). Como se mencionó anteriormente, los aniones más electronegativos, en este caso los aniones SO_4^{2-} presentan una mayor efectividad para la estabilización de la carga en la superficie de estos centros, reduciendo la disponibilidad de sitios de crecimiento, mientras que aniones menos electronegativos como los NO_3^- tienen una menor efectividad de estabilización lo que permite que los centros de nucleación tengan una mayor libertad de crecimiento y tiendan a aglomerarse, perdiendo la formación de los nanoplatos (“pétalos”) de las nanoflores. (Wei, 2013).

En este sentido, a diferencia de lo observado con las nanoflores de ZnO, el uso del aditivo HMTA durante la síntesis de nanoflores de MgO no resultó eficiente para la formación de esta morfología. Mientras que en el caso del ZnO la presencia de aniones menos electronegativos como NO_3^- permitió la formación de las nanoflores, en el sistema basado en MgO fue necesario emplear aniones más electronegativos como Cl^- para lograr una mayor dispersión y un crecimiento controlado de los centros de nucleación. Por lo anterior, la sal de MgCl_2 fue utilizada para evaluaciones posteriores.

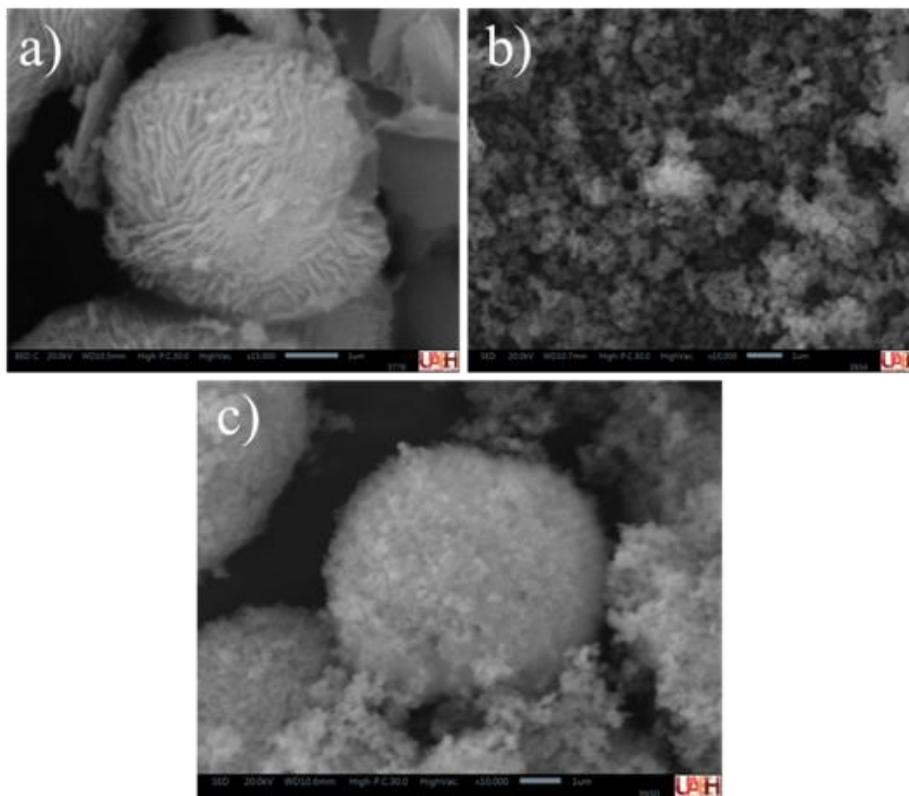


Figura 15. Microfotografías por SEM de las nanopartículas de MgO obtenidas evaluando las sales de magnesio de a) MgCl_2 , b) MgSO_4 y c) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

3.3.2.2 Optimización del proceso de síntesis de las nanoflores de MgO

Establecidos el tiempo de reacción y el tipo de sal para el proceso de síntesis, se evaluaron parámetros adicionales que influyen en la obtención de las nanoflores a partir del diseño experimental descrito en la sección 3.2.2.2. Durante esta evaluación se observaron tres morfologías diferentes para las nanopartículas de MgO. Cuando se utilizó una temperatura de reacción de 60°C y un tiempo de agitación de 1 min, se obtuvieron nanopartículas esféricas (Figura 16a), al incrementar la temperatura de reacción a 70°C y un tiempo de agitación de 3 min se obtuvieron las nanoflores de MgO con crecimiento de nanoplato (Figura 16b), mientras que al aumentar la temperatura de reacción a 80°C y el tiempo de agitación a 5 min se obtuvo una morfología conocida en la literatura como “en forma de nido” (denominadas como NN1) (Figura 16c). Además, el análisis de las microfotografías correspondientes permitió determinar que cada una de las morfologías obtenidas presentaron diámetros de partícula entre $4.0\text{-}6.0\ \mu\text{m}$.

Esta variación en la morfología de las nanopartículas dependiente de la temperatura de reacción puede atribuirse a que el incremento en la temperatura facilita el crecimiento por difusión durante la maduración de Ostwald permitiendo la formación de estructuras de tipo nanoflor con crecimiento de nanoplato, y estructuras de tipo nanonido (70 y 80°C, respectivamente). Además, la agitación modifica la dispersión de los centros de nucleación variando los tamaños de las partículas formadas (Bekhit, et al., 2024). Por otro lado, una temperatura de reacción y un tiempo de agitación menores incrementan la agregación de los centros de nucleación formando nanopartículas esféricas (Bai, et al., 2018).

Por otro lado, se observó que la modificación en la relación molar de la sal de magnesio:precipitante ($\text{MgCl}_2:\text{Na}_2\text{CO}_3$) y el pH de la solución precipitante modifica el número de centros de nucleación formados. Una mayor cantidad de agente precipitante o valor de pH incrementa el número de estos centros disponibles y promueve la aglomeración entre ellos (Figura 17b-17d), mientras que una menor concentración de agente precipitante o menores valores de pH disminuye la formación de centros de nucleación y se obtienen morfología incompletas o amorfas (Figura 17a-17c).

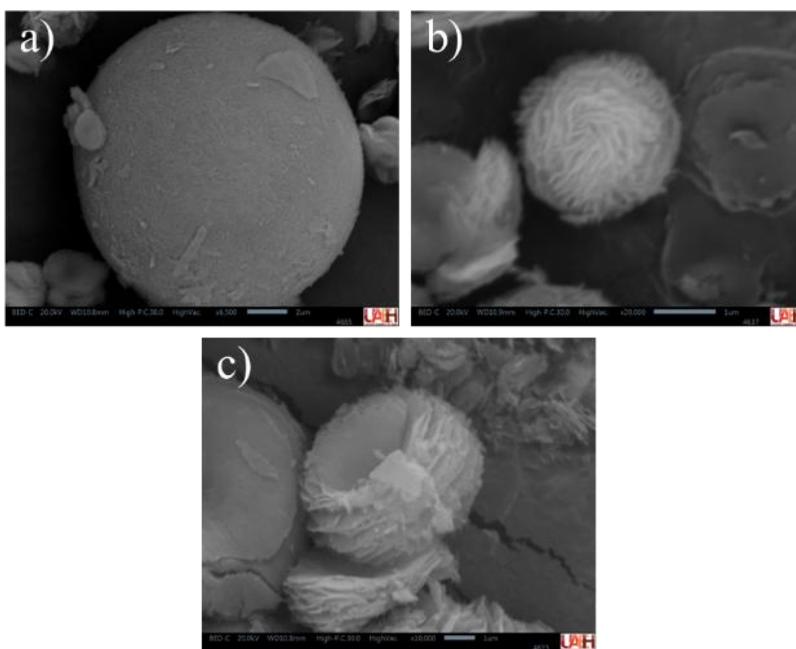


Figura 16. Microfotografías por SEM de las nanopartículas de MgO de morfología a) esférica, b) nanoflor con crecimiento de nanoplato y c) nanonido.

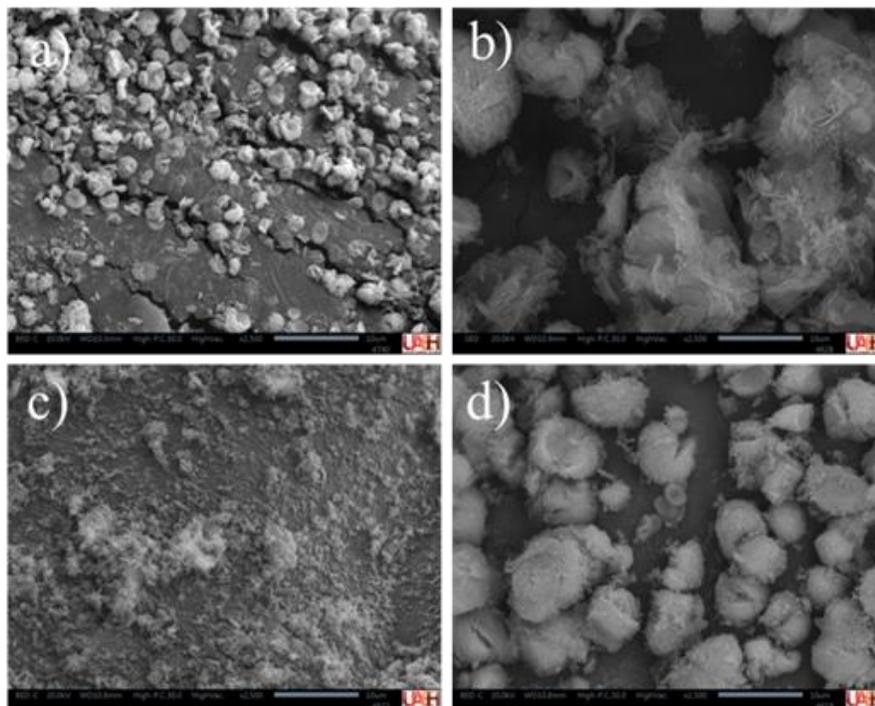


Figura 17. Microfotografías por SEM de las nanopartículas de MgO obtenidas con condiciones de síntesis de a) $\text{MgCl}_2:\text{Na}_2\text{CO}_3$ 1.0:0.5, b) $\text{MgCl}_2:\text{Na}_2\text{CO}_3$ 1.0:2.0, c) pH 9.0 y d) pH 13.0.

En correspondencia con lo anterior y con la finalidad de evaluar cómo el cambio en la morfología de las nanopartículas de MgO podría afectar su rendimiento de extracción, se evaluó la capacidad de extracción del colorante MB de los productos obtenidos mediante la matriz experimental como se observa en la Tabla 8.

Tabla 8. Resultados obtenidos del diseño de experimentos Taguchi $L_9(4^3)$ para la extracción del colorante MB.

Experimento	Porcentaje de extracción de MB ¹
1	62.81 (4.33)
2	56.99 (5.12)
3	54.04 (5.23)
4	65.79 (5.16)
5	57.75 (4.27)
6	86.47 (5.72)
7	53.64 (7.23)
8	71.88 (3.02)
9	67.95 (4.31)

¹Porcentaje de desviación estándar relativa entre paréntesis

De acuerdo con los resultados de la Tabla 8, el experimento 6 correspondió a las condiciones que permitieron un mayor porcentaje de extracción de este colorante (86.47%), y que

coincidieron con la formación de las nanoflores (denominadas NF1), sin embargo, ni la morfología ni el tamaño presentaron homogeneidad (Figura 18).

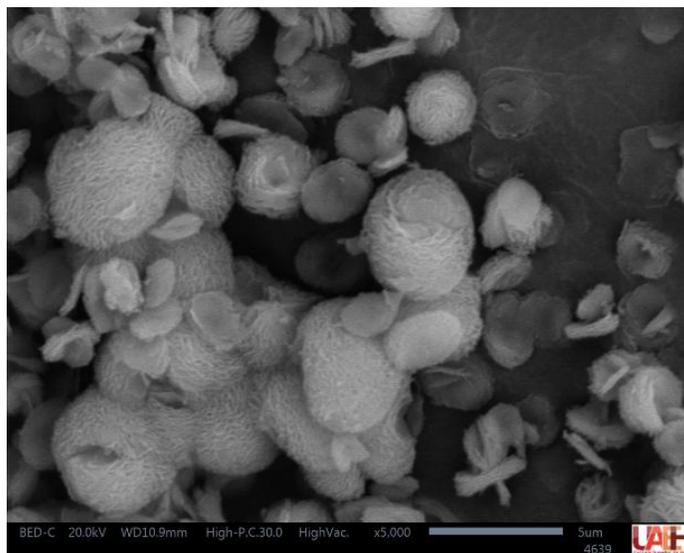


Figura 18. Microfotografía por SEM de las nanoflores de MgO (NN1) obtenidas bajo las mejores condiciones sintéticas.

Por lo anterior, se evaluó el proceso de síntesis en el sistema cerrado (reactor hidrotérmico de alta presión), evaluando en primera instancia los tiempos de reacción de 30, 60 y 90 min. Durante esta evaluación se pudo observar que con tiempos de reacción de 60 min se obtuvieron microesferas de tamaño uniforme (Figura 19b) con un diámetro promedio aproximado de $30.0 \mu\text{m}$ y un número reducido de poros en su superficie (denominadas ME1). Por otro lado, tiempos menores (30 min) y mayores (90 min) de reacción proporcionaron nanopartículas con tamaño y morfología irregulares (Figura 19a y 19c). Esto sugiere que, al igual que en el sistema abierto, tiempos de reacción cortos pueden resultar insuficientes para la formación completa de las nanoestructuras, mientras que tiempos prolongados incrementan el grado de aglutinamiento entre las nanopartículas. Por lo anterior, se utilizó un tiempo de reacción de 60 min para las evaluaciones posteriores.

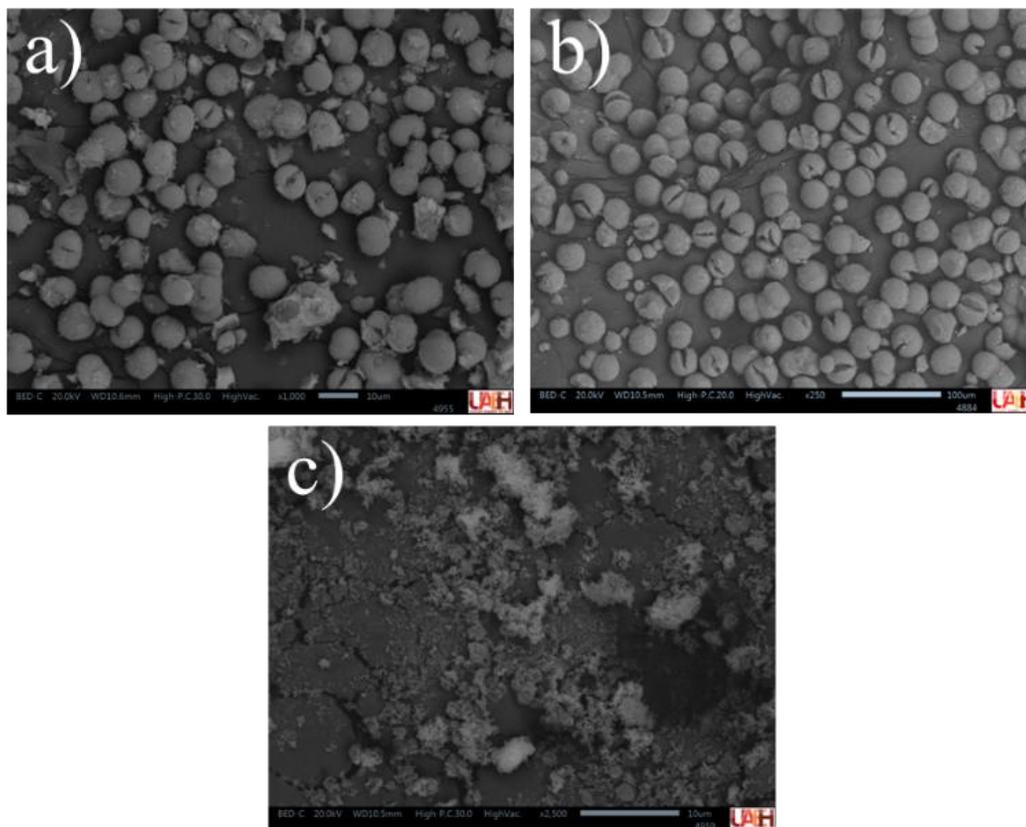


Figura 19. Microfotografías por SEM de las nanopartículas de MgO en el sistema cerrado evaluando tiempos de reacción de: a) 30 min, b) 60 min y c) 90 min.

Posteriormente, se evaluó la temperatura de reacción, pH de la solución precipitante y la relación molar de la sal de magnesio:precipitante siguiendo la tendencia de crecimiento descrita anteriormente para el sistema abierto; a temperaturas de 60°C y 80°C se observó la formación de nanopartículas amorfas de mayor tamaño y grado de aglutinamiento (Figura 20a-20b). Por otro lado, la evaluación de la relación molar de la sal:precipitante y pH resultó en la formación de nanopartículas amorfas de menor tamaño a valores más bajos de estos factores y viceversa (Figura 20c-20f).

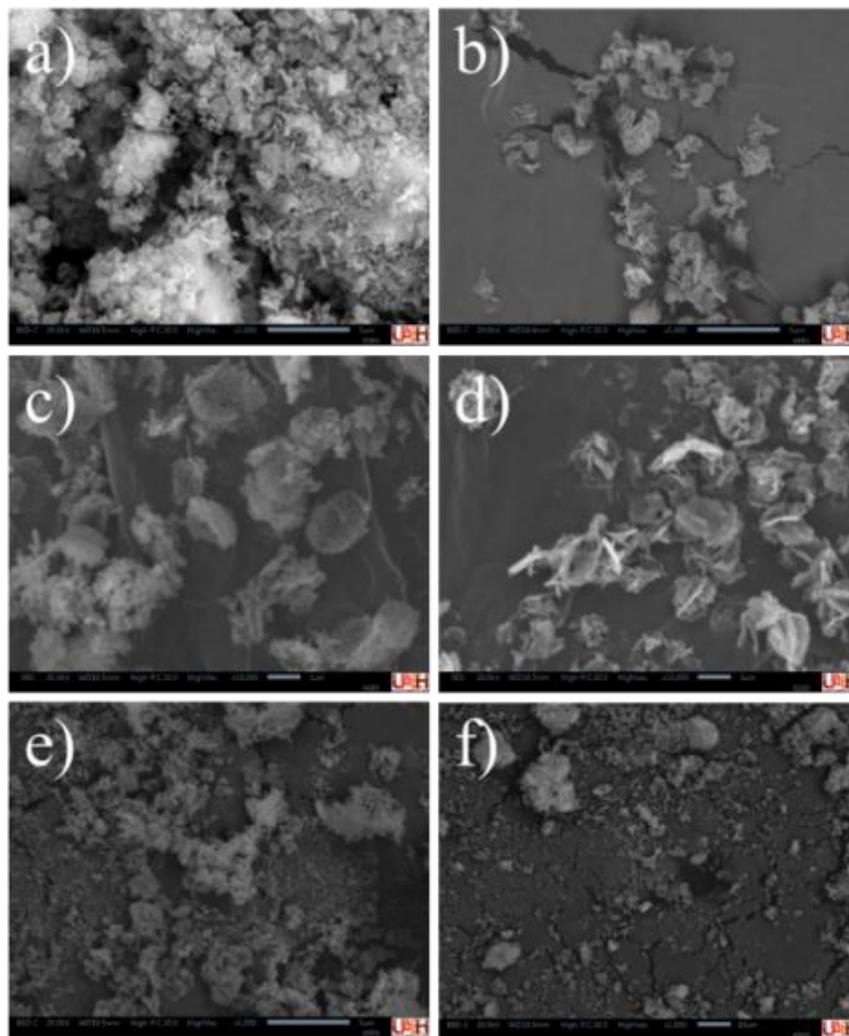


Figura 20. Microfotografías por SEM de las nanopartículas obtenidas en el sistema cerrado evaluando temperaturas de reacción de a) 60°C y b) 80°C, relación sal de magnesio:precipitante de c) 1.0:0.25 y d) 1.0:1.0 y pH de la solución precipitante de e) 9.0 y f) 11.0.

De acuerdo con los resultados obtenidos y considerando las limitantes del uso del sistema cerrado, se evaluó el tiempo de adición de la solución precipitante en el sistema abierto con la bomba peristáltica como se describió en la sección 3.2.2.2 .

Con estas condiciones de operación se puede observar que con un tiempo de adición de 10 s se obtuvo la formación de nanopartículas amorfas aglomeradas debido al incremento en la anisotropía de los centros de nucleación en el seno de la reacción, formando zonas de alta concentración que incrementan el aglutinamiento de las nanopartículas (Figura 21a). Por otro lado, a un tiempo de adición de 3 min se obtuvieron partículas de mayor tamaño. Esto puede explicarse con base en la literatura: el tamaño de un precipitado incrementa cuando la concentración del soluto tiende a cero en cualquier instante en una solución supersaturada

(Rodrigues, et al., 2024). En otras palabras, el tamaño de un precipitado incrementa al aumentar el tiempo de adición debido a la baja disponibilidad de centros de nucleación, lo que induce el crecimiento hacia centros de nucleación más estables (de mayor tamaño), como puede observarse en la Figura 21b. Sin embargo, a un tiempo de adición de 1.0 min se obtiene el crecimiento de las nanoflores de MgO con un apreciable control en la homogeneidad del tamaño y formación de las nanoestructuras, con un diámetro promedio aproximado entre 5.0 y 6.0 μm (Figura 21c-21d), (denominadas NF2).

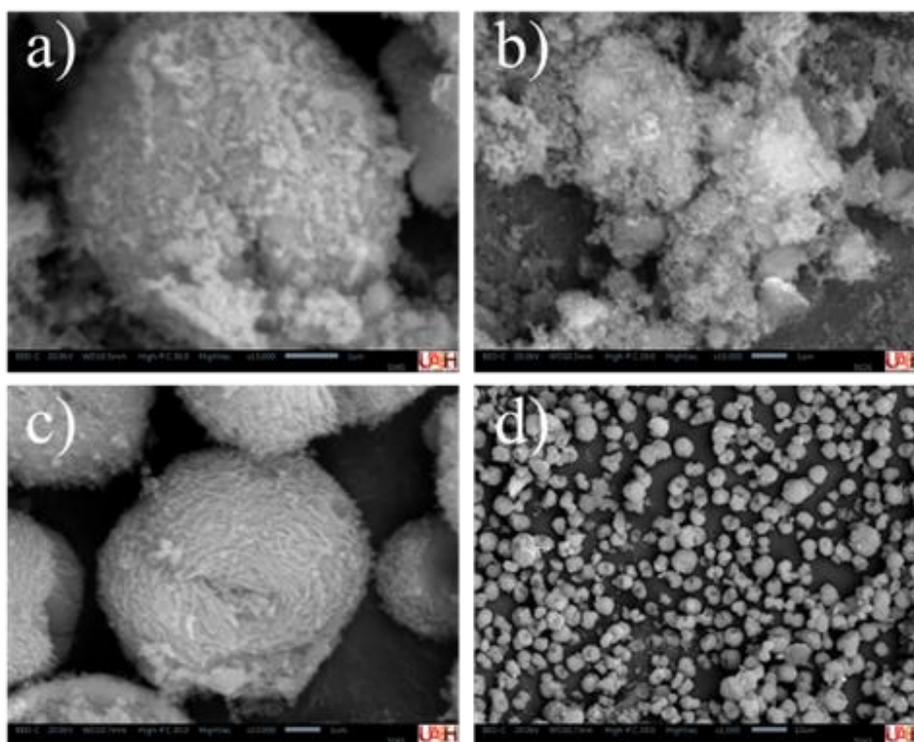


Figura 21. Microfotografías por SEM de las nanopartículas de MgO obtenidas en el sistema abierto con control de adición de precipitante evaluando tiempos de: a) 10 s, b) 3 min, c) 1 min (magnificación x10,000) y d) 1 min (magnificación x1,000).

De esta forma, durante la evaluación de las estrategias de síntesis para la obtención de nanoflores se observaron tres morfologías diferentes: nanoflores con crecimiento en nanoplato (NF1 y NF2), nanonidos (NN1) y microesferas (ME1), las cuales fueron evaluadas para su capacidad de extracción del colorante MB como se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9. Porcentajes de extracción obtenidos para cada material de MgO con morfología diferente.

Nanopartícula	Porcentaje de extracción de MB ¹
NF1 (nanoflor obtenida del sistema abierto).	84.66 (5.77)
NF2 (nanoflor obtenida del sistema abierto con control de adición de solución precipitante).	> 90.30 (8.28)
ME1 (microesfera obtenida del sistema cerrado).	70.55 (1.82)
NN1 (nanonido obtenido del sistema abierto).	71.08 (3.68)

¹Porcentaje de desviación estándar relativa entre paréntesis

De acuerdo con los resultados de la Tabla 9, las nanoflores obtenidas mediante el control en la adición de la solución precipitante (NF2) fueron las que presentaron una mayor eficiencia de extracción frente a:

- a) las nanoflores obtenidas en el sistema abierto (NF1), debido al incremento en la homogeneidad del tamaño y formación de las nanoflores.
- b) las morfologías de nanonidos (NN1) y microesferas (ME1), debido al incremento en el número de “pétalos” sobre la superficie de las nanopartículas.

Los nanonidos presentaron una menor extracción de MB debido a la disminución de la cantidad de “pétalos” en su superficie, disminuyendo su área superficial. Asimismo, las microesferas presentaron un número menor de “pétalos” superficiales y, además presentaron un tamaño superior (aproximadamente 6 veces mayor) que las nanoflores NF2, lo que reduce aún más su área superficial.

De esta forma, las condiciones que permitieron la formación de nanoflores de MgO con un mayor grado de homogeneidad en su tamaño y morfología, y que presentaron una mayor capacidad de extracción fueron: un tiempo de reacción de 60 min, una temperatura de reacción de 70°C, una relación molar de MgCl₂:Na₂CO₃ de 1.0:0.5, un pH y tiempo de adición de la solución precipitante de 13.0 y 1min, respectivamente, así como un tiempo de agitación de 3 min, esto, en un sistema abierto (Figura 22). Con base en los resultados obtenidos, estas condiciones fueron empleadas para la obtención de nanoflores de MgO que se emplearon a lo largo de este trabajo.

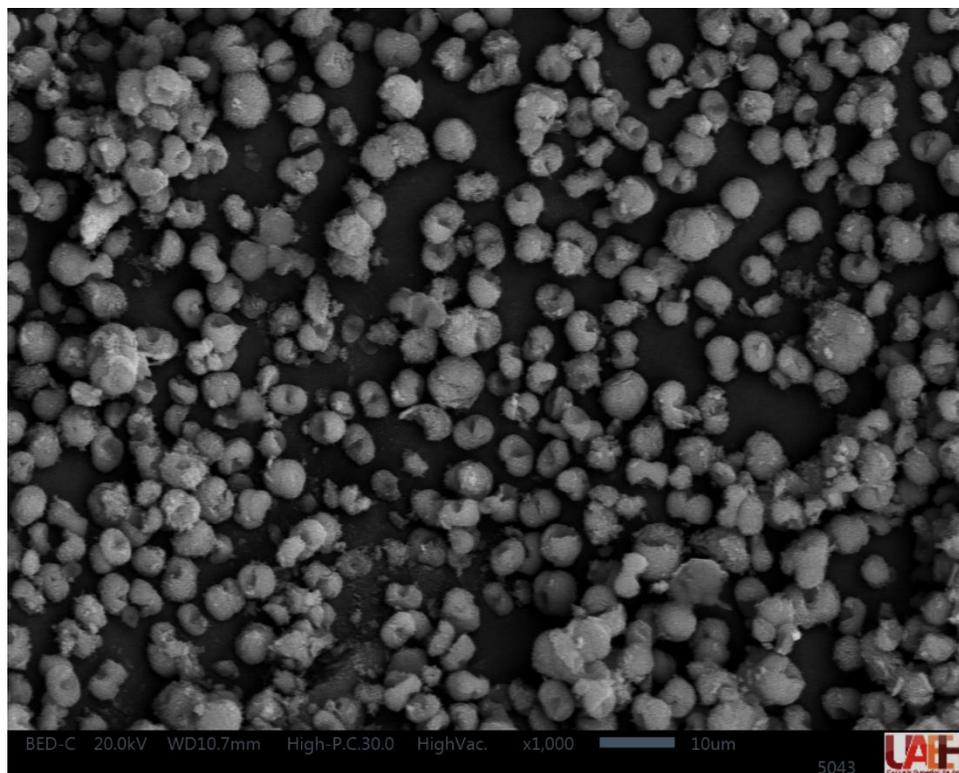


Figura 22. Microfotografía por SEM de las nanoflores de MgO obtenidas bajo las condiciones óptimas encontradas.

3.3.3 Caracterización de las nanoflores ZnO y MgO

Las nanoflores de ZnO y MgO obtenidas bajo las condiciones óptimas de síntesis de las secciones 3.3.1.2 y 3.3.2.2, fueron caracterizadas química y morfológicamente.

El análisis de las microfotografías para ambas nanoflores (Figura 13y Figura 22), permitió determinar su diámetro promedio ($n=15$), siendo de $2.73 \pm 0.11 \mu\text{m}$ para las de ZnO y de $2.62 \pm 0.08 \mu\text{m}$ para las de MgO. Estos valores se encuentran dentro del rango descrito para el diámetro promedio de nanoflores de diferentes óxidos metálicos ($1.00\text{-}5.00 \mu\text{m}$) (Lee, et al., 2024). Así mismo, se obtuvieron los difractogramas correspondientes de los materiales. De acuerdo con la Figura 23a, las nanoflores de ZnO presentaron reflexiones características para los cristales de estructura hexagonal de wurtzita del ZnO descrito en la literatura (JCPDS 36-1451) a valores de $2\theta = 30.1^\circ, 35.5^\circ, 43.2^\circ, 52.6^\circ, 57.0^\circ, 62.7^\circ, 69.3^\circ$ y 70.8° , mientras que para el caso de las nanoflores de MgO (Figura 23b) se observaron las reflexiones características para los cristales de MgO en su fase cúbica con valores de 2θ de $36.8^\circ, 42.8^\circ, 62.2^\circ, 74.4^\circ$ y 78.4° siendo consistentes con la literatura (JCPDS 01-089-7746). Las intensidades relativamente altas observadas para los planos (101) en el ZnO y (200) en el MgO, indican un crecimiento

preferente de los cristales a lo largo de estas direcciones, lo que se asocia con la longitud de los pétalos que conforman a las nanoflores. Por otro lado, las intensidades moderadas correspondientes a los planos (100) y (002) en el caso del ZnO, así como el plano (220) para el MgO, sugieren un crecimiento adicional dirigido pero menos dominante hacia estas direcciones, lo que atribuye a la formación de estructuras laminares o de nanoplatos en la morfología de las nanoflores. Además, la presencia de reflexiones bien resueltas e intensas son indicativos de una alta cristalinidad para ambos tipos de nanoflor. Además, la ausencia de otras reflexiones permite determinar que los productos obtenidos son altamente puros y representativos para las estructuras de estos óxidos metálicos. Esto último pudo corroborarse mediante los análisis por EDS de las nanoflores obtenidas (Figura 24a-24b), en donde no se obtuvieron señales correspondientes a otros elementos, lo que permitió determinar que su composición porcentual promedio (n = 5) para las nanoflores de ZnO fue de oxígeno y zinc del 29.50 (7.63%) y 70.50 (3.19)%, respectivamente, mientras que para las nanoflores de MgO los porcentajes de oxígeno y magnesio fueron de 49.10 (1.39) y 50.90 (2.34)%.

