

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
POSGRADO EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**



**SÍNTESIS VERDE Y FUNCIONALIZACIÓN DE
NANODIAMANTES FOTOLUMINISCENTES PARA
APLICACIONES BIOMÉDICAS.**

POR

LIC. LAURA VERENIS LÓPEZ DE ARRIBA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

JUNIO, 2025

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS



**SÍNTESIS VERDE Y FUNCIONALIZACIÓN DE
NANODIAMANTES FOTOLUMINISCENTES PARA
APLICACIONES BIOMÉDICAS.**

POR

LIC. LAURA VERENIS LÓPEZ DE ARRIBA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO

2025

SÍNTESIS VERDE Y FUNCIONALIZACIÓN DE NANODIAMANTES FOTOLUMINISCENTES PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS.

Los miembros del comité de tesis aprueban la tesis realizada por la alumna Lic. Laura Verenis López De Arriba, con matrícula 2220400, como opción al grado de Maestría en Ingeniería Física Industrial.

Dra. Oxana Vasilievna Kharissova

Dra. Deyani Nocado Mena

Dr. José Rubén Morones Ibarra

Dr. Álvaro Eduardo Cordero Franco
Subdirector de Estudios de Posgrado en
Ingeniería Física Industrial

DEDICATORIA

A mis padres, José Oriol y Nancy.

*A mis tíos, Joaquín Emilio y Pedro,
y a Max.*

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, José Oriol y Nancy, por su amor incondicional, por cada palabra de aliento a la distancia, y por enseñarme el valor de la constancia y el esfuerzo. Aunque lejos físicamente, su presencia me acompañó en cada paso de este proceso.

A SECIHTI, por el apoyo brindado para la realización de mis estudios de maestría.

A mis tíos, Joaquín Emilio, Pedro y Lídice, por su afecto incondicional y sus consejos oportunos.

A Hansel, por caminar conmigo en una etapa significativa de este viaje, por creer en mí, alentarme cada día y estar siempre presente.

A mi directora de tesis, Oxana Vasilievna Kharissova, por su orientación, su sabia exigencia, compromiso constante y confianza depositada en mí. Gracias por inspirarme y por enseñarme a crecer con convicción.

A mi co-directora, Deyani Nocedo Mena, por su disposición constante, su mirada crítica y acompañamiento cercano. Gracias por aportar siempre con sabiduría, energía y ese sabor cubano que hace todo más familiar.

A Isauro Alejandro, por formar parte de cada reto y cada logro. Por acompañarme sin condiciones y recordarme siempre hacia dónde quería llegar.

Al claustro de profesores de la FCFM, por sus enseñanzas, exigencia académica y por motivarnos constantemente a alcanzar la excelencia científica.

A mis compañeros de laboratorio, por el trabajo compartido, los intercambios de ideas, y por crear un espacio colaborativo y motivador.

A mis compañeros de aula y de la maestría, por compartir esta etapa con empatía, perseverancia y compañerismo. Gracias por las conversaciones, las risas y la solidaridad en los momentos más exigentes.

Al Dr. Boris Kharissov, por motivarme siempre a ir un paso más allá, por animarme a participar en congresos, escribir artículos y por todo el conocimiento en química compartido.

Al Dr. Héctor Manuel Leija Gutiérrez, por su cercanía, sus consejos siempre acertados y su constante disposición para guiarnos.

Al Dr. José Rubén Morones Ibarra, por sus preguntas sabias, por la claridad con la que logra transmitir incluso los temas más complejos, y por acompañarme en este trabajo de tesis.

A la FCFM de la UANL, por abrirme sus puertas y brindarme una formación rigurosa.

Al posgrado de la FCQ de la UANL, por facilitarme el uso de sus instalaciones y por permitirme realizar parte de mis análisis en sus laboratorios.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA	II
AGRADECIMIENTOS	III
ÍNDICE GENERAL	V
ÍNDICE DE TABLAS	X
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
NOMENCLATURA	XVII
RESUMEN	1
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	2
1.1. Nanociencia y nanotecnología	2
1.2. Clasificación de materiales nanométricos	4
1.3. Generalidades del carbono	6
1.4. Configuración electrónica del carbono	7
1.5. Hibridación de orbitales atómicos en el carbono	8
1.6. Estados alotrópicos del carbono	10
1.7. Diamante	13
1.7.1. Propiedades y aplicaciones del diamante	13
CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO	16
2.1. Nanodiamantes	16
2.2. Síntesis de NDs y sus aplicaciones	16
2.2.1. Síntesis por detonación	16

2.2.2. Síntesis por deposición química de vapor (CVD)	19
2.2.3. Síntesis por altas presiones y altas temperaturas (HPHT).....	21
2.2.4. Síntesis por pulso de luz hidrodinámica (LHDP).....	22
2.2.5. Síntesis asistida por láser.....	22
2.2.6. Síntesis por ultrasonido	23
2.3. Estructura y propiedades de los NDs	24
2.4. Morfología de los NDs	25
2.5. Luminiscencia	26
2.5.1. Fluorescencia.....	28
2.6. Propiedades de los FNDs y aplicaciones	29
2.6.1. Propiedades ópticas.....	30
2.6.2. Propiedades magnéticas.....	31
2.6.3. Propiedades de biocompatibilidad	32
2.6.4. Propiedades químicas.....	33
2.7. Funcionalización de NDs.....	34
2.7.1. Cissus incisa	35
CAPÍTULO 3: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.	37
3.1. Justificación	37
3.2. Hipótesis	37
3.3. Objetivos	37
3.3.1. Objetivo general.....	37
3.3.2. Objetivos específicos	38
CAPÍTULO 4: EXPERIMENTACIÓN.....	39

4.1. Generalidades	39
4.2. Materiales, reactivos y equipamientos	39
4.2.1. Materiales y reactivos	39
4.2.2. Equipamientos.....	39
4.3. Etapas experimentales.	40
4.3.1. Síntesis de NDs por método hidrotermal.....	40
4.3.2. Síntesis y funcionalización de los NDs	42
4.3.3. Obtención de NDs funcionalizados con el extracto vegetal.....	44
4.4. Técnicas de caracterización	47
4.4.1. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)	47
4.4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	47
4.4.3. Microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM).....	47
4.4.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)	48
4.4.5. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)	48
4.4.6. Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL).....	48
CAPÍTULO 5: TÉCNICAS INSTRUMENTALES	49
5.1. Técnicas de caracterización de nanomateriales	49
5.1.1. Espectroscopía infrarroja.....	49
5.1.2. Espectroscopía ultravioleta-visible	49
5.1.3. Espectroscopía de fotoluminiscencia	51
5.1.4. Microscopía electrónica de transmisión	51
5.1.5. Microscopía electrónica de barrido.....	52
CAPÍTULO 6: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
6.1. Caracterización de NDs primarios mediante HR-TEM, SEM y FT-IR	53

6.2. Análisis de los agentes funcionales (AA, TF, UR, H₂O₂)	55
6.2.1. Caracterización de los agentes funcionales por FT-IR.....	58
6.3. Caracterización de muestras control de NDs por UV-Vis	60
6.4. Modificación de la superficie de NDs por ultrasonido	63
6.4.1. Influencia del ultrasonido en la síntesis y funcionalización de los NDs	64
6.4.2. Emisión luminiscente de las muestras tratadas con ultrasonido	66
6.4.3. Caracterización de las muestras tratadas con ultrasonido por FT-IR.....	69
6.4.4. Caracterización de las muestras tratadas con ultrasonido por UV-Vis.....	71
6.4.5. Análisis fotoluminiscente de las muestras tratadas con ultrasonido.....	73
6.5. Proceso combinado de O₃ y ultrasonido en NDs	75
6.5.1. Influencia del O ₃ en la funcionalización de los NDs.....	76
6.5.2. Emisión luminiscente de las muestras que recibieron un tratamiento combinado con O ₃ y ultrasonido.....	77
6.5.3. Caracterización de las muestras que recibieron un tratamiento combinado con O ₃ y ultrasonido por FT-IR.....	79
6.5.4. Caracterización de las muestras que recibieron un tratamiento combinado con O ₃ y ultrasonido por UV-Vis.....	81
6.5.5. Análisis fotoluminiscente de las muestras que recibieron un tratamiento combinado con O ₃ y ultrasonido.....	82
6.6. Funcionalización de NDs con extracto del tallo de Cissus incisa	84
6.6.1. Caracterización del extracto de Cissus incisa por FT-IR y UV-Vis.....	85
6.6.2. Análisis de la emisión fotoluminiscente del extracto de Cissus incisa	86
6.6.3. Emisión luminiscente de las muestras funcionalizadas con extracto.....	87
6.7. Caracterización de las muestras funcionalizadas con extracto previamente tratadas con ultrasonido	90

6.7.1. Caracterización por FT-IR.....	90
6.7.2. Caracterización por UV-Vis.....	91
6.7.3. Análisis fotoluminiscente.....	93
6.7.4. Caracterización por STEM.....	97
6.8. Muestras funcionalizadas con extracto previamente tratadas con O₃ y ultrasonido .	101
6.8.1. Caracterización por FT-IR.....	101
6.8.2. Caracterización por UV-Vis.....	103
6.8.3. Análisis fotoluminiscente.....	104
CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES	106
CAPÍTULO 8: RECOMENDACIONES	108
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
ANEXOS	121

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1: Propiedades del C.....</i>	<i>7</i>
<i>Tabla 2: Comparación de alótropos del C: grafito, grafeno, nanotubos de carbono y fullerenos.....</i>	<i>12</i>
<i>Tabla 3: Variantes de la síntesis de NDs por detonación.....</i>	<i>17</i>
<i>Tabla 4: Tipos de luminiscencia según el método de excitación.</i>	<i>27</i>
<i>Tabla 5: Equipos utilizados en la síntesis y tratamiento de NDs.</i>	<i>40</i>
<i>Tabla 6: Composición de las muestras control.</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 7: Composición de las muestras tratadas con ultrasonido.....</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 8: Composición de las muestras tratadas con O₃ y ultrasonido.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabla 9: Composición de las muestras funcionalizadas con extracto y tratadas con ultrasonido.</i>	<i>46</i>
<i>Tabla 10: Composición de las muestras funcionalizadas con extracto, tratadas con O₃ y ultrasonido.....</i>	<i>46</i>
<i>Tabla 11: Porcentaje de optimización en el tiempo de tratamiento mediante O₃ y ultrasonido, en comparación con el ultrasonido aplicado de forma aislada.....</i>	<i>77</i>

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1: Efecto de tamaño cuántico en nanomateriales.</i>	4
<i>Figura 2: Ilustración de nanomateriales 0D, 1D, 2D y 3D ⁷.</i>	5
<i>Figura 3: Métodos de producción de nanomateriales: top-down y bottom.</i>	6
<i>Figura 4: Proceso triple alfa donde tres núcleos de ⁴He, dan lugar a un núcleo de ¹²C, con un intermediario de ⁸Be ¹¹.</i>	7
<i>Figura 5: Orbitales en el átomo de C.</i>	8
<i>Figura 6: Distintas hibridaciones del átomo de C y sus ángulos correspondientes: a) sp^3, b) sp^2, c) sp.</i>	9
<i>Figura 7: Comportamiento del átomo de C desde su estado basal hasta presentar hibridación: a) digonal, b) trigonal, c) tetragonal.</i>	10
<i>Figura 8: Formas alotrópica del C.</i>	11
<i>Figura 9: Ejemplar de kimberlita, roca ígnea volcánica que actúa como portadora de diamantes.</i>	13
<i>Figura 10: Diagrama de fases del C.</i>	18
<i>Figura 11: Imágenes a) SEM y b) HR-TEM, de NDs obtenidos por detonación ⁴⁸.</i>	19
<i>Figura 12: Análisis SEM de NDs obtenidos mediante CVD bajo diferentes condiciones experimentales: a) tras 40 minutos de CVD utilizando 300 W de potencia, 0.5 % de CH_4 y presión de 8 Torr y b) nucleación de cristallitos de diamante sobre un sustrato virgen de Si (100), empleando 800 W de potencia de microondas, 0.5 % de CH_4 en el gas de alimentación, presión de 27 Torr y duración de 120 min ⁵².</i>	20
<i>Figura 13: Representación esquemática de la síntesis de NDs mediante HFCVD.</i>	20
<i>Figura 14: a) Imagen SEM inicial de la muestra tratada a 7.5–8.0 GPa, 1650–1700 °C durante 30 segundos. b) Imagen TEM de nanopolvo de diamante fluorinado después del tratamiento HPHT ⁵⁹.</i>	21
<i>Figura 15: Imágenes de NDs obtenidos por LHDP analizados por a) HR-TEM y b) SEM ⁶¹.</i>	22
<i>Figura 16: Imágenes TEM a) del producto sin purificación después de la irradiación láser y b) del producto purificado ⁶⁵.</i>	23
<i>Figura 17: a) Estructura interna del núcleo de NDs y b) grupos funcionales en su superficie.</i>	24

<i>Figura 18: Clasificación de los NDs según su tamaño.</i>	25
<i>Figura 19: Morfología de las muestras con (a) los diamantes microcristalinos, (b) los NDs de 150 nm y (c) los NDs de 50 nm ⁷⁵.</i>	26
<i>Figura 20: Esquema de la emisión de luz tras un proceso de excitación electrónica.</i>	27
<i>Figura 21: Esquema de los procesos de emisión luminosa tras una excitación.</i>	28
<i>Figura 22: Diagrama de Jablonski que muestra las posibles transiciones electrónicas entre el estado fundamental (S_0) y los estados excitados singlete (S_1 y S_2) y triplete (T_0).</i>	28
<i>Figura 23: Centro de NV en NDs ⁸⁵.</i>	31
<i>Figura 24: Estados electrónicos de los NDs.</i>	31
<i>Figura 25: Los grupos funcionales de la superficie de los NDs pueden interactuar electrostáticamente o por medio de enlaces con otras moléculas, por ejemplo, proteínas.</i>	33
<i>Figura 26: Pasos hacia la teranóstica con NDs.</i>	34
<i>Figura 27: Grupos para funcionalización de superficie de los NDs ⁹⁷.</i>	35
<i>Figura 28: Compuestos bioactivos identificados en C.incisa.</i>	36
<i>Figura 29: Esquema general de síntesis para la obtención de NDs.</i>	41
<i>Figura 30: Esquemas de obtención de NDs funcionalizados con C.incisa, a partir de la preparación de las muestras tratadas: a) con ultrasonido y b) con O_3 y ultrasonido.</i>	45
<i>Figura 31: Rangos del espectro UV.</i>	50
<i>Figura 32: Esquema general de la técnica de espectroscopía de PL.</i>	51
<i>Figura 33: Interacción del haz de electrones con la muestra.</i>	52
<i>Figura 34: NDs obtenidos por síntesis hidrotermal antes de su preparación y tratamiento.</i>	53
<i>Figura 35: NDs obtenidos por síntesis hidrotermal antes de ser sometidos a tratamientos y funcionalización: a) Imagen HR-TEM (escala de 5 nm), donde se observa la morfología y distribución de las nanopartículas; b) Imagen SEM (escala de 500 nm y 100 00X), que muestra la dispersión de los NDs.</i>	54
<i>Figura 36: Espectro FT-IR de NDs sólidos antes de las etapas de funcionalización y tratamientos.</i>	55
<i>Figura 37: Estructura de las moléculas utilizadas en el experimento: a) AA ¹¹¹ y b) TF ¹¹². c) Formación de H_2O_2 al combinar AA+TF.</i>	56

Figura 38: Estructura de las moléculas utilizadas en el experimento: c) UR ¹¹⁶ y d) H ₂ O ₂ . -----	57
Figura 39: Espectros FT-IR de los compuestos de interés utilizados en la primera funcionalización de los NDs: a) AA, b) TF, c) UR y d) H ₂ O ₂ .-----	58
Figura 40: Muestras de NDs funcionalizados con compuestos activos sin recibir tratamientos de ultrasonido y O ₃ , analizadas bajo: a) luz blanca y b) luz UV. Leyenda: MC1 (NDs+AD); MC2 (NDs+AD+H ₂ O ₂ _5ml); MC3 (NDs+AD+H ₂ O ₂ _2.5ml); MC4 (NDs+AD+TF); MC5 (NDs+AD+AA+TF); MC6 (NDs+AD+TF+UR); MC7 (NDs+AD+UR); MC8 (NDs+AD+AA).-----	60
Figura 41: Espectros de UV-Vis de las muestras control: a) MC1 , MC2 y MC3 ; b) MC4 , MC5 y MC8 ; y c) MC6 y MC7 . Leyenda: MC1 (NDs+AD); MC2 (NDs+AD+H ₂ O ₂ _5ml); MC3 (NDs+AD+H ₂ O ₂ _2.5ml); MC4 (NDs+AD+TF); MC5 (NDs+AD+AA+TF); MC6 (NDs+AD+TF+UR); MC7 (NDs+AD+UR); MC8 (NDs+AD+AA). 62	62
Figura 42: Variación de temperatura durante el tratamiento ultrasónico aplicado a los NDs funcionalizados con compuestos activos (AA, TF, UR y H ₂ O ₂).-----	64
Figura 43: a) Efectos de cavitación ultrasónica ¹¹⁹ . b) Efectos del ultrasonido sobre NDs.-----	65
Figura 44: Muestras de NDs tratadas con ultrasonido antes de los procesos de centrifugación, filtrado y funcionalización con extracto vegetal; analizadas bajo: a) luz blanca y b) luz UV. Leyenda: U-M1 (NDs+AD); U-M2 (NDs+AD+H ₂ O ₂ _5ml); U-M3 (NDs+AD+UR); U-M4 (NDs+AD+TF+UR); U-M5 (NDs+AD+TF); U-M6 (NDs+AD+AA+TF); U-M7 (NDs+AD+AA) -----	67
Figura 45: Muestras de NDs tratadas con ultrasonido tras los procesos de centrifugación y filtrado, y antes de su funcionalización con extracto vegetal; analizadas bajo: a) luz blanca y b) luz UV. Leyenda: U-M1 (NDs+AD); U-M2 (NDs+AD+H ₂ O ₂ _5ml); U-M3 (NDs+AD+UR); U-M4 (NDs+AD+TF+UR); U-M5 (NDs+AD+TF); U-M6 (NDs+AD+AA+TF); U-M7 (NDs+AD+AA). -----	68
Figura 46: Espectros FT-IR de las muestras de NDs tratados con ultrasonido comparados con sus respectivas muestras controles: a) MC1 y U-M1 ; b) MC2 y U-M2 ; c) MC7 y U-M3 , MC6 y U-M4 ; d) MC4 y U-M5 ; y e) MC5 y U-M6 , MC8 y U-M7 . Leyenda: MC1 y U-M1 (NDs+AD); MC2 y U-M2 (NDs+AD+H ₂ O ₂ _5ml); MC7 y U-M3 (NDs+AD+UR); MC6 y U-M4 (NDs+AD+TF+UR); MC4 y U-M5 (NDs+AD+TF); MC5 y U-M6 (NDs+AD+AA+TF); MC8 y U-M7 (NDs+AD+AA).-----	70