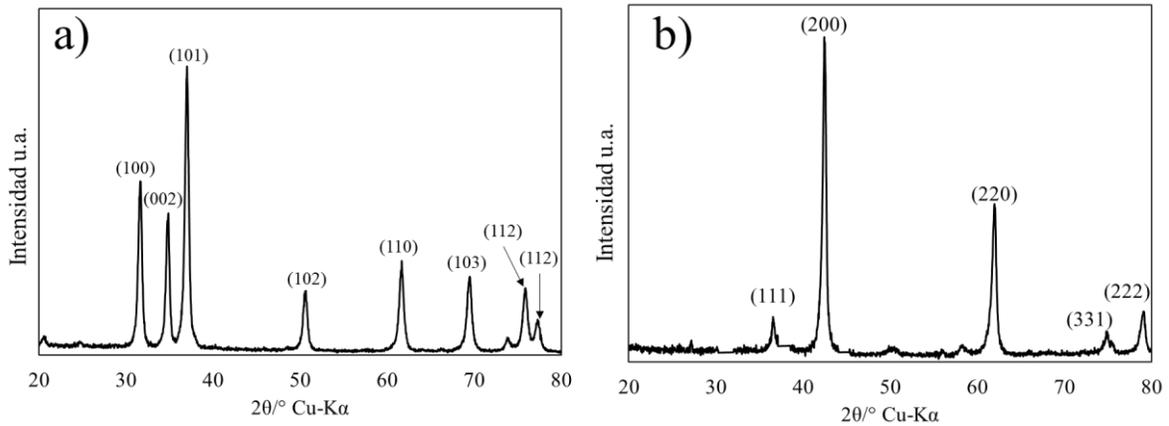


Figura 23. Difractograma obtenido para las nanoflores de a) ZnO y b) MgO.

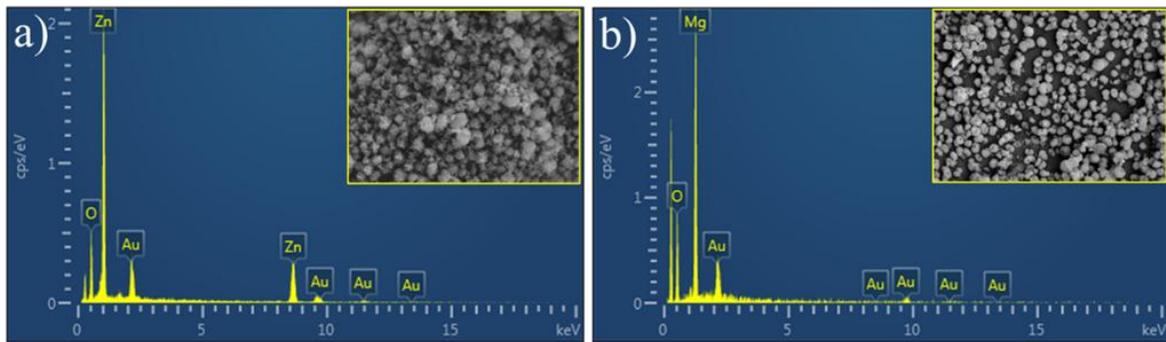


Figura 24. Espectros EDS obtenidos de las nanoflores de a) ZnO y b) MgO.

Por otro lado, en lo que respecta a su área superficial, en la literatura se describen valores que van desde 4.5 hasta 10.0 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para este tipo de nanomateriales (Babayevska et al., 2022; Abdel-Fattah, et al., 2024 Ramimoghadam et al., 2023). En este contexto, las nanoflores sintetizadas presentaron un valor de 9.8 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, ubicándose entre los valores más altos reportados, lo que sugiere una estructura con gran disponibilidad superficial para interacciones fisicoquímicas.

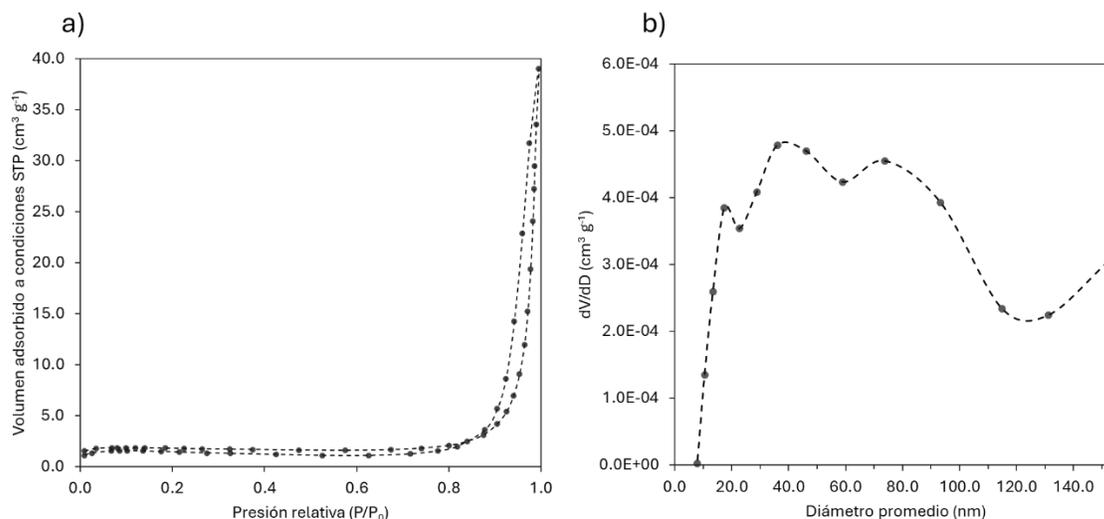


Figura 25. a) Isotherma de adsorción-desorción BET y b) gráfico de distribución de tamaño de poros, para las nanoflores de ZnO.

De acuerdo con la Figura 25a, el isoterma de adsorción obtenido para las nanoflores de ZnO indica la formación de estructuras mesoporosas. De acuerdo con la clasificación establecida por la IUPAC, las muestras de ZnO presentaron un bucle de histéresis característico de un isoterma de tipo IV, dentro de un amplio rango de presión relativa (P/P_0) (0.2-0.9), lo que sugiere la presencia de mesoporos (diámetros entre 2.0- 50.0 nm) distribuidos a lo largo de la superficie de las nanoflores (Abdel-Fattah, et al., 2024). Esto último es congruente con los resultados del gráfico de distribución de tamaños de poro (Figura 25b), donde se observa que la mayoría de poros presentan diámetros entre 20.0 y 50.0 nm. La presencia de poros de tamaños superiores (>50.0 nm) puede atribuirse a los espacios interparticulares generados entre las nanoflores formadas (Guo, et al., 2015).

Finalmente, se evaluó la forma en la que la variación del pH de la solución podría afectar el rendimiento de las nanoflores durante los procesos de adsorción. Para ello, se determinó el pH_{pzc} de los materiales sintetizados (Figura 26) siendo estos de 8.2 (0.5) para las nanoflores

de ZnO y de 10.2 (0.3) para las nanoflores de MgO. De igual forma estos valores se encuentran dentro del intervalo de valores reportados para otros nanomateriales de ZnO (6.5-8.4) (Yuvaraja et al., 2018; Khataee et al., 2016) y MgO (6.0-10.5) (Tahir, et al., 2024, Behkit, et al., 2024) hasta el momento. De acuerdo a la literatura, cuando el pH de la solución es menor al pH_{pzc}, la superficie del material adquiere una carga positiva, mientras que valores de pH superiores al pH_{pzc}, esta adquiere una carga negativa (Abegunde et al., 2024). Esta variación en la carga superficial influye directamente en la eficiencia del proceso de adsorción, al modificar las interacciones electrostáticas entre las especies en solución y la superficie del adsorbente.

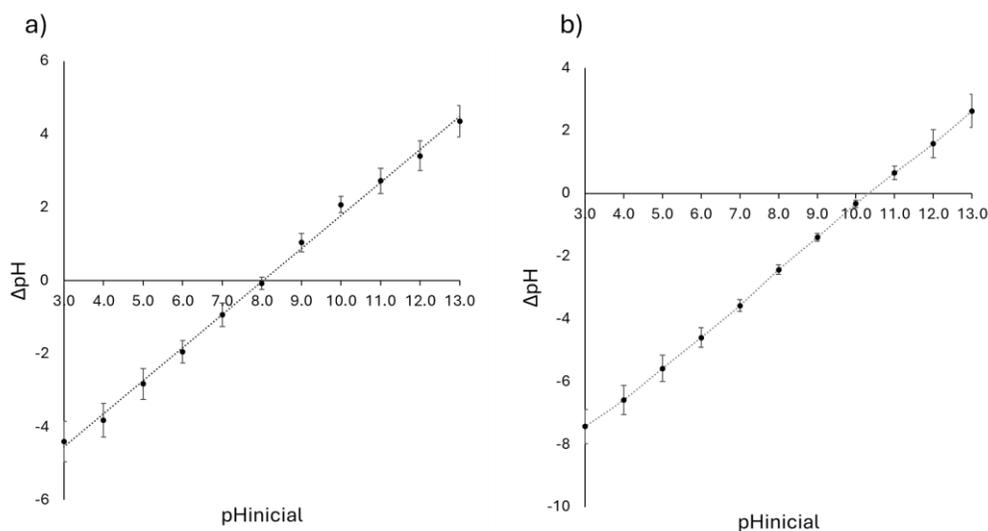


Figura 26. Gráficos de ΔpH contra $\text{pH}_{\text{inicial}}$ para la determinación del pH_{pzc} de las nanoflores de a) ZnO y b) MgO.

Adicionalmente, este análisis permitió evaluar la estabilidad de las nanoflores a diferentes valores de pH. Para ello, 10.00 mg de cada nanoflor fueron puestas en contacto con soluciones acuosas de pH de 1.0-13.0 en agitación constante durante 1 hora, posteriormente las fases se separaron por centrifugación y los sobrenadantes fueron analizados mediante FAAS para la determinación de los porcentajes de material lixiviado. El análisis demostró estabilidad para ambos materiales a valores de $\text{pH} \geq 3.0$, obteniéndose en ambos casos porcentajes de lixiviación menores de 0.05%. Además, de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos para la determinación del pH_{pzc} , se comprobó que, tras 24 h de contacto con soluciones a pH 3.0, ambos tipos de nanoflor, no mostraron un incremento significativo en la lixiviación, en comparación con los valores obtenidos tras 1 hora de contacto. Demostrando una potencial aplicación de las nanoflores en procesos que requieran una exposición prolongada en medios acuosos.

3.4 Conclusiones

Se evaluó el proceso de síntesis para la formación de nanoflores de ZnO y MgO, demostrando que las nanoflores son altamente susceptibles a sufrir cambios en su morfología a partir de la variación de los factores que intervienen en su síntesis. Si bien, los estudios enfocados a la síntesis de nanoflores no exploran a profundidad como los parámetros sintéticos afectan su morfología final, los resultados obtenidos en este proyecto son congruentes y comparables con los descritos en la literatura. Para el caso de las nanoflores de ZnO, el pH fue el factor con más influencia para la obtención de la morfología esperada. Su variación permite la obtención de nanopartículas con estructuras en forma de nanovarillas o nanoflores de crecimiento dendrítico y de nanoplatos. Por otro lado, para las nanoflores de MgO, la temperatura de reacción permitió la obtención de sistemas nanoparticulares de tipo esférico, de tipo flor y de tipo “nido”. Siendo los resultados obtenidos para ambos tipos de nanoflor, comparables con morfologías descritas en literatura, bajo condiciones de síntesis similares. Por otro lado, la variación de los diferentes factores como el tiempo de reacción, relación de sales metálicas con los aditivos y precipitantes, entre otros, permitieron modificar el grado de homogeneidad en el tamaño y morfologías obtenidas de los nanomateriales formados. Las condiciones óptimas de síntesis encontradas para las nanoflores de ZnO fueron un pH de trabajo de 13.0, relación molar de $Zn(NO_3)_2:HMTA$ 1.0:2.0, relación agua:etanol 1.0:0.5 y un tiempo de reacción de 3 h, mientras que las condiciones para las nanoflores de MgO fueron un tiempo de reacción de 60 min, una temperatura de reacción de 70°C, una relación molar de $MgCl_2:Na_2CO_3$ de 1.0:0.5, un pH de la solución precipitante de 13.0, un tiempo de agitación de 3 min y un tiempo de adición de la solución precipitante de 1 min, obteniéndose en ambos casos morfologías de nanoflor con crecimiento de nanoplato.

Las nanoflores obtenidas bajo las condiciones optimizadas fueron caracterizadas química y morfológicamente presentando una alta cristalinidad estructural y pureza, mostrando diámetros promedio de $2.73 \pm 0.11 \mu m$ para las de ZnO y de $2.62 \pm 0.08 \mu m$ para las de MgO. Se revisó la estabilidad de ambas nanoflores en medios acuosos, concluyendo que para ambos casos las nanoflores son estables en medios con un pH por encima de 3.0 obteniendo concentraciones en las soluciones de lixiviación menores a los límites de detección para ambos metales ($<0.04 \text{ mg L}^{-1}$ para Zn y $<0.07 \text{ mg L}^{-1}$ para Mg).

Capítulo 4

**Evaluación de las nanoflores de ZnO y MgO
para la extracción de metales pesados**



4.1 Antecedentes

4.1.1 Aspectos generales de los metales pesados

Los metales pesados se definen como aquellos elementos metálicos que presentan un número atómico superior a 20 umas (unidad de masa atómica) y una densidad atómica por encima de 5 g cm^{-3} , entre ellos se encuentran metales como el cadmio, mercurio, cromo, plomo, estaño, cobre, manganeso, plata, níquel, entre otros (Singh, et al., 2016). Los metales pesados pueden encontrarse en diferentes tipos de medios tales como el suelo, el aire o el agua, y son considerados como contaminantes altamente tóxicos debido a su capacidad para formar enlaces químicos con biomoléculas que presentan grupos funcionales como ácidos carboxílicos, aminos y sulfurados (Koyama, et al., 2024).

A pesar de que los metales pesados pueden encontrarse naturalmente en la corteza terrestre derivado de actividades volcánicas, las causas principales de contaminación de metales pesados derivan de actividades antropogénicas, tales como la agricultura, la ganadería, la minería e industrias metalúrgicas (Briffa, et al., 2020).

Dentro de las propiedades de los metales pesados destaca su capacidad de persistir debido a que no pueden descomponerse y no son biodegradables, lo que incrementa su bioacumulación a partir de la ingesta de bebidas o alimentos contaminados, así como la inhalación de aire de baja calidad (Soliman, et al., 2022). Su presencia en el organismo contribuye al desarrollo de enfermedades neuronales como el Parkinson y Alzheimer, así como enfermedades por disfunción renal, daño hepático, enfermedades cardiovasculares, aumento de la infertilidad y el desarrollo de diferentes tipos de cáncer (Mitra, et al., 2022).

Debido a esto, la remoción de este tipo de contaminantes se ha convertido en una tarea de interés primordial en la actualidad, por lo que se han desarrollado diferentes metodologías con la finalidad de mitigar este problema, tal y como se describe a continuación.

4.1.2 Métodos de remoción de metales pesados

Dentro de la literatura, se describen diferentes métodos para la remoción y separación de metales pesados los cuales pueden dividirse en *químicos*, *electroquímicos* y *físicos*.

4.1.2.1 Métodos químicos y electroquímicos para la remoción de metales pesados

Los métodos químicos de remoción se basan en el cambio de la composición química de los contaminantes para lograr su eliminación. Entre estos métodos se encuentra la precipitación química, la cual se basa en la transformación de los iones metálicos disueltos en medios acuosos, en partículas sólidas cuya sedimentación se facilita mediante el uso de agentes precipitantes tales como hidróxidos, sulfuros o carbonatos (Zhang, et al., 2020). Dentro de estos métodos también se describe la coagulación-floculación que se basa en la desestabilización de coloides metálicos presentes en medios acuosos (coagulación), para posteriormente aglomerarse y sedimentarse en solución (floculación). Estos métodos utilizan agentes coagulantes como el sulfato de aluminio, el cloruro férrico y el policloruro de aluminio, y como agentes floculantes, polímeros sintéticos como el cloruro de polialuminio y la poliacrilamida (Ibarra-Rodríguez, et al., 2017).

Por otro lado, se han desarrollado métodos electroquímicos para la remoción de estos contaminantes que se basan en la imposición de un potencial eléctrico para modificar los estados de oxidación de las moléculas y facilitar su remoción. Entre ellos destaca la electrodeposición, la cual se basa en la reducción de cationes metálicos en solución para posteriormente ser depositados en la superficie de un cátodo a partir de una corriente eléctrica inducida (Yang, et al., 2025). En la Tabla 10 se muestran algunos de los métodos químicos y electroquímicos aplicados para la remoción de metales pesados de medios acuosos.

De acuerdo con la Tabla 10, los métodos químicos de remoción permiten de manera eficiente la eliminación de metales pesados; sin embargo, solo son eficientes con concentraciones relativamente grandes de los contaminantes, además pueden presentar problemas para la eliminación de los lodos producidos y generar contaminaciones secundarias (Chang, et al., 2009). Por otro lado, si bien la aplicación de metodologías electroquímicas disminuye el uso y producción de compuestos tóxicos, la implementación de estos métodos puede ser compleja y requerir de condiciones muy específicas para su aplicación (Wu, et al., 2024).

Tabla 10 Métodos químicos y electroquímicos para la remoción de metales pesados de medios acuosos.

Método de remoción	Metal evaluado	Condiciones de operación	Eficiencia de remoción (%)	Referencia
Químico: Precipitación química	Fe, Al, Zn, Si, Pb, Cr, As	Precipitante: NaOH, pH 8.0-10.0	>99.00	Oncel, et al., 2013
	Cr, Cu, Pb y Zn	Precipitante: Ca(OH) ₂ , pH 8.0-9.0	93.00, 99.00, 96.00 y 99.00, respectivamente	Sthiannopkao, et al., 2009
	Cd, Zn, Cu, Pb, As, Se	Precipitante: Na ₂ S, pH >8.0	>99.00, >99.00, >99.00, >99.00, 98.00 y >92.00, respectivamente	Bhattacharyya, et al., 1979
	Ni	Precipitante: NaHCO ₃ , pH 11.0	98.00	McAnally, et al., 1984
Químico: Coagulación-floculación	Sb	Floculante: sulfato férrico polimérico, pH 4.0-6.0	96.00	Guo, et al., 2018
	Pb	Coagulante: cloruro de polialuminio, floculante: polielectrolito aniónico, pH 9.0	98.90	Folens, et al., 2017
Electroquímico: electrodeposición	Cu, Cd, Cr, Pb, U y Zn	Electrodo de carbón vítreo, solución de Na ₂ SO ₄ 0.5M, pH 3.5	100.00, 72.00, 51.00, 68.00, 85.10, 100.00, respectivamente	Agarwal, et al., 1984
	Pb	Electrodo de óxido de grafeno, pH 5.0	99.20	Seenivasan, et al., 2015
	Cd	Electrodo de óxido de iridio, solución de Na ₂ SO ₄ 0.5M, pH 4.4	100.00	Baghban, et al., 2014
	Pb	Electrodo de óxido de cobalto-óxido de indio estaño, pH 5.0	97.00	Yu, et al., 2017
Electroquímico: electrocoagulación	Cr	Ánodo y cátodo de hierro, pH 4.0	100.00	Verma, et al., 2013
	As	Ánodo y cátodo de aluminio, pH 7.5	92.20	Flores, et al., 2013
Electroquímico: electrooxidación	Ni y Cu	Ánodo y cátodo de hierro, pH 4.5	100.00 y 80.00, respectivamente	Kazeminezhad, et al., 2017

4.1.2.2 Métodos físicos para la remoción de metales pesados

En función de las limitantes, que presentan los métodos químicos y electroquímicos para la remoción de metales pesados se han implementado estrategias a base de diferentes materiales para lograr su separación, denominados como métodos físicos de remoción. Estos métodos se basan en la interacción entre compuestos o moléculas de interés y la superficie de materiales sintéticos o naturales, a partir de sus propiedades físicas como el tamaño de las moléculas y los materiales, interacciones electrostáticas o comportamientos magnéticos (Yadav, et al., 2021). Entre los métodos físicos comúnmente empleados para la eliminación de metales pesados se encuentra la filtración por membrana, la cual se basa en la separación por filtración de contaminantes de acuerdo a su tamaño y propiedades químicas utilizando membranas semi-permeables. Estas membranas pueden ser funcionalizadas con moléculas orgánicas o nanopartículas para incrementar la selectividad de las separaciones (Barman, et al., 2021). Otro método físico de remoción comúnmente utilizado es el intercambio iónico, el cual se basa en una reacción química reversible en la que se rempazan los iones metálicos de interés con iones inocuos para el medio ambiente y el organismo (Dabrowski, et al., 2004). Para ello se utilizan materiales sólidos con la capacidad de intercambiar iones como son las zeolitas inorgánicas o resinas orgánicas sintéticas (Stephenson, et al., 2015). Finalmente, otro de los métodos de remoción física más utilizados es la adsorción, que se basa en la adhesión de sustancias sobre la superficie de un sólido a partir de interacciones electrostáticas débiles (fisisorción) como las fuerzas de Van der Waals, o bien mediante transferencias electrónicas equivalentes a la formación de un enlace químico entre la superficie y los compuestos de interés (quimisorción) (Ruthven, 2001). Este último, es uno de los métodos de remoción física más estudiados actualmente, debido al creciente desarrollo de materiales con la capacidad de retener contaminantes de diferente naturaleza química, como colorantes, pesticidas, antibióticos o metales pesados. En la Tabla 11, se resumen algunos de los materiales sintéticos y convencionales para la eliminación de metales pesados en medios acuosos, mediante métodos físicos de remoción.

Tabla 11. Materiales sintéticos y convencionales para la eliminación de metales pesados mediante métodos físicos de remoción.

Método físico de remoción	Material	Metal evaluado	Condiciones de operación	Eficiencia de remoción (%)	Referencias
Microfiltración	Membrana de acetato de celulosa	Pb, Cu y Ni	Concentraciones iniciales de 0.2 mM, pH 6.0	98.30, 56.20 y 72.20, respectivamente	Bayhan, et al., 2001
	Membrana de filtro Millipore	Cu	Concentraciones iniciales de 2.0 μ M, pH 2-9	80.00	Huang, et al., 1990
Ultrafiltración micelar	Membrana de celulosa	Cd, Cu, Pb y Zn	Concentraciones iniciales de 10.0-14.0 mM, pH 6.3, surfactante DSA	97.00 cada uno	Yang, et al., 2008
	Membrana de polisulfona y polietersulfona	Ni	Concentración inicial de 10.00 mg L ⁻¹ , surfactante SDS, pH 7.0	97.00	Tanhaei, et al., 2014
Nanofiltración	Película de poliamida, polisulfona y poliéster	Cd u Ni	Concentración inicial de 5.00 mg L ⁻¹ , solución de alimentación: sulfato de níquel y sulfato de cadmio, pH 5.0	82.70 y 98.90, respectivamente	Murthy, et al., 2008
	Película de poliamida y polisulfona	Cr	Concentraciones iniciales de 1.0 a 120.00 mg L ⁻¹ , pH 2.0-11.0	>95.00	Otero, et al., 2012
Intercambio iónico ¹	Zeolita natural	Pb y Zn	Concentración inicial de 320.00 mg L ⁻¹ , pH 3.5	23.0 y 13.0, respectivamente	Katsou, et al., 2010
	Resina Amberlite IR120-Na ⁺	Cu y Cr	Concentración inicial de 15,000.00 mg L ⁻¹ , pH 2.8	79.9 y 10.1, respectivamente	Bernardi, et al., 2024
	Hojas secas de persimón	Pb, Cu y Cd	Concentración inicial de 0.50 mg L ⁻¹ , pH 6.0	22.6, 19.4 y 18.3, respectivamente	Lee, et al., 2018
Adsorción ¹	Zeolita, arcilla y diatomea	Cu	Concentración inicial 32.00 mg L ⁻¹ , pH 8.0	8.1, 6.1 y 3.0, respectivamente	Sljivic, et al., 2009
	Zeolita natural	Pb	Concentración inicial 500.00 mg L ⁻¹ , pH 6.0	14.0	Rakhym, et al., 2020
	Sílica DMDDA-41A	Cu, Pb, Cd, Co	Concentración inicial 100.00 mg L ⁻¹	279.0, 267.3, 191.1 y 67.0, respectivamente	Benhamou, et al., 2009
	Silicato de calcio	Ni, Cu, Zn, Pb, Mn y Cd	Concentración inicial 150.00 mg L ⁻¹ , pH 5.0-7.5	278.4, 389.8, 402.5, 452.4 y 200.9, respectivamente	Liu, et al., 2020
	Arcilla de organobentonita	Cu	Concentración inicial 50.00 mg L ⁻¹ , pH 6.0	19.0	Jin, et al., 2014
	Arcilla de kaolinita	La y Yb	Concentración inicial 90.00 mg L ⁻¹ , pH 4.5	1.66 y 1.76, respectivamente	Alshameri, et al., 2019

Método físico de remoción	Material	Metal evaluado	Condiciones de operación	Eficiencia de remoción (%)	Referencias
	Bioadsorbente de polvo de concha <i>L-luteola</i>	Cd	Concentración inicial 1000.00 mg L ⁻¹ , pH 6.0	20	Hossain, et al., 2015
	Bioadsorbente de estiércol de vaca	Pb	Concentración inicial 60.00 mg L ⁻¹ , pH 2.0	37.4	Xie, 2024
	Bioadsorbente de cáscara de pistache	Pb, As y Cd	Concentración inicial 20.00 mg L ⁻¹ , pH 5.5	147.0, 151.5 y 119.0, respectivamente	Nejadshafiee y Islami, 2019
	Bioadsorbente de escama de pescado	Cr	Concentración inicial 150.00 mg L ⁻¹ , pH 5.0	18.35	Teshale, et al., 2019

¹Eficiencias de remoción expresadas como capacidades máximas de adsorción (mg g⁻¹).

Como puede observarse en la Tabla 11, existen diferentes materiales aplicados para la remoción de metales pesados de medios acuosos. De acuerdo con la literatura, la eliminación de metales mediante filtración por membrana puede presentar eficiencias relativamente buenas, sin embargo, una de las principales desventajas es la formación de “costras” que cubren los poros de las membranas disminuyendo su efectividad de remoción, además los costos de obtención de estas membranas son relativamente altos en comparación con otros materiales (Collivignarelli, et al., 2019). Por otro lado, para el caso de los materiales de intercambio iónico, su principal desventaja es la lixiviación gradual de su superficie tras su aplicación, lo que disminuye la eficiencia general del proceso de remoción (Kumar, et al., 2017).

De acuerdo con lo anterior, los materiales adsorbentes son una alternativa viable para la remoción efectiva de metales pesados en medios acuosos, su fácil implementación y versatilidad permiten aplicarlos para este tipo de fines medio ambientales. Sin embargo, el uso de materiales convencionales a base de zeolitas, arcillas o bioadsorbentes limita su capacidad para la remoción de metales pesados cuando se emplean para concentraciones bajas de los contaminantes. (Pan, et al., 2022).

Debido a esto, se han desarrollado nanomateriales los cuales gracias a su mayor área superficial pueden ser aplicados eficazmente para la eliminación de diferentes contaminantes como los metales pesados. A continuación, se describen algunos de los nanomateriales que se mencionan en la literatura para la eliminación y cuantificación de estos metales de medios acuosos.

4.1.2.3 Uso de nanomateriales para la remoción de metales pesados

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, la Tabla 12 resume algunos de los nanomateriales sintetizados para la eliminación de metales pesados de medios acuosos. Además, gracias a las interacciones relativamente débiles entre la superficie del material y los contaminantes y a su buena capacidad de adsorción, se ha descrito el uso de diferentes nanomateriales para la cuantificación de metales pesados a partir de procesos de preconcentración, como se muestra en la Tabla 13.

Tabla 12. Nanomateriales utilizados para la remoción de metales pesados en medios acuosos.

Nanomaterial	Metal evaluado	Condiciones de operación	Capacidad máx de adsorción (mg g ⁻¹)	Referencias
Nanotubos de carbono	Zn	Concentración inicial 50.00 mg L ⁻¹ , pH 8.0, masa de adsorbente 20.00 mg	43.7	(Lu y Chiu, 2006)
Nanotubos de carbono funcionalizados con aminopirasol	Hg, As	Concentración inicial 20.00 mg L ⁻¹ , pH 7.6-7.9, masa de adsorbente 50.00 mg	112.0 y 133.0, respectivamente	(Alimohammady, et al., 2018)
Nanoflores a base de nanotubos de carbono	Cd, Cr	Concentración inicial 250.00 mg L ⁻¹ , pH 2.0, masa de adsorbente 200.00 mg	264.5	(Sankararamakrishan, et al., 2014)
Nanopartículas de óxido de grafeno	Zn	Concentración inicial 50.00 mg L ⁻¹ , pH 7.0, masa de adsorbente 300.00 mg	246.0	(Wang, et al., 2013)
Nanoesferas de silicio funcionalizadas con grupos fenilo y aminopropilo	Cu	Concentración inicial 20.00 mg L ⁻¹ , pH 5.0, masa de adsorbente 30.00 mg	139.8	(Kotsyuda, et al., 2017)
Nanopartículas de magnetita	Pb, Cu, Zn y Mn	Concentración inicial 150.00 mg L ⁻¹ , pH 5.5, masa de adsorbente 20.00 mg	37.3, 10.8, 10.5 y 7.7, respectivamente	(Giraldo, et al., 2013)
Nanopartículas de oro	Pb y Cr	Concentración inicial 150.00 mg L ⁻¹ , pH 6.0, masa de adsorbente 100.00 mg	9.4 y 8.9, respectivamente	(Suman, et al., 2014)
Nanopartículas de óxido de titanio (TiO ₂)	Cr	Concentración inicial 50.00 mg L ⁻¹ , pH 4.0, masa de adsorbente 250.00 mg	12.6	(Seisenbaeva, et al., 2012)
Nanopartículas de MgO	Cd, Cu, Ni, Pb	Concentración inicial 50.00 mg L ⁻¹ , pH 6.0, masa de adsorbente 20.00 mg	135.0, 149.1, 149.9 y 148.6, respectivamente	(Madzoke, et al., 2017)
Nanopartículas de ZnO	Zn, Cd, Hg, y Ni	Concentración inicial 20.00 mg L ⁻¹ , pH 5.5, masa de adsorbente 50.00 mg	357.0, 387.0, 217.2 y 714.0	(Sheela, et al., 2012)
Nanoflores de ZnO	Pb y Cr	Concentración inicial 100.00 y 200.00 mg L ⁻¹ , respectivamente, pH 6.0, masa de adsorbente 10.00 mg	53.1 y 23.7, respectivamente	(Berberoglu, et al., 2023)

Nanomaterial	Metal evaluado	Condiciones de operación	Capacidad máx de adsorción (mg g ⁻¹)	Referencias
Nanoflores de MgO ¹	Co, Cu, Mn, Cd, Pb, Ni y Zn	Concentración inicial 200.00 mg L ⁻¹ , pH 6.0, masa de adsorbente 15.00 mg	>85.00%, >85.00%, >60.00%, >85.00%, >70.00%, >95.00% y >50.00%, respectivamente	(Srivastava, et al., 2015)

¹Valores de eficiencia reportados en porcentaje por los autores.

Tabla 13. Nanomateriales utilizados como agentes de preconcentración para la cuantificación de metales pesados en medios acuosos.