Figura 47: Espectros UV-Vis de las muestras de NDs tratados con ultrasonido: a) **U-M1, U-M3, U-M4 y U-M5**; b) **U-M1, U-M5, U-M6 y U-M7**; y c) **U-M1, U-M2 y U-M6**. Leyenda: **U-M1** (NDs+AD); **U-M2** (NDs+AD+H₂O₂_5ml); **U-M3** (NDs+AD+UR); **U-M4** (NDs+AD+TF+UR); **U-M5** (NDs+AD+TF); **U-M6** (NDs+AD+AA+TF); **U-M7** (NDs+AD+AA).----- 72

Figura 48: Espectros de fotoluminiscencia de las muestras de NDs tratados con ultrasonido, registrados bajo distintas longitudes de onda de excitación: a) y b) **U-M1**; c) y d) **U-M5**; e) y f) **U-M6**. Leyenda: **U-M1** (NDs+AD); **U-M5** (NDs+AD+TF); **U-M6** (NDs+AD+AA+TF).----- 74

Figura 49: Efecto de oxidación del O₃.----- 76

Figura 50: Muestras de NDs analizados: a) bajo luz blanca antes de iniciar el tratamiento con O₃; b) bajo luz blanca después de finalizar el tratamiento de O₃; y c) bajo luz UV (365 nm) al finalizar el proceso de ultrasonido. Leyenda: **OU-M6** (NDs+AD+H₂O₂_5ml); **OU-M9** (NDs+AD+TF); **OU-M10** (NDs+AD+TF+AA); **OU-M12** (NDs+AD+TF+UR).----- 78

Figura 51: Muestras de NDs después de recibir tratamiento con O₃ y ultrasonido, seguidas de centrifugación y filtrado, observadas bajo irradiación UV (365 nm). Leyenda: **OU-M8** (NDs+AD+TF_0.75h_O₃); **OU-M9** (NDs+AD+TF_1.5h_O₃); **OU-M10** (NDs+AD+TF+AA_0.75h_O₃); **OU-M11** (NDs+AD+TF+AA_1.5h_O₃); **OU-M12** (NDs+AD+TF+UR_0.75h_O₃); **OU-M13** (NDs+AD+TF+UR_1.5h_O₃).79

Figura 52: Espectros FT-IR de las muestras de NDs que recibieron los tratamientos combinados de O₃ y ultrasonido: **OU-M2 y OU-M3**; b) **OU-M5 y OU-M6**; c) **OU-M8 y OU-M9**; d) **OU-M10 y OU-M11**; y e) **OU-M12 y OU-M13**. Leyenda: **OU-M2** (NDs+AD+H₂O₂_2.5ml_0.75h_O₃); **OU-M3** (NDs+AD+H₂O₂_2.5ml_1.5h_O₃); **OU-M5** (NDs+AD+H₂O₂_5ml_0.75h_O₃); **OU-M6** (NDs+AD+H₂O₂_5ml_1.5h_O₃); **OU-M8** (NDs+AD+TF_0.75h_O₃); **OU-M9** (NDs+AD+TF_1.5h_O₃); **OU-M10** (NDs+AD+TF+AA_0.75h_O₃); **OU-M11** (NDs+AD+TF+AA_1.5h_O₃); **OU-M12** (NDs+AD+TF+UR_0.75h_O₃); **OU-M13** (NDs+AD+TF+UR_1.5h_O₃).----- 80

Figura 53: Espectros UV-Vis de muestras de NDs que recibieron los tratamientos combinados de O₃ y ultrasonido: **OU-M6, OU-M9, OU-M10 y OU-M12**. Leyenda: **OU-M6** (NDs+AD+H₂O₂_5ml_1.5h_O₃); **OU-M9** (NDs+AD+TF_1.5h_O₃); **OU-M10** (NDs+AD+TF+AA_0.75h_O₃); **OU-M12** (NDs+AD+TF+UR_0.75h_O₃).----- 82

Figura 54: Espectros de PL de las muestras de NDs tratados con O_3 y ultrasonido, registrados bajo distintas longitudes de onda de excitación: a) y b) OU-M9 ; c) y d) OU-M10 ; y e) y f) OU-M12 . Leyenda: OU-M9 (NDs+AD+TF_1.5h_ O_3); OU-M10 (NDs+AD+TF+AA_0.75h_ O_3); OU-M12 (NDs+AD+TF+UR_0.75h_ O_3). -----	83
Figura 55: Extracto del tallo de <i>C.incisa</i> bajo la emisión de a) luz blanca y b) luz UV (365 nm). -----	85
Figura 56: Espectro a) FT-IR y b) UV-Vis del extracto de <i>C.incisa</i> . -----	86
Figura 57: Espectro de PL del extracto obtenido del tallo de <i>C.incisa</i> . -----	87
Figura 58: Imágenes de NDs tratados por ultrasonido y posteriormente funcionalizados con extracto de <i>C.incisa</i> : a) bajo luz blanca, y b–d) bajo UV a 365 nm. Imágenes de NDs sometidos a tratamiento combinado de O_3 y ultrasonido y posteriormente funcionalizados con extracto de <i>C.incisa</i> : e) bajo luz blanca y f) bajo UV a 365 nm. Leyenda: MC1_F y U-M1_F (NDs+AD+C.i); U-M2_F (NDs+AD+H ₂ O ₂ _5ml+C.i_5μl); U-M2_F (NDs+AD+H ₂ O ₂ _5ml+C.i); U-M4_F (NDs+AD+TF+UR+C.i); U-M5_F (NDs+AD+TF+C.i); U-M6_F (NDs+AD+AA+TF+C.i); OU-M2_F (NDs+AD+H ₂ O ₂ _2.5ml_0.75h_ O_3); OU-M3_F (NDs+AD+H ₂ O ₂ _2.5ml_1.5h_ O_3); OU-M5_F (NDs+AD+H ₂ O ₂ _5ml_0.75h_ O_3); OU-M6_F (NDs+AD+H ₂ O ₂ _5ml_1.5h_ O_3); OU-M8 (NDs+AD+TF_0.75h_ O_3); OU-M9 (NDs+AD+TF_1.5h_ O_3); OU-M10 (NDs+AD+TF+AA_0.75h_ O_3); OU-M11 (NDs+AD+TF+AA_1.5h_ O_3); OU-M12 (NDs+AD+TF+UR_0.75h_ O_3); OU-M13 (NDs+AD+TF+UR_1.5h_ O_3). -----	89
Figura 59: Evolución de la intensidad de emisión fotoluminiscente en la muestra U-M5_F (NDs+AD+TF+C.i) durante los 30 días posteriores a la funcionalización. -----	90
Figura 60: Espectro FT-IR de muestras de NDs tratadas con ultrasonido y funcionalizados con extracto del tallo de <i>C.incisa</i> : U-M1_F , U-M2_F , U-M4_F , U-M5_F y U-M6_F . Leyenda: U-M1_F (NDs+AD+C.i); U-M2_F (NDs+AD+H ₂ O ₂ _5ml+C.i); U-M4_F (NDs+AD+TF+UR+C.i); U-M5_F (NDs+AD+TF+C.i); U-M6_F (NDs+AD+AA+TF+C.i). -----	91
Figura 61: Espectro UV-Vis de muestras de NDs tratadas con ultrasonido y funcionalizados con extracto del tallo de <i>C.incisa</i> : U-M1_F , U-M2_F , U-M4_F , U-M5_F y U-M6_F . Leyenda: U-M1_F (NDs+AD+C.i); U-M2_F (NDs+AD+H ₂ O ₂ _5ml+C.i); U-M4_F (NDs+AD+TF+UR+C.i); U-M5_F (NDs+AD+TF+C.i); U-M6_F (NDs+AD+AA+TF+C.i). -----	92

Figura 62: Espectros de PL de muestras de NDs funcionalizados con *C.incisa* previamente tratados con ultrasonido, registrados bajo distintas longitudes de onda de excitación: (a-c) **U-M1_F**; (d-f) **U-M2_F**; (g y h) **U-M4_F**; (i-k) **U-M5_F**; y (l-n) **U-M6_F**. Leyenda: **U-M1_F** (NDs+AD+C.i); **U-M2_F** (NDs+AD+H₂O₂_5ml+C.i); **U-M4_F** (NDs+AD+TF+UR+C.i); **U-M5_F** (NDs+AD+TF+C.i); **U-M6_F** (NDs+AD+AA+TF+C.i). ----- 96

Figura 63: Análisis de las muestras **U-M1_F** (a–c), **U-M2_F** (d–f) y **U-M6_F** (g–i) mediante TEM (a, d, g), SEM (b, e, h) y distribución del diámetro equivalente de partículas. Los histogramas (c, f, i) se obtuvieron a partir de las imágenes TEM. En todos los casos, la mayor concentración de partículas se encontró en el intervalo por debajo de 50 nm. Leyenda: **U-M1_F** (NDs+AD+C.i); **U-M2_F** (NDs+AD+H₂O₂_5ml+C.i); **U-M6_F** (NDs+AD+AA+TF+C.i).----- 100

Figura 64: Espectro FT-IR de muestras de NDs funcionalizados con extracto del tallo de *C.incisa* y previamente tratados con O₃ y ultrasonido: **OU-M6_F**, **OU-M9_F**, **OU-M10_F** y **OU-M12_F**. Leyenda: **OU-M6_F** (NDs+AD+H₂O₂_5ml_1.5h_O₃); **OU-M9_F** (NDs+AD+TF_1.5h_O₃); **OU-M10_F** (NDs+AD+TF+AA_0.75h_O₃); **OU-M12_F** (NDs+AD+TF+UR_0.75h_O₃).----- 102

Figura 65: Espectro UV-Vis de muestras de NDs previamente tratados con O₃ y ultrasonido, y finalmente funcionalizados con el extracto vegetal: **OU-M6_F**, **OU-M9_F**, **OU-M10_F** y **OU-M12_F**. Leyenda: **OU-M6_F** (NDs+AD+H₂O₂_5ml_1.5h_O₃); **OU-M9_F** (NDs+AD+TF_1.5h_O₃); **OU-M10_F** (NDs+AD+TF+AA_0.75h_O₃); **OU-M12_F** (NDs+AD+TF+UR_0.75h_O₃).----- 103

Figura 66: Espectros de PL de muestras de NDs funcionalizados con *C.incisa* previamente tratados con O₃ y ultrasonido, registrados bajo distintas longitudes de onda de excitación: **a) y b) OU-M6_F**; **c) y d) OU-M9_F**; **e) y f) OU-M10_F**; y **g) y h) OU-M12_F**. Leyenda: **OU-M6_F** (NDs+AD+H₂O₂_5ml_1.5h_O₃); **OU-M9_F** (NDs+AD+TF_1.5h_O₃); **OU-M10_F** (NDs+AD+TF+AA_0.75h_O₃); **OU-M12_F** (NDs+AD+TF+UR_0.75h_O₃).----- 105

NOMENCLATURA

Elementos químicos

Al	Aluminio
Ar	Argón
B	Boro
Be	Berilio
C	Carbono
Cu	Cobre
Ge	Germanio
H	Hidrógeno
He	Helio
Li	Litio
N	Nitrógeno
O	Oxígeno
Si	Silicio

Moléculas y compuestos

AA	Ácido ascórbico
AD	Agua destilada
CH ₄	Metano
CO ₂	Dióxido de carbono
HNO ₃	Ácido nítrico
HCl	Ácido clorhídrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
CS ₂	Disulfuro de carbono
DMSO	Dimetilsulfóxido
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
O ₃	Ozono
SiC	Carburo de silicio
SiO ₂	Óxido de silicio
C ₁₀ H ₈ O ₄	(PET) Polietilentereftalato

Si_3N_4	Nitruro de silicio
TF	Teraftalato (sal sódica de ftalocianina de cobalto)
UR	Urea
TNT	Trinitrotolueno: compuesto explosivo aromático
RDX	Hexógeno o ciclotrimetilentrinitramina: explosivo de alta energía

Grupos funcionales

C-H_x	Enlace carbono-hidrógeno (alifáticos)
CH_2	Grupo metileno
CH_3	Grupo metilo
C-N	Enlace carbono-nitrógeno
C-N-C	Enlace carbono-nitrógeno-carbono
H-C=N	Grupo imina
C=O	Grupo carbonilo
C=C	Doble enlace carbono-carbono
C-O	Enlace carbono-oxígeno
C-O-C	Enlace carbono-oxígeno-carbono
COOH	Grupo carboxilo
COO^-	Grupo carboxilato
CONH_2	Grupo amida
NH_2	Grupo amino
NH_3^+	Grupo amonio protonado
O-H	Grupo hidroxilo
H-O-O	Grupo hidroperóxido
Co-N	Enlace cobalto-nitrógeno

Materiales y sistemas

<i>C.i</i>	<i>Cissus incisa</i> (extracto vegetal)
FNDs	Nanodiamantes fluorescentes
NDs	Nanodiamantes
C_{60}	Molécula de fullereno
C_{NDs}	Concentración de nanodiamantes
C_{TF}	Concentración de teraftal
C_{AA}	Concentración de ácido ascórbico

C_{UR} Concentración de urea

Muestras experimentales

MC#	Muestras control
U-M#	Muestras tratadas con ultrasonido
OU-M#	Muestras que recibieron un tratamiento combinado con O ₃ y ultrasonido
U-M#_F	Muestras funcionalizadas con extracto, previamente tratadas con ultrasonido
OU-M#_F	Muestras funcionalizadas con extracto, previamente tratadas con O ₃ y ultrasonido.

Técnicas instrumentales

AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
ATR	Reflectancia Total Atenuada
FT-IR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
MFM	Microscopía de Fuerza Magnética
PL	Espectroscopía de Fotoluminiscencia
R-X	Rayos X
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
STEM	Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
HR-TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
UV-Vis	Espectroscopía Ultravioleta-Visible

Métodos de síntesis

CVD	Deposición Química en Fase de Vapor
HFCVD	CVD con filamento caliente
RFCVD	CVD por radiofrecuencia
PECVD	Deposición asistida por plasma
HPHT	Alta presión y alta temperatura
LHDP	Pulso de luz hidrodinámica
MWCNTs	Nanotubos de carbono de pared múltiple
SWCNTs	Nanotubos de carbono de pared simple
ODMR	Resonancia Magnética Detectada Ópticamente

Unidades

Å	Angstrom ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
pm	Picómetro
nm	Nanómetro
ppm	Partes por millón
$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Kilojulios por mol: unidad de energía por cantidad de sustancia
W/mK	Vatios por metro-kelvin: unidad de conductividad térmica
nT/ $\sqrt{\text{Hz}}$	Nanoteslas por raíz de Hertz

Otros símbolos y conceptos

Z	Número atómico
NEA	Afinidad electrónica negativa (Negative Electron Affinity)
NV	Centro de vacancia nitrógeno
N–V–N	Centro de doble vacancia nitrógeno
NV ⁰	Estado neutro
NV ⁻	Estado cargado negativamente
ZPL	Línea de cero-fonón
0D	Nanomateriales cero-dimensionales
1D	Nanomateriales unidimensionales
2D	Nanomateriales bidimensionales
3D	Nanomateriales tridimensionales
sp	Hibridación del carbono con dos orbitales híbridos lineales y dos orbitales p no hibridados (estructura lineal)
sp ²	Hibridación del carbono con tres orbitales híbridos en el mismo plano y un orbital p perpendicular (estructura trigonal plana)
sp ³	Hibridación del carbono con cuatro orbitales híbridos equivalentes (estructura tetraédrica)
S ₀	Estado electrónico fundamental singlete
S ₁	Primer estado excitado singlete
S ₂	Segundo estado excitado singlete
T ₀	Estado triplete fundamental
$\pi \rightarrow \pi^*$	Transición electrónica entre orbitales π y π^*
$n \rightarrow \pi^*$	Transición electrónica entre orbitales n y π^*
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	Transición electrónica entre orbitales σ y σ^*

RESUMEN

Los nanodiamantes (NDs) son nanopartículas de carbono que destacan por su excelente biocompatibilidad, estabilidad química y propiedades ópticas, convirtiéndolos en candidatos prometedores para aplicaciones biomédicas. Con el objetivo de favorecer la presencia de propiedades fotoluminiscentes en estas nanopartículas, se desarrolló una estrategia de síntesis y funcionalización sustentable que integra tratamientos físico-químicos con moléculas orgánicas y extractos vegetales (*Cissus incisa*). Los NDs primarios fueron obtenidos previamente mediante método hidrotermal asistido por radiación de microondas y posteriormente funcionalizados con ácido ascórbico (AA), teraftal (TF), urea (UR) y peróxido de hidrógeno al 30% (H₂O₂). Para potenciar su activación superficial se aplicaron tratamientos de ultrasonido directo durante 15 y 20 horas, así como combinaciones de exposición a ozono (O₃) durante 0.75 y 1.5 horas, seguidas por ultrasonido durante 5 horas. Antes de la etapa final de funcionalización, tanto las suspensiones de NDs como el extracto vegetal obtenido de los tallos de *Cissus incisa*, fueron sometidos a un proceso de limpieza mediante centrifugación y filtrado con membranas de 200 nm. La elección de este agente vegetal se fundamentó en su alto contenido de metabolitos bioactivos con propiedades antibacterianas, antiinflamatorias y capacidad para contribuir directamente a la luminiscencia del sistema. Los nanosistemas resultantes de ambos procesos de funcionalización fueron caracterizados mediante espectroscopía FT-IR, UV-Vis y fotoluminiscencia (PL), así como microscopía electrónica en modo STEM. Los análisis confirmaron la incorporación de grupos funcionales oxidativos y nitrogenados, así como la formación de centros de vacancia NV⁻ responsables de la emisión luminosa. El tratamiento combinado con O₃ y ultrasonido favoreció con mayor eficacia la formación de los centros emisores y, además, redujo de forma significativa la duración del proceso experimental. De forma notable, la funcionalización con *Cissus incisa* provocó un desplazamiento de la emisión del extracto puro del rango UV-C al UV-A. Se observó una luminiscencia que variaba entre verde-lima y azul tenue, la cual se transformaba a un tono rosa-naranja tras la incorporación del extracto vegetal. Los resultados obtenidos confirman la eficacia y reproducibilidad de la metodología aplicada, respaldando el potencial de estos nanodiamantes fluorescentes (FNDs) en bioimagen, diagnóstico, y sistemas de liberación controlada de fármacos.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. Nanociencia y nanotecnología

La nanociencia y la nanotecnología constituyen un campo de estudio interdisciplinario que ha transformado la ciencia y la ingeniería modernas al permitir la exploración y modificación de la materia en dimensiones comprendidas entre 1 y 100 nanómetros (nm). Mientras la nanociencia se centra en el estudio de los principios fundamentales que rigen el comportamiento de los materiales a esta escala, la nanotecnología aplica estos conocimientos para el diseño, caracterización y fabricación de estructuras, dispositivos y sistemas con propiedades avanzadas. Dentro de sus principales objetivos destaca la comprensión de la dinámica del movimiento de los átomos para optimizar las propiedades de los materiales, así como el aprovechamiento de los mecanismos de autoorganización atómica para generar estructuras ordenadas a partir de componentes simples ¹. Asimismo, la optimización en el uso de los materiales resulta clave, ya que contribuye a minimizar el desperdicio y a reducir el impacto ambiental derivado de los procesos de producción y aplicación de la nanotecnología.