Nanomaterial	Metal evaluado	Factor de preconcentración alcanzado	Técnica de análisis	Referencias
Nanotubos de carbono multicapa	Cd y Pb	8.0 y 10.0, respectivamente	FAAS	Krawczyk y Jeszka-Skowron, 2015
Nanopartículas híbridas de óxido de zirconio y boro (ZrO ₂ /B ₂ O ₃)	Co, Cu y Cd	10.0, 10.0y 15.0, respectivamente	FAAS	Yalzikaya, et al., 2011
Nanopartículas de óxido de titanio-oro (TiO ₂ -Au)	As	83.0	GF-AAS	Lin, et al., 2017
Nanopartículas híbridas de Au-polietilenglicol	As	52.0	GF-AAS	Shalvi, et al., 2021
Nanopartículas de hidróxido de níquel (Ni(OH) ₂)	Cu, Mn y Bi	107.0, 41.0 y 139.0, respectivamente	FAAS	Saylan, et al., 2022 Aydin, et al., 2023 Yildiz, et al., 2024
Nanopartículas híbridas de oro-óxido de zinc (Au-ZnO)	Pb	10.0	FAAS	Ozlap, et al., 2022

De acuerdo con las Tablas 12 y 13, los nanomateriales han demostrado su aplicabilidad para la eliminación y determinación de metales pesados. Asimismo, de acuerdo con la literatura las nanoflores de ZnO y MgO han demostrado una elevada estabilidad, procesos de síntesis relativamente simples, de bajo costo y sostenibles con el medio ambiente (Kharisov, 2008). Además, nanomateriales a base de estos óxidos metálicos han presentado capacidades de extracción eficientes para metales pesados como Pb, Cd y Ni de 51.1, 387.0 y 714.0 mg g⁻¹, respectivamente para ZnO y de 148.6, 135.0 y 149.9 mg g⁻¹ para MgO, utilizando cantidades relativamente bajas de adsorbente (15.00 – 20.00 mg).

Por todo lo anterior mencionado, en este capítulo se evaluó la capacidad de extracción y cuantificación de las nanoflores de ZnO y MgO para metales pesados.

Las nanoflores que presentaron una mejor eficiencia en ambos procedimientos se usaron para la cuantificación de metales como plomo y cadmio en muestras de cigarrillos.

4.2 Metodología

4.2.1 Evaluación de las nanoflores de ZnO y MgO para la extracción de metales pesados

Las nanoflores de ZnO y MgO optimizadas en el Capítulo 3, secciones 3.3.1.2 3.3.2.2 , fueron evaluadas en su capacidad de extracción hacia diferentes iones metálicos. Para ello se prepararon disoluciones de 10.00 mg L⁻¹ de cada uno de los siguientes metales a partir de sus sales correspondientes: plomo (II) (Pb(NO₃)₂), hierro (II) (FeSO₄•7H₂O) (ambos J. T. Baker, Alemania), cadmio (II) (Cd(NO₃)₂•4H₂O), manganeso (II) (Mn(NO₃)₂•4H₂O), cobre (II) (Cu(NO₃)₂•6H₂O) (Sigma Aldrich, EE. UU.), cromo (VI) (K₂Cr₂O₇), zinc (II) (Zn(NO₃)₂•6H₂O), plata (I) (AgNO₃), mercurio (II) (Hg(NO₃)₂•2H₂O), y níquel (Ni(NO₃)₂•6H₂O) (Reactivos Química Meyer, México). Posteriormente, a cada disolución se le ajustó el pH a un valor de 6.0, se tomaron alícuotas de 10.0 mL y, por separado, se pusieron en contacto con 10.00 mg de las nanoflores de ZnO o MgO, manteniendo un tiempo de contacto de 1 hora en agitación constante mediante el agitador múltiple de muñeca. Posteriormente, las nanoflores fueron separadas por centrifugación (3500 rpm, durante 8 min) y cada uno de los sobrenadantes obtenidos posterior a la extracción, se analizaron mediante espectroscopía de absorción atómica por flama (FAAS) (AA880, Varian). Todos los experimentos fueron realizados por triplicado.

4.2.2 Evaluación de las nanoflores de ZnO y MgO para la re-extracción de metales pesados

Con la finalidad de utilizar a las nanoflores como posibles agentes de preconcentración para la cuantificación de metales pesados, se evaluó la capacidad de re-extracción (elución) de los metales adsorbidos en la superficie de las nanoflores. Estos ensayos se llevaron a cabo evaluando diferentes eluyentes: agua desionizada, ácido nítrico (HNO₃) a pH de 3.0, acetato de sodio (CH₃COONa) 0.5 y 1.0 M, ácido acético (CH₃COOH) 5.0 mM y una solución compuesta por CH₃COOH/CH₃COONa (5.0 mM y 0.5 M) a pH 3.0. Todos los reactivos mencionados fueron obtenidos de Reactivos Química Meyer, México.

4.2.3 Aplicación de las nanoflores de ZnO para la determinación de plomo y cadmio en cigarrillos

De acuerdo con las condiciones óptimas encontradas en las secciones 4.2.1 y 4.2.2 , las nanoflores de ZnO fueron aplicadas para la cuantificación de plomo y cadmio en diferentes

partes de cigarrillos consumidos y sin consumir (tabaco, filtros, colillas y cenizas) utilizando una técnica por microlectura mediante FAAS, la cual consistió en la aplicación de un flujo de aire-acetileno de 13.50 L min^{-1} y 1.00 L min^{-1} , un tiempo de lectura de 1.0 s y un tiempo entre muestras de 3.0 s, lo que permite analizar un volumen de muestra de $500 \mu\text{L}$.

4.2.3.1 Optimización del proceso de extracción y cuantificación de plomo y cadmio en soluciones acuosas

Las nanoflores de ZnO fueron evaluadas para la extracción y preconcentración de Pb y Cd. Para ello, se utilizaron las condiciones de tratamiento empleadas para los cigarrillos, con el objetivo de minimizar los efectos de matriz y optimizar el proceso. De acuerdo con lo anterior, se prepararon disoluciones sintéticas acuosas de Pb y Cd de 10.00 y 5.00 mg L^{-1} respectivamente, a partir de soluciones estándar (Sigma Aldrich, EE.UU.). Para ello, las alícuotas correspondientes fueron sometidas a digestión ácida con agua regia en una proporción 3.0:1.0 a 90°C hasta alcanzar sequedad. Posteriormente, las mezclas remanentes fueron reconstituidas con agua desionizada hasta un volumen final de 50.0 mL , obteniendo concentraciones finales deseadas. Estas soluciones se utilizaron para el estudio del proceso de extracción mediante un diseño de experimentos Taguchi $L_9(3^3)$, evaluando los factores que se observan en la Tabla 14.

Tabla 14. Factores evaluados para el proceso de extracción de Pb y Cd con las nanoflores de ZnO.

Factor	Niveles evaluados
pH	4.0, 5.0 y 6.0
Tiempo de contacto (min)	45, 82 y 120
Cantidad de nanoflores (mg)	10.00, 20.00 y 30.00

Posteriormente, las nanoflores con los metales adsorbidos bajo las condiciones óptimas de extracción fueron lavadas con 2.0 mL de agua desionizada y separadas por centrifugación. Las nanoflores lavadas y libres de cualquier disolución fueron sometidas a digestión mediante la adición de 1.0 mL de HNO_3 0.1 M , para finalmente determinar el contenido adsorbido de Pb y Cd en la solución resultante mediante FAAS. Adicionalmente, con la finalidad de determinar si el contenido de ambos metales es atribuible únicamente a la cantidad adsorbida en las nanoflores, los sobrenadantes obtenidos de los lavados fueron analizados mediante FAAS.

4.2.3.2 Construcción de las curvas de preconcentración de plomo y cadmio

Se elaboraron soluciones acuosas sintéticas de Pb y Cd las cuales fueron digeridas de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 4.2.3.1, obteniendo concentraciones finales entre 0.10 y 5.00 mg L⁻¹ para ambos metales. Posteriormente, las soluciones fueron sometidas a las condiciones óptimas de extracción y al proceso de preconcentración descrito anteriormente. Finalmente, las concentraciones resultantes fueron graficadas contra la concentración inicial de cada metal, obteniendo las respectivas curvas de preconcentración.

4.2.3.3 Análisis de plomo y cadmio en muestras de tabaco, filtros, colillas y cenizas de cigarrillos

Se analizaron cigarrillos sin consumir y consumidos; para ello se adquirieron en comercios locales tres paquetes de cada una de las diferentes marcas de estudio (etiquetadas como I, II y III). Los sesenta cigarrillos obtenidos de cada marca fueron mezclados y reservados para su análisis.

En el caso de los cigarrillos sin consumir, se analizó el contenido de plomo y cadmio en el tabaco y filtros. Para ello, cinco cigarrillos de cada marca fueron seleccionados aleatoriamente, pesados y separados en sus partes (tabaco, papel y filtros). Posteriormente, el tabaco y filtros fueron sometidos por separado al procedimiento de digestión que se describe más adelante.

Por otro lado, para el análisis de los cigarrillos consumidos (fumados), se seleccionaron aleatoriamente cinco cigarrillos, los cuales fueron consumidos utilizando un dispositivo de fabricación propia para emular el consumo de cigarrillos, como se muestra en la Figura 27. Para ello, los cigarrillos fueron colocados en el soporte del dispositivo (porta-cigarrillos), se encendieron, y la propipeta fue presionada repetidamente hasta que el papel y el tabaco fueron completamente consumidos. El dispositivo se situó dentro de una caja acrílica, y las conexiones entre sus componentes fueron selladas para evitar fugas del humo producido. Asimismo, las cinco colillas y las cenizas fueron recolectadas en recipientes separados y sometidos al procedimiento de digestión que se describe a continuación.

Las muestras de tabaco, filtros, colillas y cenizas fueron digeridas en un recipiente abierto por separado con 10.0 mL de agua regia y peróxido de hidrógeno concentrado en una

proporción 1.5:1.0 a 90 °C (Ziarati et al., 2016), evaporando hasta alcanzar aproximadamente la mitad del volumen inicial. Posteriormente, se añadieron 5.0 mL de agua desionizada y el calentamiento continuó hasta casi sequedad (2.0 mL aproximadamente). Cada mezcla obtenida se filtró a vacío, con el fin de eliminar residuos sólidos no digeridos. Este paso no se asocia con pérdidas significativas de los analitos, como se ha descrito en la literatura para procedimientos similares en muestras de cigarrillos (Michael et al., 2022; Ziarati et al., 2016). Finalmente, las soluciones obtenidas del proceso de filtrado se ajustaron a un valor de pH de 6.0 y se reconstituyeron hasta un volumen final de 10.0 mL (muestras tratadas). Este procedimiento se realizó por triplicado para cada muestra de cada marca.

A cada muestra tratada se le añadieron 10.00 mg de nanoflores de ZnO y se sometieron al mismo proceso de extracción y preconcentración descritos en la sección 4.2.3.1 . Finalmente, las concentraciones de ambos metales en las muestras tratadas de tabaco, filtros, colillas y cenizas fueron calculadas utilizando las curvas de preconcentración mediante FAAS.

Paralelamente, las concentraciones de Pb y Cd en las muestras tratadas fueron determinadas mediante GF-AAS y comparadas con los resultados del método propuesto (preconcentración-FAAS). Para ello, se realizó una prueba estadística t comparando el contenido promedio de plomo y cadmio de las diferentes marcas de cigarrillos entre ambas metodologías

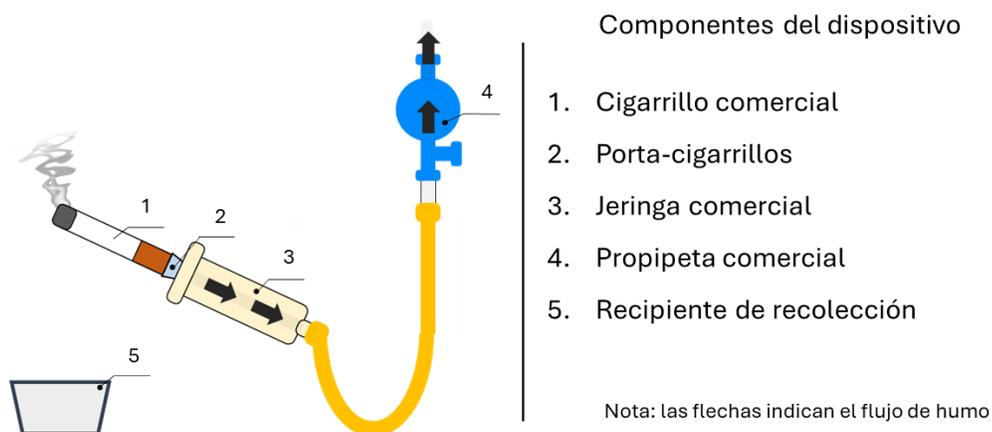


Figura 27 Dispositivo de fabricación propia para el consumo de cigarrillos.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Evaluación de las nanoflores de ZnO y MgO para la extracción de metales pesados

Los resultados del proceso de extracción evaluado, utilizando las nanoflores de ZnO y MgO se presentan en la Tabla 15. De acuerdo con estos, para ambos tipos de nanoflor se obtuvieron altas eficiencias de adsorción para 7 de los 10 metales estudiados, siendo estos, Mn, Ni, Ag, Cu, Pb, Fe y Zn, observándose la misma tendencia en la adsorción de estos metales hacia la superficie de ambas nanoflores.

Tabla 15. Porcentajes de extracción obtenidos para cada metal con las nanoflores de ZnO y MgO.

Metal de interés	Porcentajes de extracción obtenidos para cada tipo de nanoflor ²	
	ZnO	MgO
Manganeso (II)	92.58 (0.25)	>99.00 ¹ (LOD, 0.01 mg L ⁻¹)
Níquel (II)	90.40 (0.07)	>94.00 ¹ (LOD, 0.55 mg L ⁻¹)
Plata (I)	90.65 (0.33)	>99.00 ¹ (LOD, 0.09 mg L ⁻¹)
Cobre (II)	87.97 (0.13)	>97.00 ¹ (LOD, 0.30 mg L ⁻¹)
Plomo (II)	85.84 (1.68)	>98.50 ¹ (LOD, 0.15 mg L ⁻¹)
Hierro (II)	82.03 (0.08)	>97.00 ¹ (LOD, 0.27 mg L ⁻¹)
Zinc (II)	81.15 (1.33)	96.61 (2.15)
Cadmio (II)	44.69 (1.08)	68.50 (3.27)
Mercurio (II)	37.13 (6.44)	65.34 (7.52)
Cromo (VI)	17.02 (15.06)	22.52 (12.11)

¹Valores estimados de acuerdo con los límites de detección correspondientes mediante FAAS.

²Porcentaje de desviación estándar relativa entre paréntesis

Este comportamiento, puede explicarse a partir de la teoría ácido-base-duro-blando (HSAB) de Pearson donde a este valor de pH (pH de 6.0), la superficie de ambas nanoflores se encuentra parcialmente cargada negativamente por la presencia de grupos -OH⁻ (Berberoglu, et al., 2023; Perera, et al., 2024). De acuerdo con la teoría ácido-base duro-blando (HSAB) de Pearson, este grupo es considerado como una base dura, por lo que presenta una mayor interacción con ácidos duros. En este contexto, los metales analizados pueden clasificarse según su dureza en (Champouret, et al., 2020):

- Ácidos duros: Mn²⁺
- Ácidos medios: Ni²⁺, Ag⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺ Zn²⁺
- Ácidos suaves: Cd²⁺, Hg²⁺, Cr⁶⁺

De acuerdo con lo anteriormente mencionado, la tendencia de extracción obtenida para cada metal en ambos casos fue congruente con la esperada de acuerdo a esta teoría, obteniendo porcentajes de extracción mayores para el ion metálico de manganeso (II) (ácido duro) y una baja afinidad hacia los iones metálicos de cadmio (II), mercurio (II) y cromo (VI).

Por otro lado, las nanoflores de MgO presentaron una mayor eficiencia en la adsorción de los diferentes metales evaluados. Esto puede atribuirse a la baja polarizabilidad del MgO, derivada de la naturaleza iónica de su enlace Mg-O, lo que incrementa la basicidad de su superficie. Mientras que, para el caso de las nanoflores de ZnO, estas presentan un mayor grado de polarizabilidad debido al carácter más covalente de su enlace Zn-O, estabilizando la densidad electrónica de los átomos de oxígeno en su superficie y disminuyendo su basicidad (Podobinski y Datka, 2024). De acuerdo con las eficiencias obtenidas para ambos tipos de nanoflor, se evaluó la capacidad de re-extracción de los metales adsorbidos en la superficie de las nanoflores como se describe a continuación.

4.3.2 Evaluación de la re-extracción de metales pesados adsorbidos en las nanoflores de ZnO y MgO

Como primer acercamiento se evaluó el proceso de re-extracción de los metales, utilizando 4.0 mL de eluyentes como agua desionizada, HNO₃ a pH de 3.0, y CH₃COONa 0.5 M, obteniéndose los resultados de la Tabla 16.

Tabla 16. Porcentajes de elución obtenidos de cada metal para las nanoflores de ZnO con respecto al tipo de eluyente.

Ion metálico	Eluyente ²					
	Agua desionizada		HNO ₃ , pH 3.0		CH ₃ COONa, 0.5 M	
	ZnO	MgO	ZnO	MgO	ZnO	MgO
Plomo	<0.50 ¹	<0.50 ¹	<0.50 ¹	<0.50 ¹	7.55 (3.17)	<0.50 ¹
Cadmio	<1.00 ¹	<1.00 ¹	<1.00 ¹	<1.00 ¹	32.76 (1.11)	<1.00 ¹
Cromo	4.46 (0.83)	<2.00 ¹	4.36 (0.95)	<2.00 ¹	7.56 (0.19)	<2.00 ¹
Manganeso	1.53 (1.26)	<0.50 ¹	1.68 (2.45)	<0.50 ¹	1.04 (1.05)	<0.50 ¹
Zinc	<0.22 ¹	<0.22 ¹	38.95 (0.93)	<0.22 ¹	33.49 (0.19)	<0.22 ¹
Cobre	<0.70 ¹	<0.70 ¹	<0.70 ¹	<0.70 ¹	<0.70 ¹	<0.70 ¹
Níquel	<0.40 ¹	<0.40 ¹	<0.40 ¹	<0.40 ¹	3.30 (0.16)	<0.40 ¹
Plata	6.32 (0.41)	<0.80 ¹	9.57 (0.09)	<0.80 ¹	5.70 (0.12)	<0.80 ¹
Mercurio	<5.00 ¹	<5.00 ¹	13.38 (1.56)	<5.00 ¹	<5.00 ¹	<5.00 ¹
Hierro	<1.50 ¹	<1.50 ¹	<1.50 ¹	<1.50 ¹	8.53 (0.74)	<1.50 ¹

¹Valores menores a los límites de detección correspondientes mediante FAAS.

²Porcentaje de desviación estándar relativa entre paréntesis

De acuerdo con los resultados de la Tabla 16, en el caso de las nanoflores de MgO, las señales correspondientes a las concentraciones de los metales presentes en las soluciones posterior a la re-extracción, no fueron detectables mediante la técnica por FAAS, anulando su aplicabilidad para el proceso de elución y posible reutilización del material. Esto debido a las fuerzas de interacción metal-superficie fuertes, atribuibles al carácter básico superior del material. Por otro lado, para el caso de las nanoflores de ZnO, las soluciones de HNO₃ a pH de 3.0 y de CH₃COONa 0.5 M, presentaron los mejores rendimientos de elución. Si bien, el HNO₃ permitió la elución de 5 de los 10 iones metálicos evaluados (atribuible a su baja afinidad de acuerdo a la teoría HSAB), estos fueron relativamente bajos, mientras que el uso de la disolución de CH₃COONa logró re-extraer 8 de los 10 metales evaluados, debido a la posible formación de complejos estables entre los iones metálicos y los aniones acetato del medio (Jafari, et al., 2024).

Con el fin de mejorar la eficiencia del proceso, se evaluó una disolución compuesta de CH₃COOH/CH₃COONa (5.0 mM y 0.5 M) a pH 3.0 como eluyente. Aunque el uso de esta disolución permitió aumentar el porcentaje de re-extracción para algunos metales adsorbidos en el ZnO (>90.0 % para plomo, por ejemplo), el uso de un volumen relativamente alto de eluyente impidió una preconcentración significativa.

Con base en lo anterior, se evaluó la digestión total de ambas nanoflores empleando una solución de HNO₃ a pH de 1.0 con la finalidad de maximizar la preconcentración cuando se evaluarán en la cuantificación de metales. Para ello, se pusieron en contacto 10.0 mg de cada nanoflor (sola) con una disolución de HNO₃ a pH de 1.0, utilizando volúmenes entre 0.5-4.0 mL. Las soluciones resultantes fueron separadas por centrifugación con el fin de eliminar cualquier materia remanente, y los sobrenadantes fueron analizados mediante FAAS para determinar la cantidad de material disuelto (porcentaje de lixiviación). Estos análisis se realizaron por triplicado.

Los resultados obtenidos de esta evaluación se muestran en la Tabla 17, a partir de los cuales se pudo determinar que las nanoflores de ZnO requieren de un volumen de tan sólo 1.0 mL para ser digeridas completamente, en comparación con las nanoflores de MgO que necesitaron 2.0 mL de esta solución para su digestión.

Tabla 17. Porcentajes de lixiviación de las nanoflores de ZnO y MgO obtenidos a partir de su digestión con HNO₃ utilizando diferentes volúmenes.

Volumen de HNO ₃ (mL)	Nanoflores de ZnO ^{1,2} (%)	Nanoflores de MgO ^{1,2} (%)
0.5	63.18 (2.16)	5.42 (1.17)
1.0	100.00 (0.21)	32.13 (3.21)
1.5	100.00 (0.16)	69.67 (1.33)
2.0	100.00 (0.11)	100.00 (0.22)

¹Porcentaje calculado con base en el contenido metálico determinado en solución, con respecto al contenido total esperado tras la digestión completa de las nanoflores.

²Desviación estándar relativa en porcentaje entre paréntesis

De acuerdo con lo anterior, podría preverse que los factores de preconcentración alcanzables tras la digestión de las nanoflores de ZnO podrían ser superiores a los alcanzables para las nanoflores de MgO. Es por ello que, con base en estos resultados, las nanoflores de ZnO fueron seleccionadas para su uso en la determinación de metales en muestras reales mediante un proceso de extracción y posterior digestión del material adsorbente. Así, las nanoflores de zinc fueron empleadas en la extracción, preconcentración y cuantificación de plomo y cadmio en cigarrillos. Los resultados de estos experimentos se describen a continuación.

4.3.3 Aplicación de las nanoflores de ZnO para la determinación de plomo y cadmio en cigarrillos

Actualmente, el consumo de cigarrillos es considerado una de las principales fuentes de exposición hacia metales pesados como Pb y Cd. Además, actualmente no existen normas regulatorias para el contenido de ambos metales en este tipo de muestras, debido a que su presencia puede variar de acuerdo con su origen geográfico y factores dentro de su producción y distribución (Dinh et al., 2021). Por lo anterior mencionado, la incorporación de técnicas relativamente simples y rápidas de aplicar son necesarias para el posible control y monitoreo del contenido de ambos metales en productos derivados de tabaco como los cigarrillos.

Como una propuesta a lo anterior, las nanoflores de ZnO fueron aplicadas para la determinación de plomo y cadmio en diferentes partes de cigarrillos consumidos y sin consumir tales como el tabaco, filtros, colillas y cenizas, aplicando una técnica por microlectura mediante FAAS.

4.3.3.1 Optimización del proceso de extracción y cuantificación de plomo y cadmio en soluciones acuosas sintéticas

Con el fin de determinar las mejores condiciones para la extracción de plomo y cadmio se llevó a cabo el diseño de experimentos Taguchi $L_9(3^3)$ descrito en la sección 4.2.3.1 empleando soluciones acuosas de Pb y Cd. La variable de salida seleccionada fue la suma de los porcentajes de extracción de Pb y Cd, con la finalidad de implementar un proceso que permitiera en un solo paso la extracción simultánea de ambos metales disminuyendo, de esta forma el tiempo de análisis y la cantidad de nanoflores utilizadas. Los resultados de la optimización se muestran en la Tabla 18. El análisis de las contribuciones de cada uno de los factores evaluados en el proceso de extracción de Pb y Cd, se muestra en la Figura 28.

Tabla 18. Diseño de experimentos Taguchi $L_9(3^3)$ para la extracción simultánea de Pb y Cd en soluciones acuosas sintéticas.

Experimento	pH	Tiempo de contacto (min)	Cantidad de nanoflores (mg)	Porcentaje de extracción de Pb ¹	Porcentaje de extracción de Cd ¹	Suma de los porcentajes de extracción de Pb y Cd ¹
1	4.0	45	10.00	81.87 (0.68)	54.09 (0.59)	135.96 (0.47)
2	4.0	82	20.00	85.70 (0.64)	56.02 (0.62)	141.72 (0.46)
3	4.0	120	30.00	80.04 (0.78)	51.57 (0.93)	131.61 (0.60)
4	5.0	45	20.00	93.26 (0.35)	51.95 (0.75)	145.21 (0.35)
5	5.0	82	30.00	90.84 (0.44)	54.02 (0.61)	144.86 (0.36)
6	5.0	120	10.00	93.74 (0.33)	59.54 (0.44)	153.28 (0.26)
7	6.0	45	30.00	93.05 (0.36)	59.94 (0.32)	152.99 (0.25)
8	6.0	82	10.00	99.20 (0.22)	59.35 (0.34)	158.55 (0.19)
9	6.0	120	20.00	90.45 (0.45)	59.46 (0.38)	149.91 (0.31)

¹Desviación estándar relativa en porcentaje entre paréntesis

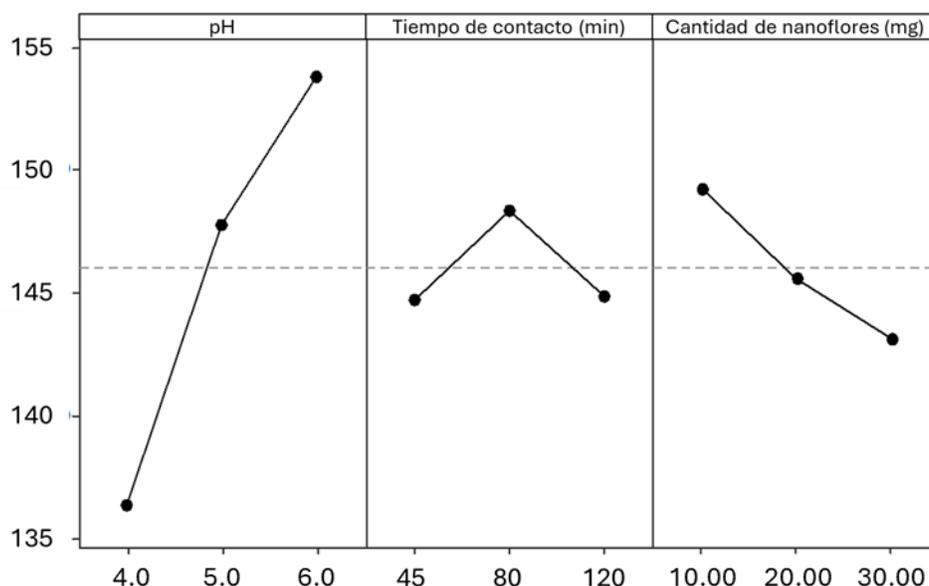


Figura 28. Gráfico de efectos principales para medias de la suma de los porcentajes de extracción de Pb y Cd.

De acuerdo con el análisis de efectos principales de la Figura 28, el valor de pH es el factor que tiene una mayor influencia en el proceso de extracción (77.60 %). Su variación puede cambiar la distribución electrónica de la superficie de las nanoflores, siendo positiva a valores de pH por encima del pH_{pzc} (8.2) y negativa a valores menores del pH_{pzc} (Kataria y Grag, 2018). Además, las especies químicas predominantes de plomo y cadmio en la disolución son dependientes del pH, por lo que su interacción con el material puede variar respecto a este valor. Para comprobar este hecho, se construyó el diagrama de distribución de especies (DDE) de los metales en función del pH (Figura 29), lo que mostró que las especies presentes en el intervalo de pH de 4.0 a 6.0 para Pb (II) y Cd (II) son Pb^{2+} , $PbOH^+$ y Cd^{2+} respectivamente.

De esta forma, el proceso de extracción puede atribuirse a que, a un valor de pH de 4.0, la superficie de las nanoflores se encuentra protonada en mayor grado, disminuyendo los sitios activos de adsorción disponibles para los cationes metálicos e incrementando la repulsión electrostática entre éstos y la superficie. Por el contrario, al aumentar el valor de pH a 6.0, la superficie de la nanoflor se encuentra en menor grado protonada, incrementando el número de sitios activos de adsorción disponibles para los cationes metálicos y disminuyendo su repulsión, mejorando así la eficiencia del proceso de extracción (Kataria y Grag, 2018). A pesar de la tendencia en la mejora del proceso de extracción al incrementar el valor de pH de la

disolución, no se evaluaron valores de pH superiores a 6.0 debido a que de acuerdo con el DDE para plomo (Figura 29a), se observa la formación de complejos insolubles.

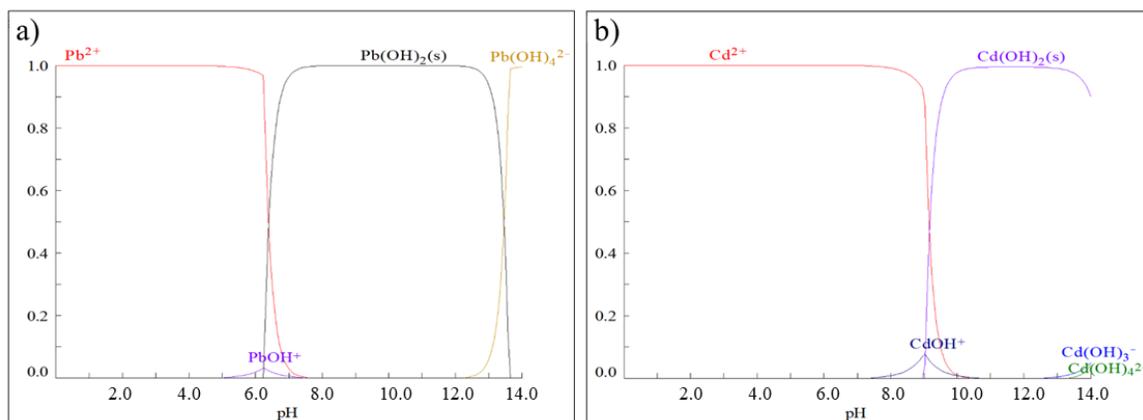


Figura 29. Diagramas de distribución de especies en función del pH para las especies de a) plomo y b) cadmio.

Por otro lado, las variables tiempo de contacto y cantidad de nanoflores presentaron contribuciones del 4.20 % y 9.40 %, respectivamente en la extracción de Pb y Cd. Si bien el uso de tiempos de contacto menores a 45 minutos limita la interacción entre las nanoflores y los cationes metálicos, al emplear tiempos de contacto de 120 min ocurren procesos de adsorción y desorción resultantes de la saturación de la superficie de las nanoflores con los iones metálicos (Maya-Cornejo, et al., 2022), disminuyendo ligeramente la extracción. Por otro lado, los resultados respecto a la evaluación de la cantidad de las nanoflores, permitieron determinar que una cantidad superior a 10.00 mg de las nanoflores favorece su aglomeración lo que disminuye los sitios activos de adsorción (Abegunde et al., 2024). Sin embargo, la modificación de ambos factores provoca una variación mínima en la extracción simultánea de los metales en comparación con la modificación del pH.

De acuerdo con estos resultados, el experimento 8 correspondió con las condiciones que permitieron una mayor eficiencia en la extracción simultánea de ambos metales, alcanzando porcentajes de extracción de 99.20 % para Pb y 59.40 % para Cd. Además, los valores de %RSD obtenidos para este proceso permiten determinar que las nanoflores de ZnO sintetizadas presentan una buena repetitividad en su aplicación para la extracción de ambos metales, obteniendo valores inferiores al 1.00 %. En consecuencia, estas condiciones fueron utilizadas para los experimentos posteriores.

Con las condiciones de extracción optimizadas y tal como se muestra en la metodología (sección 4.2.3.1), las nanoflores cargadas con los metales y, posterior a su lavado con agua desionizada, fueron digeridas con 1.0 mL de HNO₃ 0.1M; la disolución resultante fue analizada por microlectura mediante FAAS. La comparación estadística entre la cantidad de Pb y Cd adsorbidas en las nanoflores y la obtenida posterior al proceso de digestión se confirmó la ausencia de interferencias espectrales debido a la presencia del Zn, lo que permitió la elaboración de las curvas de preconcentración para la cuantificación de ambos metales (Tabla 19).

Tabla 19. Análisis estadístico entre la cantidad de Pb y Cd adsorbidos en las nanoflores y posterior a su digestión.

Metal	Cantidad adsorbida en nanoflores (mg) ¹	Cantidad en la solución de nanoflores digeridas (mg) ¹	Valor de t calculado ²
Pb	0.10 (0.12)	0.10 (0.27)	0.69
Cd	0.03 (0.90)	0.03 (0.54)	0.74

¹Desviación estándar relativa en porcentaje entre paréntesis

²Parámetros estadísticos: n=3, α=0.025, g.l =2, t_{crit} =4.30

4.3.3.2 Construcción de las curvas de preconcentración de plomo y cadmio

La determinación de metales pesados mediante FAAS se ve limitada por los límites de cuantificación (LOQ) que pueden obtenerse convencionalmente mediante esta técnica (0.51 mg L⁻¹ para Pb y 0.33 mg L⁻¹ para Cd). Debido al contenido reportado de ambos metales en los cigarrillos, esta técnica no es útil para la determinación de su concentración en este tipo de matrices por lo que es necesario un paso de preconcentración previo.

Siguiendo el procedimiento descrito en la sección 4.2.3.2, y empleando soluciones iniciales estándar de Pb y Cd en el intervalo de concentraciones entre 0.10 y 5.00 mg L⁻¹, se graficó la concentración final obtenida de la digestión de las nanoflores respecto a la concentración inicial para cada metal, dando lugar a las gráficas de preconcentración correspondientes (Figura 30). De acuerdo con la Figura 30, se obtuvieron factores de preconcentración de 9.7 y 5.8 para Pb y Cd, respectivamente, permitiendo su cuantificación desde concentraciones de 50.00 µg L⁻¹ para plomo y 60.00 µg L⁻¹ para cadmio, permitiendo la aplicación de esta técnica en el análisis de las muestras de cigarrillos.

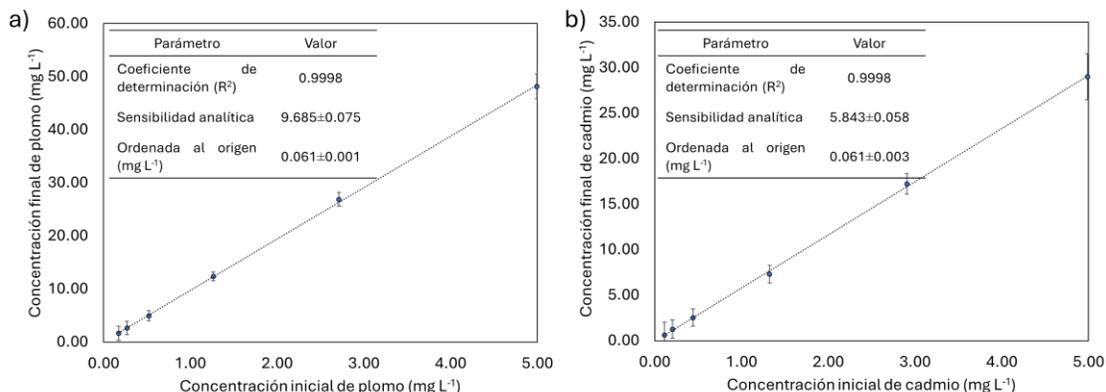


Figura 30 Curvas de preconcentración para a) plomo y b) cadmio obtenidas mediante la extracción con nanoflores de ZnO y su posterior digestión.

4.3.3.3 Análisis de plomo y cadmio en muestras de tabaco, filtros, colillas y cenizas de cigarrillos

El contenido de plomo y cadmio en las muestras de cigarrillos de las diferentes marcas fue determinado mediante el método de preconcentración propuesto. Para ello, las nanoflores de ZnO se pusieron en contacto con las soluciones obtenidas tras la digestión del tabaco, filtros, colillas y cenizas (muestras tratadas), para cada una de las marcas de interés, como se describió en la sección 4.2.3.3. Las soluciones resultantes del proceso de preconcentración (extracción y digestión) fueron analizadas usando la técnica por microlectura mediante FAAS. Por otro lado, las muestras tratadas fueron analizadas mediante la técnica de GF-AAS. Los resultados obtenidos para ambos métodos se presentan en las Tablas 20 y 21.

Tabla 20. Resultados del análisis de plomo en las muestras tratadas de cigarrillos obtenidos por la metodología propuesta (preconcentración-FAAS) y por GF-AAS.

Muestra	Preconcentración-FAAS						Concentración en las muestras tratadas (GF-AAS)		
	Después del proceso (mg L ⁻¹) ²			Antes del proceso (mg L ⁻¹) ^{1,2}			(mg L ⁻¹) ²		
Marca	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Tabaco	3.46 (0.34)	8.55 (1.19)	79.66 (0.25)	0.35 (0.34)	0.88 (1.20)	8.22 (0.25)	0.36 (2.79)	0.87 (1.80)	8.31 (1.15)
Filtros	<LOD (0.15)			<LOD (0.15)			<LOD (0.02)		
Colillas	0.70 (4.03)	1.86 (1.19)	16.24 (0.58)	0.07 (4.41)	0.19 (3.14)	1.67 (0.58)	0.07 (2.14)	0.20 (7.05)	1.69 (2.50)
Cenizas	0.79 (3.20)	2.24 (0.58)	18.16 (0.61)	0.08 (3.46)	0.22 (0.60)	1.87 (0.62)	0.07 (3.49)	0.22 (0.72)	1.98 (4.45)

¹Concentración calculada mediante la curva de preconcentración.

²Desviación estándar relativa en porcentaje entre paréntesis.

Tabla 21. Resultados del análisis de cadmio en las muestras tratadas de cigarrillos obtenidos por la metodología propuesta (preconcentración-FAAS) y por GF-AAS.

Muestra	Preconcentración-FAAS						Concentración en las muestras tratadas (GF-AAS)		
	Después del proceso (mg L ⁻¹) ²			Antes del proceso (mg L ⁻¹) ^{1,2}			(mg L ⁻¹) ²		
Marca	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Tabaco	2.65 (0.37)	3.70 (1.60)	1.50 (1.47)	0.46 (0.36)	0.64 (1.58)	0.27 (1.41)	0.46 (0.30)	0.65 (1.21)	0.25 (5.54)
Filtros	<LOD (0.11)			<LOD (0.11)			<LOD (0.01)		
Colillas	0.19 (5.74)	0.18 (0.14)	0.18 (2.05)	0.04 (4.35)	0.04 (0.10)	0.04 (1.52)	0.04 (4.32)	0.04 (1.71)	0.04 (9.19)
Cenizas	0.56 (4.07)	0.65 (3.77)	0.24 (5.65)	0.11 (3.67)	0.12 (3.44)	0.05 (4.51)	0.11 (1.29)	0.14 (7.47)	0.05 (3.39)

¹Concentración calculada mediante la curva de preconcentración

²Desviación estándar relativa en porcentaje entre paréntesis

Los resultados obtenidos se sometieron a una prueba estadística t con la finalidad de evaluar si difieren significativamente entre sí. En la Tabla 22 se muestran los valores estadísticos de t correspondientes. De acuerdo con los resultados, todos los valores fueron menores al valor crítico t, demostrando la ausencia de diferencias significativas entre ambas metodologías.

Tabla 22. Resultados de las pruebas estadísticas t para el contenido de plomo y cadmio en solución de las muestras de tabaco, colillas y cenizas de cigarrillos de tres marcas diferentes.

Metal	Marca	Muestra	Valor t calculado ¹
Pb (II)	I	Tabaco	1.01
		Colillas	2.37
		Cenizas	0.81
	II	Tabaco	0.47
		Colillas	1.43
		Cenizas	1.44
	III	Tabaco	1.55
		Colillas	0.77
		Cenizas	2.10
Cd (II)	I	Tabaco	2.16
		Colillas	0.49
		Cenizas	0.20
	II	Tabaco	0.40
		Colillas	1.85
		Cenizas	2.48
	III	Tabaco	2.56
		Colillas	0.77
		Cenizas	2.09

¹Parámetros estadísticos: n = 3, α = 0,025, g.l = 2, tcrit = 4.30

De acuerdo con los resultados, la metodología propuesta demostró ser competitiva y aplicable para la determinación del contenido de ambos metales en tabaco, filtros, colillas y cenizas de cigarrillos para cada una de las marcas analizadas.

Por otro lado, los resultados de las Tablas 20 y 21 mostraron que el plomo y cadmio presente en las muestras de los filtros de cigarrillos no pudo ser detectado bajo ninguna de las técnicas aplicadas, por lo que se determinó que el contenido total de ambos metales en los cigarrillos proviene exclusivamente del tabaco. De acuerdo con lo anterior, se determinó el contenido total promedio de Pb y Cd presente por gramo de cigarrillo ($\mu\text{g g}^{-1}$) previo a su consumo, como se muestra en la Tabla 23.

Tabla 23. Contenido de plomo y cadmio en cigarrillo de cada marca analizada.

Metal	Marca de cigarrillos	Contenido del metal por gramo de cigarrillo ($\mu\text{g g}^{-1}$) ¹
Pb	I	0.727 (2.06)
	II	1.930 (2.64)
	III	18.865 (1.95)
Cd	I	0.962 (1.98)
	II	1.412 (2.83)
	III	0.694 (2.30)

¹Desviación estándar relativa en porcentaje entre paréntesis

Con base en los resultados, el contenido de Pb y Cd presente en los cigarrillos de las marcas estudiadas se ubica entre $0.73\text{-}18.87 \mu\text{g g}^{-1}$ y $0.69\text{-}1.41 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Como se mencionó, de acuerdo con la literatura el contenido promedio para ambos metales en cigarrillos puede variar de acuerdo al origen geográfico, así como las condiciones de elaboración de estos, reportándose valores a nivel global entre 0.10 y $74.78 \mu\text{g g}^{-1}$ para Pb, y entre 0.45 y $7.94 \mu\text{g g}^{-1}$ para Cd (Dinh et al., 2021). En este contexto, los resultados obtenidos para cada una de las marcas de cigarrillo evaluadas se encuentran dentro de los intervalos descritos, demostrando la efectividad y aplicabilidad del método propuesto para la determinación de plomo y cadmio en este tipo de muestras. Por otro lado, la variación relativamente alta del contenido de ambos metales presente en las diferentes marcas analizadas, en complemento con la ausencia de normativas que establezcan límites permisibles en su contenido, resalta la posible aplicación de este método por preconcentración-FAAS para el desarrollo de análisis rutinarios en el control y monitoreo de estos metales en productos derivados del tabaco como son los cigarrillos.

4.4 Conclusiones

La evaluación del proceso de extracción de los diferentes iones metálicos, permitió eficiencias de remoción superiores al 81.00 % con las nanoflores de ZnO y superiores al 92.00 % con las nanoflores de MgO, para los metales: Mn, Ni, Ag, Cu, Pb, Fe y Zn. Por otro lado, el análisis de los procesos de re-extracción demostró que las nanoflores de ZnO fueron las únicas que permitieron la elución de los metales evaluados, debido a las interacciones metal-superficie más débiles con respecto a las nanoflores de MgO. Sin embargo, los volúmenes relativamente altos de eluyente (4.0 mL), limitaron la preconcentración significativa de dichos metales. Por lo anterior, se propuso la digestión completa de las nanoflores. Los resultados demostraron una completa disolución de las nanoflores de ZnO y MgO utilizando volúmenes de 1.0 y 2.0 mL, respectivamente, de una solución de HNO₃ a pH 1.0, demostrando una mayor capacidad de preconcentración por parte de las nanoflores de ZnO. Por este motivo, dicho material fue evaluado para su aplicación en la determinación de Pb y Cd en muestras de cigarrillos.

De acuerdo con lo anterior mencionado, se evaluó y optimizó el proceso de extracción simultánea para Pb y Cd de soluciones acuosas mediante el uso de las nanoflores de ZnO. El estudio demostró que el pH es el factor con mayor influencia para este proceso, favoreciendo la interacción entre los iones metálicos y la superficie de las nanoflores. De esta manera, las condiciones que permitieron un mayor rendimiento en este proceso, permitiendo porcentajes de extracción del 99.20 % para Pb y 59.40 % para Cd, fueron un pH de trabajo de 6.0, un tiempo de contacto de 80 min y una cantidad de nanoflores de 10.00 mg. Más adelante, se construyeron las curvas de preconcentración correspondientes bajo las condiciones de extracción y preconcentración óptimas, alcanzado factores de preconcentración para plomo y cadmio de 9.7 y 5.8 unidades, respectivamente, permitiendo su cuantificación a partir de la técnica por microlectura mediante FAAS desde concentraciones de aproximadamente 50.00 y 60.00 µg L⁻¹. Las nanoflores de ZnO se emplearon para la determinación de ambos metales en soluciones de diferentes componentes de cigarrillos consumidos y sin consumir (tabaco, filtros, colillas y cenizas), bajo las condiciones de extracción y preconcentración encontradas. Los resultados fueron comparados estadísticamente con la técnica convencional por GF-AAS, donde no se observaron diferencias significativas entre los resultados de ambas metodologías. Obteniendo en ambos casos contenidos de estos metales consistentes con los descritos en la literatura, en este tipo de muestras.

Capítulo 5

Evaluación de las nanoflores de ZnO y MgO para la extracción de antibióticos



5.1 Antecedentes

5.1.1 Tetraciclinas: aspectos generales

De acuerdo con la literatura, los antibióticos son productos antimicrobianos usados en el tratamiento y prevención de enfermedades bacterianas debido a que pueden inhibir su crecimiento (Pham, 2017). Son moléculas generalmente orgánicas que presentan varios grupos funcionales en su estructura y alta solubilidad en agua (Vasudevan, et al., 2009). Debido a esto, los antibióticos pueden presentar diferentes propiedades como bajos coeficientes de partición ($\log K_{ow}$), fotoreactividad y cambios en la actividad antibiótica en función del valor de pH en que se encuentren (Kummerer, 2009).

Existen diferentes tipos de antibióticos, que pueden dividirse en grupos o familias como se muestra en la Tabla 24.

Tabla 24. División por familias de diferentes tipos de antibióticos.

Familia	Ejemplo	Uso terapéutico	Referencias
Penicilinas	Flocloxacilina, amoxicilina	Tratamiento de infecciones causadas por bacterias Gram-positivas de tipo <i>cocos</i> y <i>bacilos</i>	Kardos, et al., 2011
Cefalosporinas	Cefadroxil, cefalexina	Tratamientos dermatológicos, neumonía, meningitis.	Lin y Kuck, 2022
Tetraciclinas	Tetraciclina, oxitetraciclina, clortetraciclina	Tratamiento en infecciones como anaplasmosis, amibiasis, brucelosis, clamidia, sífilis, estomacales, acné, entre otras.	Pearson, et al., 2025
Aminoglucósidos	Gentamicina, tobramicina	Tratamientos graves por endocarditis infecciosa, sepsis, infecciones intraabdominales complicadas, infecciones genitourinarias complicadas.	Deja, et al., 2024
Quinolonas	Ciprofloxacina, levofloxacina	Tratamiento en infecciones de piel y tejidos blandos, infecciones óseas y articulares, infecciones urinarias y de tipo sexual.	Bush, et al., 2020
Macrólidos	Eritromicina, Azitromicina	Tratamiento de infecciones como neumonía, sinusitis, faringitis, amigdalitis, infecciones cutáneas no complicadas.	Pani, et al., 2020

Dentro de los diferentes grupos de antibióticos, destacan las tetraciclinas debido a su gran aplicabilidad en el tratamiento de diferentes tipos de infecciones, bajos costos de producción, y relativamente baja toxicidad. Las tetraciclinas como la tetraciclina (TC), oxitetraciclina (OTC) y clortetraciclina (CTC) son compuestos orgánicos que presentan 4 anillos carbónicos de 6 miembros en su esqueleto básico, que se diferencian unas de otras por la variación en su posición de grupos sustituyentes como el alcohol (-OH) y metilo (-CH₃), y la presencia de un átomo de cloro (-Cl), para el caso de la clortetraciclina (Figura 31) (Hlavka, et al., 2000).

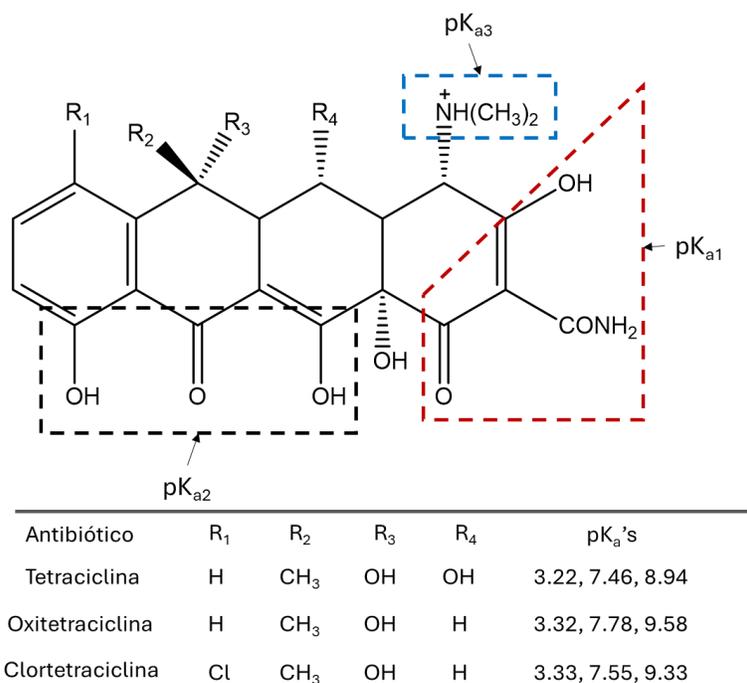


Figura 31. Estructura química y valores de pKa de la TC, OTC, CTC

En general, las tetraciclinas son compuestos cristalinos amarillos que presentan propiedades anfotéricas derivadas de sus pKas, cercanos a valores de pH de 3.0, 7.0 y 9.0, y relacionados a sus grupos ceto-amida, di-cetona y amino, respectivamente (señalados en la Figura 31) (Li, et al., 2016).

En cuanto a su reactividad, se ha descrito que las tetraciclinas son grupos fuertemente quelantes hacia iones metálicos relativamente livianos como Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ y Al³⁺, por lo que enfermedades como la hipercalcemia, el hipotiroidismo, la hemocromatosis o la osteoporosis, las cuales presentan niveles elevados de estos metales en sangre, reducen la adsorción efectiva de estos antibióticos en el organismo (Agwuh, 2016).

A nivel terapéutico las tetraciclinas actúan como agentes bacteriostáticos que inhiben el crecimiento de bacterias tipo Gram-positivas, Gram-negativas, micoplasmas, clamidias y espiroquetas (Barabino, et al., 2012). Sin embargo, el uso extensivo de estas ha generado una preocupación creciente debido a que su presencia en medios acuosos puede generar un incremento de la resistencia bacteriana. Asimismo, la exposición crónica hacia las tetraciclinas como la TC, OTC y CTC modifica la flora intestinal alterando la actividad metabólica (Ahn, et al., 2021), y se asocia al desarrollo de enfermedades hepáticas, psicosis, hipoglucemia, disfunción de la coagulación y efectos adversos durante el embarazo (Xiong, et al., 2024).

Por lo anterior, la búsqueda de técnicas de remoción para este tipo de antibióticos en cuerpos de agua resulta una importante necesidad (Antos, et al., 2024). Para ello, se han desarrollado diferentes metodologías para la remoción de tetraciclinas en medios acuosos, las cuales se describen a continuación.

5.1.2 Métodos de remoción de tetraciclinas

Existen diferentes métodos para la remoción de tetraciclinas principalmente de medios acuosos. Estos métodos pueden dividirse en químicos, como los procesos de oxidación avanzada POA, y en físicos, como la coagulación-floculación, filtración por membrana y adsorción (Gopal, et al., 2020). En este contexto, se ha reportado que el estudio de los métodos físicos de remoción tales como la coagulación-floculación y filtraciones por membrana son ineficientes para la eliminación de este tipo de antibióticos debido a que, para el caso de los métodos basados en coagulación-floculación, presentan menos del 20.00 % de la capacidad para remover tetraciclinas en medios acuosos (Iwuozor, 2019).

Por otro lado, para el caso de los métodos por filtración como la micro-, ultra- y nanofiltración, así como la ósmosis inversa, como se mencionó anteriormente, presentan como principales desventajas la obstrucción de sus poros, disminuyendo la eficiencia de remoción, además de presentar costos relativamente elevados, así como altos requerimientos energéticos y operacionales (Patel, et al., 2019). Por lo anterior, las alternativas basadas en oxidación avanzada y adsorción son métodos considerados de mayor eficiencia para la remoción de tetraciclinas, esto debido a la implementación de nanopartículas durante los procesos. A continuación, se describen brevemente los métodos a base de oxidación avanzada y adsorción para la remoción de tetraciclinas en medios acuosos.

5.1.2.1 Métodos a base de procesos de oxidación avanzados para la remoción de tetraciclinas en medios acuosos

Los métodos de remoción mediante procesos de oxidación avanzados se basan en la liberación de radicales libres como HO•, O₂•, HO₂• y SO₂•, a partir de compuestos como el ozono, peróxido de hidrógeno o la irradiación con luz ultravioleta, los cuales degradan moléculas orgánicas complejas (Hubner, et al., 2024). Estas técnicas pueden clasificarse en homogéneas y heterogéneas de acuerdo a la presencia o ausencia de catalizadores durante el proceso de oxidación, respectivamente (Figura 32). Como se mencionó anteriormente, los catalizadores para este tipo de procesos generalmente son nanopartículas de composición diversa, ya que permiten mejorar la eficiencia de la remoción. En la Tabla 25 se muestran algunos de los catalizadores reportados para la eliminación de tetraciclinas en medios acuosos mediante procesos de oxidación avanzada.

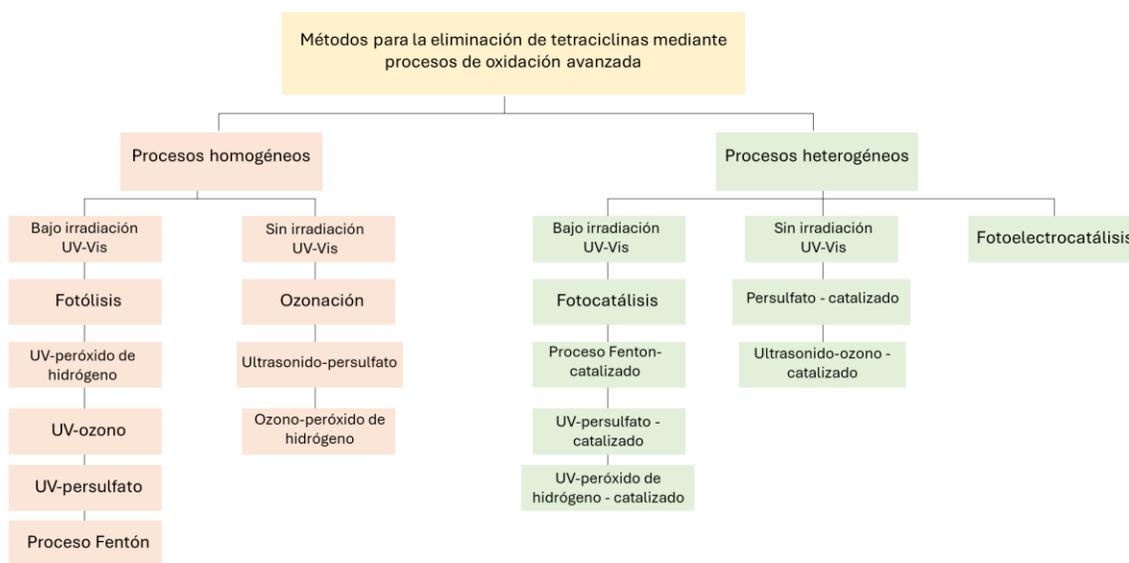


Figura 32. Clasificación de los tipos de procesos de oxidación avanzada para la eliminación de tetraciclinas en medios acuosos.

Tabla 25. Catalizadores a base de nanopartículas usados en la eliminación de tetraciclinas mediante oxidación avanzada.

Catalizador	Condiciones de trabajo	Eficiencia de remoción (%)	Referencia
Ag/Bi ₂ O ₃ /arcilla de montmorillonita	Catalizador: 1.00 g L ⁻¹ , concentración inicial: 20.00 mg L ⁻¹ , 60 min, pH 3.0-5.0	90.00	Keen, et al., 2018
Puntos cuánticos de C/BiVO ₄	Catalizador: 0.5 g L ⁻¹ , concentración inicial: 5.00 mg L ⁻¹ , 120 min, pH 7.0	91.70	Wang, et al., 2017

Catalizador	Condiciones de trabajo	Eficiencia de remoción (%)	Referencia
Nanotubos de Co/GO	Catalizador: 1.00 g L ⁻¹ , concentración inicial: 30.00 mg L ⁻¹ , 180 min	60.00	Faleye, et al., 2018
TiO ₂	Catalizador: 1.50 g L ⁻¹ , concentración inicial: 50.00 mg L ⁻¹ , oscuridad, 300 min, pH 7.0	90.00	Davies, et al., 1979
Ag/Bi/Sn	Catalizador: 1.00 g L ⁻¹ , concentración inicial: 20.00 mg L ⁻¹ , oscuridad 30 min, 90 min, pH 6.0	89.10	Heidari, et al., 2019
Zn/Al/Ti	Catalizador: 0.30 g L ⁻¹ , concentración inicial: 15.00 mg L ⁻¹ , 180 min	92.10	Ye, et al., 2019

A pesar de su relativa buena eficiencia, la aplicación de estos métodos es considerada como costosa debido a los precios de operación, reactivos y energía. Además, la oxidación de moléculas orgánicas puede generar subproductos tóxicos y nocivos, que reducen la aplicabilidad de estos métodos para la remoción de tetraciclinas (Gopalakrishnan, et al., 2023).

5.1.2.2 Métodos de adsorción para la remoción de tetraciclinas en medios acuosos

Con la finalidad de desarrollar métodos más simples y ecológicamente viables para la remoción de antibióticos se ha optado por el uso de materiales adsorbentes. La adsorción se basa en la adhesión de moléculas de interés en la superficie de un adsorbente mediante interacciones físicas y químicas (Ruthven, 2001). En este contexto, la búsqueda de materiales con elevada área superficial y porosidad como los nanomateriales permiten una mayor eficiencia en los procesos de adsorción. En la Tabla 26 se muestran algunos ejemplos encontrados en la literatura donde se describe el uso de diferentes nanomateriales para la remoción de tetraciclinas en medios acuosos. Como se observa en esta tabla, con el uso de estos nanomateriales es posible alcanzar valores elevados de adsorción, además de presentar la ventaja de ser una alternativa viable simple, económica y ambientalmente sustentable en el desarrollo de estrategias para la remediación de cuerpos de agua.

Tabla 26. Nanomateriales adsorbentes empleados en la remoción de tetraciclinas de medios acuosos.

Adsorbente	Condiciones de trabajo	Capacidad de adsorción (mg g ⁻¹)	Referencias
Nanopartículas de MnFe ₂ O ₄ , con óxido de grafeno (GO)	Adsorbente: 5.00 mg, concentración inicial: 10.00 mg L ⁻¹ , pH 3.3, 8h	41.0	Bao, et al., 2018
Nanopartículas de GO funcionalizadas con KOH	Adsorbente: 5.00 mg, concentración inicial: 70.00 mg L ⁻¹ , pH < 7.0, 200min	539.7	Ma, et al., 2017
Nanotubos híbridos de carbono-Fe ₃ O ₄	Adsorbente: 8.00 mg, concentración inicial: 265.00 mg L ⁻¹ , pH 9.2, 20min	833.3	Foroughi, et al., 2019
Nanopartículas de GO-tiourea	Adsorbente: 70.00 g, concentración inicial: 10.00 mg L ⁻¹ , pH 4.0, 24 h	1233.3	Yang, et al., 2017
Nanofibras de carbono	Adsorbente: 60.00 mg, concentración inicial: 40.00 mg L ⁻¹ , pH 6.3, 12 h	166.0	Li, et al., 2018
Nanotubos híbridos multicapa de carbono-Fe	Adsorbente: 200.00 mg, concentración inicial: 20.00 mg L ⁻¹ , pH 7.0, 24h	364.4	Xiong, et al., 2018
Nanopartículas de Carbono-CoO	Adsorbente: 10.00 mg, concentración inicial: 50.00 mg L ⁻¹ , pH 8.0, 160 min	769.4	Yang, et al., 2019
Nanopartículas magnéticas de MnFe ₂ O ₄ -chitosan	Adsorbente: 300.00 mg, concentración inicial: 50.00 mg L ⁻¹ , pH 6.0, 60 min	164.2	Ahamad, et al., 2019
Nanocompuesto híbrido de MgO-fullereno	Adsorbente: 10.00 mg, concentración inicial: 50.00 mg L ⁻¹ , pH 5.0, 60 min	21.8	Behkit, et al., 2025
Nanopartículas de ZnO	Adsorbente: 100.00 mg, concentración inicial: 10.00 mg L ⁻¹ , pH 8.5, 30 min	26.6	Alzahateet, et al., 2024
Nanopartículas de ZnO	Adsorbente: 500.00 mg, concentración inicial: 300.00 mg L ⁻¹ , pH 5.0, 30 min	62.5	Goda, et al., 2025
Nanopartículas de MgO-SiO ₂	Adsorbente: 50.00 mg, concentración inicial: 10.00 mg L ⁻¹ , pH 6.0, 60 min	85.5	Yue, et al., 2019

Por su gran capacidad, también es factible emplear nanomateriales como agentes de preconcentración para el monitoreo de estos antibióticos en diferentes matrices de interés. En este contexto, se ha descrito el uso de nanopartículas magnéticas a base de Fe₃O₄ y poliestireno para la preconcentración de TC, OTC y CTC en soluciones acuosas sintéticas,

permitiendo alcanzar límites de cuantificación de 0.25 mg L^{-1} para cada una de las tetraciclinas evaluadas, mediante espectrofotometría de UV-Vis (Tolmacheva, et al., 2015). También se han utilizado *nanodots* de carbono dopados con nitrógeno y azufre, e hidróxidos dobles laminares magnéticos a base de Fe_3O_4 para la preconcentración y determinación de tetraciclinas en productos de leche comercial, alcanzando límites de cuantificación cercanos a 0.35 y 0.03 mg L^{-1} , respectivamente, utilizando técnicas instrumentales como espectrofluorimetría y electroforesis capilar (Sianglam, et al., 2022; Hernández-González, et al., 2024).

Con base en lo anterior, en este estudio se evaluó la capacidad de las nanoflores de ZnO y MgO en la extracción de tetraciclinas como TC, OTC y CTC. Asimismo, se evaluó su uso en la determinación de estos antibióticos en muestras sintéticas de orina, como una opción para el monitoreo de pacientes que presenten enfermedades relacionadas con la alteración en los niveles de metales en el organismo.