A escala nanométrica, las leyes de la física clásica resultan insuficientes para describir el comportamiento de los materiales, y es aquí donde la mecánica cuántica juega un papel fundamental. En este contexto, los efectos cuánticos dominan el comportamiento de los materiales ². Algunos de los principios esenciales que caracterizan el comportamiento cuántico en esta escala son:

- Los átomos y partículas absorben o emiten energía en unidades discretas denominadas cuantos.
- La luz puede comportarse tanto como una onda o como un conjunto de partículas llamadas fotones, dependiendo de las condiciones del experimento.
- Las partículas pueden exhibir propiedades ondulatorias en ciertos contextos.
- El principio de incertidumbre de Heisenberg establece que existe un límite fundamental en la precisión con la que se pueden medir simultáneamente dos propiedades complementarias de una partícula, como su posición y su velocidad (o momento lineal).

Efectos Clásicos

Antes de analizar los efectos cuánticos es fundamental comprender los efectos clásicos, ya que estos se derivan de principios físicos convencionales. La reducción del tamaño de los materiales genera cambios significativos en sus propiedades debido a:

- a) **Relación Superficie / Volumen:** La proporción de átomos expuestos en la superficie aumenta con respecto a aquellos que permanecen en el interior, provocando una mayor interacción con el entorno. Esta mayor exposición modifica el entorno químico y físico de los átomos superficiales, así como facilita la interacción con otras sustancias.
- b) **Incremento en la velocidad de transporte de cargas:** En dispositivos electrónicos, la reducción de tamaño permite que los electrones recorran distancias más cortas, mejorando la eficiencia del transporte de carga y aumentando la velocidad de operación.
- c) **Optimización del almacenamiento de información:** La miniaturización en la tecnología de almacenamiento de datos permite la reducción del tamaño de las unidades de información, lo que incrementa la densidad de almacenamiento y permite dispositivos más compactos y eficientes.

Efectos Cuánticos

Al reducirse el tamaño de un material hasta la nanoescala, los efectos cuánticos se vuelven predominantes, alterando significativamente su comportamiento. La cuantización de los niveles de energía y la influencia del principio de incertidumbre de Heisenberg hacen que las propiedades electrónicas, ópticas y magnéticas de los materiales puedan ser ajustadas en función de su tamaño y estructura ³:

- a) **Alteraciones en la estructura electrónica:** La modificación del tamaño de un material puede inducir transformaciones en la estructura electrónica.
- b) **Reorganización de los niveles de energía:** A escalas nanométricas, los electrones dejan de ocupar niveles de energía continuos y adoptan valores discretos específicos. Este fenómeno altera la forma en que los materiales interactúan con la luz, la electricidad y otros estímulos externos.
- c) **Modificación de propiedades químicas y físicas:** El ajuste del tamaño de una nanoestructura permite modificar su reactividad, su conductividad eléctrica y su

capacidad de absorción de luz, lo que es fundamental en el desarrollo de sensores, dispositivos electrónicos y nanomateriales avanzados.

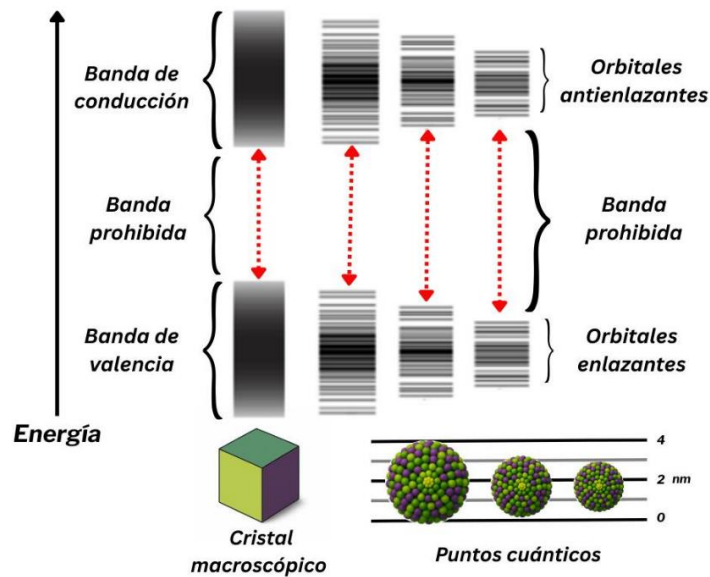


Figura 1: Efecto de tamaño cuántico en nanomateriales.

1.2. Clasificación de materiales nanométricos

Al clasificar un nanomaterial se consideran criterios dimensionales como la forma y la distribución del tamaño. Una distinción clave es la que existe entre nanomateriales puros y compuestos. Los nanomateriales puros están formados por un solo tipo de átomo o molécula, mientras que los compuestos o nanoestructuras resultan de la organización de múltiples tipos de átomos o moléculas en configuraciones nanométricas más complejas ⁴. Además, los nanomateriales pueden agruparse en cuatro categorías principales según su dimensionalidad: 0D, 1D, 2D y 3D. Esta categorización depende del número de dimensiones que se extienden más allá de la escala nanométrica ⁵.

Si se considera su composición química, los nanomateriales pueden dividirse en distintas clases: materiales orgánicos, inorgánicos, híbridos, metálicos, lipídicos, poliméricos, dendríticos y aquellos basados en proteínas. Esta clasificación permite abordar la diversidad estructural y funcional que presentan, así como sus múltiples aplicaciones en campos como la electrónica, la biomedicina, la energía y los sistemas de liberación controlada ⁶.

Dentro de esta amplia variedad, una categoría de especial relevancia es la de los nanomateriales basados en carbono, debido a su versatilidad estructural, estabilidad

química y propiedades únicas a nivel electrónico, mecánico y óptico. Esta familia incluye estructuras como el grafeno, el grafito, los nanotubos, los fullerenos y, particularmente, los nanodiamantes (NDs), cuya naturaleza y características serán analizadas en el siguiente capítulo, a partir del estudio de los alótropos del carbono.

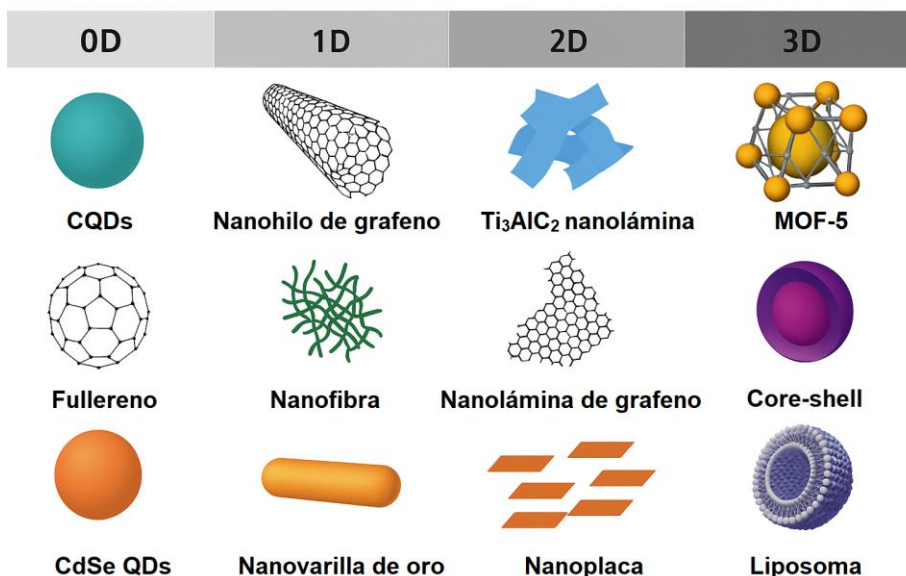


Figura 2: Ilustración de nanomateriales 0D, 1D, 2D y 3D ⁷.

Métodos de Fabricación de Materiales Nanométricos

Existen dos enfoques principales para la fabricación de materiales nanométricos: top-down (de arriba hacia abajo) y bottom-up (de abajo hacia arriba). La selección del método depende de las características del material deseado y de su aplicación final.

- 1) **Enfoque Top-down:** El enfoque top-down consiste en reducir el tamaño de materiales macroscópicos hasta la escala nanométrica mediante procesos físicos o químicos controlados. Este método es ampliamente utilizado en la industria de semiconductores para la fabricación de circuitos integrados y microprocesadores.

Características del enfoque Top-down ⁸:

- a. **Alta precisión:** Permite obtener estructuras bien definidas con tamaños controlados.
- b. **Compatibilidad con tecnologías tradicionales:** Se integra fácilmente con procesos industriales como la fabricación de semiconductores.

- c. **Limitaciones:** Algunas técnicas intensivas como la litografía y el pulido pueden generar defectos estructurales y pérdida de material, lo que limita su eficiencia en algunos casos.

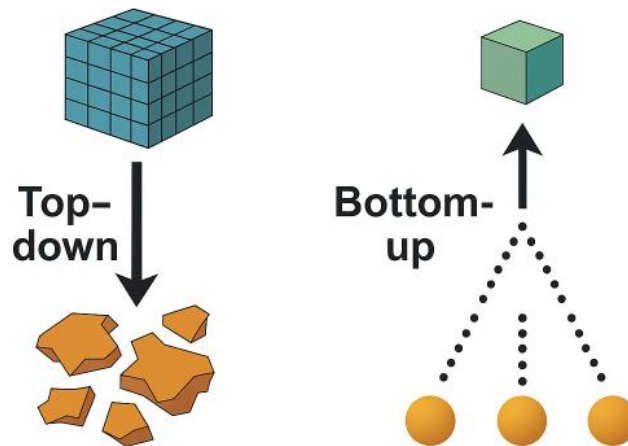


Figura 3: Métodos de producción de nanomateriales: top-down y bottom.

- 2) **Enfoque Bottom-up:** El enfoque bottom-up implica la construcción de nanoestructuras a partir del ensamblaje controlado de átomos o moléculas. Este método se inspira en procesos biológicos y químicos, como la formación de cristales y la autoorganización molecular ⁹.

Características del enfoque Bottom-up

- a. **Eficiencia de material:** Este método reduce el desperdicio al utilizar los componentes más básicos como bloques de construcción.
- b. **Potencial de innovación:** Facilita la creación de estructuras con propiedades novedosas inaccesibles mediante técnicas top-down.
- c. **Desafíos técnicos:** El control del ensamblaje a nivel nanométrico puede ser complicado y generalmente requiere entornos experimentales muy específicos.

1.3. Generalidades del carbono

El carbono (C) es uno de los elementos más versátiles y fundamentales del universo. Su origen se remonta a las reacciones nucleares que tienen lugar en el interior de las estrellas, donde bajo condiciones extremas tres núcleos de helio (^4He) pueden

fusionarse para formar un átomo de C en un proceso conocido como triple alfa ¹⁰. Gracias a la existencia de un estado energético metaestable conocido como estado de Hoyle, este mecanismo resulta lo suficientemente eficiente como para explicar la notable abundancia de C en el cosmos. Tras su formación, este elemento se dispersa por el espacio a través de eventos como las supernovas, incorporándose más tarde en nuevas generaciones de estrellas y planetas, y dando lugar a formas complejas de materia incluida la vida.

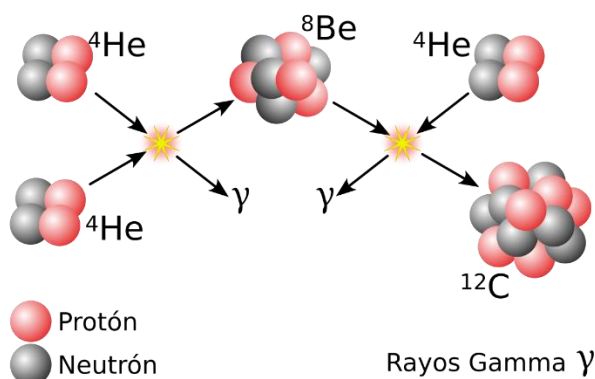


Figura 4: Proceso triple alfa donde tres núcleos de ^4He , dan lugar a un núcleo de ^{12}C , con un intermediario de ^8Be ¹¹.

Tabla 1: Propiedades del C.

Propiedad	Descripción
Símbolo químico	C
Número atómico (Z)	6
Masa atómica	12.0107 u (promedio)
Grupo / Período / Familia	Grupo 14 / Segundo período / No metal
Estado físico (25 °C, 1 atm)	Sólido
Estabilidad química	Alta
Isótopos estables	^{12}C (98.9%), ^{13}C (1.1%)
Isótopos radiactivos	Desde ^8C hasta ^{22}C . El más relevante es ^{14}C

1.4. Configuración electrónica del carbono

La configuración electrónica del C en su estado fundamental es $1s^2 2s^2 2p^2$, lo que indica que posee dos electrones en el orbital s del segundo nivel de energía y dos electrones

distribuidos en los orbitales p_x y p_y , con el orbital p_z vacío. A simple vista se puede interpretar que el C podría comportarse como un elemento divalente, formando únicamente dos enlaces covalentes a partir de los electrones desapareados en sus orbitales p . Sin embargo, como elemento del bloque p en la tabla periódica, sus electrones más externos se encuentran en la segunda capa de energía ($n=2$), también denominada capa L (capa de nivel más alto), donde posee un total de cuatro electrones de valencia. Estos electrones son responsables de su reactividad y de la formación de estructuras químicas diversas ¹².

Para comprender la tetravalencia del C es necesario acudir a la teoría del enlace de valencia, que contempla los fenómenos de excitación electrónica e hibridación ¹³. En un estado excitado (configuración de mayor energía), uno de los electrones del orbital $2s$ se mueve a un orbital $2p$ vacío, alterando su configuración electrónica a $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Este reordenamiento energético convierte al C en un elemento tetravalente, facilitando la formación de cuatro enlaces covalentes y dando así lugar a los tres tipos de hibridación sp , sp^2 y sp^3 .

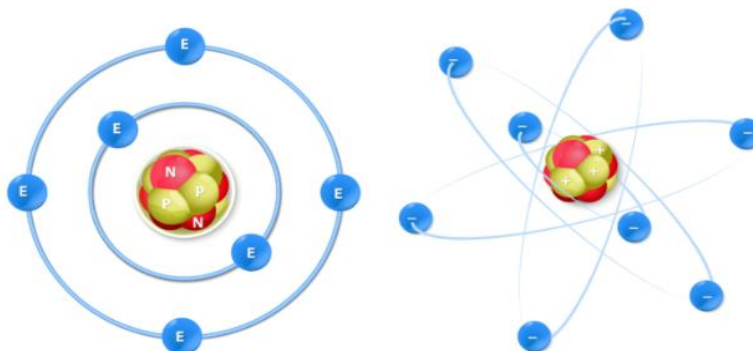


Figura 5: Orbitales en el átomo de C.

1.5. Hibridación de orbitales atómicos en el carbono

La hibridación de orbitales en el átomo de C es un proceso clave que involucra la combinación de orbitales atómicos originales para formar nuevos orbitales moleculares híbridos con propiedades distintas. Este fenómeno se produce cuando los electrones del mismo nivel energético se redistribuyen, específicamente desde el orbital s hacia los orbitales p , permitiendo que el C alcance su característica tetravalencia ¹⁴. En este estado los orbitales híbridos resultantes presentan una distribución espacial que optimiza la formación de enlaces covalentes fuertes y estables.

La capacidad del C para ajustar su hibridación según el contexto químico, es lo que le otorga una extraordinaria diversidad estructural. Este fenómeno no solo determina la geometría molecular de los compuestos que forma, sino que también influye en sus propiedades físicas y químicas, como la densidad, los puntos de fusión y ebullición, y su reactividad ¹⁵.

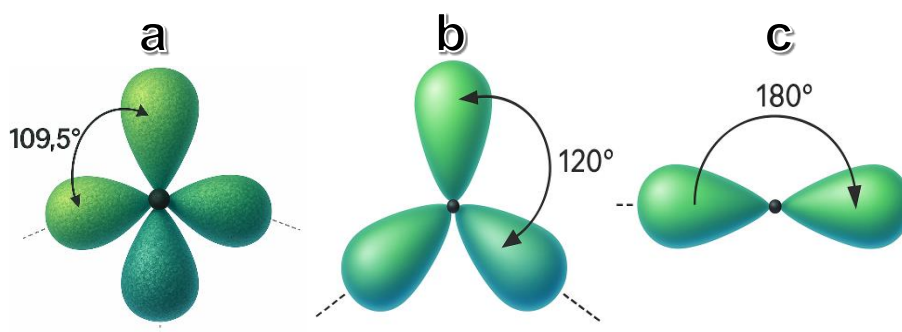


Figura 6: Distintas hibridaciones del átomo de C y sus ángulos correspondientes: a) sp^3 , b) sp^2 , c) sp .

- **Hibridación sp o digonal:** La hibridación sp , también denominada hibridación digonal, se produce cuando un orbital s y un orbital p se combinan generando dos nuevos orbitales híbridos con una disposición lineal (Figura 7a). En esta configuración los orbitales híbridos sp se orientan en direcciones opuestas con un ángulo de 180° entre ellos, formando enlaces sigma (σ). Mientras que los dos orbitales p restantes permanecen sin hibridar, originando la formación de enlaces pi (π).
- **Hibridación sp^2 o trigonal:** La hibridación sp^2 ocurre cuando un orbital s y dos orbitales p se combinan generando tres orbitales híbridos sp^2 con una disposición trigonal plana (Figura 7b). Estos orbitales híbridos forman enlaces sigma (σ) y se distribuyen en un mismo plano, con ángulos de 120° entre sí. El orbital p restante que no participa en la hibridación, queda perpendicular al plano formando enlaces pi (π). Esta disposición electrónica es la responsable de las propiedades del grafito, como su lubricidad y conductividad eléctrica ¹⁶.
- **Hibridación sp^3 o tetragonal:** La hibridación sp^3 se produce cuando un electrón del orbital $2s$ del C se excita y se transfiere a un orbital $2p$ vacío, combinando un orbital s y tres orbitales p . Como resultado se generan cuatro orbitales híbridos sp^3 (Figura 7c), que se orientan en el espacio formando una geometría tetraédrica con ángulos

de 109.5° entre ellos. Esta disposición minimiza la repulsión electrónica y favorece la formación de estructuras tridimensionales estables. La formación de orbitales híbridos sp^3 en el C es clave para la estabilidad de moléculas con enlaces covalentes simples. Un ejemplo representativo de esta hibridación que le confiere al material su extraordinaria dureza y alta estabilidad mecánica, es el diamante, una de las formas alotrópicas más importantes del C.