5.2 Metodología

5.2.1 Evaluación de las nanoflores de ZnO y MgO para la extracción de tetraciclinas

Las nanoflores de ZnO y MgO obtenidas de acuerdo a la metodología descrita en las secciones 3.2.1.2 y 3.2.2.2, fueron evaluadas como material adsorbente de los antibióticos tetraciclina (TC), oxitetraciclina (OTC) y clortetraciclina (CTC) (Sigma Aldrich, EE.UU.). Para esto, se prepararon disoluciones acuosas de TC, OTC y CTC con concentraciones de 20.00 mg L⁻¹, a las cuales se ajustó el valor de pH a 7.0. Posteriormente, de cada disolución se tomaron alícuotas de 10.0 mL y por separado se pusieron en contacto con 10.00 mg de las nanoflores de ZnO o MgO durante 1 hora en agitación constante con un agitador múltiple de muñeca. Las mezclas resultantes fueron separadas por centrifugación (3500 rpm, durante 8 min) y los sobrenadantes obtenidos, fueron analizados mediante espectrofotometría de UV-Vis. Este procedimiento fue realizado por triplicado.

5.2.2 Optimización del proceso de extracción de tetraciclinas en soluciones acuosas mediante el uso de nanoflores de MgO

De acuerdo con los resultados de la sección anterior, se optimizó el proceso de extracción de cada antibiótico utilizando las nanoflores de MgO. Esta evaluación se llevó a cabo mediante un análisis univariable tomando en consideración soluciones de cada tetraciclina con una concentración de 20 mg L⁻¹, evaluando el tiempo de contacto (5-180 min), el pH de extracción (3.0-11.0) y la masa de las nanoflores (10.0-30.0 mg).

Con las condiciones óptimas encontradas, se determinó la capacidad máxima de adsorción de las nanoflores de MgO para cada una de las tetraciclinas, empleando un intervalo de concentraciones entre 5.00 y 300.00 mg L⁻¹.

5.2.3 Evaluación y optimización del proceso de re-extracción de las tetraciclinas de las nanoflores de MgO

Una vez optimizado el proceso de extracción, se evaluó la posibilidad de re-extraer las tetraciclinas adsorbidas en las nanoflores, con la finalidad de usarlas como un agente de preconcentración. Para ello, las nanoflores de MgO con la TC, OTC o CTC adsorbidas fueron lavadas con 1.0 mL de agua desionizada y separadas por centrifugación (3500 rpm, durante 8

min). Las nanoflores libres de cualquier disolución se pusieron en contacto por separado con diferentes eluyentes en agitación constante con el agitador múltiple de muñeca. Finalmente, las nanoflores fueron separadas por centrifugación y los sobrenadantes analizados mediante espectrofotometría UV-Vis. Este procedimiento fue realizado por triplicado. Los eluyentes evaluados se resumen en la Tabla 27.

Tabla 27. Soluciones eluyentes evaluadas durante el proceso de re-extracción de TC, OTC y CTC adsorbidas en las nanoflores de MgO.

Tipo de eluyente	Condiciones de evaluación
Ácido clorhídrico (HCl)	pH de 3.0
Metanol (MeOH)	Sin modificación pH de 3.0
Fosfato tribásico de sodio (Na ₃ PO ₄)	Concentración 20.0 mM
Fosfato dibásico de sodio (Na ₂ HPO ₄)	Concentración 20.0 mM
Ácido fosfórico/fosfato monobásico de sodio (H ₃ PO ₄ /NaH ₂ PO ₄)	Solución acuosa, a pH de 3.0, con concentración total de 20.0 mM
Ácido fosfórico/fosfato monobásico de sodio (H ₃ PO ₄ /NaH ₂ PO ₄)	Solución metanólica, a pH de 3.0, con concentración total de 20.0 mM

Con la finalidad de evaluar, como influye individualmente cada factor en el proceso de re-extracción de las tetraciclinas. Se realizó una optimización mediante un análisis univariable evaluando los factores que se observan en la Tabla 28.

Tabla 28. Factores evaluados para la optimización de la re-extracción para la TC, OTC y CTC, adsorbidas en las nanoflores de MgO.

Factor	Valores evaluados
Tiempo de contacto (min)	5, 10, 15, 30, 45, 60, 120 y 180
Concentración del eluyente (mM)	10.0, 20.0 y 30.0
Volumen del eluyente (mL)	0.5, 1.0, 2.0 y 4.0

5.2.4 Elaboración de curvas de preconcentración para tetraciclinas en solución acuosa

A partir de las condiciones óptimas encontradas para el proceso de extracción y re-extracción, se construyeron las curvas de preconcentración respectivas de cada tetraciclina en estudio. Para ello se prepararon soluciones acuosas de TC, OTC y CTC, con concentraciones en el intervalo de 0.03-0.10 mg L⁻¹. Las soluciones obtenidas luego de la re-extracción se volatizaron por flujo de aire y luego reconstituidas hasta un volumen final de 1.0 mL con agua desionizada para finalmente ser analizadas mediante espectrofotometría de UV-Vis. Este procedimiento fue realizado por triplicado. Finalmente, las concentraciones resultantes

fueron graficadas contra la concentración inicial de cada tetraciclina (TC, OTC y CTC), obteniendo las respectivas curvas de preconcentración.

5.2.5 Evaluación de la reusabilidad de las nanoflores de MgO

Se evaluó la capacidad de reusabilidad de las nanoflores de MgO para la extracción de TC, OTC y CTC, a partir de ciclos repetitivos de extracción-elución. Esta evaluación se llevó a cabo bajo las mejores condiciones encontradas en los procesos de extracción y re-extracción, empleando soluciones acuosas con concentraciones de 20.00 mg L⁻¹ de cada tetraciclina, las cuales se ajustaron a un pH de 6.0 para poner en contacto con las nanoflores de MgO durante 60 minutos. Las nanoflores cargadas con los antibióticos fueron lavadas con 1.0 mL de agua desionizada, separadas por centrifugación y puestas en contacto con 2.0 mL de una disolución metanólica amortiguadora compuesta por H₃PO₄/NaH₂PO₄⁻ con una concentración total de 20.0 mM a pH 3.0, durante 60 minutos.

Posteriormente, entre cada ciclo de extracción-elución, las nanoflores fueron lavadas con 2.0 mL de MeOH y separadas por centrifugación, repitiendo este proceso un total de dos veces, con la finalidad de eliminar remanentes de los antibióticos en la superficie de las nanoflores. Finalmente, las nanoflores fueron enjuagadas con 1.0 mL de agua desionizada, separadas por centrifugación, secadas en un horno a una temperatura de 100°C durante 1 hora y reutilizadas hasta completar un total de 10 ciclos de extracción-elución.

5.2.6 Aplicación de las nanoflores de MgO para la cuantificación tetraciclinas en muestras de orina sintética

Se evaluó la capacidad de las nanoflores de MgO para la determinación de TC, OTC y CTC presentes en muestras de orina sintética, a partir de los procesos de extracción, re-extracción y preconcentración descritos en las secciones 5.2.2 , 5.2.3 y 5.2.4 , con la finalidad de determinar los límites de cuantificación alcanzables para cada una de las tetraciclinas en las muestras orina sintética. Para ello, se elaboraron 250.0 mL de una solución de orina sintética compuesta por las especies que se muestran en la Tabla 29, de acuerdo con lo que se describe en la literatura (Sarigul, et al., 2019). De esta última, se tomaron alícuotas de 10.0 mL, se doparon con TC, OTC y CTC por separado para obtener concentraciones entre 0.04-0.10 mg L⁻¹ y se pusieron en contacto con las nanoflores de MgO, siguiendo las condiciones óptimas del proceso de extracción y re-extracción de las secciones 5.2.2 y 5.2.3 .

Posteriormente, las soluciones resultantes de re-extracción con cada tetraciclina se sometieron a una evaporación por flujo de aire hasta alcanzar sequedad, las mezclas remanentes fueron reconstituidas con 1.0 mL de agua desionizada y analizadas mediante espectrofotometría de UV-Vis, tal y como se describe en la sección 5.2.4 . Finalmente, las concentraciones resultantes se graficaron contra las concentraciones iniciales de TC, OTC y CTC en las muestras, obteniendo las respectivas curvas de preconcentración en las soluciones de orina sintética.

Tabla 29. Composición de la solución de orina sintética.

Especie química	Concentración (mM)
Sulfato de sodio (Na_2SO_4)	11.9
Ácido úrico ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$)	1.5
Citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)	2.5
Creatinina ($\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$)	7.8
Urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)	249.8
Cloruro de potasio (KCl)	31.0
Cloruro de sodio (NaCl)	30.0
Cloruro de calcio (CaCl_2)	1.7
Cloruro de amonio (NH_4Cl)	23.7
Oxalato de potasio ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$)	4.4
Fosfato monobásico de sodio (NaH_2PO_4)	18.7
Sulfato de magnesio (MgSO_4)	4.4

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Evaluación de las nanoflores de ZnO y MgO para la extracción de tetraciclinas

Los resultados de la evaluación preliminar de extracción para TC, OTC y CTC utilizando las nanoflores de ZnO y MgO se presentan en la Tabla 30. Se puede apreciar una considerablemente menor afinidad de los antibióticos por las nanoflores de ZnO; esto puede atribuirse a que, de acuerdo con la literatura, si bien estas nanoflores presentan interacciones electrostáticas entre la superficie y los grupos funcionales de tipo amino y alcohol de las tetraciclinas, se requieren tiempos de contacto mayores para garantizar un máximo en su eficiencia de extracción (Alshahateet, et al., 2024). Sin embargo, para el caso de las nanoflores de MgO, la literatura describe la formación de complejos estables Mg-Tetraciclina (Aleksandrov y Simonson, 2006), lo cual favorece la adsorción de estas moléculas usando tiempos de contacto más cortos (60 min).

Tabla 30. Porcentajes de extracción obtenidos para TC, OTC y CTC con las nanoflores de ZnO y MgO.

Antibiótico	Porcentajes de extracción obtenidos para cada tipo de nanoflor ¹	
	ZnO	MgO
Tetraciclina	31.81 (2.67)	65.24 (2.06)
Oxitetraciclina	11.23 (4.79)	49.10 (3.11)
Clortetraciclina	50.68 (4.39)	62.33 (2.46)

¹ Porcentaje de desviación estándar relativa entre paréntesis

Debido a lo anterior, las nanoflores de MgO fueron seleccionadas para la optimización del proceso de extracción hacia cada una de las tetraciclinas evaluadas.

5.3.2 Optimización del proceso de extracción de tetraciclinas en soluciones acuosas mediante el uso de nanoflores de MgO

Con la finalidad de maximizar la eficiencia de extracción para la TC, OTC y CTC se optimizó este proceso a partir del análisis univariable descrito en la sección 5.2.2 .

En primera instancia, se evaluó el tiempo de contacto, para determinar el tiempo mínimo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción de las tetraciclinas, utilizando como primer acercamiento 10.00 mg de las nanoflores de MgO. Los resultados de la Figura 33 muestran que a partir de 60 minutos los porcentajes de extracción para cada tetraciclina permanecen constantes, esto debido a que la superficie de las nanoflores llega al punto de saturación por la adsorción de los antibióticos (Teng, et al., 2016). Por lo anterior, se utilizaron 60 minutos como tiempo de contacto para los experimentos posteriores.

Otro parámetro evaluado durante este proceso fue el pH de extracción. De acuerdo con la Figura 34, los porcentajes de extracción para la TC, OTC y CTC incrementan al aumentar el valor de pH de 3.0 a 7.0. Sin embargo, para el caso de la TC y CTC se puede apreciar que a valores de pH superiores a .07, los porcentajes de extracción disminuyen. Este comportamiento puede deberse principalmente a que, a pH 7.0, las especies químicas predominantes de ambas tetraciclinas de acuerdo a sus DDEs en función del pH (Figura 35a y Figura 35c) son las moléculas zwitteriónicas (H_3TC , H_3CTC) (en mayor proporción), y las especies monoaniónicas (H_2TC^- y H_2CTC^-). De acuerdo con la literatura la extracción se ve favorecida debido a la formación de un complejo estable entre los switteriones y el Mg^{2+} presente en la superficie de las nanoflores de MgO (Zhao, et al., 2022), así como interacciones entre las especies

monoaniónicas de las tetraciclinas y la superficie de la nanoflor. Sin embargo, aunque a valores de pH entre 5.0-6.0 predominan las especies zwitteriónicas de las tetraciclinas (DDEs), de acuerdo con los diagramas de formación de complejos de tetraciclinas-Mg²⁺ en función del pH (log K' vs pH) (Figura 36), se confirma que con un valor de pH de 7.0 se favorece la formación de los complejos de tetraciclinas-Mg²⁺ en mayor proporción (Moussavi, et al., 2018), debido a los valores superiores de las constantes de formación condicionales (K'). Por lo que, a pHs de extracción menores (pH < 7.0) el proceso de adsorción se compromete debido a la disminución de los valores de K' de los complejos de las tetraciclinas. De manera similar, el aumento del valor de pH (pH > 7.0), disminuye la eficiencia de extracción debido a la disminución de los valores de K' de los complejos de las tetraciclinas.

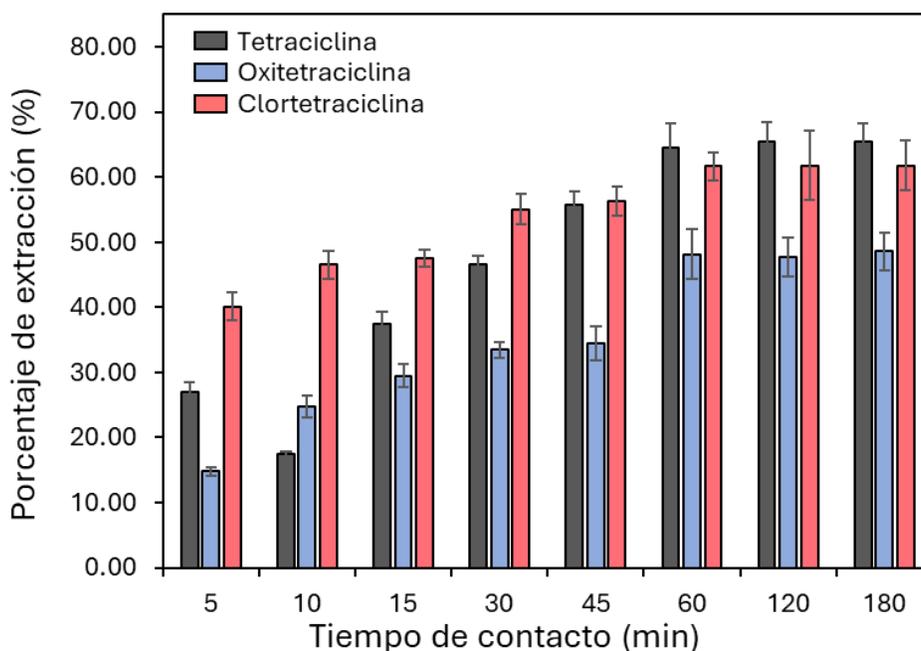


Figura 33. Porcentajes de extracción obtenidos para la TC, OTC y CTC, a diferentes tiempos de contacto con las nanoflores de MgO.

Por otro lado, para el caso de la OTC se puede observar un incremento en el porcentaje de extracción a un valor de pH de 11.0. De acuerdo con la literatura, este proceso se ve favorecido debido a que a este valor de pH la especie química predominante de la OTC (HOTC²⁻), se coordina hacia el centro metálico de Mg²⁺, a través de los grupos funcionales amino y alcohol de su estructura, los cuales a este valor de pH se encuentran cargados negativamente, lo que incrementa su tendencia a coordinarse hacia el Mg²⁺ de la superficie de las nanoflores (Figura 37) (Zhao, et al., 2022), este comportamiento se confirma a partir de su diagrama de formación

del complejo $OTC-Mg^{2+}$ (Figura 36). Sin embargo, con la finalidad de utilizar las mismas condiciones de extracción para las tres tetraciclinas, el valor de pH de 7.0 fue seleccionado para los experimentos posteriores.

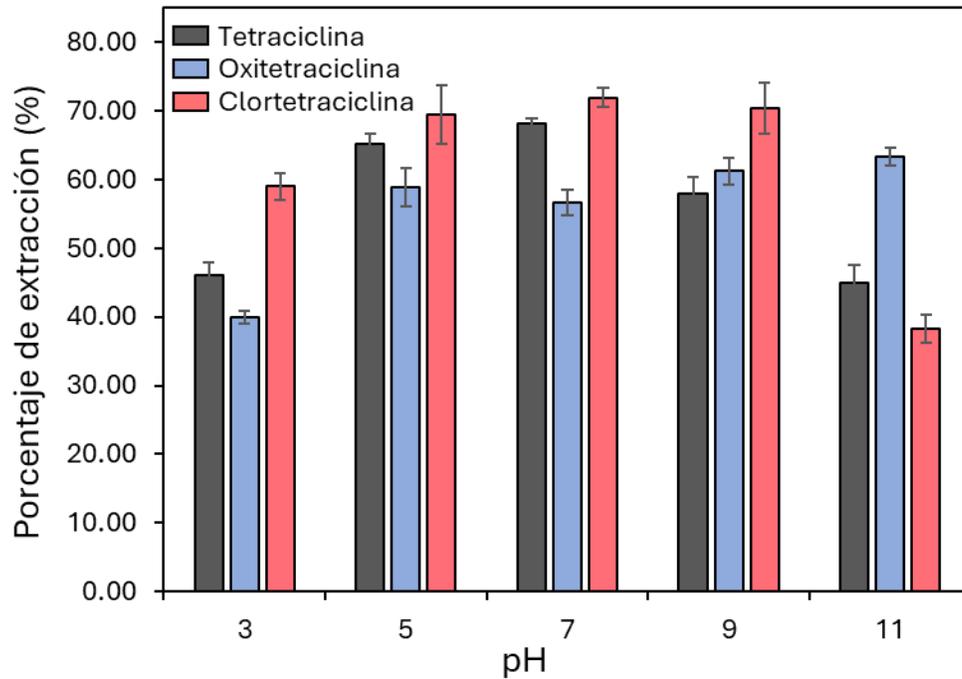


Figura 34. Porcentajes de extracción obtenidos para la extracción de TC, OTC y CTC, a diferentes valores de pH de con las nanoflores de MgO.

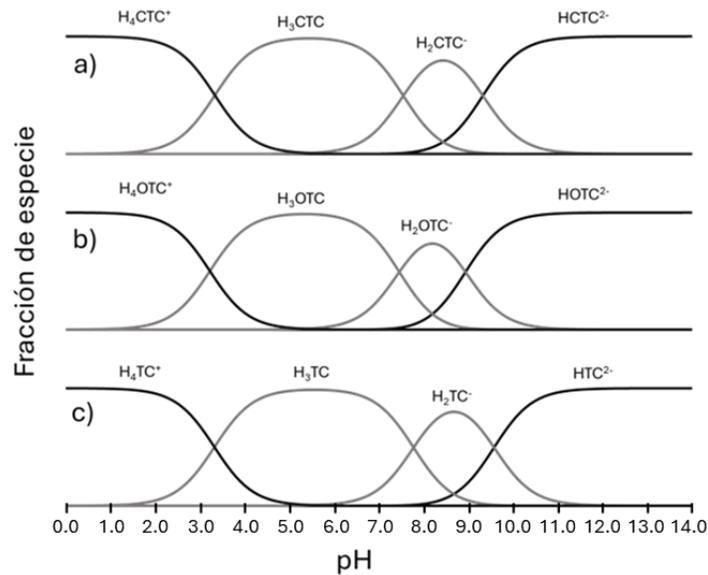


Figura 35. Diagrama de distribución de especies en función del pH para a) CTC, b) OTC y c) TC.

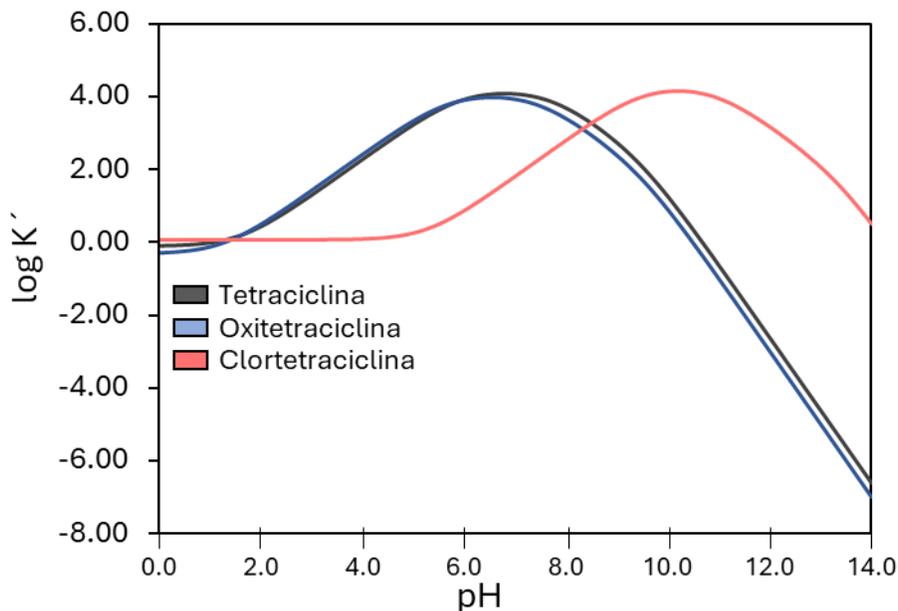


Figura 36. Diagramas de formación de los complejos de TC, OTC y CTC con Mg^{2+} en función de pH ($\log K'$ vs pH).

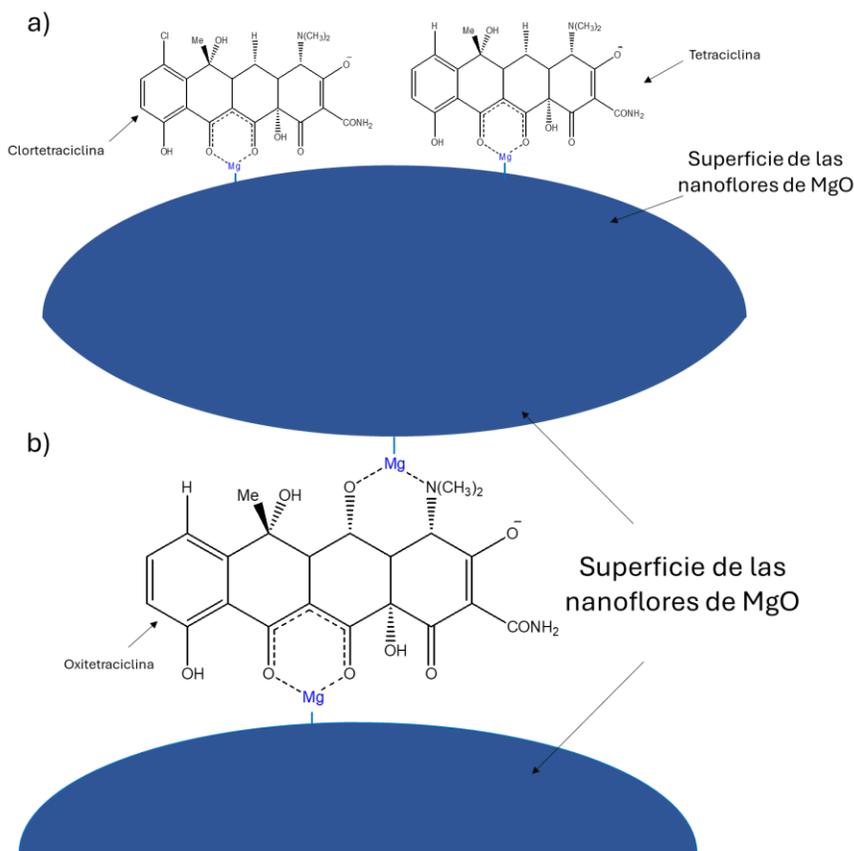


Figura 37. Sitios de coordinación propuestos entre la a) TC y CTC y b) OTC y la superficie de las nanoflores (Zhao, et al., 2022).

Finalmente, en la Figura 38 se muestran los resultados del análisis para la variación de la masa de las nanoflores durante el proceso de extracción para las tetraciclinas. De acuerdo con los resultados, se observa un incremento en los porcentajes de extracción debido al incremento de la cantidad de nanoflores agregada (30.00 mg). Esto puede atribuirse al aumento del número de sitios activos disponibles para la adsorción de las tetraciclinas. Si bien, existe una tendencia en el aumento de la eficiencia de extracción a medida que se incrementa la cantidad de nanoflores, se seleccionó una masa de 30.00 mg del material para los ensayos posteriores, esto con la finalidad de minimizar la cantidad de nanoflores empleadas para este proceso, por lo que se descartó la evaluación de masas superiores. De acuerdo con lo anterior, las condiciones que permitieron una mayor eficiencia en la adsorción para la TC, OTC y CTC por separado, fueron: un tiempo de contacto de 60 minutos, un pH de trabajo de 7.0 y una masa de nanoflores de 30.00 mg, logrando porcentajes de extracción superiores al 98.00% para cada una de las tetraciclinas (porcentajes estimados con respecto a los límites de cuantificación obtenidos para cada analito mediante la técnica por UV-Vis).

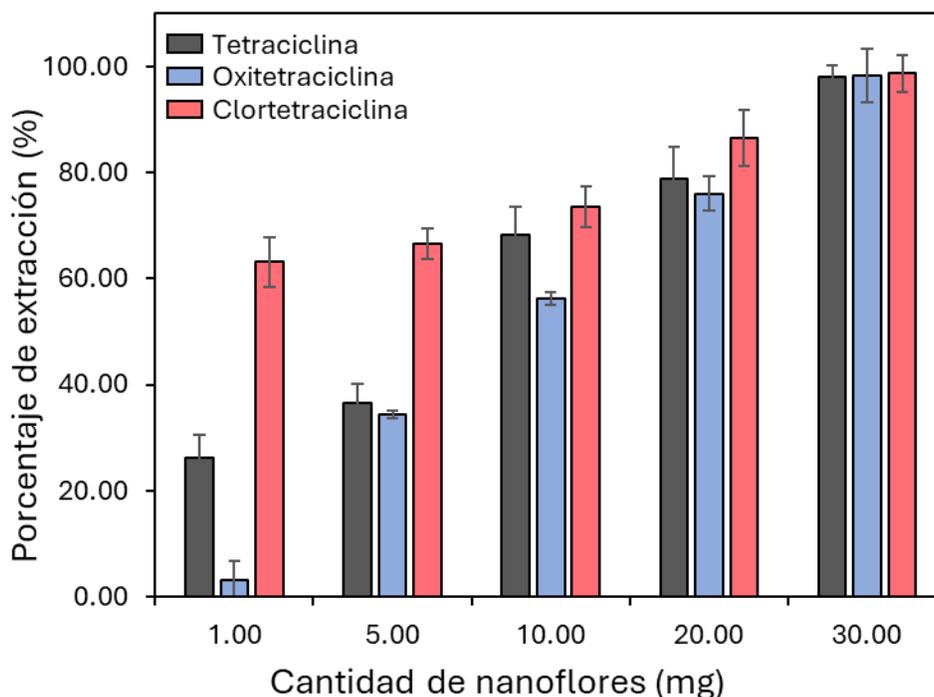


Figura 38. Porcentajes de extracción obtenidos para la extracción de TC, OTC y CTC, con diferentes cantidades de nanoflores de MgO.

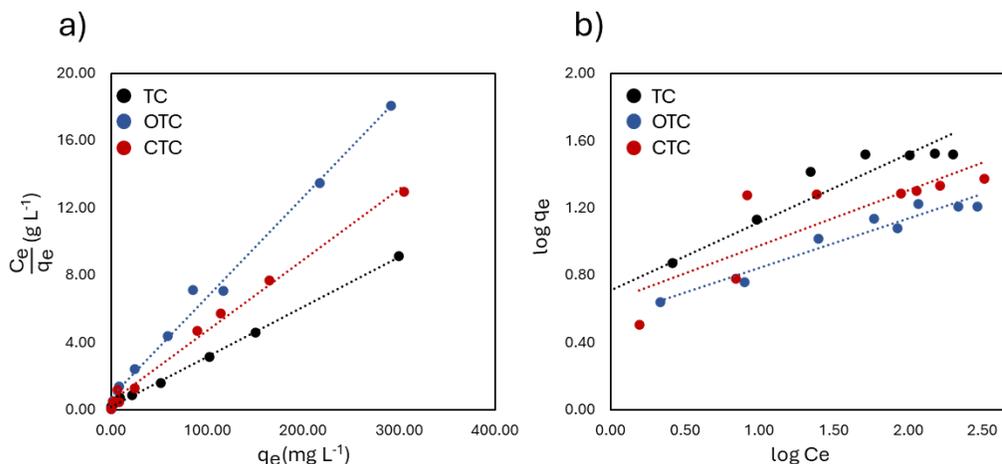


Figura 39. Isotherma de a) Langmuir y b) Freundlich, linealizado para TC, OTC y CTC utilizando las nanoflores de MgO.

Tabla 31. Parámetros calculados de los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich con las nanoflores de MgO para TC, OTC y CTC.

Modelo de Langmuir		Antibiótico		
Parámetro	Tetraciclina	Oxitetraciclina	Clortetraciclina	
q_{max} (mg g ⁻¹)	34.1	16.8	23.8	
K_L (L g ⁻¹)	0.17	0.08	0.09	
R^2	0.9956	0.9904	0.9933	
Modelo de Freundlich		Antibiótico		
Parámetro	Tetraciclina	Oxitetraciclina	Clortetraciclina	
K_F	6.50	3.70	7.42	
n	2.47	3.43	3.03	
R^2	0.9325	0.9378	0.7012	

Con las condiciones optimizadas, se determinó la capacidad máxima de las nanoflores para la TC, OTC y CTC a partir de los modelos linealizados de adsorción de Freundlich y Langmuir (Figura 39a y Figura 39b). A partir de los gráficos, se obtuvieron los parámetros matemáticos de estos modelos (Tabla 31), de los cuales se determinó que las capacidades máximas de las nanoflores para la TC, OTC y CTC, los cuales fueron de 34.08, 16.80 y 23.79 mg g⁻¹, respectivamente. Para el caso del modelo de Freundlich, se obtuvieron ajustes adecuados para la TC y OTC ($R^2 > 0.93$), lo que permite considerar que los valores para K_F y el valor empírico de n , reflejan una adsorción favorable sobre la superficie de las nanoflores de MgO. Sin

embargo, para la CTC, el ajuste fue considerablemente menor ($R^2=0.70$), lo que limita la confiabilidad de la interpretación fisicoquímica del proceso de adsorción (Chiban, et al., 2010). A pesar de ello, considerando que la capacidad de adsorción de la CTC se encuentra entre la de TC y OTC, se puede inferir que el proceso de adsorción se lleva a cabo de manera eficiente, aunque el modelo de Freundlich no lo describa con precisión.

Las capacidades máximas obtenidas fueron comparadas con las descritas en la literatura para diferentes materiales como las que se muestran en la Tabla 32, y, a pesar de que las capacidades obtenidas para las nanoflores de MgO no son tan elevadas, estas demuestran buena competitividad con otros materiales descritos para este fin.

Tabla 32. Capacidades máximas de adsorción de diferentes materiales para TC, OTC y CTC.

Material adsorbente	Antibiótico	q_{max} (mg g ⁻¹)	Referencias
Celulosa nanocristalina	Tetraciclina	6.5	Rathod, et al., 2015
Nanopartículas de Fe ₃ O ₄		19.6	Zhai, et al., 2021
Nanoflores de MgO irregulares		31.5	Bekhit, et al., 2024
Nanoflores de MgO con crecimiento de nanoplato		34.1	Este trabajo
Nanopartículas magnéticas funcionalizadas de óxido de grafeno		39.1	Lin, et al., 2013
Zeolita natural	Oxitetraciclina	0.9	Sanni, et al., 2024
Nanoflores de MgO con crecimiento de nanoplato		16.8	Este trabajo
Lodos activados		35.0	Lin, et al., 2013
Nanopartículas magnéticas de NiFe ₂ O ₄ /Au		43.5	Nguyen, et al., 2024
Nanopartículas magnéticas funcionalizadas de óxido de grafeno		45.0	Ugurlu, et al., 2021
Nanoflores de MgO con crecimiento de nanoplato	Clortetraciclina	23.8	Este trabajo
Bagazo de caña de azúcar		25.7	Zhang, et al., 2018
Zeolita natural		28.2	Ahmad, et al., 2019
Nanopartículas de hierro		89.0	Nguyen, et al., 2024
Resinas de poliestireno funcionalizadas con urea		460.0	Ma, et al., 2018

5.3.3 Evaluación y optimización del proceso de re-extracción de las tetraciclinas de las nanoflores de MgO

Las nanoflores cargadas con TC, OTC y CTC utilizando las condiciones óptimas de extracción, fueron sometidas al proceso de re-extracción descrito en la 5.2.3 .

Como primer acercamiento, se pusieron en contacto las nanoflores cargadas con TC, OTC y CTC por separado con 1.0 mL de cada uno de los re-extractantes seleccionados durante 60 minutos en agitación constante. Los resultados de este análisis se muestran en la Tabla 33. De acuerdo con los resultados, una solución amortiguadora acuosa compuesta de $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ con concentración total de 20.0 mM a pH de 3.0 permitió los mayores porcentajes de re-extracción para cada una de las tetraciclinas (>35.00%), en comparación con los demás eluyentes evaluados. Esto puede atribuirse a la formación de complejos solubles estables entre la TC, OTC y CTC con el H_2PO_4^- presente en solución (Wolska, et al., 2025; Wang, et al., 2010), facilitando el proceso de elución. Un análisis de los espectros por UV-Vis asociados a las tetraciclinas en las soluciones re-extractantes, permitió determinar que no existe ningún tipo de interferencia ni desplazamiento espectral asociados a la formación de los complejos de tetraciclina- H_2PO_4^- (Figura 40a – 40c). Por lo anterior, esta disolución fue utilizada para los experimentos posteriores.

Tabla 33. Porcentajes de re-extracción para la TC, OTC y CTC, obtenidos a partir de diferentes agentes de re-extracción.

Eluyente	Porcentaje de re-extracción ¹		
	Tetraciclina	Oxitetraciclina	Clortetraciclina
HCl, pH 3.0	0.61 (7.78)	1.54 (3.38)	< LOD (0.12 mg L ⁻¹) ²
MeOH	2.50 (1.80)	4.02 (9.76)	13.61 (4.03)
MeOH, pH 3.0	5.45 (8.93)	7.70 (4.29)	15.13 (4.27)
Na_3PO_4 , 20.0 mM	10.98 (1.46)	14.98 (6.95)	9.03 (4.52)
Na_2HPO_4 , 20.0 mM	12.92 (0.82)	25.69 (9.70)	19.58 (4.69)
NaH_2PO_4 , 20.0 mM	24.44 (3.32)	27.60 (2.82)	25.78 (3.42)
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$, 20.0 mM, pH 3.0, acuoso	34.66 (5.39)	40.73 (5.72)	36.92 (4.52)

¹ Porcentaje de desviación estándar relativa entre paréntesis

² LOD=Límite de detección para clortetraciclina mediante la técnica UV-Vis

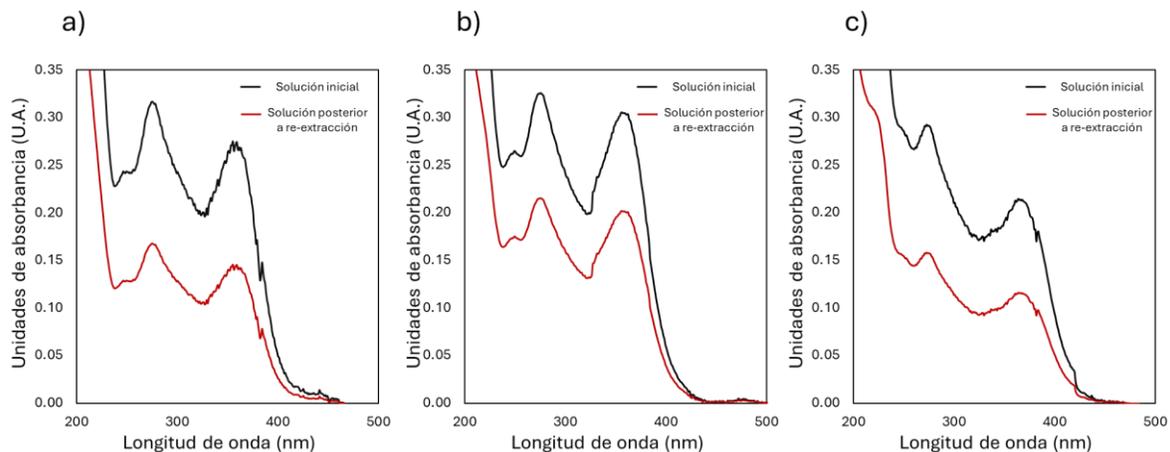


Figura 40. Espectros UV-Vis para las soluciones iniciales y posterior a la re-extracción de a) TC, b) OTC y c) CTC usando el eluyente compuesto de H_3PO_4/NaH_2PO_4 en medio acuoso.

Los resultados del análisis univariable para cada uno de los factores que intervienen en el proceso de re-extracción se muestran en la Tabla 34. En primera instancia, se evaluó el tiempo de contacto. De acuerdo con los resultados, se puede determinar que tiempos de contacto menores a 30 min pueden llegar a no ser suficientes para completar de manera eficiente el proceso de re-extracción, sin embargo, tiempos de contacto superiores a 60 min disminuyen los porcentajes de re-extracción para cada una de las tetraciclinas. Esto puede deberse a que, con tiempos relativamente altos (120 min) existe una competencia entre los equilibrios de adsorción y desorción de los antibióticos en la superficie de las nanoflores, disminuyendo la eficiencia del proceso de re-extracción (Cai, et al., 2019).

En el caso de la variación de la concentración del eluyente, los resultados demostraron que una concentración de 20.0 mM permitió un mejor rendimiento en la re-extracción de tetraciclinas. Esto puede atribuirse a que a esta concentración existe un mayor número efectivo de moléculas interaccionando con las tetraciclinas adsorbidas en la superficie de las nanoflores. Por el contrario, para el caso de una concentración de eluyente de 10.0 mM, las moléculas presentes pueden llegar a ser relativamente escasas para completar eficientemente este proceso, mientras que a una concentración de 30.0 mM existe una mayor saturación en la solución, impidiendo la re-extracción efectiva de las tetraciclinas (Patel, 2021).

Finalmente, fue posible determinar que a medida que incrementa el volumen de trabajo, se aumenta la eficiencia de re-extracción. Los porcentajes de re-extracción obtenidos para la TC,

OTC y CTC utilizando 0.5 mL fueron de 15.19, 16.93 y 26.83%, respectivamente, hasta alcanzar porcentajes del 93.20, 85.10 y 94.20 %, respectivamente al utilizar un volumen de 4.0 mL en cada caso. De acuerdo con los resultados, las condiciones que permitieron un mayor rendimiento de re-extracción para la TC, OTC y CTC fueron un tiempo de contacto de 60 min, una concentración del re-extractante de 20.0 mM y un volumen de re-extractante de 4.0 mL, alcanzando porcentajes de re-extracción superiores a 93.00% para la TC y CTC, y un porcentaje mayor al 85.00% para la OTC. Sin embargo, bajo estas condiciones debido al volumen relativamente bajo del eluyente, los factores de preconcentración máximos alcanzables serían de tan sólo 2.5 unidades.

Tabla 34. Evaluación de los parámetros del proceso de re-extracción para la TC, OTC y CTC.

Parámetro evaluado		Porcentaje de re-extracción ¹		
		Tetraciclina	Oxitetraciclina	Clortetraciclina
Tiempo de contacto (min)	30	26.15 (0.66)	10.38 (0.37)	29.14 (0.92)
	60	35.71 (0.79)	44.26 (0.91)	44.66 (0.89)
	120	12.59 (0.40)	21.94 (0.58)	9.69 (0.42)
Concentración de eluyente (mM)	10.0	29.60 (0.93)	36.14 (1.12)	43.25 (0.75)
	20.0	35.05 (0.78)	44.16 (0.51)	44.31 (0.46)
	30.0	34.12 (1.03)	39.10 (1.15)	39.83 (0.86)
Volumen de eluyente (mL)	0.5	15.19 (0.88)	16.93 (0.92)	26.73 (0.55)
	1.0	35.19 (0.69)	44.11 (1.07)	44.10 (0.83)
	2.0	78.71 (1.22)	68.49 (1.17)	65.40 (1.14)
	4.0	93.20 (0.95)	85.19 (1.42)	94.20 (1.39)

¹ Porcentaje de desviación estándar relativa entre paréntesis

Con base en lo anterior y con la finalidad de utilizar las nanoflores como agentes de preconcentración para la cuantificación de TC, OTC y CTC, se modificó el disolvente del eluyente a metanol, debido a la mayor facilidad en su volatilización, resultando en una composición de eluyente de H_3PO_4/NaH_2PO_4 con concentración total de 20.0 mM a pH 3.0, en medio metanólico. Esta solución fue aplicada utilizando los parámetros obtenidos de la optimización del proceso de re-extracción (tiempo de contacto de 60 min, concentración de re-extractante de 20.0 mM y un volumen de re-extractante de 4.0 mL), obteniéndose porcentajes de re-extracción (entre paréntesis %RSD) del 98.60 (0.55)% para TC, 96.70 (1.04)% para OTC y del 99.10 (1.78)% para la CTC. Por otro lado, se evaluaron diferentes volúmenes de este re-extractante, con la finalidad de facilitar el proceso de volatilización, evaluando volúmenes de 0.5-4.0 mL. Los resultados obtenidos se observan en la Figura 41.

Se realizó un análisis estadístico t de los porcentajes de re-extracción obtenidos con 2.0 y 4.0 mL de esta solución re-extractante (Tabla 35). De acuerdo con los resultados, los valores de t calculados, para todos los casos fueron menores a los valores t críticos reportados. Debido a esto, se utilizaron 2.0 mL de esta solución para los experimentos posteriores.

Tabla 35. Análisis estadístico de los porcentajes de re-extracción obtenidos para TC, OTC y CTC empleando volúmenes de 2.0 y 4.0 mL de eluyente.

Valor de t calculado ¹		
Tetraciclina	Oxitetraciclina	Clortetraciclina
1.24	0.49	1.70

¹ Parámetros estadísticos: n=3, α = 0.025, g.l= 2, t_{crit} = 4.30

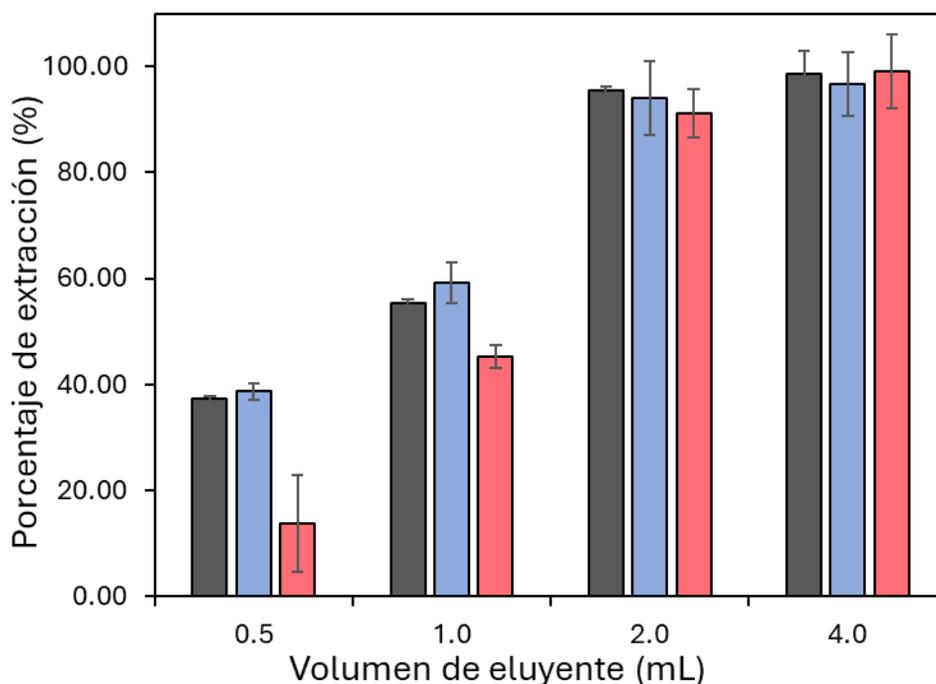


Figura 41. Porcentajes de re-extracción para la TC, OTC y CTC, evaluando diferentes volúmenes del eluyente compuesto de H₃PO₄/NaH₂PO₄ en medio metanólico.

5.3.4 Elaboración de curvas de preconcentración para tetraciclinas en solución acuosa

El análisis de tetraciclinas por espectrofotometría se ve limitado por las concentraciones cuantificables mediante esta técnica. En la Tabla 36, se muestran algunos parámetros analíticos alcanzados experimentalmente en este trabajo para la TC, OTC y CTC, mediante espectrofotometría UV-Vs.

Tabla 36. Parámetros analíticos obtenidos mediante la evaluación directa de TC, OTC y CTC mediante espectrofotometría de UV-Vis.

Parámetro	Tetraciclina	Oxitetraciclina	Clortetraciclina
Coefficiente de determinación (R^2)	0.9910	0.9958	0.9924
Sensibilidad analítica (Abs L mg^{-1}) ¹	0.035±0.002	0.032±0.004	0.029±0.001
Ordenada (Abs) ¹	0.009±0.001	0.004±0.001	0.010±0.001
LOD (mg L^{-1})	0.13	0.09	0.12
LOQ (mg L^{-1})	0.39	0.27	0.36

¹ ±Desviación estándar

De acuerdo con la Tabla 36, las concentraciones que pueden ser determinadas para cada una de las tetraciclinas mediante su análisis directo por UV-Vis son cercanas a 0.30 mg L^{-1} , por lo que resulta necesario un proceso de preconcentración para el análisis de muestras con concentraciones menores a estos valores.

De esta forma y de acuerdo con los resultados de la sección anterior, se construyeron las curvas de preconcentración correspondientes. Para ello, se prepararon soluciones acuosas de cada una de las tetraciclinas con concentraciones entre 0.03 y 0.10 mg L^{-1} y fueron sometidas por separado a los procesos de extracción y re-extracción bajo las condiciones óptimas encontradas y descritas en las secciones 5.2.2 y 5.2.3, utilizando como agente re-extractante 2.0 mL de una solución compuesta de $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ de concentración total 20.0 mM a pH de 3.0 , en un medio metanólico. Las soluciones fueron volatilizadas con un flujo de aire y reconstituidas con 1.0 mL de agua desionizada, para finalmente ser analizadas mediante espectrofotometría de UV-Vis, como se describió en la sección 5.2.4. Las curvas de preconcentración obtenidas se muestran en la Figura 42.

De acuerdo con los resultados, se obtuvieron factores de preconcentración para la TC, OTC y CTC de 9.46 , 9.13 y 9.56 , respectivamente, logrando cuantificar a cada una de las tetraciclinas en soluciones acuosas desde concentraciones de 0.03 mg L^{-1} , siendo esta concentración considerablemente menor a los límites de cuantificación obtenidos mediante la metodología convencional por UV-Vis ($\sim 0.30 \text{ mg L}^{-1}$).

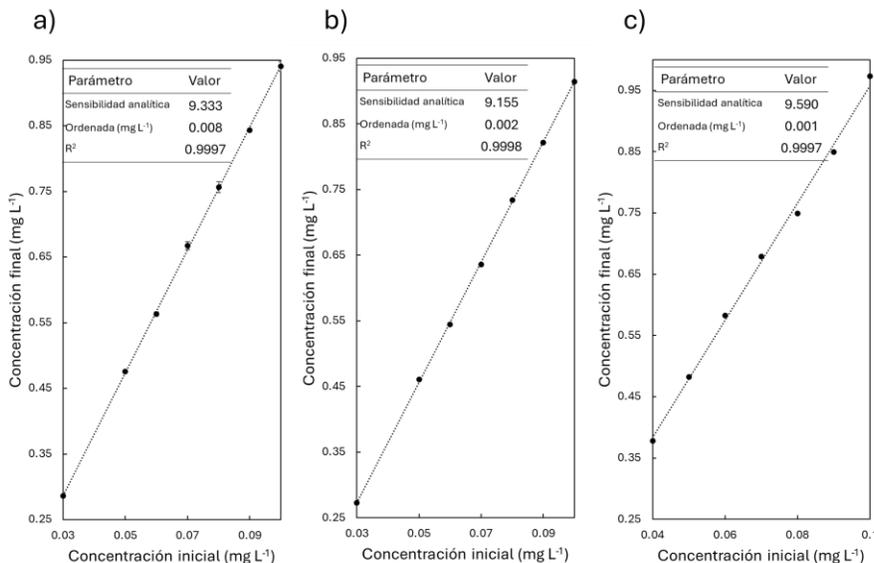


Figura 42. Curvas de preconcentración de a) tetraciclina, b) oxitetraciclina y c) clortetraciclina en solución acuosa.

5.3.5 Evaluación de la reusabilidad de las nanoflores de MgO

Las nanoflores fueron reutilizadas un total de 10 ciclos consecutivos de extracción- elución para la TC, OTC y CTC acorde al procedimiento descrito en la sección 5.2.5 . De acuerdo con los resultados que se muestran en la Figura 43, se obtuvo una reducción gradual en la remoción de las tetraciclinas a medida que aumentaron el número de ciclos de reutilización, disminuyendo de 94.40 a 88.60 % para TC, de 92.50 a 83.90 % para CTC y de 93.50 a 82.10 % para OTC, consecuencia de una degradación paulatina de la superficie activa de las nanoflores. Sin embargo, un análisis estadístico de los porcentajes de extracción obtenidos después de cada ciclo, permitió determinar que no existen diferencias significativas entre los resultados de extracción en los primeros 4 ciclos de reutilización de las nanoflores de MgO para cada una de las tetraciclinas.

En este sentido, la Tabla 37 se muestra la capacidad de reutilización obtenida para diversos nanomateriales en la remoción de tetraciclinas en medios acuosos.

De acuerdo con la Tabla 37, las nanoflores de MgO sintetizadas demostraron una alta competitividad frente a otros nanomateriales, respecto a su capacidad de reusabilidad para la remoción no sólo de TC sino también de OTC y CTC. Después de 10 ciclos consecutivos de extracción-elución, se obtuvieron reducciones en la eficiencia de remoción de tan sólo el 5.80, 8.60 y 11.40 % para TC, OTC y CTC, respectivamente. Estos resultados demuestran el potencial

de uso de las nanoflores de MgO para aplicaciones en procesos que requieran múltiples ciclos de adsorción.

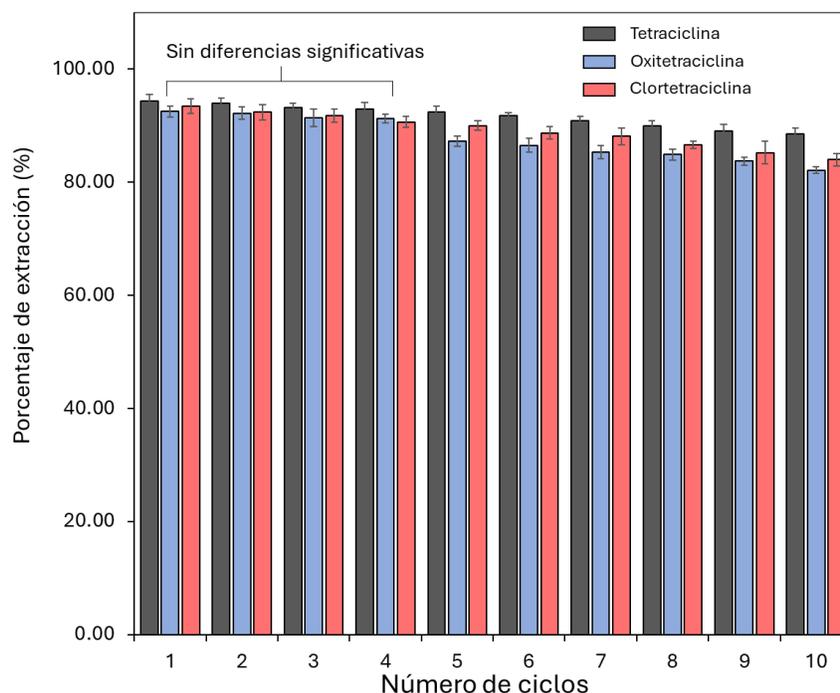


Figura 43. Porcentajes de extracción obtenidos a partir de 10 ciclos de reutilización de nanoflores

Tabla 37. Nanomateriales evaluados para su reusabilidad en la remoción de tetraciclinas en medios acuosos.

Nanomaterial	Antibiótico evaluado	Número de ciclos evaluado	Disminución en la eficiencia de remoción (%)	Referencias
Nanotubos de carbono- Alignato	Tetraciclina	4	15.00	Ni, et al., 2023
Nanoesferas de carbono-Fe ₂ O ₃	Tetraciclina	5	20.00	Zhang, et al., 2023
Nanopartículas magnéticas de Fe ₃ O ₄	Tetraciclina	5	69.00	Rouhani, et al., 2022
Nanopartículas magnéticas de óxido de grafeno-Fe ₃ O ₄	Tetraciclina	4	21.40	Hu, et al., 2017
Nanoflores no homogéneas de MgO	Tetraciclina	5	8.10	Bekhit, et al., 2024
Nanoflores con crecimiento de nanoplato de MgO	Tetraciclina		5.80	
	Oxitetraciclina	10	8.60	Este estudio
	Clortetraciclina		11.40	

5.3.6 Aplicación de las nanoflores de MgO para la cuantificación de tetraciclinas en muestras de orina sintética

Como se mencionó en la sección introductoria del capítulo, la presencia de tetraciclinas en el organismo se relaciona con efectos adversos como alteraciones hepáticas y gastrointestinales. Es sabido que durante su ingesta una parte de estas es excretada sin alterarse a través de la orina, lo que la convierte en una muestra de interés para el monitoreo de su posible exposición en humanos. Por lo anterior, se aplicaron las nanoflores de MgO para la cuantificación de TC, OTC y CTC, por separado, en matrices de soluciones de orina sintética mediante la técnica de espectrofotometría UV-Vis, con la finalidad de estudiar su potencial uso en la determinación de estos antibióticos en este tipo de muestras relativamente complejas. Para ello, se tomaron alícuotas de 10.0 mL de la solución de orina sintética descrita en la sección 3.6 y se doparon por separado con TC, OTC y CTC para obtener concentraciones entre 0.03 y 0.10 mg L⁻¹, para cada una. Posteriormente, se pusieron en contacto con las nanoflores de MgO y se realizaron los procedimientos descritos en las secciones 5.2.2 - 5.2.4, con sus respectivas condiciones óptimas de trabajo. De acuerdo con los espectros de UV-Vis, el proceso de preconcentración se llevó a cabo de manera satisfactoria, al observarse las señales correspondientes de cada uno de los antibióticos (~360.0 nm) y no presentarse interferentes (Figura 44).

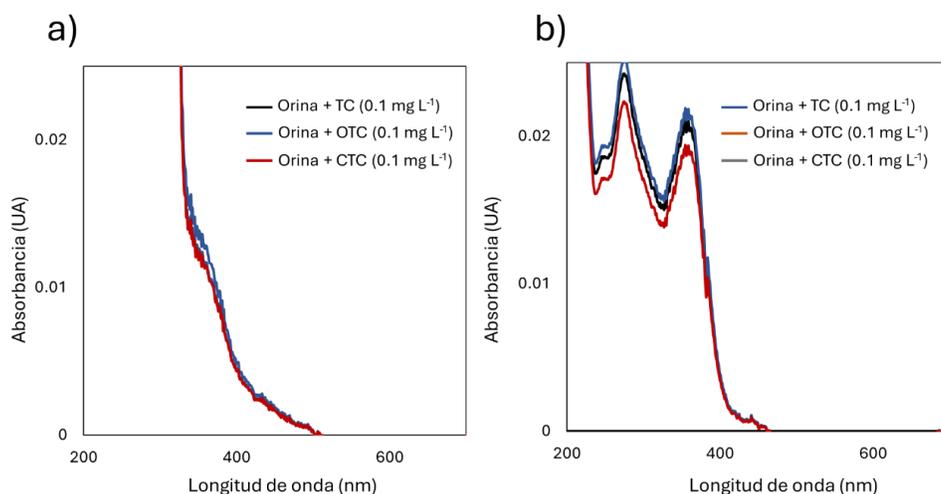


Figura 44. Espectros UV-Vis de a) soluciones iniciales dopadas por separado con 0.10 mg L⁻¹ de TC, OTC y CTC y b) soluciones obtenidas después del proceso de preconcentración.

De esta forma se construyeron las curvas de preconcentración correspondientes para la TC, OTC y CTC en las muestras de orina sintética, como se muestra en la Figura 45. Con base en

los resultados, se obtuvieron factores de preconcentración de 8.76, 8.29 y 8.81, respectivamente. En comparación con los obtenidos del análisis de soluciones acuosas estándar de la sección 5.3.4 (9.46, 9.13 y 9.56, respectivamente), se comprobó una disminución de estos factores de 0.70 unidades para la TC, 0.84 unidades para la OTC y 0.75 unidades para la CTC.

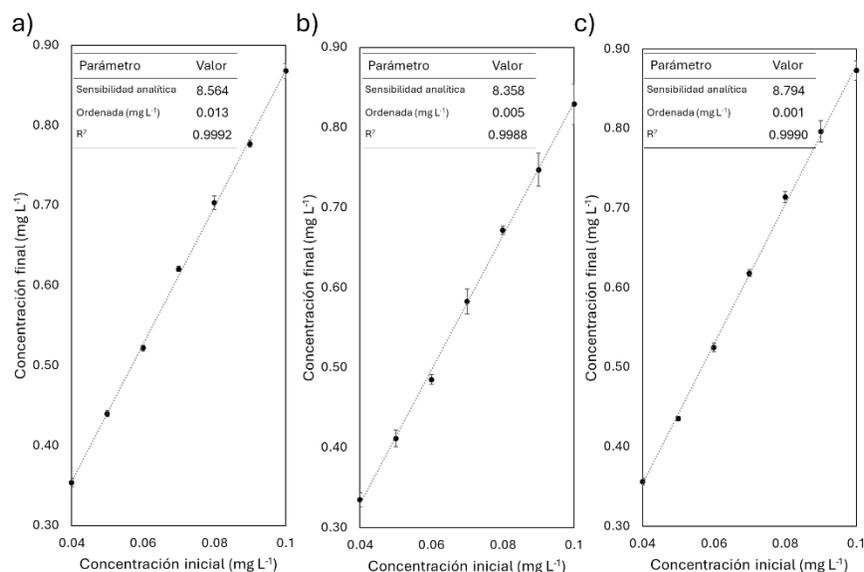


Figura 45. Curvas de preconcentración de: a) tetraciclina, b) oxitetraciclina, c) clortetraciclina, en muestras de orina sintética.

Como se mencionó anteriormente, no se encontraron interferencias espectrales atribuidas a la matriz experimental de las soluciones de orina sintética para cada uno de los procesos evaluados (extracción y preconcentración), por lo que la disminución en los factores de preconcentración puede atribuirse a la extracción competitiva entre los antibióticos y los diferentes constituyentes de la solución de orina sintética, disminuyendo la eficiencia en la preconcentración de las tetraciclinas. Sin embargo, de acuerdo con los resultados obtenidos, es posible la cuantificación de TC, OTC y CTC en soluciones de orina sintética a partir de concentraciones de 0.04 mg L⁻¹, siendo estas aproximadamente 7.5 veces más pequeñas que las cuantificables por la técnica convencional por UV-Vis (~0.30 mg L⁻¹). Es sabido que las concentraciones de estos antibióticos presentes en matrices como la orina derivada de la contaminación por ingesta, oscila entre 0.01 y 0.05 mg L⁻¹ (Xu, et al., 2019), por lo que las nanoflores de MgO pueden ser aplicadas tentativamente en el control y monitoreo de enfermedades con disfunción renal y contaminación por la ingesta de bebidas y alimentos contaminados por este tipo de antibióticos.

5.4 Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos, la evaluación preliminar de la capacidad de extracción para TC, OTC y CTC utilizando las nanoflores de ZnO y MgO permitió determinar que, las nanoflores de MgO presentaron una mayor eficiencia de extracción hacia estos antibióticos (65.20, 49.10 y 62.30 %, respectivamente) debido a la formación de complejos estables entre el Mg^{2+} de la superficie de las nanoflores y las tetraciclinas, favoreciendo el proceso de adsorción de estas moléculas en comparación con las nanoflores de ZnO. Posteriormente, se optimizó el proceso de adsorción para cada tetraciclina utilizando las nanoflores de MgO.

La optimización del proceso de extracción permitió determinar que, a partir de 60 min de tiempo de contacto, un valor de pH de extracción de 7.0 y una cantidad de nanoflores de 30.00 mg, se lograron eficiencias de extracción superiores al 98.00 % para cada una de las tetraciclinas. Este resultado puede atribuirse a la saturación máxima alcanzada de los sitios de adsorción disponibles en el material. Asimismo, la variación del pH demostró tener un efecto significativo en la capacidad de extracción, debido al favorecimiento en la formación de complejos estables entre el Mg^{2+} y las tetraciclinas. Mas adelante, con la finalidad de conocer las capacidades máximas de adsorción de las nanoflores para cada una de las tetraciclinas evaluadas, se evaluaron los isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich, bajo las condiciones óptimas de extracción previamente descritas, obteniéndose capacidades máximas de adsorción de 34.1, 16.8 y 23.8 $mg\ g^{-1}$, para TC, OTC y CTC, respectivamente. Además, los valores relativamente altos de los parámetros de Freundlich como la constante K_F y el valor n empírico evidenciaron que el proceso de adsorción para la TC y OTC en las nanoflores de MgO está favorecido. Aunque el proceso de adsorción para la CTC no presentó un coeficiente de correlación relativamente alto ($R^2=0.70$), el valor de capacidad máxima para la adsorción de CTC, permitió inferir que este proceso se llevó a cabo de manera satisfactoria

Posteriormente, con la finalidad de utilizar las nanoflores de MgO en la cuantificación de tetraciclinas en muestras de orina sintética. Se evaluó y optimizó el proceso de re-extracción de las tetraciclinas adsorbidas en la superficie de las nanoflores evaluando diferentes agentes re-extractantes, tiempos de contacto, concentración y volumen de las soluciones re-extractantes. El análisis permitió determinar que el uso de una disolución de H_3PO_4/NaH_2PO_4 con concentración total de 20.0 mM, a pH de 3.0, en medio metanólico, un tiempo de contacto de 60 min y un volumen de 2.0 mL, permitió obtener porcentajes de re-extracción del 98.60 %

para TC, 96.70 % para OTC y del 99.10 % para la CTC, logrando factores de preconcentración de 9.46, 9.13 y 9.56, respectivamente. Estos factores permitieron la cuantificación de cada una de las tetraciclinas a partir de concentraciones cercanas a 0.03 mg L^{-1} , siendo estas significativamente menores a los límites de cuantificación alcanzados por la técnica convencional de UV-Vis ($\sim 0.30 \text{ mg L}^{-1}$).