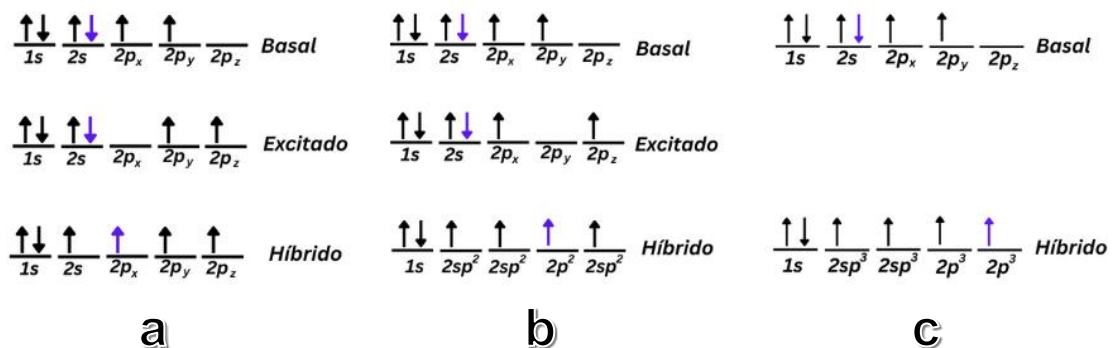


Figura 7: Comportamiento del átomo de C desde su estado basal hasta presentar hibridación: a) digonal, b) trigonal, c) tetragonal.

La versatilidad del C también se refleja en la variedad de interacciones covalentes que puede establecer. Según el tipo de hibridación puede formar uniones simples (1.54 Å), dobles (1.34 Å) y triples (1.20 Å), con incrementos en rigidez, energía y reactividad, como se observa en estructuras representativas como alcanos, alquenos y alquinos. En ciertos contextos, también participa en interacciones iónicas o metálicas, como ocurre en algunos carburos. Aunque no interviene directamente en los enlaces de hidrógeno (H), su presencia en grupos funcionales es clave para la estabilidad de biomoléculas complejas ¹⁷. Esta capacidad de adaptación estructural constituye la base para comprender las distintas formas alotrópicas que puede adoptar.

1.6. Estados alotrópicos del carbono

Un átomo de C aislado es altamente inestable y tiene una vida media muy corta. Para alcanzar estabilidad tiende a formar estructuras multiatómicas mediante enlaces covalentes, generando configuraciones conocidas como formas alotrópicas. A pesar de tener la misma composición química, difieren en su ordenamiento atómico mostrando estructuras claramente diferenciadas que exhiben propiedades variadas. Estas

diferencias estructurales están directamente relacionadas con los tipos de hibridación previamente analizados ¹⁸. Dichas configuraciones las podemos clasificar según la dimensionalidad de sus estructuras en ^{19,20}:

- Tridimensionales: incluyen al grafito y al diamante. El grafito es la forma más abundante del C, y estable a temperatura y presión ambiente; mientras que el diamante es metaestable.
- Bidimensionales: el ejemplo más representativo es el grafeno, compuesto por una sola capa de átomos de C dispuestos en una red hexagonal plana, ofreciendo propiedades singulares como alta conductividad eléctrica y resistencia.
- Monodimensionales: corresponden a los nanotubos de carbono, estructuras cilíndricas derivadas del grafeno.
- Cero dimensionales: los fullerenos, caracterizados por su geometría cerrada y esférica, formados por anillos de C que conforman una red altamente simétrica ²¹.

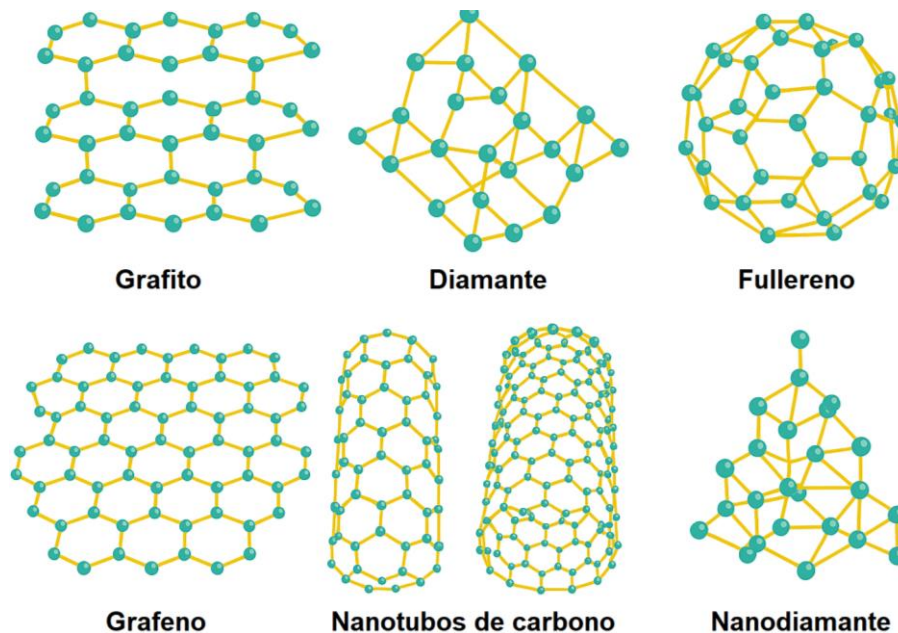


Figura 8: Formas alotrópicas del C.

Tabla 2: Comparación de alótropos del C: grafito, grafeno, nanotubos de carbono y fullerenos.

Material	Propiedades Físicas	Propiedades Químicas	Aplicaciones	Año de Descubrimiento
Grafito ²²	- Estructura laminar (capas de grafeno) - Color negro - Buen conductor eléctrico - Blando	- Estable - Poco reactivo a temperatura ambiente - Oxidable a altas temperaturas	- Electrodos en baterías y celdas - Lápices - Material lubricante	Antigüedad (conocido desde tiempos antiguos)
Grafeno ^{23,24}	- Hoja de un solo átomo de espesor - Altísima conductividad eléctrica y térmica - Color negro	- Alta reactividad superficial -Funcionalizable - Estable a condiciones normales	- Electrónica - Sensores químicos y biológicos - Capacitores y baterías	2004 (aislado por Novoselov y Geim)
Nanotubos de carbono (CNTs) ^{25,26}	- Forma cilíndrica (grafeno enrollado) - Diámetro nanométrico - Elevada relación resistencia/peso - Conductores - Color negro	- Alta estabilidad térmica y química -Funcionalizables	- Electrónica molecular - Dispositivos fotónicos - Celdas solares y almacenamiento de energía	1991 (Sumio Iijima)
Fullereno (C ₆₀ , etc.) ^{27, 28}	- Estructura esférica cerrada - Diámetros entre 0.7 y 1 nm - Buena solubilidad en solventes orgánicos - Semiconductores - Color negro	- Reactivos con radicales libres - Propensos a reacciones de adición o inserción	- Medicina (vectores de fármacos, terapia fotodinámica) - Lubricantes - Materiales fotoactivos y optoelectrónicos	1985 (descubrimiento del C ₆₀ por Kroto et al.)

1.7. Diamante

Los diamantes se forman a gran profundidad en el manto terrestre, entre 140 y 190 km bajo la superficie, en un entorno extremo donde confluyen condiciones específicas de temperatura, presión y composición química. En esas regiones el C presente en materiales como materia orgánica o CO_2 se transforma bajo un intenso confinamiento geotérmico. A medida que la presión y el calor aumentan, los átomos de C se reordenan en una estructura cristalina cúbica, dando origen al diamante ²⁹.

Estos cristales no permanecen en las profundidades donde se formaron, son llevados hacia la superficie por erupciones volcánicas, en las que el magma actúa como vehículo de transporte. Al solidificarse este magma, forma rocas ígneas conocidas como kimberlitas o lamproitas que alojan los diamantes en su interior. También es posible que procesos de erosión natural expongan estos minerales a partir de depósitos primarios o aluviales.

La extracción del diamante natural es limitada y costosa. En promedio solo se recupera un quilate (~200 mg) por cada diez toneladas de roca procesada. Esta escasez, junto con las condiciones extremas requeridas para su formación, explica tanto su valor como el interés científico que despierta su estudio.

La naturaleza puramente carbonosa del diamante fue confirmada en 1813 por Humphry Davy, quien concentró la luz solar sobre un diamante en una atmósfera de oxígeno y observó que el único producto de la combustión era CO_2 . Este experimento no solo estableció su composición elemental, sino que también permitió demostrar que, en ausencia de oxígeno, el diamante se transforma en grafito ³⁰.



Figura 9: Ejemplar de kimberlita, roca ígnea volcánica que actúa como portadora de diamantes.

1.7.1. Propiedades y aplicaciones del diamante

El diamante es la segunda forma alotrópica más estable del C y uno de los materiales más valorados por su combinación de propiedades físicas. Su estructura cristalina

responde a una red cúbica tridimensional (pirámide perfecta) en la que cada átomo de C con hibridación sp^3 , se une covalentemente a otros cuatro mediante enlaces muy cortos (154 pm) y energéticamente estables ($347 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Esta disposición le confiere una resistencia mecánica extrema, alcanzando el valor máximo (10) en la escala de Mohs, así como una notable estabilidad estructural. Su densidad también refleja el grado de pureza: los diamantes naturales se encuentran en un rango de 3.15 a 3.53 g/cm^3 , siendo los más puros aquellos cuya densidad se aproxima a 3.52 g/cm^3 ³¹.

Desde el punto de vista térmico presentan una conductividad muy alta (entre 900 y 2320 W/mK), mientras que su comportamiento eléctrico corresponde al de un aislante al no contar con electrones libres. Su amplia banda prohibida (5.5 eV) permite la transmisión total de la luz visible, lo que explica su apariencia incolora y transparente en estado puro. Sin embargo, defectos cristalinos o impurezas (principalmente N) pueden introducir coloraciones naturales que van desde el amarillo hasta tonos más intensos como azul, rosado o negro ³².

A nivel vibracional el diamante destaca por la elevada frecuencia de oscilación de sus átomos, que puede alcanzar hasta $40 \times 10^{12} \text{ Hz}$. Estas vibraciones producen bandas de absorción características, localizadas alrededor de los 2665 cm^{-1} , visibles en espectros infrarrojos. Aunque es un material metaestable, la transformación del diamante en grafito a temperatura ambiente ocurre de forma extremadamente lenta y solo se acelera significativamente con calor. A temperaturas elevadas se oscurece, se carboniza y puede llegar a arder si la exposición térmica es prolongada. Esta vulnerabilidad limita su empleo en maquinaria de alta velocidad fabricada con aleaciones ferrosas, ya que el C se disuelve fácilmente en hierro caliente provocando desgaste acelerado ³³.

El diamante ha demostrado la capacidad de emitir electrones al vacío gracias a su afinidad electrónica negativa (NEA), lo que lo posiciona como un candidato ideal para aplicaciones en dispositivos emisores de campo ³⁴. En el ámbito industrial su uso más extendido sigue siendo como abrasivo de alto rendimiento, empleado en procesos de corte, perforación y pulido de materiales extremadamente duros.

Actualmente, la investigación se enfoca en su potencial como semiconductor de alto desempeño con ventajas superiores al silicio (Si). Investigadores de la Academia de Ciencias de Rusia lograron emplearlo como superconductor, capaz de conducir electricidad sin resistencia ³⁵.

Si bien el diamante macroscópico ha sido ampliamente valorado por sus propiedades físicas y su uso en aplicaciones especializadas, es en la escala nanométrica donde este

material adquiere un nuevo significado. La reducción de tamaño no solo modifica su comportamiento superficial, sino que abre la posibilidad de interactuar con sistemas biológicos, ambientes reactivos y dispositivos de escala molecular. Este cambio de dimensión ha dado lugar a una clase emergente de materiales conocidos como nanodiamantes (NDs), cuya síntesis controlada y funcionalización superficial han permitido extender el alcance del diamante hacia campos como la nanomedicina, la catálisis, la óptica y la ingeniería de materiales ³⁶.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

2.1. Nanodiamantes

Los NDs se identificaron por primera vez en la década de 1960 en la antigua URSS, mucho antes de que los nanomateriales captaran el interés de la comunidad científica ³⁷. Su hallazgo ocurrió pocos años después de que se lograra sintetizar por primera vez un diamante artificial en 1955 mediante técnicas de alta presión y alta temperatura. Sin embargo, estos materiales no son exclusivos del laboratorio: existen evidencias sólidas de su presencia natural hace miles de millones de años en el medio interestelar y como parte de la composición de meteoritos ³⁸.

En 1987 se descubrió un tipo de NDs en meteoritos de condrita carbonácea, con diámetros promedio de 2.7 nm y concentraciones de hasta 1400 ppm ³⁹. Su notable estabilidad termodinámica, incluso superior a la del grafito de tamaño equivalente, indica que el diamante puede constituir la fase más estable del C en condiciones extremas del espacio ⁴⁰.

En las décadas de 1980 y 1990, los investigadores comenzaron a desarrollar métodos de síntesis más controlados, como la detonación en cámaras cerradas y la deposición química de vapor (CVD), con el objetivo de obtener NDs de mayor pureza y consistencia. Actualmente se dispone de una amplia variedad de técnicas para la síntesis de NDs, entre las que se incluyen ⁴¹⁻⁶⁰: 1) la detonación controlada y 2) la deposición química en fase vapor (CVD) previamente mencionadas, 3) la síntesis asistida por láser, 4) la molienda de bolas a alta energía, 5) los métodos de alta presión y alta temperatura (HPHT), 6) la síntesis hidrotermal, 7) el bombardeo iónico sobre grafito, 8) la cloración de carburos y 9) la cavitación ultrasónica. Cada una de estas rutas se basa en mecanismos distintos y utiliza precursores específicos, lo que influye directamente en las características estructurales y superficiales del material obtenido.

2.2. Síntesis de NDs y sus aplicaciones

2.2.1. Síntesis por detonación

Uno de los primeros métodos desarrollados para la obtención de NDs fue la síntesis por detonación, técnica que aún hoy conserva relevancia debido a su eficiencia para producir grandes cantidades de material a bajo costo. Esta ruta se fundamenta en la

descomposición explosiva de compuestos ricos en C, sometidos a condiciones extremas de presión y temperatura en un ambiente inerte. Su desarrollo inicial tuvo lugar en la Unión Soviética en 1963, cuando se identificaron partículas de diamante como subproducto de la detonación de mezclas de trinitrotolueno (TNT) y hexógeno (RDX) en cámaras confinadas ⁴¹.

El principio de esta técnica radica en la transformación del C en estado grafitico o molecular hacia la fase diamantina, mediante la acción de ondas de choque generadas durante la explosión. Las condiciones extremas alcanzadas (presiones entre 7.5 y 14.5 GPa y temperaturas superiores a 2000 K) permiten la nucleación de dominios cristalinos de diamante en tiempos del orden de microsegundos. La eficiencia del proceso y las propiedades del producto final dependen directamente de variables como el tipo de precursor, la composición de la mezcla explosiva, la forma geométrica de la carga y el medio refrigerante, siendo comunes Ar, N₂, CO₂ o H₂O en distintas fases ⁴². El proceso puede clasificarse en tres variantes principales, según el tipo de fuente de C empleada y el diseño experimental (*Tabla 3*).

Tabla 3: Variantes de la síntesis de NDs por detonación.

Variante	Precursor de C	Explosivos utilizados	Producto obtenido	Tamaño (nm)	Referencias
Grafito confinado	Grafito	Explosivos en cámara confinada	Diamante policristalino	>1000 nm	43
Explosivos como fuente	C del explosivo (TNT, RDX, octógeno)	TNT, RDX, octógeno	NDs ultradispersos (UDD)	4–5 nm	44
Combinada	Negro de humo, grafito u otros	Explosivos con aditivos de C	Estructuras cúbicas, tipo cebolla o mixtas	1–80 nm	45

Su mecanismo de formación ha sido interpretado a partir del diagrama de fases del C (*Figura 10*), el cual indica que, durante la detonación no se alcanzan las condiciones para formar C líquido en grandes volúmenes. Sin embargo, se generan gotas de C líquido de escala nanométrica, las cuales al enfriarse rápidamente por acción del medio

circundante cristalizan como NDs. Este proceso es altamente dependiente de la relación masa/volumen entre los explosivos y el medio refrigerante, así como del calor específico del gas y de la configuración del sistema de confinamiento ⁴⁶.

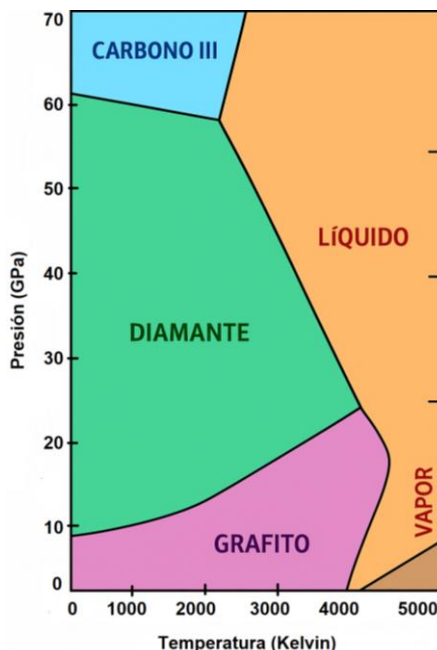


Figura 10: Diagrama de fases del C.

Aunque esta técnica presenta una alta capacidad de producción, enfrenta ciertas limitaciones en cuanto a la pureza del producto. El hollín resultante contiene una mezcla de residuos carbonosos, incluyendo grafito y otras formas amorfas, que requieren tratamientos ácidos posteriores para su eliminación. Estos pasos de purificación son fundamentales para mejorar la dispersión del material en medios líquidos y garantizar su estabilidad coloidal. Los NDs obtenidos por este método presentan tamaños bien definidos (en muchos casos inferiores a 5 nm) y morfologías que varían desde estructuras esféricas hasta configuraciones tipo cebolla o multicapa, en función de las condiciones del proceso ⁴⁴. Gracias a estas características, han demostrado utilidad en aplicaciones diversas, incluyendo imagen biomédica, dispositivos ópticos, recubrimientos antimicrobianos y materiales abrasivos.

La versatilidad de esta técnica radica en su capacidad para ser ajustada mediante la selección adecuada de explosivos, precursores y parámetros de detonación, lo cual permite adaptar el producto final a diferentes necesidades tecnológicas.

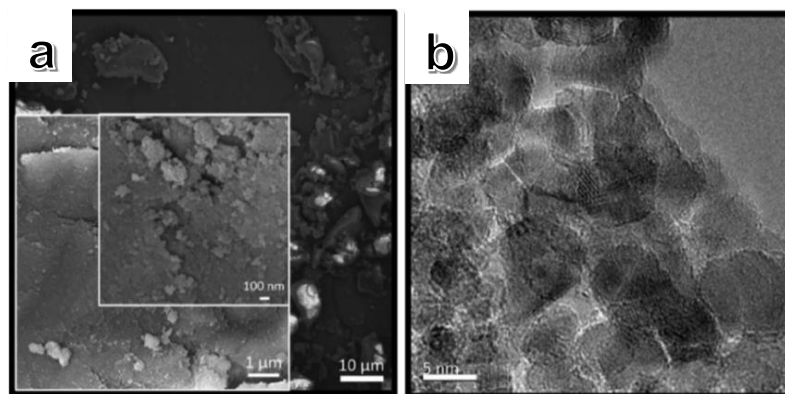


Figura 11: Imágenes a) SEM y b) HR-TEM, de NDs obtenidos por detonación ⁴⁸.

2.2.2. Síntesis por deposición química de vapor (CVD)

Es una de las técnicas más consolidadas para la obtención de películas de NDs sobre sustratos sólidos. Su origen se remonta a la década de 1950, cuando se logró el crecimiento de capas delgadas de diamante a partir de mezclas gaseosas activadas térmicamente. Desde entonces ha sido ampliamente empleada no solo para diamantes, sino también para otras nanoestructuras basadas en C, como los nanotubos y el grafeno ⁴⁹.