Posteriormente, se evaluó la capacidad de reutilización de las nanoflores de MgO para la extracción de las tetraciclinas seleccionadas, disminuyendo su capacidad de extracción en un 5.80, 8.50 y 11.40 % para TC, OTC y CTC, respectivamente después de 10 ciclos consecutivos de reutilización respecto a los porcentajes de extracción obtenidos posterior a un único uso de las nanoflores. Un análisis estadístico arrojó que no existen diferencias significativas entre los porcentajes de extracción obtenidos posteriores a 4 ciclos de reutilización, demostrando la capacidad de reusabilidad del material de hasta 4 ciclos consecutivos de extracción-elución, sin una pérdida significativa de eficiencia.

Finalmente, se emplearon las nanoflores de MgO como agentes de preconcentración para la cuantificación por separado de TC, OTC y CTC en muestras de orina sintética, mediante espectrofotometría de UV-Vis. En este contexto, las soluciones sintéticas de orina fueron sometidas a las condiciones óptimas de extracción y re-extracción, obteniéndose factores de preconcentración de 8.76, 8.29 y 8.81, para TC, OTC y CTC, respectivamente. Si bien, estos factores presentaron una disminución de 0.70, 0.84 y 0.75 unidades, respecto a los factores obtenidos de soluciones estándares acuosas de cada tetraciclina, atribuible a la competencia por los sitios activos de adsorción, entre las tetraciclinas y los componentes de la orina sintética, la metodología propuesta permitió la cuantificación de estos antibióticos desde concentraciones de aproximadamente $40 \mu\text{g L}^{-1}$, mediante el uso de una técnica relativamente simple y de bajos costos como la espectrofotometría de UV-Vis.

Capítulo 6
Conclusiones y perspectivas generales



Durante este trabajo, se logró la síntesis y caracterización de nanoflores a base de óxidos de zinc (ZnO) y magnesio (MgO) mediante la aplicación de métodos solvotérmicos. La evaluación de parámetros como el pH, la temperatura de reacción, el tiempo de contacto y las proporciones molares entre los reactivos, permitió la obtención de diversos nanomateriales con un potencial para su aplicación como agentes de remoción de contaminantes de interés. Las condiciones de síntesis óptimas encontradas para ambos óxidos metálicos permitió la obtención de nanoflores con un elevado grado de homogeneidad en tamaño y morfología, presentando en ambos casos un crecimiento de tipo nanoplato. Dichas estructuras presentaron una alta cristalinidad, pureza y estabilidad en medios acuosos con pH superiores a 3.0. Esta estabilidad fue fundamental para su aplicación posterior como materiales adsorbentes.

En cuanto a su desempeño en procesos de extracción, las nanoflores demostraron una alta eficiencia en la remoción de metales pesados como Mn, Ni, Ag, Cu, Pb, Fe y Zn en medios acuosos, con eficiencias superiores al 80.00 % utilizando el ZnO y al 92.00 % utilizando el MgO. Sin embargo, las nanoflores de ZnO mostraron una elución efectiva de los metales adsorbidos, permitiendo la recuperación de manera eficiente para Pb y Cd. Por lo anterior, las nanoflores de ZnO fueron aplicadas para el análisis de ambos metales en matrices como tabaco, filtros, colillas y cenizas de cigarrillos, logrando resultados comparables con los obtenidos por GF-AAS. De esta manera, las nanoflores de ZnO, presentaron una potencial aplicación como un método alternativo para el análisis de metales en productos derivados del tabaco.

Además, se evaluó el uso de las nanoflores en la remoción de antibióticos de la familia de las tetraciclinas. En este contexto, las nanoflores de MgO mostraron una mayor afinidad hacia las moléculas de TC, OTC y CTC, atribuible a la formación de complejos estables entre el Mg^{2+} superficial y los grupos funcionales de las tetraciclinas. Se optimizó el proceso de extracción, alcanzando eficiencias superiores al 98.00 %. Posteriormente, se evaluó y optimizó el proceso de re-extracción. Lo que permitió la preconcentración de cada una de las tetraciclinas, para su cuantificación desde concentraciones de 0.03 mg L^{-1} . Posteriormente, se evaluó la capacidad de reutilización de las nanoflores de MgO, obteniéndose una disminución del 5.80, 8.50 y 11.40 % para TC, OTC y CTC, respectivamente en la eficiencia de extracción tras diez ciclos consecutivos de uso, sin embargo, no se presentaron diferencias significativas en el porcentaje de extracción ($>82.00 \%$), para cada tetraciclina, lo que sugiere una posible aplicación de las nanoflores de MgO en procesos de extracción-elución, consecutivos.

Finalmente, las condiciones óptimas de los procesos de extracción y re-extracción, fueron aplicadas para la determinación de TC, OTC y CTC en soluciones de orina sintética. En este contexto, aunque se obtuvo una disminución de los factores de preconcentración encontrados en orina sintética (8.8, 8.3 y 8.8, respectivamente), en comparación con los obtenidos en medios acuosos (9.5, 9.1 y 9.6, respectivamente). Este acercamiento permitió la cuantificación de estos antibióticos en muestras sintéticas de orina desde concentraciones cercanas a $40.00 \mu\text{g L}^{-1}$. Con base en los resultados obtenidos, las nanoflores de MgO presentan una posible aplicación para la determinación de tetraciclinas en muestras biológicas como la orina permitiendo el control y monitoreo de pacientes que presenten enfermedades relacionadas con la alteración en los niveles de metales en el organismo, así como contaminación por la ingesta de alimentos y bebidas contaminados.

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten el estudio y desarrollo de nuevos nanomateriales a base de ZnO y MgO con morfologías controladas, a partir de métodos de síntesis relativamente simples como los procesos solvotérmicos. La alta eficiencia de las nanoflores de ZnO y MgO en procesos de extracción y preconcentración sugiere su potencial aplicación no solo en el análisis de metales pesados y antibióticos, sino también en la remoción de otros contaminantes, como pesticidas, fármacos y colorantes presentes en aguas residuales o matrices biológicas. En este sentido, la integración de técnicas más sofisticadas como la electroforesis capilar o la cromatografía de líquidos de alta resolución, permitiría ampliar el alcance de las nanoflores de ZnO y MgO en el análisis de muestras que requieran de un tratamiento más a extensivo, abriendo la posibilidad de desarrollar metodologías eficientes y de bajo costo para la determinación y monitoreo de contaminantes ambientales.

Capítulo 7
Referencias



- Abdel-Fattah, E. M., Alshehri, S. M., Alotibi, S., Alyami, M., Abdelhameed, D. (2024). Hydrothermal synthesis of ZnO nanoflowers: exploring the relationship between morphology, defects, and photocatalytic activity. *Crystals*, 14(10), 892. <https://doi.org/10.3390/cryst14100892>.
- Abdelrahman, E. A., Hegazey, R., Kotp, Y. H., Alharbi, A. (2019). Facile synthesis of Fe₂O₃ nanoparticles from Egyptian insecticide cans for efficient photocatalytic degradation of methylene blue and crystal violet dyes. *Spectrochimica Acta Part A Molecular And Biomolecular Spectroscopy*, 222, 1-15. 117195. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117195>.
- Abegunde, S. M., Adebayo, M. A., Olasehinde, E. F. (2024). Green synthesis of ZnO nanoparticles and its application for methyl green dye adsorption. *Green Energy And Resources*, 2(2), 1-13. 100073. <https://doi.org/10.1016/j.gerr.2024.100073>.
- Afolalu, S. A., Soetan, S. B., Ongbali, S. O., Abioye, A. A., Oni, A. S. (2019). Morphological characterization and physio-chemical properties of nanoparticle - review. *IOP Conference Series Materials Science And Engineering*, 640(1), 1-7. 012065. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/640/1/012065>.
- Agarwal, I., Rochon, A., Gesser, H., Sparling, A. (1984). Electrodeposition of six heavy metals on reticulated vitreous carbon electrode. *Water Research*, 18(2), 227-232. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90073-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90073-3).
- Agwuh, K. N. (2006). Pharmacokinetics and pharmacodynamics of the tetracyclines including glycylicyclines. *Journal Of Antimicrobial Chemotherapy*, 58(2), 256-265. <https://doi.org/10.1093/jac/dkl224>.
- Ahamad, T., Ruksana, N., Chaudhary, A. A., Naushad, M., Alshehri, S. M. (2019). Fabrication of MnFe₂O₄ nanoparticles embedded chitosan-diphenylureaformaldehyde resin for the removal of tetracycline from aqueous solution. *International Journal Of Biological Macromolecules*, 134, 180-188. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.204>.
- Ahmad, M., Usman, A. R. A., Rafique, M. I., Al-Wabel, M. I. (2019). Engineered biochar composites with zeolite, silica, and nano-zerovalent iron for the efficient scavenging of chlortetracycline from aqueous solutions. *Environmental Science And Pollution Research*, 26(15), 15136-15152. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04850-7>.
- Ahn, Y., Jung, J. Y., Kweon, O., Veach, B. T., Khare, S., Gokulan, K., Piñeiro, S. A., Cerniglia, C. E. (2021). Impact of chronic tetracycline exposure on human intestinal microbiota in a continuous flow bioreactor model. *Antibiotics*, 10(8), 886-893. <https://doi.org/10.3390/antibiotics10080886>.
- Aleksandrov, A., Simonson, T. (2006). The tetracycline: Mg²⁺ complex: A molecular mechanics force field. *Journal Of Computational Chemistry*, 27(13), 1517-1533. <https://doi.org/10.1002/jcc.20453>.
- Alimohammady, M., Jahangiri, M., Kiani, F., Tahermansouri, H. (2017). Design and evaluation of functionalized multi-walled carbon nanotubes by 3-aminopyrazole for the removal of Hg(II) and As(III) ions from aqueous solution. *Research On Chemical Intermediates*, 44(1), 69-92. <https://doi.org/10.1007/s11164-017-3091-4>.
- Alshahateet, S. F., Al-Trawneh, S. A., Er-Rajy, M., Zerrouk, M., Azzaoui, K., Al-Tawarh, W. M., Hammouti, B., Salghi, R., Sabbahi, R., Alanazi, M. M., Rhazi, L. (2024). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles for tetracycline adsorption: Experimental insights and DFT study. *Plants*, 13(23), 1-8. 3386. <https://doi.org/10.3390/plants13233386>.
- Alshameri, A., He, H., Xin, C., Zhu, J., Xinghu, W., Zhu, R., Wang, H. (2019). Understanding the role of natural clay minerals as effective adsorbents and alternative source of rare earth elements: Adsorption operative parameters. *Hydrometallurgy*, 185, 149-161. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.02.016>.
- Antos, J., Piosik, M., Ginter-Kramarczyk, D., Zembrzuska, J., Kruszelnicka, I. (2024). Tetracyclines contamination in European aquatic environments: A comprehensive review of occurrence, fate, and removal techniques. *Chemosphere*, 353, 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024>.
- Arzaee, N. A., Noh, M. F. M., Halim, A. A., Rahim, M. A. F. A., Mohamed, N. A., Safaei, J., Aadenan, A., Nasir, S. N. S., Ismail, A. F., Teridi, M. A. M. (2019). Aerosol-assisted chemical vapour deposition of α-Fe₂O₃ nanoflowers for photoelectrochemical water splitting. *Ceramics International*, 45(14), 16797-16802. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.219>.
- Aydin, E. S., Zaman, B. T., Bozyiğit, G. D., Bakirdere, S. (2023). Analytical application of flower-shaped nickel nanomaterial for the preconcentration of manganese in domestic wastewater samples. *Environmental Monitoring And Assessment*, 195(11), 1-12. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-11989-x>.
- Babayevska, N., Przysiecka, L., Iatsunskyi, I., Nowaczyk, G., Jarek, M., Janiszewska, E., Jurga, S. (2022). ZnO size and shape effect on antibacterial activity and cytotoxicity profile. *Scientific Reports*, 12(1), 1-11. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-12134-3>.
- Babu, G. A., Ravi, G., Navaneethan, M., Arivanandhan, M., Hayakawa, Y. (2014). An investigation of flower shaped NiO nanostructures by microwave and hydrothermal route. *Journal Of Materials Science*

- Materials In Electronics*, 25(12), 5231-5240. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2293-4>.
- Baghban, E., Mehrabani-Zeinabad, A., Moheb, A. (2014). The effects of operational parameters on the electrochemical removal of cadmium ion from dilute aqueous solutions. *Hydrometallurgy*, 149, 97-105. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.07.013>.
- Bai, Z., Zheng, Y., Han, W., Ji, Y., Yan, T., Tang, Y., Chen, G., Zhang, Z. (2018). Development of a trapezoidal MgO catalyst for highly-efficient transesterification of glycerol and dimethyl carbonate. *CrystEngComm*, 20(29), 4090-4098. <https://doi.org/10.1039/c8ce00808f>.
- Baig, N., Kammakam, I., Falath, W. (2021). Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, 2(6), 1821-1871. <https://doi.org/10.1039/d0ma00807a>.
- Bao, J., Zhu, Y., Yuan, S., Wang, F., Tang, H., Bao, Z., Zhou, H., Chen, Y. (2018). Adsorption of tetracycline with reduced graphene oxide decorated with MnFe₂O₄ nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, 13(1), 1-9. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2814-9>.
- Barabino, S., Chen, Y., Chauhan, S., Dana, R. (2012). Ocular surface immunity: Homeostatic mechanisms and their disruption in dry eye disease. *Progress In Retinal And Eye Research*, 31(3), 271-285. <https://doi.org/10.1016/j.preteyeres.2012.02.003>.
- Barman, S., Roy, U., Das, P., Mukhopadhyay, A. (2020). Membrane processes for removal of polyaromatic hydrocarbons from wastewater. En Elsevier eBooks (pp. 189-207). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817742-6.00006-2>.
- Bayhan, Y., Keskinler, B., Çakici, A., Levent, M., Akay, G. (2001). Removal of divalent heavy metal mixtures from water by *Saccharomyces Cerevisiae* using crossflow microfiltration. *Water Research*, 35(9), 2191-2200. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(00\)00499-1](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(00)00499-1).
- Bekhit, S. M., Zaki, S. A., Hassouna, M. S. E., Elkady, M. (2024). Combined effect of adsorption and photocatalytic degradation using magnesium oxide nano-flowers for tetracycline removal. *Journal Of Inorganic And Organometallic Polymers And Materials*. 1-17. <https://doi.org/10.1007/s10904-024-03138-9>.
- Bekhit, S. M., Zaki, S. A., Hassouna, M. S. E., Elkady, M. (2025). Effectiveness of fullerene/magnesium oxide nanocomposite in removing ciprofloxacin and tetracycline from aqueous solutions. *RSC Advances*, 15(7), 5190-5201. <https://doi.org/10.1039/d4ra07938h>.
- Benhamou, A., Baudu, M., Derriche, Z., Basly, J. (2009). Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48. *Journal Of Hazardous Materials*, 171(1-3), 1001-1008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.106>.
- Berberoğlu, E. A., Koç, M. M., Yetim, N. K., Özcan, C. (2023). Highly efficient ZnO nanoflowers for the removal of highly toxic aqueous Pb(II) and Cr(VI). *Journal Of The Iranian Chemical Society*, 20(11), 2821-2830. <https://doi.org/10.1007/s13738-023-02878-8>.
- Bernardi, M., De Oliveira Silva, R., Vuong, Q. L., Sakellariou, D., Gossuin, Y. (2024). NMR relaxometry to monitor in situ the loading of amberlite IR120 and dowex marathon MSC resins with Ni²⁺ and Cu²⁺ during a column experiment. *Magnetic Resonance In Chemistry*. 1-13. <https://doi.org/10.1002/mrc.5490>
- Bhattacharyya, D., Jumawan, A. B., Grieves, R. B. (1979). Separation of toxic heavy metals by sulfide precipitation. *Separation Science And Technology*, 14(5), 441-452. <https://doi.org/10.1080/01496397908058096>.
- Bhavsar, K., Labhane, P., Dhake, R., Sonawane, G. (2020). Solvothermal synthesis of activated carbon loaded CdS nanoflowers: Boosted photodegradation of dye by adsorption and photocatalysis synergy. *Chemical Physics Letters*, 744, 137202-137212. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137202>.
- Bokov, D., Jalil, A. T., Chupradit, S., Suksatan, W., Ansari, M. J., Shewael, I. H., Valiev, G. H., Kianfar, E. (2021). Nanomaterial by sol-gel method: Synthesis and application. *Advances In Materials Science And Engineering*, 2021(1), 1-6. <https://doi.org/10.1155/2021/5102014>.
- Borah, D., Hazarika, M., Tailor, P., Silva, A. R., Chetia, B., Singaravelu, G., Das, P. (2018). Starch-templated bio-synthesis of gold nanoflowers for in vitro antimicrobial and anticancer activities. *Applied Nanoscience*, 8(3), 241-253. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0793-x>.
- Borbón, S., Lugo, S., López, I. (2018). Fast synthesis of ZnO nanoflowers using a conductively heated sealed-vessel reactor without additives. *Materials Science In Semiconductor Processing*, 91, 310-315. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.12.001>.
- Briffa, J., Sinagra, E., Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6(9), 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>.
- Bush, N. G., Diez-Santos, I., Abbott, L. R., Maxwell, A. (2020). Quinolones: Mechanism, lethality and their contributions to antibiotic resistance. *Molecules*, 25(23), 5662-5670. <https://doi.org/10.3390/molecules25235662>.
- Champouret, Y., Spataro, G., Coppel, Y., Gauffre, F., Kahn, M. L. (2020). Nanocrystal–ligand interactions deciphered: the influence of HSAB and pKa in the

- case of luminescent ZnO. *Nanoscale Advances*, 2(3), 1046-1053. <https://doi.org/10.1039/c9na00769e>.
- Chang, J., Ellis, A. V., Yan, C., Tung, C. (2009). The electrochemical phenomena and kinetics of EDTA-copper wastewater reclamation by electrodeposition and ultrasound. *Separation And Purification Technology*, 68(2), 216-221. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.05.014>.
- Chiam, S., Pung, S., Yeoh, F. Y., Ahmadipour, M. (2022). Highly efficient oxidative degradation of organic dyes by manganese dioxide nanoflowers. *Materials Chemistry And Physics*, 280, 125848-125855. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125848>.
- Chiban, M., Soudani, A., Sinan, F., Persin, M. (2010). Single, binary and multi-component adsorption of some anions and heavy metals on environmentally friendly *Carpobrotus edulis* plant. *Colloids And Surfaces B Biointerfaces*, 82(2), 267-276. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.09.013>.
- Chormey, D. S., Erarpat, S., Zaman, B. T., Özdoğan, N., Yağmuroğlu, O., Bakirdere, S. (2023). Nanoflower synthesis, characterization and analytical applications: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 21(3), 1863-1880. <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01572-8>.
- Collivignarelli, M. C., Abbà, A., Miino, M. C., Damiani, S. (2019). Treatments for color removal from wastewater: State of the art. *Journal Of Environmental Management*, 236, 727-745. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.094>.
- Crundwell, F. (2014). The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part III. Application to oxide, hydroxide and sulfide minerals. *Hydrometallurgy*, 149, 71-81. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.06.008>.
- Dąbrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., Robens, E. (2004). Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, 56(2), 91-106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.006>.
- Das, S., Samanta, A., Jana, S. (2019). Light-driven synthesis of uniform dandelion-like mesoporous silica nanoflowers with tunable surface area for carbon dioxide uptake. *Chemical Engineering Journal*, 374, 1118-1126. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.114>.
- Davies, A. K., McKellar, J. F., Phillips, G. O., Reid, A. G. (1979). Photochemical oxidation of tetracycline in aqueous solution. *Journal Of The Chemical Society. Perkin Transactions II*, 3, 1-5. <https://doi.org/10.1039/p29790000369>.
- Deja, E. N. (2024). Aminoglycoside antibiotics: Trying to find a place in this world. *Clinical Microbiology Newsletter*, 46, 4-10. <https://doi.org/10.1016/j.clinmicnews.2024.03.002>.
- Dinh, Q. P., Novirsa, R., Jeong, H., Nugraha, W. C., Addai-Arhin, S., Viet, P. H., Tominaga, N., Ishibashi, Y., Arizono, K. (2021). Mercury, cadmium, and lead in cigarettes from international markets: concentrations, distributions and absorption ability of filters. *The Journal Of Toxicological Sciences*, 46(9), 401-411. <https://doi.org/10.2131/jts.46.401>.
- Ehsan, M. A., Khan, A. (2021). Aerosol-assisted chemical vapor deposition growth of NiMoO₄ nanoflowers on nickel foam as effective electrocatalysts toward water oxidation. *ACS Omega*, 6(46), 31339-31347. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05209>.
- Ekata, D., Salunkhe, K. A., Shedage, A. R. (2020). Review on Nanoflowers. *Current Trends In Pharmacy And Pharmaceutical Chemistry*, 2(2). 1-6.
- Engates, K. E., Shipley, H. J. (2010). Adsorption of Pb, Cd, Cu, Zn, and Ni to titanium dioxide nanoparticles: effect of particle size, solid concentration, and exhaustion. *Environmental Science And Pollution Research*, 18(3), 386-395. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0382-3>.
- Faleye, A., Adegoke, A., Ramluckan, K., Bux, F., Stenström, T. A. (2018). Antibiotic residue in the aquatic environment: Status in Africa. *Open Chemistry*, 16(1), 890-903. <https://doi.org/10.1515/chem-2018-0099>.
- Fatima, S. W., Imtiyaz, K., Rizvi, M. M. A., Khare, S. K. (2021). Microbial transglutaminase nanoflowers as an alternative nanomedicine for breast cancer theranostics. *RSC Advances*, 11(55), 34613-34630. <https://doi.org/10.1039/d1ra04513j>.
- Feng, W., Wang, B., Huang, P., Wang, X., Yu, J., Wang, C. (2015). Wet chemistry synthesis of ZnO crystals with hexamethylenetetramine (HMTA): Understanding the role of HMTA in the formation of ZnO crystals. *Materials Science In Semiconductor Processing*, 41, 462-469. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.10.017>.
- Flores, O. J., Nava, J. L., Carreño, G., Elorza, E., Martínez, F. (2013). Arsenic removal from groundwater by electrocoagulation in a pre-pilot-scale continuous filter press reactor. *Chemical Engineering Science*, 97, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.04.029>.
- Folens, K., Huysman, S., Van Hulle, S., Du Laing, G. (2017). Chemical and economic optimization of the coagulation-flocculation process for silver removal and recovery from industrial wastewater. *Separation And Purification Technology*, 179, 145-151. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.013>.
- Foroughi, M., Azqhandi, M. H. A., Kakhki, S. (2019). Bio-inspired, high, and fast adsorption of tetracycline from aqueous media using Fe₃O₄-g-CN@PEI-β-CD nanocomposite: Modeling by response surface methodology (RSM), boosted regression tree (BRT),

- and general regression neural network (GRNN). *Journal Of Hazardous Materials*, 388, 121769. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121769>.
- Gao, H., Xiu, Q., Wang, Y., Zhan, B. Y., Deng, X., Xu, Y., Dai, D., Liu, X., Si, C., Liu, G. (2019). Systematic investigation on the adsorption performance and mechanism of MnO₂/TA nanoflowers for Cu (II) removal from aqueous solution. *ChemistrySelect*, 4(11), 3247-3258. <https://doi.org/10.1002/slct.201804044>.
- Giraldo, L., Erto, A., Moreno-Piraján, J. C. (2013). Magnetite nanoparticles for removal of heavy metals from aqueous solutions: synthesis and characterization. *Adsorption*, 19(2-4), 465-474. <https://doi.org/10.1007/s10450-012-9468-1>.
- Goda, M. S., Shehata, N., Shaltout, M. H., Zaher, A. (2025). Emerging contaminants removal using ZnO nanoparticles: adsorption of tetracycline and ciprofloxacin. *ChemistrySelect*, 10(20). <https://doi.org/10.1002/slct.202405432>.
- Gopal, G., Alex, S. A., Chandrasekaran, N., Mukherjee, A. (2020). A review on tetracycline removal from aqueous systems by advanced treatment techniques. *RSC Advances*, 10(45), 27081-27095. <https://doi.org/10.1039/d0ra04264a>.
- Gopalakrishnan, G., Jeyakumar, R. B., Somanathan, A. (2023). Challenges and emerging trends in advanced oxidation technologies and integration of advanced oxidation processes with biological processes for wastewater treatment. *Sustainability*, 15(5), 4235. <https://doi.org/10.3390/su15054235>.
- Guo, W., Fu, Z., Wang, H., Liu, S., Wu, F., Giesy, J. P. (2018). Removal of antimonate (Sb(V)) and antimonite (Sb(III)) from aqueous solutions by coagulation-flocculation-sedimentation (CFS): Dependence on influencing factors and insights into removal mechanisms. *The Science Of The Total Environment*, 644, 1277-1285. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.034>.
- Harris, J., Silk, R., Smith, M., Dong, Y., Chen, W., Waterhouse, G. I. N. (2020). Hierarchical TiO₂ nanoflower photocatalysts with remarkable activity for aqueous methylene blue photo-oxidation. *ACS Omega*, 5(30), 18919-18934. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02142>.
- Hegyesi, N., Vad, R. T., Pukánszky, B. (2017). Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: The role of structure, pH and layer charge. *Applied Clay Science*, 146, 50-55. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.05.007>.
- Heidari, S., Haghghi, M., Shabani, M. (2019). Sono-photodeposition of Ag over sono-fabricated mesoporous Bi₂Sn₂O₇-two-dimensional carbon nitride: Type-II plasmonic nano-heterojunction with simulated sunlight-driven elimination of drug. *Chemical Engineering Journal*, 389, 123418-123423. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123418>.
- Hernandez-Gonzalez, H., Paez-Hernandez, M., Pérez-Silva, I., Miranda, J., Mondragon, A., Islas, G., Ibarra, I. (2024). Development, synthesis, and application of magnetic layered double hydroxides (Fe₃O₄@SiO-LDH/DS-) as an efficient adsorbent for the removal of tetracyclines from milk samples. *Journal Of Chromatography A*, 1729, 465035-465040. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2024.465035>.
- Hlavka, J. J., Ellestad, G. A., Chopra, I. (2000). Tetracyclines. *Encyclopedia Of Chemical Technology*.1-8. <https://doi.org/10.1002/0471238961.200520180812.0122.a01>.
- Horikoshi, S., Serpone, N. (2013). Introduction to nanoparticles. *Microwaves In Nanoparticle Synthesis: Fundamentals And Applications*, 1-24. <https://doi.org/10.1002/9783527648122.ch1>.
- Hossain, A., Bhattacharyya, S. R., Aditya, G. (2015). Biosorption of cadmium from aqueous solution by shell dust of the freshwater snail *Lymnaea luteola*. *Environmental Technology Innovation*, 4, 82-91. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2015.05.001>.
- Hu, X., Zhao, Y., Wang, H., Tan, X., Yang, Y., Liu, Y. (2017). Efficient Removal of Tetracycline from Aqueous Media with a Fe₃O₄ Nanoparticles@graphene oxide nanosheets assembly. *International Journal Of Environmental Research And Public Health*, 14(12), 1-14. <https://doi.org/10.3390/ijerph14121495>.
- Huang, C., Huang, C., Morehart, A. L. (1990). The removal of Cu(II) from dilute aqueous solutions by *Saccharomyces cerevisiae*. *Water Research*, 24(4), 433-439. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(90\)90225-u](https://doi.org/10.1016/0043-1354(90)90225-u).
- Hübner, U., Spahr, S., Lutze, H., Wieland, A., Rüting, S., Gernjak, W., Wenk, J. (2024). Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – Guidance for systematic future research. *Heliyon*, 10(9), 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e30402>.
- Huo, Y., Xiu, S., Meng, L., Quan, B. (2022). Solvothermal synthesis and applications of micro/nano carbons: A review. *Chemical Engineering Journal*, 451, 138572. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138572>.
- Huynh, K., Pham, X., Kim, J., Lee, S. H., Chang, H., Rho, W., Jun, B. (2020). Synthesis, properties, and biological applications of metallic alloy nanoparticles. *International Journal Of Molecular Sciences*, 21(14), 1-11. <https://doi.org/10.3390/ijms21145174>.
- Ibarra-Rodríguez, D., Lizardi-Mendoza, J., López-Maldonado, E. A., Oropeza-Guzmán, M. T. (2017). Capacity of 'nopal' pectin as a dual coagulant-flocculant agent for heavy metals removal. *Chemical*

- Engineering Journal*, 323, 19-28. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.087>.
- Iwuozor, K. O. (2019). Prospects and challenges of using coagulation-flocculation method in the treatment of effluents. *Advanced Journal Of Chemistry-Section A*, 105-127. <https://doi.org/10.29088/sami/ajca.2019.2.105127>.
- Jafari, M., Li, Z., Song, L. F., Sagresti, L., Brancato, G., Merz, K. M. (2024). Thermodynamics of metal-acetate interactions. *The Journal Of Physical Chemistry B*, 128(3), 684-697. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c06567>.
- Jin, X., Zha, S., Li, S., Chen, Z. (2014). Simultaneous removal of mixed contaminants by organoclays — Amoxicillin and Cu(II) from aqueous solution. *Applied Clay Science*, 102, 196-201. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.09.040>.
- Kardos, N., Demain, A. L. (2011). Penicillin: the medicine with the greatest impact on therapeutic outcomes. *Applied Microbiology And Biotechnology*, 92(4), 677-687. <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3587-6>.
- Kataria, N., Garg, V. (2018). Optimization of Pb (II) and Cd (II) adsorption onto ZnO nanoflowers using central composite design: isotherms and kinetics modelling. *Journal Of Molecular Liquids*, 271, 228-239. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.135>.
- Katsou, E., Malamis, S., Tzanoudaki, M., Haralambous, K. J., Loizidou, M. (2010). Regeneration of natural zeolite polluted by lead and zinc in wastewater treatment systems. *Journal Of Hazardous Materials*, 189(3), 773-786. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.061>.
- Kaufmann, C. G., Junior, Zampiva, R. S., Anzanello, M. J., Alves, A. K., Bergmann, C. P., Mortari, S. R. (2020). One-step synthesis of carbon nanoflowers by arc discharge in water. *Ceramics International*, 46(16), 26229-26232. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.071>.
- Kazeminezhad, I., Mosivand, S. (2016). Elimination of copper and nickel from wastewater by electrooxidation method. *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials*, 422, 84-92. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.08.049>.
- Keen, P. L., Knapp, C. W., Hall, K. J., Graham, D. W. (2018). Seasonal dynamics of tetracycline resistance gene transport in the Sumas River agricultural watershed of British Columbia, Canada. *The Science Of The Total Environment*, 628-629, 490-498. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.278>.
- Khalid, K., Tan, X., Zaid, H. F. M., Tao, Y., Chew, C. L., Chu, D., Lam, M. K., Ho, Y., Lim, J. W., Wei, L. C. (2020). Advanced in developmental organic and inorganic nanomaterial: a review. *Bioengineered*, 11(1), 328-355. <https://doi.org/10.1080/21655979.2020.1736240>.
- Kharisov, B. (2008). A Review for synthesis of nanoflowers. *Recent Patents On Nanotechnology*, 2(3), 190-200. <https://doi.org/10.2174/187221008786369651>.
- Khataee, A., Kiranşan, M., Karaca, S., Arefi-Oskoui, S. (2016). Preparation and characterization of ZnO/MMT nanocomposite for photocatalytic ozonation of a disperse dye. *Turkish Journal of Chemistry*, 40, 546-564. <https://doi.org/10.3906/kim-1507-77>.
- Khezerlou, A., Tavassoli, M., Sani, M. A., Ghasempour, Z., Ehsani, A., Khalilzadeh, B. (2023). Rapid and sensitive detection of tetracycline residue in food samples using Cr(III)-MOF fluorescent sensor. *Food Chemistry X*, 20, 100883-100892. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2023.100883>.
- Kotsyuda, S. S., Tomina, V. V., Zub, Y. L., Furtat, I. M., Lebed, A. P., Vaclavikova, M., Melnyk, I. V. (2017). Bifunctional silica nanospheres with 3-aminopropyl and phenyl groups. Synthesis approach and prospects of their applications. *Applied Surface Science*, 420, 782-791. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.150>.
- Koyama, H., Kamogashira, T., Yamasoba, T. (2024). Heavy metal exposure: molecular pathways, clinical implications, and protective strategies. *Antioxidants*, 13(1), 68-76. <https://doi.org/10.3390/antiox13010076>.
- Kumar, P. S., Saravanan, A. (2017). Sustainable wastewater treatments in textile sector. En Elsevier eBooks (pp. 323-346). <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102041-8.00011-1>.
- Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. *Chemosphere*, 75(4), 417-434. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>.
- Kustov, L., Vikanova, K. (2023). Synthesis of metal nanoparticles under microwave irradiation: Get much with less energy. *Metals*, 13(10), 1714-1719. <https://doi.org/10.3390/met13101714>.
- Lee, S. J., Jang, H., Lee, D. N. (2023). Recent advances in nanoflowers: compositional and structural diversification for potential applications. *Nanoscale Advances*, 5(19), 5165-5213. <https://doi.org/10.1039/d3na00163f>.
- Lee, S., Choi, H. (2018). Persimmon leaf bio-waste for adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution. *Journal Of Environmental Management*, 209, 382-392. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.080>.
- Li, D., Lao, J., Jiang, C., Luo, C., Qi, R., Lin, H., Huang, R., Waterhouse, G. I., Peng, H. (2019). Plasmonic Au nanoparticle-decorated Bi₂Se₃ nanoflowers with outstanding electrocatalytic performance for hydrogen evolution. *International Journal Of*