El principio de la síntesis CVD se basa en la descomposición controlada de precursores gaseosos ricos en C, típicamente hidrocarburos en presencia de H. Estos gases interactúan con la superficie de un sustrato, donde se inicia la nucleación de cristales de diamante bajo presiones reducidas y temperaturas elevadas. Una condición indispensable para iniciar este proceso es el pretratamiento del sustrato, conocido como "sembrado", que aumenta la densidad de sitios activos de nucleación. Dicho sembrado puede lograrse mediante pulido con polvo de diamante, tratamiento ultrasónico en suspensiones coloidales, o la aplicación de capas intermedias de carbono amorfo ⁵⁰.

Entre los materiales más comunes utilizados como sustratos se encuentran el silicio (Si), el dióxido de silicio (SiO₂), el carburo de silicio (SiC), el nitruro de silicio (Si₃N₄) y diversos metales. Una vez iniciada la nucleación, el crecimiento continúa de manera homoepitaxial, dando lugar a cristales individuales con alta calidad estructural. No obstante, una de las principales limitaciones de este método es su baja velocidad de crecimiento y el escaso rendimiento global de la reacción, lo que restringe su eficiencia para producción a gran escala ⁵¹.

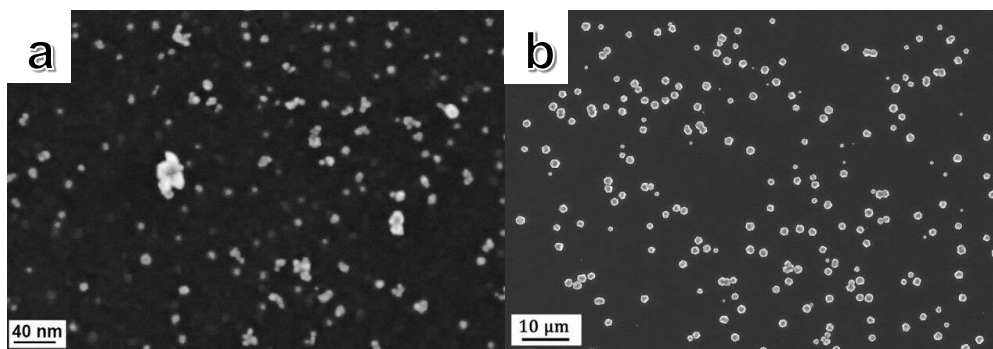


Figura 12: Análisis SEM de NDs obtenidos mediante CVD bajo diferentes condiciones experimentales: a) tras 40 minutos de CVD utilizando 300 W de potencia, 0.5 % de CH_4 y presión de 8 Torr y b) nucleación de cristalitos de diamante sobre un sustrato virgen de Si (100), empleando 800 W de potencia de microondas, 0.5 % de CH_4 en el gas de alimentación, presión de 27 Torr y duración de 120 min ⁵².

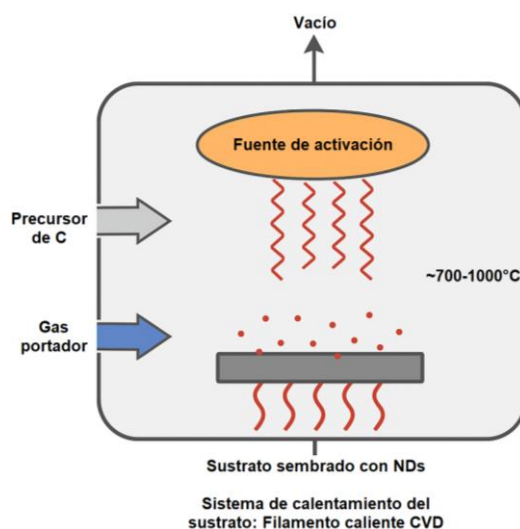


Figura 13: Representación esquemática de la síntesis de NDs mediante HFCVD.

Una ventaja significativa de la síntesis por CVD es la posibilidad de incorporar dopantes durante el proceso de crecimiento. Particularmente, el dopaje con boro (B) permite obtener NDs con propiedades eléctricas conductoras, lo cual es fundamental para su uso en dispositivos electroquímicos y sensores funcionales ^{53,54}. Se han reportado FNDs derivados de síntesis por CVD, los cuales destacan por su mayor intensidad de emisión bajo ciertas condiciones experimentales ⁵⁵. Además, mediante variantes como la deposición asistida por plasma (PECVD) o por filamento caliente (HFCVD), se ha logrado el crecimiento simultáneo de NDs sobre otras nanoestructuras como nanotubos de

carbono, dando lugar a materiales híbridos con propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas mejoradas ⁵⁶.

2.2.3. Síntesis por altas presiones y altas temperaturas (HPHT)

Esta ruta consiste en someter los precursores a presiones del orden de 20 a 200 GPa y temperaturas superiores a 2000 K. En algunos casos, se añade polvo de Cu al grafito para favorecer una rápida disipación del calor generado durante el proceso, lo que ayuda a estabilizar la fase diamantina y evita su reconversión a grafito ⁵⁰. A través de esta técnica se obtienen NDs de alta calidad estructural, con tamaños que oscilan típicamente entre 10 y 100 nm. Estos NDs son monocristalinos, presentan una notable transparencia óptica y poseen una menor proporción de carbono sp^2 en su superficie, lo que facilita su purificación mediante tratamientos con ácidos ⁵⁷.

Los NDs obtenidos por HPHT no se producen directamente en escala nanométrica, sino que se generan por reducción mecánica de cristales micrométricos sintetizados previamente mediante este mismo método. Posteriormente, las partículas se separan por técnicas centrífugas para obtener una distribución de tamaño controlada. Esta ruta de síntesis ha permitido además incorporar centros de color fluorescentes en concentraciones superiores a 10 ppm, lo cual es relevante para aplicaciones en bioimagen y detección óptica ⁵⁸.

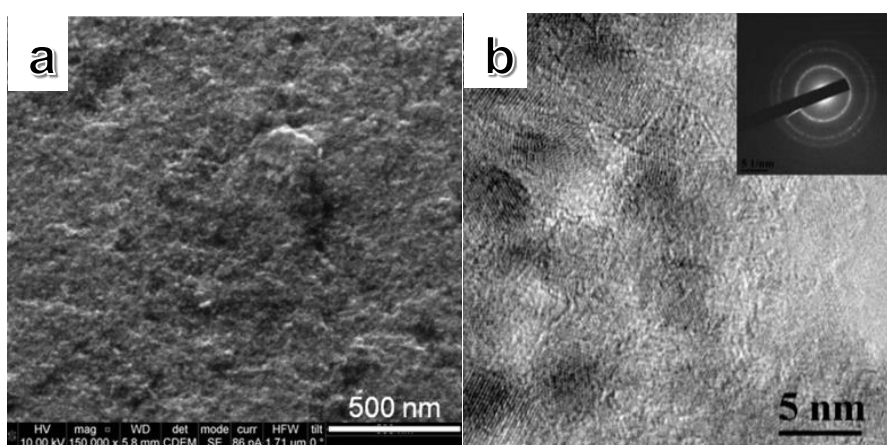


Figura 14: a) Imagen SEM inicial de la muestra tratada a 7.5–8.0 GPa, 1650–1700 °C durante 30 segundos. b) Imagen TEM de nanopolvo de diamante fluorinado después del tratamiento HPHT ⁵⁹.

2.2.4. Síntesis por pulso de luz hidrodinámica (LHDP)

Esta técnica fue desarrollada por Ray Techniques Ltd ⁶⁰. Se basa en la generación de ondas de choque acústicas mediante un rayo de alta intensidad enfocado en un medio líquido transparente. La energía del rayo se libera a una distancia precisa respecto a la superficie de un blanco que contiene una fuente de C no diamantado. La interacción del pulso de luz con el medio genera condiciones localizadas de presión y temperatura suficientes para inducir la conversión del C en fase nanodiamante. Una de las principales ventajas de esta técnica es su alto grado de control sobre las condiciones del proceso, lo que permite obtener partículas monodispersas con tamaños de apenas unos pocos nanómetros. Además de su precisión, LHDP se caracteriza por ser una técnica limpia, sin necesidad de explosivos ni reactivos agresivos.

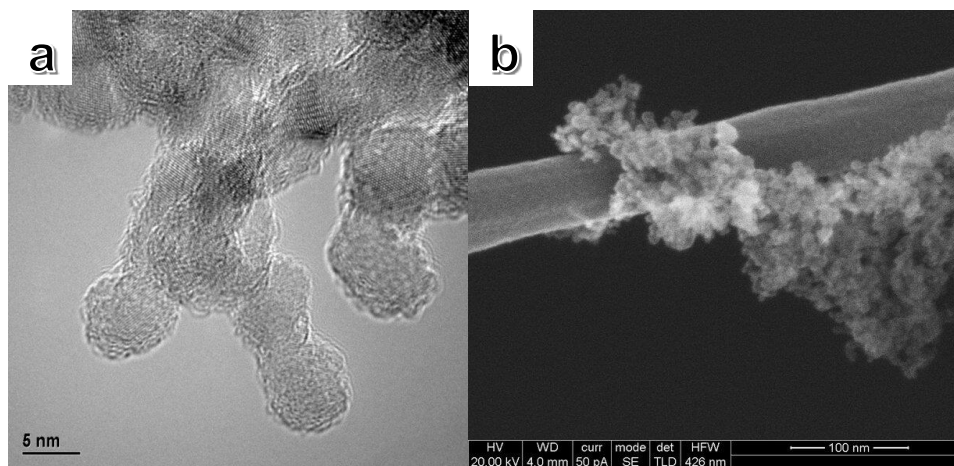


Figura 15: Imágenes de NDs obtenidos por LHDP analizados por a) HR-TEM y b) SEM ⁶¹.

2.2.5. Síntesis asistida por láser

A diferencia de otros métodos químicos que generan subproductos no deseados y requieren complejas etapas de purificación, la ablación láser permite obtener estructuras limpias sin necesidad de tratamientos posteriores. Este método se basa en la irradiación de un blanco de C con pulsos láser de alta energía dentro de un medio líquido. Bajo estas condiciones, se forma una columna de plasma compuesta por átomos de C, alcanzando presiones y temperaturas que pueden superar los 15 GPa y 5000 K, respectivamente ⁶². A medida que el sistema se enfría, el plasma se condensa, favoreciendo la nucleación de agrupaciones de C. Una vez alcanzado el tamaño crítico, estos núcleos se reorganizan estructuralmente y cristalizan como diamante. El

crecimiento se detiene de forma natural conforme la presión y la temperatura disminuyen progresivamente en el entorno ⁶³.

Amans et al. ⁶⁴ revisaron múltiples trabajos sobre la síntesis de nanomateriales de C mediante esta técnica, concluyendo que la ablación láser en medio líquido no solo permite obtener NDs, sino también otras formas alotrópicas como fullerenos, nanotubos o carbono amorfo, dependiendo de las condiciones experimentales.

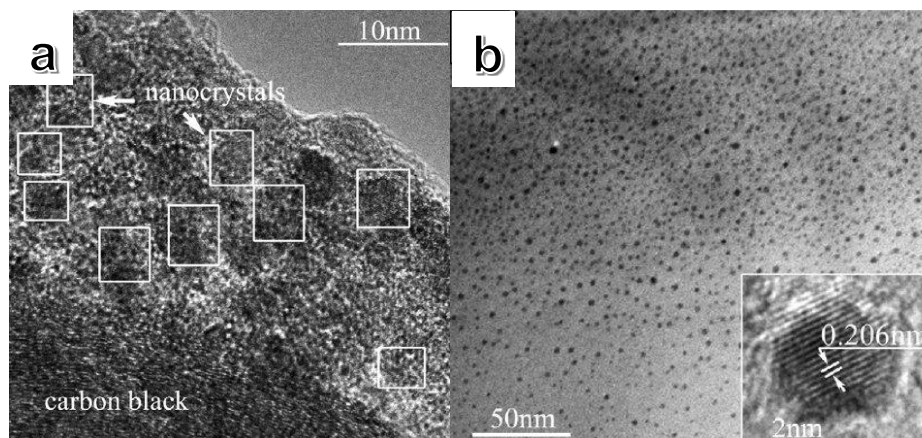


Figura 16: Imágenes TEM a) del producto sin purificación después de la irradiación láser y b) del producto purificado ⁶⁵.

2.2.6. Síntesis por ultrasonido

La aplicación de ultrasonido en la síntesis de NDs ha ganado interés como una herramienta eficaz para modificar sus propiedades estructurales y superficiales. Aunque no se trata de una técnica de síntesis primaria como la detonación o el CVD, el ultrasonido se emplea como un método complementario que permite mejorar la dispersión de las partículas, promover la desagregación y facilitar procesos de funcionalización. La energía acústica generada por cavitación induce efectos físicos y químicos que pueden influir directamente sobre la morfología, el tamaño efectivo y la química superficial de los NDs ⁶⁶. Dado que estos efectos son altamente dependientes de parámetros como la frecuencia, la potencia y la duración del tratamiento, su impacto específico se abordará con mayor detalle en el Capítulo 6: Resultados y Discusión.

2.3. Estructura y propiedades de los NDs

Los NDs son la versión nanométrica del C con hibridación sp^3 , adoptando una estructura tetraédrica altamente ordenada. Con tamaños inferiores a 10 nm, estas nanopartículas exhiben un núcleo de diamante químicamente inerte, extraordinaria dureza, notable conductividad térmica y una superficie activa que las distingue de otras formas de C. Su diseño estructural ha sido descrito como un sistema núcleo-coraza (*Figura 17a*): el interior está compuesto por átomos de C sp^3 , mientras que la superficie externa incluye capas de grafito desordenado o laminado con alto contenido de C sp^2 , formando configuraciones complejas como estructuras tipo fullereno o “bucky-diamante” ⁶⁷.

Una de las características más relevantes es la composición de su superficie, donde se encuentran grupos funcionales como carboxilos, hidroxilos, aminas y amidas (*Figura 17b*). Esta química superficial les confiere una alta afinidad por medios acuosos, permitiendo la formación de suspensiones coloidalmente estables y la posibilidad de formar complejos con moléculas bioactivas ⁶⁸. Por ejemplo, se ha documentado la capacidad de los NDs para transportar fármacos solubles en agua como purvalanol A, utilizado en el tratamiento del cáncer de hígado; 4-hidroxitamoxifeno, aplicado en terapias contra el cáncer de mama; y dexametasona, un agente antiinflamatorio ampliamente empleado ⁴⁶.

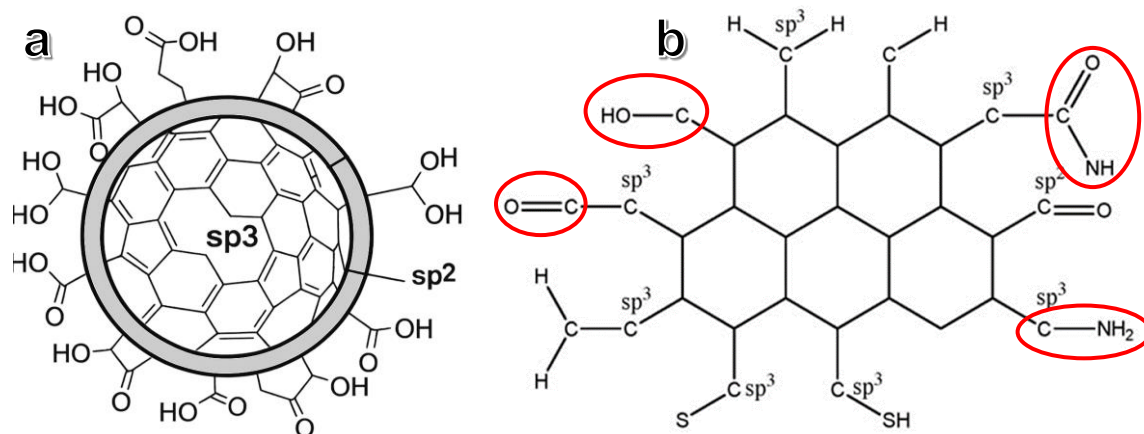


Figura 17: a) Estructura interna del núcleo de NDs y b) grupos funcionales en su superficie.

Desde el punto de vista técnico, además de su resistencia mecánica, los NDs poseen propiedades ópticas excepcionales ⁶⁹. Estas se originan en la presencia de defectos puntuales dentro de la red cristalina, los cuales pueden introducirse deliberadamente mediante irradiación con diferentes partículas: alfa, electrones, protones, neutrones,

rayos y o iones pesados. Estos tratamientos permiten modificar la estructura interna del diamante generando centros ópticamente activos asociados a elementos como H, He, Li, B, N, O, Ne, P, Si, As, Ti, Cr, Ni, Co, Zn, Zr, Ag, W, Xe y Tl ⁷⁰. El N en particular da lugar a los centros de vacancia-nitrógeno (N–V), responsables de la fluorescencia rojo-infrarroja, mientras que la configuración N–V–N induce emisión en la región verde del espectro ⁷¹. Estas emisiones son estables, no se degradan con el tiempo, y representan una propiedad clave de los nanodiamantes fluorescentes (FNDs).

2.4. Morfología de los NDs

Los NDs pueden clasificarse de manera general en dos categorías principales según su tamaño como se muestra en el diagrama de la *Figura 18*.

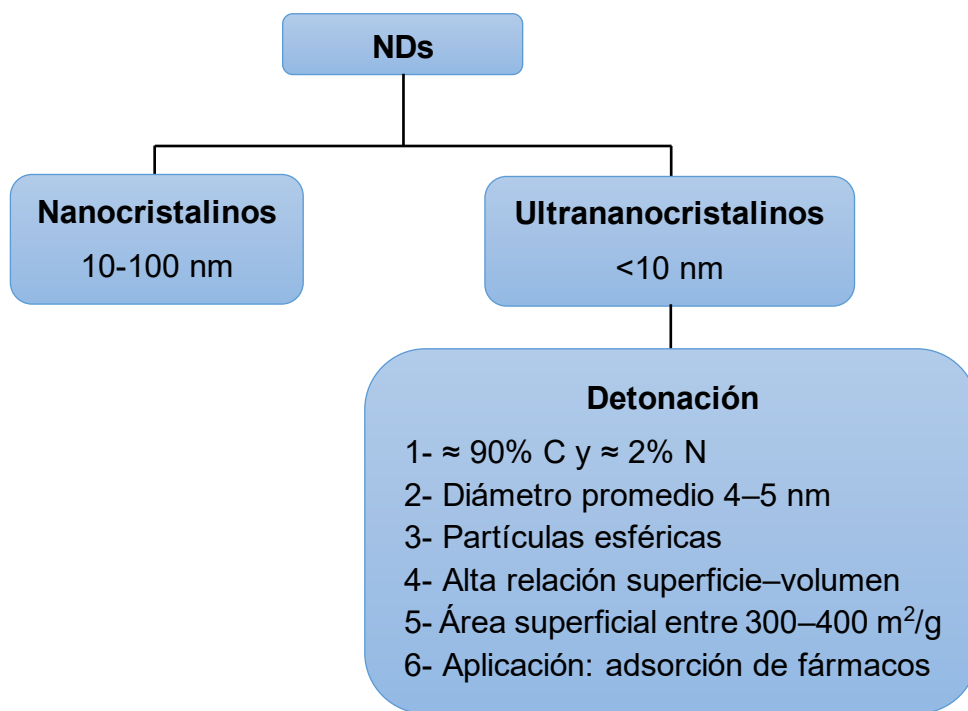


Figura 18: Clasificación de los NDs según su tamaño.

La morfología de los NDs está estrechamente ligada al método de síntesis empleado, ya que cada ruta genera estructuras con características físicas y químicas particulares. Los NDs obtenidos mediante el método HPHT se derivan de diamantes microcristalinos que han sido fragmentados mecánicamente. Este proceso permite ajustar el tamaño de las partículas finales y obtener materiales con facetas cristalinas bien definidas y menor

contenido de carbono sp^2 . Estas partículas, generalmente superiores a 10 nm, presentan bordes afilados y superficies limpias, y contienen alrededor de 300 ppm de N, lo que favorece la formación de centros de vacancia responsables de su fluorescencia ⁷².

Gracias a estas características resultan especialmente útiles en terapias génicas y sistemas de liberación intracelular. La vía de CVD permite la formación controlada de películas delgadas de diamante sobre sustratos específicos. Este método produce capas continuas con crecimiento epitaxial, útiles para aplicaciones electrónicas y ópticas donde se requiere precisión estructural y mínima dispersión de tamaño ⁷³.

Además de las formas esféricas predominantes, los NDs pueden adoptar otras configuraciones morfológicas como: nanoplaquetas bidimensionales, nanorrodillos unidimensionales y agregados ultracristalinos. Esta diversidad estructural que abarca desde arreglos isotrópicos hasta arquitecturas anisotrópicas complejas, amplía considerablemente sus aplicaciones en campos como la biomedicina, la optoelectrónica, la catálisis y los sensores cuánticos.

El análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM) ha sido esencial para identificar la forma, tamaño y textura superficial de estas partículas. En particular, los NDs producidos por detonación tienden a formar agregados debido a las diferencias de potencial superficial, mientras que los obtenidos por HPHT, gracias a su menor contenido de carbono amorfo muestran mayor estabilidad coloidal y una menor tendencia a la aglomeración ⁷⁴.

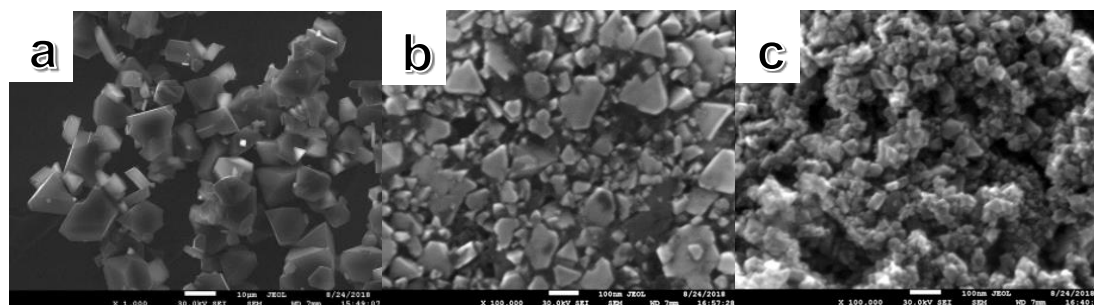


Figura 19: Morfología de las muestras con (a) los diamantes microcristalinos, (b) los NDs de 150 nm y (c) los NDs de 50 nm ⁷⁵.

2.5. Luminiscencia

La luminiscencia es un fenómeno físico caracterizado por la emisión de radiación electromagnética por parte de una sustancia como consecuencia de un proceso de

excitación que no involucra directamente el calentamiento térmico del material. Esta propiedad también conocida como "luz fría", se diferencia de la incandescencia porque su origen no reside en un incremento significativo de la temperatura, sino en la absorción de energía que promueve transiciones electrónicas dentro de los átomos o moléculas. Desde el punto de vista cuántico, la luminiscencia se origina cuando una partícula (ya sea un átomo, una molécula) absorbe energía y es promovida a un estado electrónico excitado ⁷⁶. Tras un periodo de relajación, la partícula retorna a un estado de menor energía liberando fotones cuya energía está directamente relacionada con la diferencia entre ambos niveles (*Figura 20*). El tipo de luminiscencia se clasifica según la fuente de excitación externa que induce el proceso (*Tabla 4*).

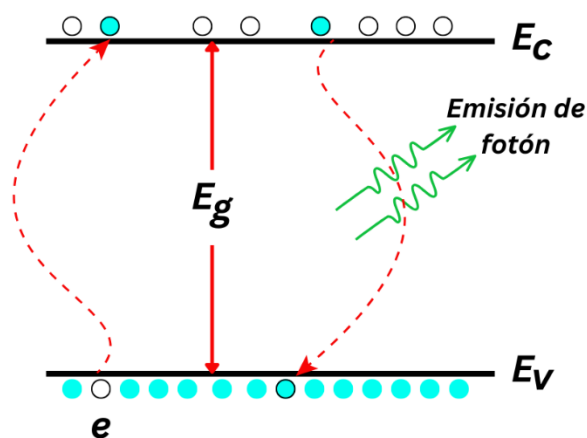


Figura 20: Esquema de la emisión de luz tras un proceso de excitación electrónica.

Tabla 4: Tipos de luminiscencia según el método de excitación.

Método de excitación	Luminiscencia
Radiación electromagnética Rango UV y visible	Fotoluminiscencia
Energía de reacciones químicas	Quimioluminiscencia
Radiación de rayos X	Luminiscencia de rayos X
Flujo de electrones (rayos catódicos)	Catodoluminiscencia
Por ultrasonido	Sonoluminiscencia
Impacto mecánico	Triboluminiscencia
Radiación radiactiva	Radioluminiscencia
Energía térmica	Termoluminiscencia
Flujo de iones de metales alcalinos en el vacío	Ionoluminiscencia

2.5.1. Fluorescencia

La fluorescencia es un tipo de fotoluminiscencia en la que la emisión de luz se produce de forma inmediata tras la absorción de radiación electromagnética (Figura 21). Su dinámica puede explicarse con claridad a través del diagrama de Jablonski, el cual representa las posibles rutas de desactivación que sigue una molécula una vez que ha sido fotoexcitada (Figura 22).

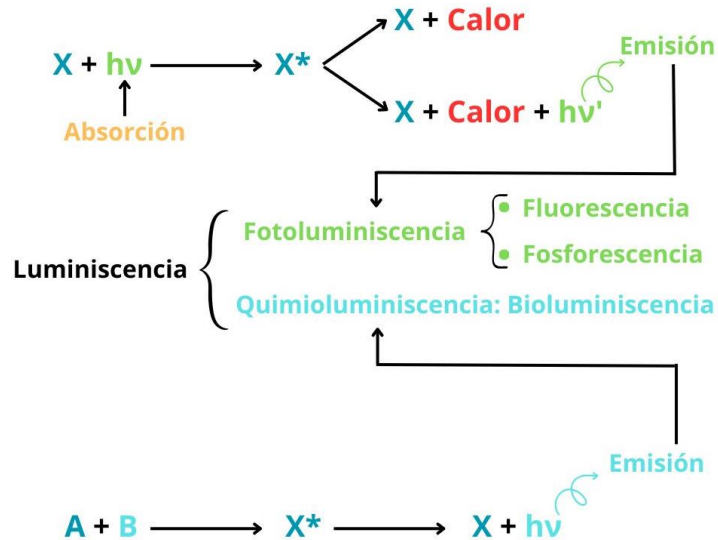


Figura 21: Esquema de los procesos de emisión luminosa tras una excitación.

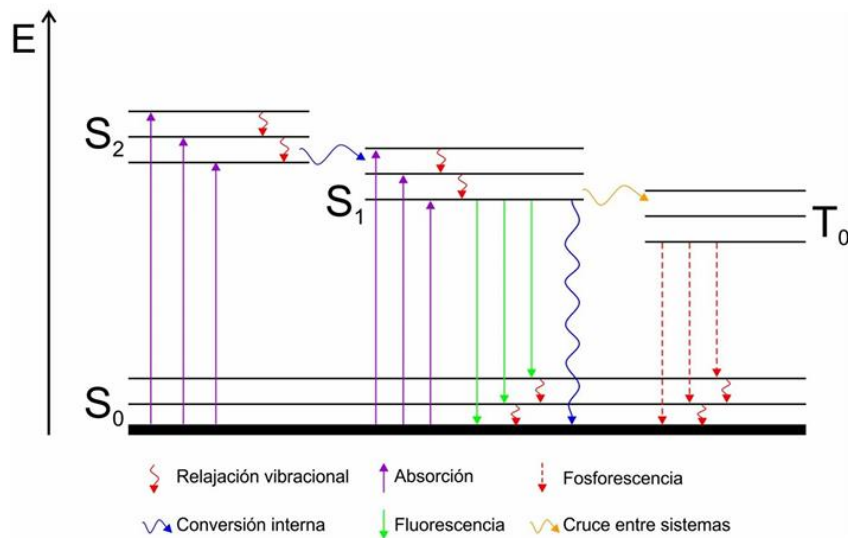


Figura 22: Diagrama de Jablonski que muestra las posibles transiciones electrónicas entre el estado fundamental (S_0) y los estados excitados singlete (S_1 y S_2) y triplete (T_0).

Cuando una molécula en su estado fundamental singlete (S_0) absorbe un fotón de alta energía, uno de sus electrones es promovido a un estado electrónico excitado, también de tipo singlete (S_1 o S_2). Desde allí la molécula sufre una relajación vibracional muy rápida hasta alcanzar el nivel más bajo de S_1 , desde donde el electrón puede regresar al estado fundamental emitiendo un fotón ⁷⁷. Esta radiación emitida siempre posee menor energía que la absorbida inicialmente, ya que parte de la energía se disipa en forma no radiativa. Como consecuencia, la longitud de onda de la emisión es mayor (fenómeno conocido como desplazamiento de Stokes).

Una característica fundamental de la fluorescencia es la brevedad del tiempo en que ocurre. La vida media del estado excitado se sitúa típicamente entre 10^{-9} y 10^{-7} segundos, lo que implica que la emisión cesa de forma casi instantánea al eliminarse la fuente de excitación ⁷⁸. Esta respuesta tan rápida la distingue claramente de otros fenómenos lumínicos más persistentes, como la fosforescencia, donde la emisión puede prolongarse desde fracciones de milisegundo hasta varios segundos (entre 10^{-4} y 10^2 s), debido a que involucra transiciones entre estados de diferente multiplicidad de espín. Factores como la polaridad del medio, el pH, la temperatura o la proximidad de ciertos grupos funcionales pueden modificar tanto la intensidad como la estabilidad y la posición espectral de la emisión ⁷⁹. Su eficiencia se evalúa mediante el rendimiento cuántico, que indica la proporción de moléculas excitadas que emiten fotones frente a aquellas que se desactivan por vías no radiativas, como la conversión interna o las colisiones intermoleculares.

Este principio se ha aplicado con éxito al estudio de nanomateriales como los FNDs, cuya estructura permite la incorporación de centros emisores estables y eficientes, lo que amplía el alcance de este fenómeno en aplicaciones como sensores ópticos, trazadores celulares, estudios de transferencia energética y análisis de microambientes químicos ⁸⁰.

2.6. Propiedades de los FNDs y aplicaciones

Los FNDs se caracterizan por la presencia de defectos estructurales conocidos como centros de color. Estos defectos actúan como emisores ópticos estables cuando se excitan con luz adecuada. El más estudiado es el centro de NV, que se forma cuando un átomo de N sustitucional se sitúa junto a una vacancia de C. Estos centros se generan mediante irradiación con electrones o iones de alta energía, o bien a través de

modificaciones químicas en la superficie de los NDs utilizando grupos funcionales orgánicos ⁸¹. En estos procesos el daño se produce principalmente por colisiones atómicas y por dispersión de Rutherford, donde un electrón incidente puede desplazar un átomo de C si transfiere entre 35 y 43 eV (energía conocida como umbral de desplazamiento). En el caso de radiaciones iónicas con energías del orden de los 2 MeV, se generan vacancias profundas en la red cristalina del diamante ^{69, 82}.

2.6.1. Propiedades ópticas

La emisión fluorescente de los NDs es dependiente de la longitud de onda de excitación. Por ejemplo, se observa fluorescencia azul cuando se excita entre 274 y 374 nm, y verde en el rango de 394 a 474 nm. Esta respuesta óptica se ve condicionada por los grupos funcionales presentes en la superficie, particularmente los hidroxilos (–OH) y carboxilos (–COOH), cuya interacción puede potenciar o desplazar la intensidad y posición de los picos de emisión. Así, la fluorescencia resulta del equilibrio entre estos grupos que pueden actuar de manera cooperativa o competitiva según el nivel energético aplicado ⁸³.

Los NDs que contienen centros H3 (N-V-N) se conocen como FNDs verdes, mientras que aquellos con centros N-V se denominan FNDs rojos. El centro H3 presenta una línea cero-fonón (ZPL) típica a 503 nm y a diferencia del N-V, es neutro y más estable bajo condiciones estándar. Los centros NV existen en dos estados de carga (*Figura 23*): NV⁰ (neutrales) y NV⁻ (cargados negativamente). El primero emite luz naranja con una línea cero-fonón (ZPL) centrada en 575 nm, mientras que el segundo emite en el rojo con una ZPL a 637 nm, seguida de una banda de emisión más amplia en la región de 680–700 nm. Estas bandas asistidas por fonones resultan especialmente adecuadas para aplicaciones en bioimagen, ya que se encuentran dentro del rango óptico transparente para tejidos biológicos ⁸². Adicionalmente, los centros NV presentan transiciones ópticas que están vinculadas a sus estados de espín electrónico. Esto implica que la intensidad de la fluorescencia puede ser modulada por perturbaciones externas, como la presencia de un campo electromagnético ⁸⁴ (*Figura 24*).

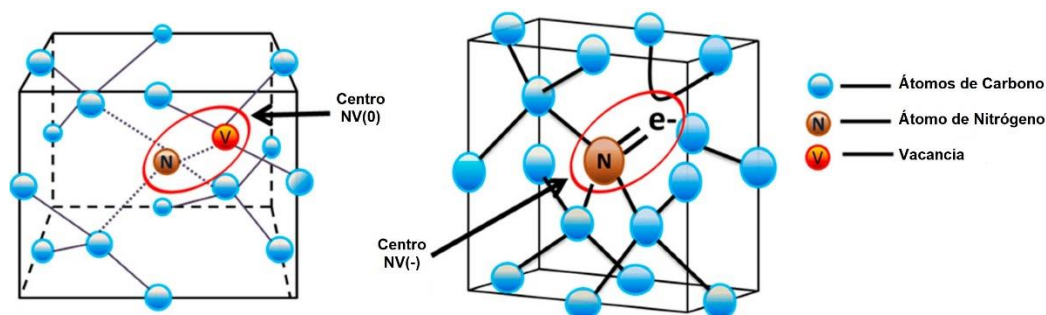


Figura 23: Centro de NV en NDs ⁸⁵.

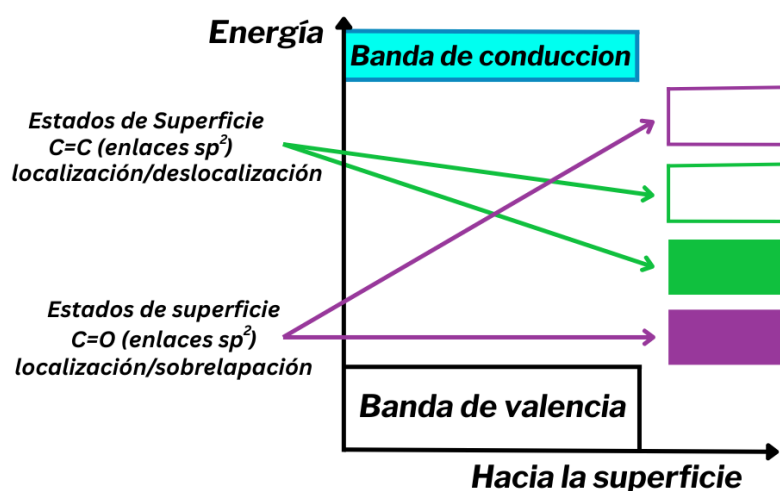


Figura 24: Estados electrónicos de los NDs.

La luminiscencia de los FNDs está influenciada por el tamaño del cristal y el estado de carga, que a su vez puede variar con la temperatura. Una ventaja clave de los FNDs es que destacan por su alta fotoestabilidad: pueden ser excitados durante largos periodos sin presentar fotoblanqueo ni parpadeo, permitiendo el seguimiento continuo de células vivas. Se ha comprobado que mantienen su fluorescencia tras 20 minutos de irradiación constante (a una densidad de 100 W/cm²) y son capaces de rastrear células por más de 200 segundos sin pérdida de señal ⁸⁶.

2.6.2. Propiedades magnéticas

Los NDs que contienen centros NV, especialmente en su estado NV⁻, presentan una propiedad única: pueden detectar campos magnéticos extremadamente débiles a escala nanométrica. Esta capacidad se basa en la interacción entre el espín electrónico ($S = 1$)

del centro NV y el entorno magnético. En presencia de un campo magnético externo, los niveles de energía del espín se dividen (efecto Zeeman), y esta separación se monitorea mediante la técnica de resonancia magnética ópticamente detectada (ODMR).

En condiciones controladas, como en cristales de diamante ultrapuros que contienen un único centro NV, se ha logrado alcanzar una sensibilidad de hasta 3 nanoteslas por raíz de Hertz ($\text{nT}/\sqrt{\text{Hz}}$), midiendo señales a frecuencias del orden de 1 kHz en un tiempo de integración de 100 segundos ⁸⁷. En el caso de FNDs con múltiples centros NV⁻, esta sensibilidad puede variar, aunque sigue siendo suficientemente alta para aplicaciones de detección en entornos complejos.

Además, los centros NV pueden mantener coherencia cuántica a temperatura ambiente, con tiempos de decoherencia (T_2) que van desde decenas de microsegundos en NDs hasta milisegundos en diamantes de alta pureza, lo que abre la posibilidad de utilizarlos en tecnologías emergentes de sensores cuánticos, nanodosimetría y sistemas de imagen biomagnética ⁸⁸.

2.6.3. Propiedades de biocompatibilidad

Los nanomateriales basados en C han ganado atención en el ámbito biomédico por su potencial biocompatibilidad y baja toxicidad en comparación con nanomateriales metálicos. No obstante, estas propiedades no pueden generalizarse para todos los sistemas de C, ya que aspectos como el tamaño de partícula, la composición superficial y el tipo de funcionalización influyen directamente en su comportamiento biológico ⁸⁹.