- Hydrogen Energy*, 44(59), 30876-30884. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.041>.
- Li, S., Zhang, Y., You, Q., Wang, Q., Liao, G., Wang, D. (2018). Highly efficient removal of antibiotics and dyes from water by the modified carbon nanofibers composites with abundant mesoporous structure. *Colloids And Surfaces A Physicochemical And Engineering Aspects*, 558, 392-401. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.09.002>.
- Li, W., Shi, E., Zhong, W., Yin, Z. (1999). Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *Journal Of Crystal Growth*, 203(1-2), 186-196. [https://doi.org/10.1016/s0022-0248\(99\)00076-7](https://doi.org/10.1016/s0022-0248(99)00076-7).
- Li, X., Ge, J., Li, Y. (2004). Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition: An alternative route to large-scale MoS₂ and WS₂ inorganic fullerene-like nanostructures and nanoflowers. *Chemistry - A European Journal*, 10(23), 6163-6171. <https://doi.org/10.1002/chem.200400451>.
- Li, Y., Wang, H., Liu, X., Zhao, G., Sun, Y. (2016). Dissipation kinetics of oxytetracycline, tetracycline, and chlortetracycline residues in soil. *Environmental Science And Pollution Research*, 23(14), 13822-13831. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6513-8>.
- Lin, X., Kück, U. (2022). Cephalosporins as key lead generation beta-lactam antibiotics. *Applied Microbiology And Biotechnology*, 106(24), 8007-8020. <https://doi.org/10.1007/s00253-022-12272-8>.
- Lin, Y., Xu, S., Li, J. (2013). Fast and highly efficient tetracyclines removal from environmental waters by graphene oxide functionalized magnetic particles. *Chemical Engineering Journal*, 225, 679-685. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.104>.
- Liu, H., Shi, L., Li, D., Yu, J., Zhang, H., Ullah, S., Yang, B., Li, C., Zhu, C., Xu, J. (2018). Rational design of hierarchical ZnO@Carbon nanoflower for high performance lithium-ion battery anodes. *Journal Of Power Sources*, 387, 64-71. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.03.047>.
- Liu, L., Liu, S., Peng, H., Yang, Z., Zhao, L., Tang, A. (2019). Surface charge of mesoporous calcium silicate and its adsorption characteristics for heavy metal ions. *Solid State Sciences*, 99, 106072-106079. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106072>.
- Lu, C., Chiu, H. (2005). Adsorption of zinc(II) from water with purified carbon nanotubes. *Chemical Engineering Science*, 61(4), 1138-1145. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.08.007>.
- Ma, J., Li, B., Zhou, L., Zhu, Y., Li, J., Qiu, Y. (2018). Simple urea immersion enhanced removal of tetracycline from water by polystyrene microspheres. *International Journal Of Environmental Research And Public Health*, 15(7), 1524-1532. <https://doi.org/10.3390/ijerph15071524>.
- Ma, J., Ren, W., Zhao, J., Yang, H. (2016). Growth of TiO₂ nanoflowers photoanode for dye-sensitized solar cells. *Journal Of Alloys And Compounds*, 692, 1004-1009. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.134>.
- Ma, J., Sun, Y., Yu, F. (2017). Efficient removal of tetracycline with KOH-activated graphene from aqueous solution. *Royal Society Open Science*, 4(11), 170731-170739. <https://doi.org/10.1098/rsos.170731>.
- Ma, N., Liu, X., Yang, Z., Tai, G., Yin, Y., Liu, S., Li, H., Guo, P., Zhao, X. S. (2017). Carrageenan assisted synthesis of palladium nanoflowers and their electrocatalytic activity toward ethanol. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(1), 1133-1140. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03425>.
- Madzokere, T. C., Karthigeyan, A. (2017). Heavy metal ion effluent discharge containment using magnesium oxide (MGO) nanoparticles. *Materials Today Proceedings*, 4(1), 9-18. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.187>.
- Martin, S. (1979). Equilibrium and kinetic studies on the interaction of tetracyclines with calcium and magnesium. *Biophysical Chemistry*, 10(3-4), 319-326. [https://doi.org/10.1016/0301-4622\(79\)85019-x](https://doi.org/10.1016/0301-4622(79)85019-x).
- Maya-Cornejo, J., Hernández, S. I., Estévez, M., Santamaría-Holek, I. (2022). Size and surface-energy dependence of the adsorption/desorption equilibrium in ethanol electro-oxidation by Pd-nanoparticles. Theory and experiment. *RSC Advances*, 12(4), 2525-2530. <https://doi.org/10.1039/d1ra08742h>.
- McAnally, S., Benefield, L., Reed, R. B. (1984). Nickel Removal from a Synthetic Nickel-Plating Wastewater Using Sulfide and Carbonate for Precipitation and Coprecipitation. *Separation Science And Technology*, 19(2-3), 191-217. <https://doi.org/10.1080/01496398408060655>.
- Mekuye, B., Abera, B. (2023). Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. *Nano Select*, 4(8), 486-501. <https://doi.org/10.1002/nano.202300038>.
- Meng, F., Wu, H., Qiao, M., Zeng, X., Wang, D., Wang, J. (2022). N-doped MoS₂ nanoflowers for efficient Cr (VI) removal. *Langmuir*, 38(4), 1567-1577. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c03011>.
- Michael, M., Meyyazhagan, A., Velayudhannair, K., Pappuswamy, M., Maria, A., Xavier, V., Balasubramanian, B., Baskaran, R., Kamyab, H., Vasseghian, Y., Chelliapan, S., Safa, M., Moradi, Z., Khadimallah, M. A. (2022). The content of heavy metals in cigarettes and the impact of their leachates on the aquatic ecosystem. *Sustainability*, 14(8), 4752-4757. <https://doi.org/10.3390/su14084752>.
- Mir, N., Salavati-Niasari, M., Davar, F. (2011). Preparation of ZnO nanoflowers and Zn glycerolate nanoplates

- using inorganic precursors via a convenient route and application in dye sensitized solar cells. *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 779-789. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.085>.
- Mitra, S., Chakraborty, A. J., Tareq, A. M., Emran, T. B., Nainu, F., Khusro, A., Idris, A. M., Khandaker, M. U., Osman, H., Alhumaydhi, F. A., Simal-Gandara, J. (2022). Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity. *Journal Of King Saud University - Science*, 34(3), 101865-101872. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.101865>.
- Moussavi, G., Mashayekh-Salehi, A., Yaghmaeian, K., Mohseni-Bandpei, A. (2018). The catalytic destruction of antibiotic tetracycline by sulfur-doped manganese oxide (S-MgO) nanoparticles. *Journal Of Environmental Management*, 210, 131-138. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.004>.
- Munkaila, S., Bentley, J., Schimmel, K., Ahamad, T., Alshehri, S. M., Bastakoti, B. P. (2020). Polymer directed synthesis of NiO nanoflowers to remove pollutant from wastewater. *Journal Of Molecular Liquids*, 324, 114676-114682. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114676>.
- Murthy, Z., Chaudhari, L. B. (2008). Separation of binary heavy metals from aqueous solutions by nanofiltration and characterization of the membrane using Spiegler-Kedem model. *Chemical Engineering Journal*, 150(1), 181-187. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.12.023>.
- Musher, D. M., Minuth, J. N., Thorsteinsson, S. B., Holmes, T. (1975). Effectiveness of achievable urinary concentrations of tetracyclines against tetracycline-resistant pathogenic bacteria. *The Journal Of Infectious Diseases*, 131(Supplement), 40-44. <https://doi.org/10.1093/infdis/131.supplement.s40>.
- Nejadshafiee, V., Islami, M. R. (2019). Adsorption capacity of heavy metal ions using sulfone-modified magnetic activated carbon as a bio-adsorbent. *Materials Science And Engineering C*, 101, 42-52. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.03.081>.
- Nguyen, T. L., Cao, V. H., Pham, T. H. Y., Le, T. G. (2019). Platinum nanoflower-modified electrode as a sensitive sensor for simultaneous detection of lead and cadmium at trace levels. *Journal Of Chemistry*, 2019, 1-10. <https://doi.org/10.1155/2019/6235479>.
- Nguyen, T. P., Nguyen, Q. K., Shanmugam, R., Sharma, S., Phan, T. T. T., Pham, H. G., Nguyen, H. T., Nguyen, Q. H., Nguyen, T. X., Pham, B., Pham, T. N. M., Gangavarapu, R. R., Su, Y., Ting, J., Pham, D. T. (2024). Adsorptive removal of oxytetracycline antibiotics on magnetic nanoparticles NiFe₂O₄/Au: Characteristics, mechanism and theoretical calculations. *Materials Chemistry And Physics*, 323, 129672-129679. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024>.
- Ni, K., Xu, R., Wang, R., Guo, M., Chen, Y., Zhao, Y. (2023). development of carbon nanotube/graphene-based alginate interpenetrating hydrogels for removal of antibiotic pollutants. *ChemPlusChem*, 88(3), 1-9. <https://doi.org/10.1002/cplu.202300074>.
- Oncel, Muhcu, A., Demirbas, E., Kobya, M. (2013). A comparative study of chemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainage wastewater. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 989-995. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.008>.
- Ordenes, R., Arellano, M., Jara, R., Merino, C. (2024, enero). Representaciones macroscópicas, submicroscópicas y simbólicas sobre la materia. *Educación Química*, 25.
- Otero, J., Mazarrasa, O., Otero-Fernández, A., Fernández, M., Hernández, A., Maroto-Valiente, A. (2012). Treatment of wastewater. removal of heavy metals by nanofiltration. case study: Use of TFC membranes to separate Cr (VI) in industrial pilot plant. *Procedia Engineering*, 44, 2020-2022. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.09.029>.
- Ozalp, O., Soylak, M. (2022). Ag modified ZnO nanoflowers for the dispersive micro-solid-phase extraction of lead (II) from food and water samples prior to its detection with high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 253, 124082. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.124082>.
- Pan, S., Shen, J., Deng, Z., Zhang, X., Pan, B. (2021). Metastable nano-zirconium phosphate inside gel-type ion exchanger for enhanced removal of heavy metals. *Journal Of Hazardous Materials*, 423, 127158. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127158>.
- Pani, A., Lauriola, M., Romandini, A., Scaglione, F. (2020). Macrolides and viral infections: focus on azithromycin in COVID-19 pathology. *International Journal Of Antimicrobial Agents*, 56(2), 106053. <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2020.106053>.
- Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Mlsna, T., Pittman, C. U., Mohan, D. (2019). Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: chemistry, occurrence, effects, and removal methods. *Chemical Reviews*, 119(6), 3510-3673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>.
- Pearson, J. C., Gillett, E., Gadri, N. D., Dionne, B. (2025). Tetracyclines, the old and the new: a narrative review. *CMI Communications*, 105059. <https://doi.org/10.1016/j.cmicom.2025.105059>.
- Peng, P., Hu, A., Gerlich, A. P., Zou, G., Liu, L., Zhou, Y. N. (2015). Joining of silver nanomaterials at low temperatures: processes, properties, and applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(23), 12597-12618. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02134>.

- Perera, H., Gurunathanan, V., Singh, A., Mantilaka, M., Das, G., Arya, S. (2024). Magnesium oxide (MgO) nanoadsorbents in wastewater treatment: A comprehensive review. *Journal Of Magnesium And Alloys*, 12(5), 1709-1773. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2024.05.003>.
- Pham, P. V. (2017). Medical biotechnology. En Elsevier eBooks (pp. 449-469). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-804659-3.00019-1>.
- Podobiński, J., Datka, J. (2024). Characterisation of basic sites on Ga₂O₃, MgO, and ZnO with preadsorbed ethanol and ammonia—IR study. *Molecules*, 29(13), 1-7. <https://doi.org/10.3390/molecules29133070>.
- Porubcan, L. S., Serna, C. J., White, J. L., Hem, S. L. (1978). mechanism of adsorption of clindamycin and tetracycline by montmorillonite. *Journal Of Pharmaceutical Sciences* 67(8), 1081-1087. <https://doi.org/10.1002/jps.2600670815>.
- Prado-Gonjal, Jesús, Morán, Emilio. (2011). Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*. 107. 129-136.
- Qiu, J., Weng, B., Zhao, L., Chang, C., Shi, Z., Li, X., Kim, H., Hwang, Y. (2014). Synthesis and characterization of flower-like bundles of ZnO nanosheets by a surfactant-free hydrothermal process. *Journal Of Nanomaterials*, 2014(1). 1-6. <https://doi.org/10.1155/2014/281461>.
- Raj, V. J., Ghosh, R., Girigoswami, A., Girigoswami, K. (2022). Application of zinc oxide nanoflowers in environmental and biomedical science. *BBA Advances*, 2, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.bbadv.2022.100051>.
- Rakhym, A., Seilkhanova, G., Kurmanbayeva, T. (2020). Adsorption of lead (II) ions from water solutions with natural zeolite and chamotte clay. *Materials Today Proceedings*, 31, 482-485. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.672>.
- Ramimoghadam, D., Hussein, M. Z. B., Taufiq-Yap, Y. H. (2013). Synthesis and characterization of ZnO nanostructures using palm olein as biotemplate. *Chemistry Central Journal*, 7(1). 1-8. <https://doi.org/10.1186/1752-153x-7-71>.
- Rathod, M., Haldar, S., Basha, S. (2015). Nanocrystalline cellulose for removal of tetracycline hydrochloride from water via biosorption: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Ecological Engineering*, 84, 240-249. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.09.031>.
- Rodrigues, A. B. L., Rodrigues, M. L. P., Lobato, A. P. F., de Oliveira, H. M., de Souza Soares, F., Florentino, A. C., Malheiros, J. B. (2024). A strategic guide for solving problems in precipitation gravimetric analysis. *Caderno Pedagógico*, 21(2), 1-11.
- Rouhani, M., Ashrafi, S. D., Taghavi, K., Joubani, M. N., Jaafari, J. (2022). Evaluation of tetracycline removal by adsorption method using magnetic iron oxide nanoparticles (Fe₃O₄) and clinoptilolite from aqueous solutions. *Journal Of Molecular Liquids*, 356, 119040-119048. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119040>.
- Ruthven, D. M. (2001). Adsorption, fundamentals. *Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology*. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0104191518212008.a01.pub2>.
- Sankaramakrishnan, N., Jaiswal, M., Verma, N. (2013). Composite nanoflower clusters of carbon nanotubes and activated alumina: An efficient sorbent for heavy metal removal. *Chemical Engineering Journal*, 235, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.070>.
- Sanni, S. O., Oluokun, O., Akpotu, S. O., Pholosi, A., Pakade, V. E. (2024). Removal of tetracycline from the aquatic environment using activated carbon: A comparative study of adsorption performance based on the activator agents. *Heliyon*, 10(14), 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e34637>.
- Şaylan, M., Demirel, R., Ayyıldız, M. F., Chormey, D. S., Çetin, G., Bakırdere, S. (2022). Nickel hydroxide nanoflower-based dispersive solid-phase extraction of copper from water matrix. *Environmental Monitoring And Assessment*, 195(1). 1-6. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10653-0>.
- Seenivasan, R., Chang, W., Gunasekaran, S. (2015). Highly sensitive detection and removal of lead ions in water using cysteine-functionalized graphene oxide/polypyrrole nanocomposite film electrode. *ACS Applied Materials Interfaces*, 7(29), 15935-15943. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03904>.
- Seisenbaeva, G. A., Daniel, G., Nedelec, J., Gun'ko, Y. K., Kessler, V. G. (2012). High surface area ordered mesoporous nano-titania by a rapid surfactant-free approach. *Journal Of Materials Chemistry*, 22(38), 20374-20379. <https://doi.org/10.1039/c2jm33977c>.
- Sheela, T., Nayaka, Y. A., Viswanatha, R., Basavanna, S., Venkatesha, T. (2011). Kinetics and thermodynamics studies on the adsorption of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) from aqueous solution using zinc oxide nanoparticles. *Powder Technology*, 217, 163-170. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.10.023>.
- Shende, P., Kasture, P., Gaud, R. (2018). Nanoflowers: the future trend of nanotechnology for multi-applications. *Artificial Cells Nanomedicine And Biotechnology*, 46(sup1), 413-422. <https://doi.org/10.1080/21691401.2018.1428812>.
- Sianglam, P., Ngamdee, K., Ittisarnnachai, S., Promarak, V., Ren, X., Ngeontae, W. (2022). An effective strategy for the detection of tetracycline by N,S-doped carbon nanodots after preconcentration with a hybrid functional nanocomposite.

- Microchemical Journal*, 183, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.108025>.
- Singh, S., Parihar, P., Singh, R., Singh, V. P., Prasad, S. M. (2016). Heavy metal tolerance in plants: Role of transcriptomics, proteomics, metabolomics, and ionomics. *Frontiers In Plant Science*, 6. 1-12. <https://doi.org/10.3389/fpls.2015.01143>.
- Sljivic, M., Smiciklas, I., Pejanovic, S., Plecas, I. (2008). Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. *Applied Clay Science*, 43(1), 33-40. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.009>.
- Soliman, M. M., Hesselberg, T., Mohamed, A. A., Renault, D. (2022). Trophic transfer of heavy metals along a pollution gradient in a terrestrial agro-industrial food web. *Geoderma*, 413, 115748-115753. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.115748>
- Srivastava, V., Sharma, Y., Sillanpää, M. (2015). Green synthesis of magnesium oxide nanoflower and its application for the removal of divalent metallic species from synthetic wastewater. *Ceramics International*, 41(5), 6702-6709. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.112>.
- Stephenson, M. J., Atfield, M. P., Holmes, S. M., Dryfe, R. A. W. (2015). Electrochemically controlled ion exchange: proton ion exchange with sodium zeolite X and A. *Journal Of Solid State Electrochemistry*, 19(7), 1985-1992. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2851-6>.
- Sthiannopkao, S., Sreesai, S. (2009). Utilization of pulp and paper industrial wastes to remove heavy metals from metal finishing wastewater. *Journal Of Environmental Management*, 90(11), 3283-3289. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.05.006>.
- Suman, N., Kardam, A., Gera, M., Jain, V. (2014). A novel reusable nanocomposite for complete removal of dyes, heavy metals and microbial load from water based on nanocellulose and silver nano-embedded pebbles. *Environmental Technology*, 36(6), 706-714. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.959066>.
- Sun, D., Feng, S., Terrones, M., Schaak, R. E. (2015). Formation and Interlayer Decoupling of Colloidal MoSe₂ Nanoflowers. *Chemistry Of Materials*, 27(8), 3167-3175. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01129>.
- Tahir, H., Anwer, M., Khan, S., Saad, M. (2024). Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of MgO nanoparticles for the treatment of textile dye using ultrasound assisted process by Response Surface Methodology. *Desalination And Water Treatment*, 319, 100429-10434. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100429>.
- Tang, J., Su, H., Lu, Y., Chu, S. (2014). Controlled growth of ZnO nanoflowers on nanowall and nanorod networks via a hydrothermal method. *CrystEngComm*, 17(3), 592-597. <https://doi.org/10.1039/c4ce01940g>.
- Tanhaei, B., Chenar, M. P., Saghatoleslami, N., Hesampour, M., Laakso, T., Kallioinen, M., Sillanpää, M., Mänttari, M. (2014). Simultaneous removal of aniline and nickel from water by micellar-enhanced ultrafiltration with different molecular weight cut-off membranes. *Separation And Purification Technology*, 124, 26-35. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.01.009>.
- Tcholakova, S., Mitrinova, Z., Golemanov, K., Denkov, N. D., Vethamuthu, M., Ananthapadmanabhan, K. P. (2011). Control of Ostwald Ripening by Using Surfactants with High Surface Modulus. *Langmuir*, 27(24), 14807-14819. <https://doi.org/10.1021/la203952p>.
- Teng, W., Leong, K., Chakraborty, A. (2016). Revisiting adsorption cooling cycle from mathematical modelling to system development. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 63, 315-332. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.059>
- Teshale, F., Karthikeyan, R., Sahu, O. (2019). Synthesized bioadsorbent from fish scale for chromium (III) removal. *Micron*, 130, 102817-102822. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2019.102817>.
- Tirtom, V. N., Akgöl, C., Dinçer, A. (2024). Casein-copper hybrid nanoflowers: application in lead (II) and cadmium (II) ions removal from aqueous medium. *Chemistry And Ecology*, 40(4), 443-465. <https://doi.org/10.1080/02757540.2024.2321985>.
- Tolmacheva, V. V., Apyari, V. V., Ibragimova, B. N., Kochuk, E. V., Dmitrienko, S. G., Zolotov, Y. A. (2015). A polymeric magnetic adsorbent based on Fe₃O₄ nanoparticles and hypercrosslinked polystyrene for the preconcentration of tetracycline antibiotics. *Journal Of Analytical Chemistry*, 70(11), 1313-1321. <https://doi.org/10.1134/s1061934815110155>.
- Uğurlu, M., Osman, H., Vaizoğulları, A., Chaudhary, A. J. (2021). Removal of oxytetracycline using polymer coated magnetic nanoparticulate activated carbon: synthesis, characterisation and adsorption isotherms and kinetics studies. *Iranian Journal Of Chemistry & Chemical Engineering-international English Edition*, 1-10. <https://doi.org/10.30492/ijcce.2021.525693.4593>.
- Vasudevan, D., Bruland, G. L., Torrance, B. S., Upchurch, V. G., MacKay, A. A. (2009). pH-dependent ciprofloxacin sorption to soils: Interaction mechanisms and soil factors influencing sorption. *Geoderma*, 151(3-4), 68-76. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.03.007>.
- Verma, S. K., Khandegar, V., Saroha, A. K. (2013). Removal of chromium from electroplating industry effluent using electrocoagulation. *Journal Of Hazardous Toxic And Radioactive Waste*, 17(2), 146-

152. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)hz.2153-5515.0000170](https://doi.org/10.1061/(asce)hz.2153-5515.0000170).
- Wang, C., Zhang, X., Qiu, H., Huang, G., Yu, H. (2017). Bi₂₄O₃₁Br₁₀ nanosheets with controllable thickness for visible-light-driven catalytic degradation of tetracycline hydrochloride. *Applied Catalysis B Environment And Energy*, 205, 615-623. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.015>.
- Wang, H., Yuan, X., Wu, Y., Huang, H., Zeng, G., Liu, Y., Wang, X., Lin, N., Qi, Y. (2013). Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn(II) removal from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 279, 432-440. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.133>.
- Wang, X. (2012). Nanomaterials as sorbents to remove heavy metal ions in wastewater treatment. *Journal Of Environmental & Analytical Toxicology*, 02(07). 1-7. <https://doi.org/10.4172/2161-0525.1000154>.
- Wei, W. (2023). Hofmeister effects shine in nanoscience. *Advanced Science*, 10(22). doi: 10.1002/advs.202302057.
- Wu, L., Garg, S., Waite, T. D. (2024). Progress and challenges in the use of electrochemical oxidation and reduction processes for heavy metals removal and recovery from wastewaters. *Journal Of Hazardous Materials*, 479, 135581-135588. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.135581>.
- Wu, Q., Miao, W., Zhang, Y., Gao, H., Hui, D. (2020). Mechanical properties of nanomaterials: A review. *Nanotechnology Reviews*, 9(1), 259-273. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0021>.
- Xie, S. (2024). Biosorption of heavy metal ions from contaminated wastewater: an eco-friendly approach. *Green Chemistry Letters And Reviews*, 17(1). 1-6. <https://doi.org/10.1080/17518253.2024.2357213>.
- Xiong, C., Yang, Y., Zhou, Y., He, T., Luo, X., Wang, J., Mao, C. (2024). Systematic analysis of the adverse effects of commonly used clinical tetracycline drugs based on the FAERS database. *Expert Opinion On Drug Safety*, 1-9. <https://doi.org/10.1080/14740338.2024.2392865>.
- Xiong, W., Zeng, G., Yang, Z., Zhou, Y., Zhang, C., Cheng, M., Liu, Y., Hu, L., Wan, J., Zhou, C., Xu, R., Li, X. (2018). Adsorption of tetracycline antibiotics from aqueous solutions on nanocomposite multi-walled carbon nanotube functionalized MIL-53(Fe) as new adsorbent. *The Science Of The Total Environment*, 627, 235-244. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.249>.
- Xu, D., Xiao, Y., Pan, H., Mei, Y. (2019). Toxic effects of tetracycline and its degradation products on freshwater green algae. *Ecotoxicology And Environmental Safety*, 174, 43-47. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.02.063>.
- Yadav, M., Singh, G., Jadeja, R. (2021). Physical and Chemical Methods for Heavy Metal Removal. *Pollutants And Water Management*, 377-397. <https://doi.org/10.1002/9781119693635.ch15>.
- Yang, G., Gao, Q., Yang, S., Yin, S., Cai, X., Yu, X., Zhang, S., Fang, Y. (2019). Strong adsorption of tetracycline hydrochloride on magnetic carbon-coated cobalt oxide nanoparticles. *Chemosphere*, 239, 124831-124836. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019>.
- Yang, J., Yang, J. (2008). Feasibility of micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) for the heavy metal removal in soil washing effluent. Consultado el 05 de junio de 2025. Recuperado de: <http://hdl.handle.net/10203/92386>.
- Yang, X., Liu, L., Zhang, M., Tan, W., Qiu, G., Zheng, L. (2019). Improved removal capacity of magnetite for Cr(VI) by electrochemical reduction. *Journal Of Hazardous Materials*, 374, 26-34. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.008>.
- Yang, Y., Hu, X., Zhao, Y., Cui, L., Huang, Z., Long, J., Xu, J., Deng, J., Wu, C., Liao, W. (2017). Decontamination of tetracycline by thiourea-dioxide-reduced magnetic graphene oxide: Effects of pH, ionic strength, and humic acid concentration. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 495, 68-77. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.075>.
- Ye, J., Liu, J., Huang, Z., Wu, S., Dai, X., Zhang, L. Cui, L. (2019). Effect of reduced graphene oxide doping on photocatalytic reduction of Cr(VI) and photocatalytic oxidation of tetracycline by ZnAlTi layered double oxides under visible light. *Chemosphere*, 227, 505-513. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.086>.
- Yıldız, B., Durukan, İ., Şaylan, M., Zaman, B. T., Bakırdere, S. (2024). Preconcentration of bismuth using nickel hydroxide nanoflower from water samples and determination by FAAS. *Environmental Monitoring And Assessment*, 197(1). 1-5. <https://doi.org/10.1007/s10661-024-13600-3>.
- Yu, L., Zhang, P., Dai, H., Chen, L., Ma, H., Lin, M., Shen, D. (2017). An electrochemical sensor based on Co₃O₄ nanosheets for lead ions determination. *RSC Advances*, 7(63), 39611-39616. <https://doi.org/10.1039/c7ra06269a>.
- Yu, X., Cao, C. (2008). Photoresponse and Field-Emission Properties of Bismuth Sulfide Nanoflowers. *Crystal Growth & Design*, 8(11), 3951-3955. <https://doi.org/10.1021/cg701001m>.
- Yue, Y., Peng, Z., Wang, W., Cai, Y., Tan, F., Wang, X., Qiao, X. (2019). Facile preparation of MgO-loaded SiO₂ nanocomposites for tetracycline removal from aqueous solution. *Powder Technology*, 347, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.02.034>.

- Yuvaraja, G., Prasad, C., Vijaya, Y., Subbaiah, M. V. (2018). Application of ZnO nanorods as an adsorbent material for the removal of As(III) from aqueous solution: kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *International Journal Of Industrial Chemistry*, 9(1), 17-25. <https://doi.org/10.1007/s40090-018-0136-5>.
- Zhai, W., He, J., Han, P., Zeng, M., Gao, X., He, Q. (2021). Adsorption mechanism for tetracycline onto magnetic Fe₃O₄ nanoparticles: Adsorption isotherm and dynamic behavior, location of adsorption sites and interaction bonds. *Vacuum*, 195, 110634-110638. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110634>.
- Zhang, F., Wang, J., Tian, Y., Liu, C., Zhang, S., Cao, L., Zhou, Y., Zhang, S. (2023). Effective removal of tetracycline antibiotics from water by magnetic functionalized biochar derived from rice waste. *Environmental Pollution*, 330, 121681-121687. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121681>.
- Zhang, L., Tong, L., Zhu, P., Huang, P., Tan, Z., Qin, F., Shi, W., Wang, M., Nie, H., Yan, G., Huang, H. (2018). Adsorption of chlortetracycline onto biochar derived from corn cob and sugarcane bagasse. *Water Science & Technology*, 78(6), 1336-1347. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.407>.
- Zhang, N., Yi, R., Shi, R., Gao, G., Chen, G., Liu, X. (2008). Novel rose-like ZnO nanoflowers synthesized by chemical vapor deposition. *Materials Letters*, 63(3-4), 496-499. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.11.046>.
- Zhang, Y., Duan, X. (2020). Chemical precipitation of heavy metals from wastewater by using the synthetical magnesium hydroxy carbonate. *Water Science Technology*, 81(6), 1130-1136. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.208>
- Zhang, Y., Zeng, W. (2017). New insight into gas sensing performance of nanoneedle-assembled and nanosheet-assembled hierarchical NiO nanoflowers. *Materials Letters*, 195, 217-219.
- Zhao, Y., Gao, B., Sun, P., Liu, J., Liu, J. (2022). Metal and pH dependent aptamer binding of tetracyclines enabling highly sensitive fluorescence sensing. *Biosensors*, 12(9), 1-12. <https://doi.org/10.3390/bios12090717>.
- Zhao, X., Xu, L., Tian, Y., Jiao, A., Ma, H., Zhang, M., Cui, Q. (2021). Self-assembled CuS porous grade sub-nanoflowers as efficient nano-adsorbents for adsorption/self-deposition characteristics research. *Acta Physica Sinica*, 70(22), 226101-226111. <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211152>.