En particular, los NDs con tamaños entre 2 y 10 nm han mostrado un buen perfil de tolerancia celular, sin afectar la función mitocondrial ni modificar la morfología celular. Su superficie activa permite la unión estable a biomoléculas como proteínas y ácidos nucleicos (*Figura 25*), lo que resulta clave para su aplicación como vehículos de liberación de fármacos, sistemas dirigidos o plataformas para el transporte de material genético. En medios fisiológicos, también mantienen un comportamiento óptico estable, lo que los hace adecuados para técnicas de imagen biomédica.

La superficie de los FNDs requiere una atención especial. Su toxicidad potencial está más relacionada con la pureza que con la composición del material en sí. Cuando no se eliminan adecuadamente los residuos de síntesis o los subproductos de funcionalización, pueden inducirse efectos indeseados a nivel celular. Por esta razón, es esencial aplicar métodos de purificación rigurosos y estrategias de modificación controlada ⁹⁰.

Ciertos estudios han revelado que los NDs obtenidos por detonación presentan actividad antibacteriana, lo cual amplía sus posibles aplicaciones en contextos clínicos, como recubrimientos antimicrobianos o sistemas de liberación terapéutica con doble función. También se ha desarrollado una vía alternativa para conferir fluorescencia a partículas originalmente no emisoras, incorporando fluoróforos mediante polímeros luminiscentes. Esta modificación no compromete su compatibilidad celular ⁹¹.

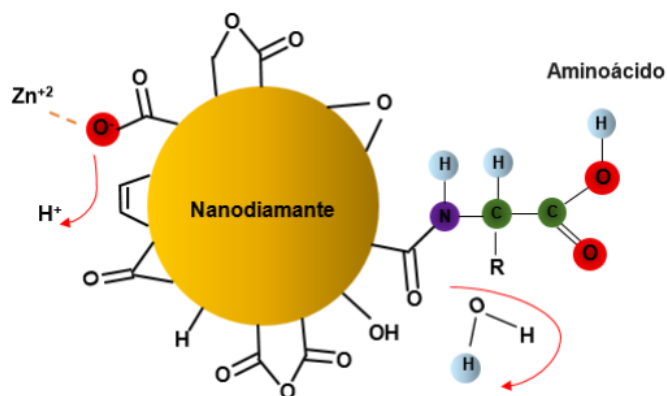


Figura 25: Los grupos funcionales de la superficie de los NDs pueden interactuar electrostáticamente o por medio de enlaces con otras moléculas, por ejemplo, proteínas.

2.6.4. Propiedades químicas

Los NDs presentan un núcleo altamente resistente capaz de soportar ambientes extremos sin degradarse. Son químicamente estables frente a agentes corrosivos como ácido nítrico (HNO_3), clorhídrico (HCl) o sulfúrico (H_2SO_4), y presentan alta densidad (3.5 g/cm^3) y estabilidad coloidal ^{92, 93}. Sin embargo, tienden a formar agregados debido a interacciones entre sus grupos superficiales, como los $\text{C}=\text{O}$, que favorecen enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals e interacciones dipolares ⁹⁴.

Estas asociaciones dan lugar a aglomerados difíciles de romper, especialmente en los NDs obtenidos por detonación. Para superar estas limitaciones, es fundamental modificar la superficie de los NDs mediante estrategias que permitan ajustar sus propiedades. Esta necesidad introduce el siguiente epígrafe, centrado en el estudio de su funcionalización.

2.7. Funcionalización de NDs

La modificación superficial de los NDs es esencial para mejorar su estabilidad coloidal, su solubilidad y su capacidad de interacción con sistemas biológicos. Como se ha señalado anteriormente, una de las principales limitaciones en su estado no tratado es su tendencia a la aglomeración, causada por interacciones entre grupos funcionales presentes en la superficie. Aunque estos materiales poseen de forma natural grupos como -COOH , C=O , -OH , -NH_2 y -CONH_2 , su reactividad y accesibilidad pueden ser insuficientes si no se someten a tratamientos adecuados. Para resolverlo, se han desarrollado diversas técnicas de funcionalización que permiten activar o sustituir dichos grupos y adaptar la superficie de estas nanopartículas a fines específicos ⁹⁵.

Entre los métodos empleados se encuentran tratamientos químicos húmedos, oxidaciones controladas, exposición a gases a alta temperatura, así como procedimientos fotoquímicos, mecanoquímicos, y asistidos por plasma o radiación ⁹⁶. Estas estrategias permiten introducir funciones químicas capaces de interactuar con biomoléculas mediante enlaces covalentes o asociaciones no covalentes bien dirigidas, con el objetivo de obtener una superficie uniforme, activa y compatible con medios complejos. Frente a los métodos convencionales, que suelen requerir reactivos agresivos y generan subproductos tóxicos, ha surgido un enfoque alternativo: la funcionalización verde. Esta metodología emplea compuestos no ácidos, naturales como extractos vegetales, reduciendo el impacto ambiental del proceso y, en ciertos casos, puede conferir propiedades adicionales a los NDs.

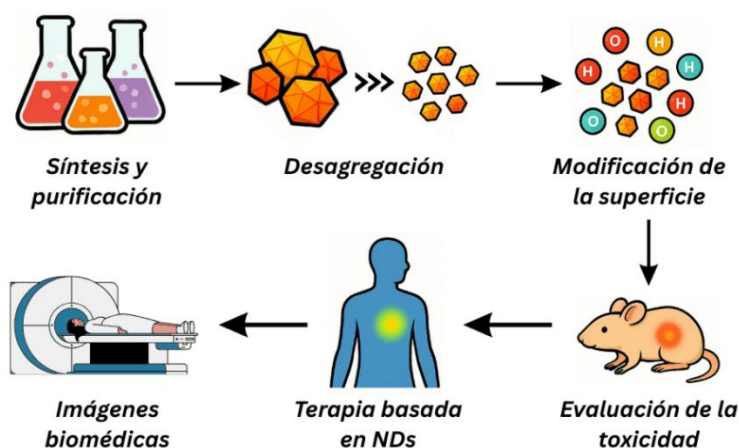


Figura 26: Pasos hacia la teranóstica con NDs.

Grupo funcional	Fórmula	Grupo funcional	Fórmula
Cianida	C≡N-	Imina	
Alcano		Ester	
Cetona		Éter	
Alcohol	HO —	Ácido carboxílico	
Aldehído		Nitro	
Amida		Peróxido	
Amina	H2N —	Lactona	
Carbonato ester			

Figura 27: Grupos para funcionalización de superficie de los NDs ⁹⁷.

Hasta el momento no se han documentado investigaciones que empleen extractos de plantas medicinales para modificar la superficie de NDs. El presente estudio introduce por primera vez el uso del extracto del tallo de *Cissus incisa* (*C.incisa*) como una vía alternativa para evaluar su efecto sobre las propiedades físico-químicas de estas nanoestructuras ⁹⁸.

2.7.1. *Cissus incisa*

C.incisa, perteneciente a la familia Vitaceae, es una planta originaria del sur de los Estados Unidos y el norte de México, ampliamente utilizada en la medicina tradicional mexicana para el tratamiento de infecciones cutáneas, abscesos y tumores ⁹⁹. Su composición química ha sido previamente caracterizada, lo que respalda su uso medicinal y terapéutico. La diversidad de metabolitos identificados valida su selección para las reacciones de funcionalización, por el aporte de diferentes grupos funcionales tales como: flavonoides, glicerolípidos, terpenoides, entre otros (Figura 28).

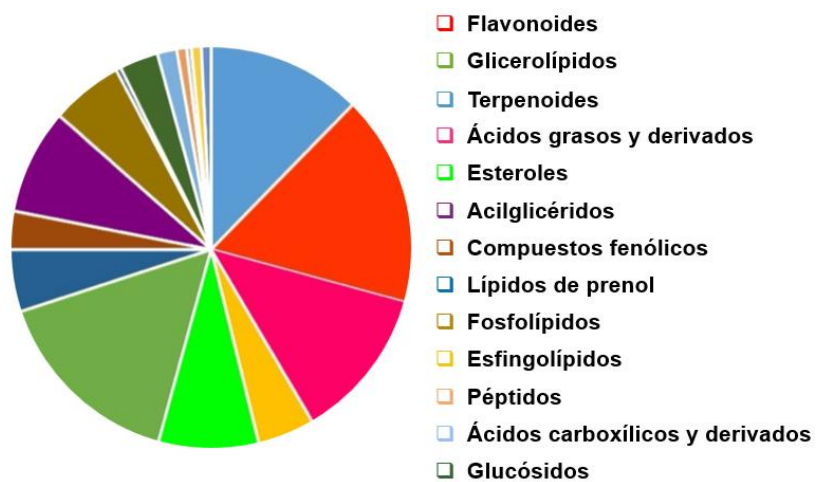


Figura 28: Compuestos bioactivos identificados en *C.incisa*.

CAPÍTULO 3: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.

3.1. Justificación

Los nanodiamantes fotoluminiscentes ofrecen un gran potencial en el ámbito biomédico por su biocompatibilidad, estabilidad y capacidad emisiva. Sin embargo, su tamaño nanométrico favorece la aglomeración y dificulta su dispersión en medios fisiológicos, lo que limita su funcionalidad. Estas limitaciones están estrechamente relacionadas con el método de síntesis y los tratamientos aplicados, que influyen directamente en sus propiedades ópticas y en la naturaleza de su superficie. Ante este escenario, la presente investigación plantea una estrategia de síntesis verde con procesos de funcionalización, empleando compuestos activos de origen natural y molecularmente orgánicos. Esta aproximación busca enriquecer las propiedades luminiscentes y superficiales de los nanosistemas, con el objetivo de facilitar su integración en aplicaciones biomédicas avanzadas.

3.2. Hipótesis

La funcionalización de los nanodiamantes con diferentes grupos radicales (en particular presencia de nitrógeno) y con los derivados de plantas medicinales, como *Cissus incisa*, podrían mejorar y enriquecer las propiedades fotoluminiscentes de estas nanopartículas de carbono, ampliando su potencial para aplicaciones biomédicas.

3.3. Objetivos

3.3.1. Objetivo general

Obtener nanodiamantes con propiedades fotoluminiscentes mediante síntesis verde por tratamiento ultrasónico (técnica top-down), exposición combinada con ozono (O₃), y procesos de funcionalización con compuestos de origen orgánico y natural; con la finalidad de optimizar su desempeño en aplicaciones biomédicas.

3.3.2. Objetivos específicos

- 1) Caracterizar los NDs primarios por FT-IR, HR-TEM y SEM.
- 2) Modificar la superficie de los NDs mediante síntesis por ultrasonido utilizando diferentes intervalos de tiempo y componentes (peróxido de hidrógeno al 30%, teraftal, urea y ácido ascórbico).
- 3) Modificar la superficie de los NDs mediante tratamiento combinado de O₃ y ultrasonido utilizando diferentes intervalos de tiempo y componentes (peróxido de hidrógeno al 30%, teraftal, urea y ácido ascórbico).
- 4) Optimizar mediante tratamientos físico-químicos la obtención de NDs funcionalizados.
- 5) Funcionalizar los NDs previamente expuestos a tratamientos, utilizando extracto de los tallos de la planta *Cissus incisa*.
- 6) Caracterizar todos los NDs funcionalizados por FT-IR, UV-Vis y STEM.
- 7) Realizar pruebas de fotoluminiscencia (PL) de todos los NDs funcionalizados.

CAPÍTULO 4: EXPERIMENTACIÓN

4.1. Generalidades

Los procesos de síntesis y funcionalización se realizaron en el laboratorio de “Síntesis de Nanoestructuras y Nanomateriales” del Centro de Investigaciones Físico Matemáticas (CIFIM) de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, México.

4.2. Materiales, reactivos y equipamientos

4.2.1. Materiales y reactivos

Los NDs fueron previamente obtenidos en el laboratorio de “Síntesis de Nanoestructuras y Nanomateriales” de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas de la Universidad Autónoma de Nuevo León (FCFM-UANL) ¹⁰⁰. Como medio de dispersión se empleó agua destilada (AD), que fue adquirido de la empresa CTR SCIENTIFIC, Monterrey, México. Para la síntesis y funcionalización de los NDs se utilizaron diversos compuestos, cada uno seleccionado por su función específica dentro del proceso.

Entre ellos se encuentran el ácido ascórbico (AA), ($C_6H_8O_6$) con una pureza $\geq 99\%$ y número CAS 50-81-7, y la urea (UR), (NH_2CONH_2) con número CAS 57-13-6, ambos suministrado por SIGMA-ALDRICH, México. También se incorporó sal sódica de cobalto octa-4,5-carboxiftalocianina, teraftal (TF), procedente del Instituto Estatal de Investigación Científica en Aplicaciones Químicas (НИОПИК, Rusia). Además, se utilizó peróxido de hidrógeno al 30% (H_2O_2), con número CAS 7722-84-1, adquirido de CTR SCIENTIFIC. Finalmente, como parte del proceso de funcionalización, se incluyó un extracto previamente obtenido de los tallos de *C.incisa*.

4.2.2. Equipamientos

En el proceso de síntesis y tratamiento de los NDs, se emplearon distintos equipos que permitieron llevar a cabo la preparación de las muestras y las etapas de síntesis hidrotermal, dispersión ultrasónica y tratamiento con ozono bajo condiciones controladas, tal como se resume en la *Tabla 5*.

Tabla 5: Equipos utilizados en la síntesis y tratamiento de NDs.

Equipo (Marca y modelo)	Etapas en la que se utilizó	Condiciones de operación	Justificación de su uso
MARS 5 Digestion Microwave System (CEM Corporation)	Síntesis hidrotermal	Hasta 260°C y 600 psi (~40.38 atm)	Asegurar una reacción eficiente y homogénea
Baño ultrasónico FS140 (Fisher Scientific)	Dispersión ultrasónica	Frecuencia 42 kHz $\pm$ 6%, potencia 135 W, capacidad de 1 galón	Facilitar la desaglomeración de las nanopartículas
Generador de ozono (O ₃) GL-3189 ^a	Tratamiento con O ₃	Producción de 600 mg/h, potencia 8 W, tiempo de exposición 1–60 min	Oxidación de la superficie bajo condiciones controladas
Centrífuga 800-1 Centrifugal Machine	Centrifugación	Velocidad de 4000 rpm, capacidad de 20 mL x 6 tubos, y fuerza relativa de 1790 g	Separar fases y eliminar residuos no deseados

4.3. Etapas experimentales.

4.3.1. Síntesis de NDs por método hidrotermal

La síntesis de los NDs primarios se llevó a cabo mediante el método hidrotermal asistido por radiación de microondas, empleando como precursor el tereftalato de polietileno C₁₀H₈O₄ (PET), según la metodología reportada por Kharissova et al.¹⁰⁰. Para la ejecución del proceso se utilizaron 4 g de PET triturado, los cuales fueron sometidos a un pretratamiento químico con una solución de ácido nítrico (HNO₃) y AD en proporción 1:1 (Figura 29). La muestra fue brevemente sumergida en esta solución diluida permitiendo una oxidación superficial del material y la eliminación de impurezas. Este tratamiento inicial mejoró la interacción del precursor con el medio de reacción, optimizando su reactividad y facilitando su transformación durante el proceso térmico.

El tratamiento hidrotermal se llevó a cabo en el equipo MARS 5 Digestion Microwave System, el cual permitió un control preciso de la temperatura, la presión y la composición del medio reactivo. Durante la síntesis, el sistema operó en un rango de 600 (40.83 atm), estableciendo condiciones óptimas para la degradación térmica del polímero y la posterior reorganización estructural del C, promoviendo la nucleación y crecimiento de NDs en la escala nanométrica.

El proceso de síntesis se desarrolló en tres etapas principales:

- 1) Calentamiento inicial: Durante la primera fase, la temperatura del sistema se incrementó progresivamente hasta 260°C en un período de 1 hora.
- 2) Mantenimiento de temperatura: Alcanzada la temperatura objetivo, el sistema se mantuvo a 260°C durante 3 horas.
- 3) Enfriamiento gradual: Tras la etapa de síntesis, la temperatura del sistema se redujo progresivamente hasta 50°C en un período de 20 horas.

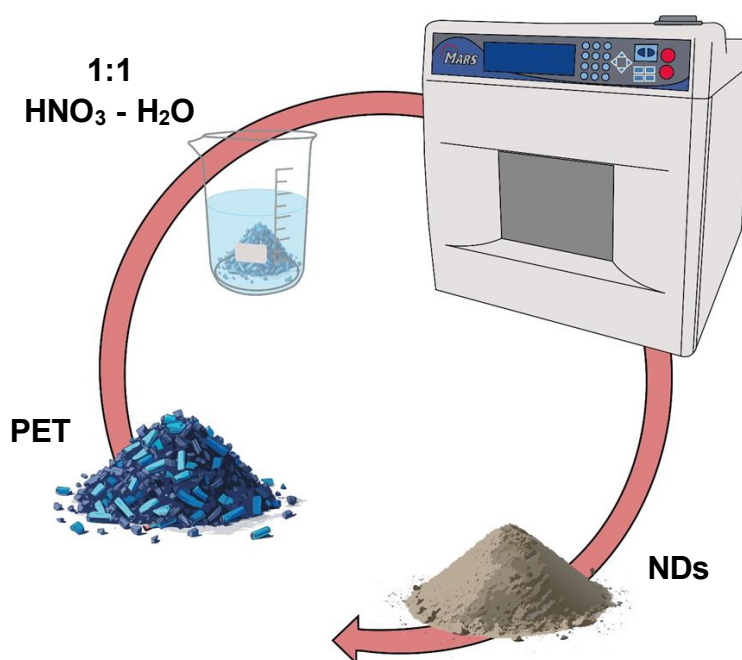


Figura 29: Esquema general de síntesis para la obtención de NDs.

Finalmente, los NDs obtenidos fueron recuperados y sometidos a posteriores etapas de síntesis, funcionalización y caracterización mediante técnicas como HR-TEM, SEM, FT-

IR y UV-Vis, con el objetivo de evaluar sus propiedades estructurales y determinar su aplicabilidad en diversas áreas.

4.3.2. Síntesis y funcionalización de los NDs

La preparación de las muestras se realizó siguiendo un procedimiento sistemático con el objetivo de garantizar la reproducibilidad y homogeneidad de los sistemas estudiados. En primer lugar, se pesaron con precisión los NDs previamente obtenidos mediante síntesis hidrotermal, junto con los compuestos de interés: TF, UR y AA. Posteriormente estos fueron dispersados en AD combinando algunos de ellos en distintas muestras de acuerdo con el diseño experimental. Además, en algunos casos, también se añadió H_2O_2 a determinadas muestras.

Una vez preparados, los nanosistemas fueron sometidos a distintos tratamientos físicos con el fin de evaluar su influencia en las modificaciones superficiales de los NDs y su interacción con los compuestos incorporados. Para ello se emplearon dos métodos: la síntesis mediante ultrasonido ¹⁰¹ con tiempos de tratamiento de 15 y 20 h; y el tratamiento con O_3 ¹⁰² con exposiciones de 0.75, 1.5 y 2.5 h, seguido de 5 h de ultrasonido, según las condiciones asignadas a cada muestra. Con base en estos procedimientos, las muestras se clasificaron en cinco categorías:

- **MC#** – muestras control que no fueron sometidas a ningún tratamiento físico (*Tabla 6*);
- **U-M#** – muestras tratadas con ultrasonido (*Tabla 7*);
- **OU-M#** – muestras que recibieron un tratamiento combinado con O_3 y ultrasonido (*Tabla 8*);
- **U-M#_F** – muestras funcionalizadas con extracto, previamente tratadas con ultrasonido (*Tabla 9*); y
- **OU-M#_F** – muestras funcionalizadas con extracto, previamente tratadas con O_3 y ultrasonido (*Tabla 10*).

Antes de llevar a cabo la funcionalización con el extracto vegetal, tanto las muestras tratadas como el extracto, fueron sometidos a un proceso de centrifugación durante 20 minutos a 2000 rpm. Posteriormente, cada una de estas soluciones fue filtrada utilizando

filtros para jeringa PTFE de 200 nm. El proceso de obtención de las muestras funcionalizadas con el agente vegetal será abordado en la siguiente sección.

Tabla 6: Composición de las muestras control.

Muestras Control	NDs (g)	AD (mL)	AA (g)	TF (g)	UR (g)	H₂O₂ (mL)
MC1	0.01	10	-	-	-	-
MC2	0.01	10	-	-	-	5
MC3	0.01	10	-	-	-	2.5
MC4	0.01	10	-	0.001	-	-
MC5	0.01	10	0.001	0.001	-	-
MC6	0.01	10	-	0.001	0.001	-
MC7	0.01	10	-	-	0.001	-
MC8	0.01	10	0.001	-	-	-

Tabla 7: Composición de las muestras tratadas con ultrasonido.

Muestras	NDs (g)	AD (mL)	AA (g)	TF (g)	UR (g)	H₂O₂ (mL)	Us (h)
U-M1	0.01	10	-	-	-	-	20
U-M2	0.01	10	-	-	-	5	20
U-M3	0.01	10	-	-	0.001	-	20
U-M4	0.01	10	-	0.001	0.001	-	20
U-M5	0.01	10	-	0.001	-	-	20
U-M6	0.01	10	0.001	0.001	-	-	15
U-M7	0.01	10	0.001	-	-	-	15

Tabla 8: Composición de las muestras tratadas con O₃ y ultrasonido.

Muestras Base	NDs (g)	AD (mL)	AA (g)	TF (g)	UR (g)	H ₂ O ₂ (mL)	O ₃ (h)	Us (h)
O-M1	0.01	10	-	-	-	-	2.5	-
O-M2	0.01	10	-	-	-	2.5	0.75	-
O-M3	0.01	10	-	-	-	2.5	1.5	-
O-M4	0.01	10	-	-	-	2.5	2.5	-
O-M5	0.01	10	-	-	-	5.0	0.75	-
O-M6	0.01	10	-	-	-	5.0	1.5	-
O-M7	0.01	10	-	-	-	5.0	2.5	-
OU-M2	0.01	10	-	-	-	2.5	0.75	5
OU-M3	0.01	10	-	-	-	2.5	1.5	5
OU-M5	0.01	10	-	-	-	5.0	0.75	5
OU-M6	0.01	10	-	-	-	5.0	1.5	5
OU-M8	0.01	10	-	0.001	-	-	0.75	5
OU-M9	0.01	10	-	0.001	-	-	1.5	5
OU-M10	0.01	10	0.001	0.001	-	-	0.75	5
OU-M11	0.01	10	0.001	0.001	-	-	1.5	5
OU-M12	0.01	10	-	0.001	0.001	-	0.75	5
OU-M13	0.01	10	-	0.001	0.001	-	1.5	5

4.3.3. Obtención de NDs funcionalizados con el extracto vegetal

La funcionalización mediante síntesis verde utilizando extractos de plantas medicinales, representa una alternativa sostenible y ecológica. Los fitoquímicos presentes en estos extractos no solo favorecen la formación de grupos funcionales en la superficie de los NDs, sino que también contribuyen a mejorar su estabilidad y biocompatibilidad.

El material vegetal procesado en este estudio, fue recolectado en octubre de 2023 en la presa Higuera, Municipio de Higuera, Nuevo León, México (Latitud: 25.9351614°, Longitud: -99.9917680°, Altitud: 460 msnm). Se utilizó el extracto preparado de tallos de la planta medicinal *C.incisa*, suministrado por la Dra Nocado-Mena, obtenido según la metodología fitoquímica establecida ¹⁰³.

En la Sección 4.3.2 se detalló la metodología de preparación de las muestras de NDs dopadas con los compuestos de interés. A continuación, se presenta el flujo de trabajo

general para la obtención de los NDs funcionalizados con el extracto vegetal (*Figuras 30a y 30b*). Se puede apreciar ambos enfoques: la funcionalización de las muestras tratadas con ultrasonido y la funcionalización de las muestras tratadas con O_3 y ultrasonido. La información sobre la composición de cada muestra se informa en las *Tablas 9 y 10*, respectivamente.

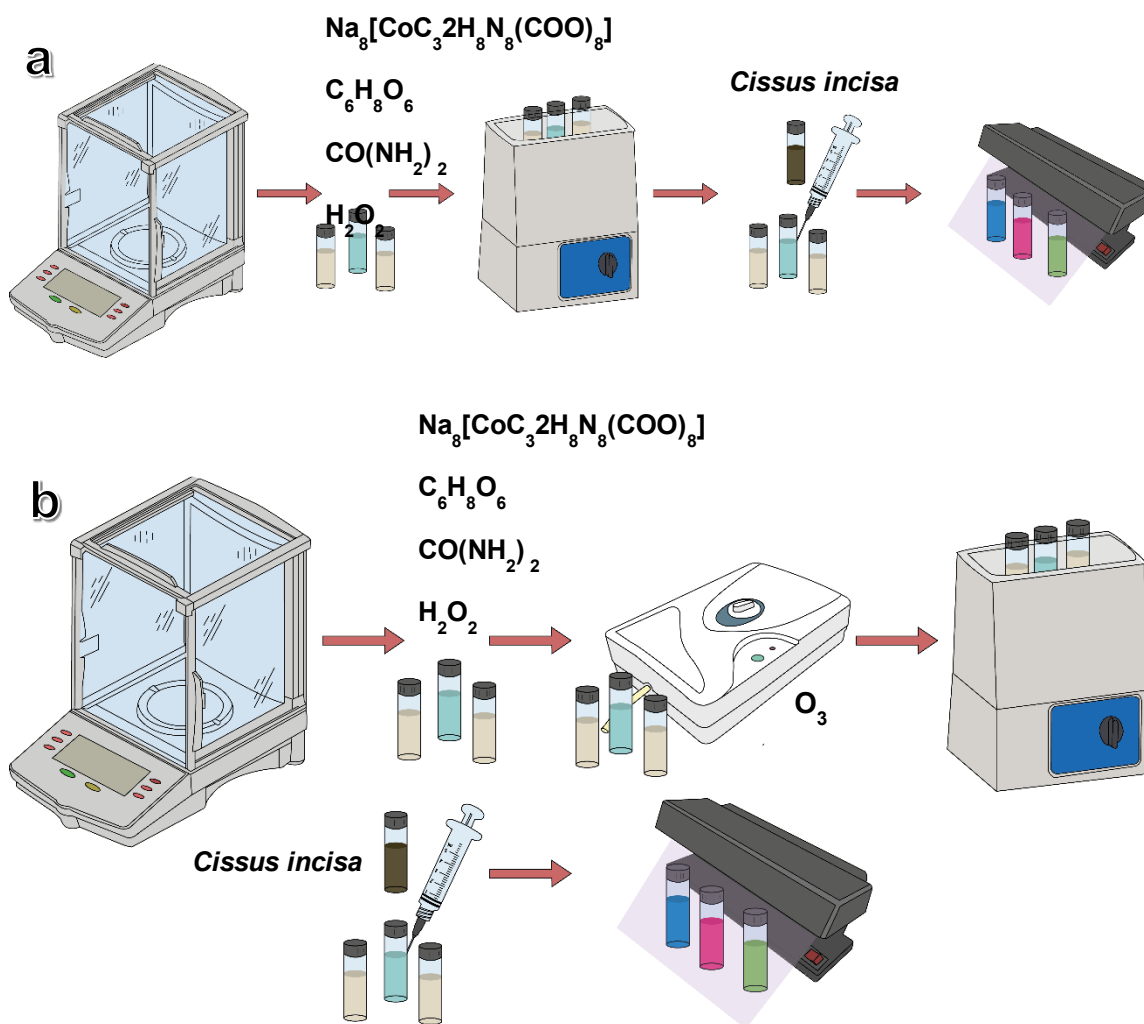


Figura 30: Esquemas de obtención de NDs funcionalizados con C.incisa, a partir de la preparación de las muestras tratadas: a) con ultrasonido y b) con O_3 y ultrasonido.

Tabla 9: Composición de las muestras funcionalizadas con extracto y tratadas con ultrasonido.

Muestras Func.	NDs (g)	AD (mL)	AA (g)	TF (g)	UR (g)	H ₂ O ₂ (mL)	Us (h)	Cont. Extraído (μL)	C.i (μL)
MC1_F	0.01	10	-	-	-	-	-	500	50
U-M1_F	0.01	10	-	-	-	-	20	500	50
U-M2_F ₅	0.01	10	-	-	-	5	20	500	5
U-M2_F	0.01	10	-	-	-	5	20	500	50
U-M4_F	0.01	10	-	0.001	0.001	-	20	500	50
U-M5_F	0.01	10	-	0.001	-	-	20	500	50
U-M6_F	0.01	10	0.001	0.001	-	-	15	500	50

Tabla 10: Composición de las muestras funcionalizadas con extracto, tratadas con O₃ y ultrasonido.

Muestras Func.	NDs (g)	AD (mL)	AA (g)	TF (g)	UR (g)	H ₂ O ₂ (mL)	O ₃ (h)	Us (h)	Cont. Extraído (μL)	C.i (μL)
OU-M2_F	0.01	10	-	-	-	2.5	0.75	5	500	50
OU-M3_F	0.01	10	-	-	-	2.5	1.5	5	500	50
OU-M5_F	0.01	10	-	-	-	5	0.75	5	500	5
OU-M6_F	0.01	10	-	-	-	5	1.5	5	500	50
OU-M8_F	0.01	10	-	0.001	-	-	0.75	5	500	50
OU-M9_F	0.01	10	-	0.001	-	-	1.5	5	500	50
OU-M10_F	0.01	10	0.001	0.001	-	-	0.75	5	500	50
OU-M11_F	0.01	10	0.001	0.001	-	-	1.5	5	500	50
OU-M12_F	0.01	10	-	0.001	0.001	-	0.75	5	500	50
OU-M13_F	0.01	10	-	0.001	0.001	-	1.5	5	500	50

En la presente investigación se obtuvieron 49 muestras, de las cuales 8 corresponden a muestras control, 7 fueron tratadas únicamente con ultrasonido y 17 fueron sometidas a un tratamiento combinado de O₃ y ultrasonido. Finalmente, se llevó a cabo la funcionalización con el extracto de la planta en las 7 muestras tratadas con ultrasonido

y en 10 de las muestras previamente sometidas al tratamiento combinado de O₃ y ultrasonido.

4.4. Técnicas de caracterización

Los NDs obtenidos por síntesis hidrotermal en el equipo MARS 5 fueron caracterizados inicialmente mediante HR-TEM y SEM, con el fin de analizar su morfología y estructura cristalina. Además, se realizaron estudios por FT-IR y UV-Vis para identificar los grupos funcionales presentes en su superficie y evaluar su respuesta óptica antes del dopaje y la funcionalización. Posteriormente, las muestras tratadas y las funcionalizadas, fueron sometidas a caracterización mediante STEM, FT-IR, UV-Vis y PL.

4.4.1. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

Los estudios de TEM de los NDs obtenidos por síntesis hidrotermal, se realizaron en el Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución (Hitachi H-9500) de la Universidad Arlington Texas, USA. Para ello se tomó una cantidad aproximada de 50 µg de NDs, los cuales fueron dispersados en 500 µL de agua destilada. La solución se sometió a sonicación durante 10 minutos para asegurar una adecuada dispersión de las nanopartículas y evitar su aglomeración. Posteriormente, se depositó una gota de 20 µL de la solución sobre una rejilla de cobre lacey carbon. Se dejó secar la muestra a temperatura ambiente y se almacenó en un porta rejillas TEM hasta su análisis.

4.4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los análisis de SEM de los NDs obtenidos por síntesis hidrotermal se llevaron a cabo en el Microscopio Electrónico de Barrido modelo (Hitachi S-4800), ubicado en la Universidad Arlington Texas, USA. La preparación de la muestra siguió el mismo procedimiento que para TEM.

4.4.3. Microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM)

Las muestras tratadas y funcionalizadas fueron analizadas mediante STEM utilizando el equipo JEOL JSM-6701F, en el laboratorio Microscopía Electrónica del posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL, permitiendo la caracterización de su morfología y estructura. Para la preparación de cada muestra destinada a este análisis, se disolvieron 100 µL de la muestra en 100 µL de AD y la solución resultante fue

sometida a ultrasonificación durante 5 minutos. Finalmente se depositó 20 μL de la misma sobre un soporte de vidrio, asegurando una adecuada distribución para su posterior evaluación.

4.4.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Para el estudio de los grupos funcionales, se empleó un espectrómetro FT-IR Nicolet™ iS™ 10 (Thermo Scientific™), utilizando un cristal de diamante en el módulo de Reflectancia Total Atenuada (ATR). Los espectros se registraron en modo Transmitancia, en el rango comprendido entre 4000 y 400 cm^{-1} . El análisis se llevó a cabo en el laboratorio de “Síntesis de Nanoestructuras y Nanomateriales” de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

4.4.5. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

El espectrofotómetro UV-Vis Evolution™ 600 (Thermo Scientific™) se utilizó para el estudio de las propiedades ópticas de las muestras. Para garantizar la precisión en las mediciones, primero se realizó la calibración del equipo mediante la obtención de la línea base con AD. Posteriormente se procedió al análisis de las muestras, las cuales fueron preparadas en celdas de cuarzo, agregando 2 mL de AD y un volumen de 25 μL a 2 mL de las soluciones previamente preparadas, dependiendo de la concentración requerida para el experimento. Al igual que el análisis de FT-IR, este se realizó en el mismo laboratorio.

4.4.6. Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL)

Las muestras tratadas y funcionalizadas fueron analizadas mediante espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) utilizando un espectrofluorómetro especializado Perkin Elmer/LS55, en el laboratorio de Química Inorgánica del posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL.

CAPÍTULO 5: TÉCNICAS INSTRUMENTALES

5.1. Técnicas de caracterización de nanomateriales

La caracterización de nanomateriales requiere herramientas analíticas que permitan explorar su estructura y comportamiento con resolución a escala nanométrica. A través de estas técnicas es posible identificar modificaciones inducidas por tratamientos físicos o químicos, así como evaluar la distribución de tamaños, morfología y propiedades ópticas que definen su funcionalidad.

Entre los materiales que han cobrado creciente interés, se encuentran los NDs, cuya estabilidad estructural, superficie activa y potencial para aplicaciones biomédicas y tecnológicas justifican su estudio detallado. Las principales técnicas empleadas para el análisis de NDs incluyen FT-IR, UV-Vis, PL, SEM y TEM.

5.1.1. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía FT-IR se emplea para examinar la composición química superficial de los materiales mediante el análisis de las vibraciones moleculares inducidas por la absorción de radiación infrarroja. Cada tipo de enlace vibra a frecuencias específicas, determinadas por la masa de los átomos y la rigidez del enlace. Estas vibraciones generan picos en el espectro, conocidos como modos normales, que permiten identificar grupos funcionales. Las frecuencias de grupo localizadas entre 4000 y 1300 cm^{-1} , son características de enlaces específicos y útiles en la identificación molecular. Las regiones por debajo de este intervalo conforman la zona de “huella dactilar”, única para cada compuesto ¹⁰⁴. Los modos vibracionales se clasifican en estiramientos (simétricos o antisimétricos) y flexiones (en y fuera del plano), y su número depende de la geometría y complejidad de la molécula.

5.1.2. Espectroscopía ultravioleta-visible

Cuando la radiación incide sobre un material, pueden desencadenarse diversos fenómenos como reflexión, dispersión, absorción, emisión retardada de luz (fluorescencia o fosforescencia) e incluso reacciones fotoquímicas. La espectroscopía UV-Vis se emplea para analizar cómo los materiales absorben radiación en las regiones ultravioleta y visible del espectro electromagnético.

Este proceso ocurre cuando la energía de un fotón incidente es suficiente para impulsar un electrón desde un estado basal hacia un nivel excitado. La absorción registrada genera un espectro característico, en el que cada banda refleja una transición específica. En sistemas moleculares los niveles electrónicos están acompañados por subniveles vibracionales y rotacionales, produciendo un ensanchamiento natural de las bandas de absorción ¹⁰⁵. El rango espectral abarca longitudes de onda entre 200 y 800 nm, correspondientes a energías de 6.2 a 1.5 eV.

La energía potencial total de una molécula se representa habitualmente como la suma de sus contribuciones electrónica, vibracional y rotacional.

$$E_{total} = E_{electrónica} + E_{vibracional} + E_{rotacional} \quad (1)$$

$$E_{electrónica} > E_{vibracional} > E_{rotacional} \quad (2)$$

Esta técnica se fundamenta en la ley de Beer-Lambert, que establece una relación directa entre la absorbancia y la concentración del analito:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (3)$$

donde A es la absorbancia, ε la absorptividad molar o molécula en solución ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$), b la longitud del trayecto óptico y c la concentración.

A partir de este principio es posible detectar la presencia de cromóforos, identificar defectos electrónicos, evaluar cambios en la conjugación de enlaces y monitorear procesos como la formación de agregados o la modificación superficial de materiales.

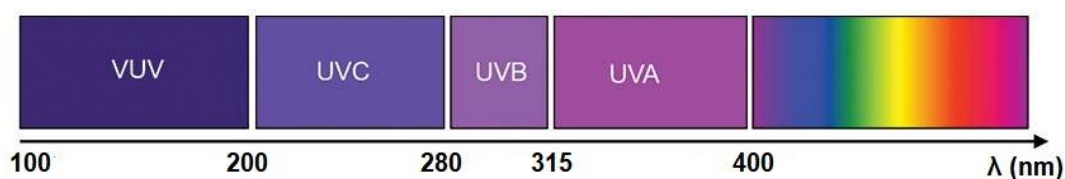


Figura 31: Rangos del espectro UV.

5.1.3. Espectroscopía de fotoluminiscencia

Es una técnica altamente sensible que permite estudiar la emisión de luz generada por una muestra tras su excitación con radiación electromagnética. Al analizar los espectros de excitación y emisión, se obtiene información detallada sobre los estados electrónicos del sistema y las interacciones entre los fluoróforos y su entorno. La intensidad de la señal emitida está influida tanto por características intrínsecas del sistema, como la concentración del analito, la absorptividad molar, el rendimiento cuántico y el tiempo de vida del estado excitado, como por condiciones del medio, entre ellas el pH, la viscosidad y la polaridad ¹⁰⁶. La combinación de estos factores permite evaluar con precisión la eficiencia del proceso luminiscente, así como posibles cambios estructurales o modificaciones inducidas por tratamientos físico-químicos.

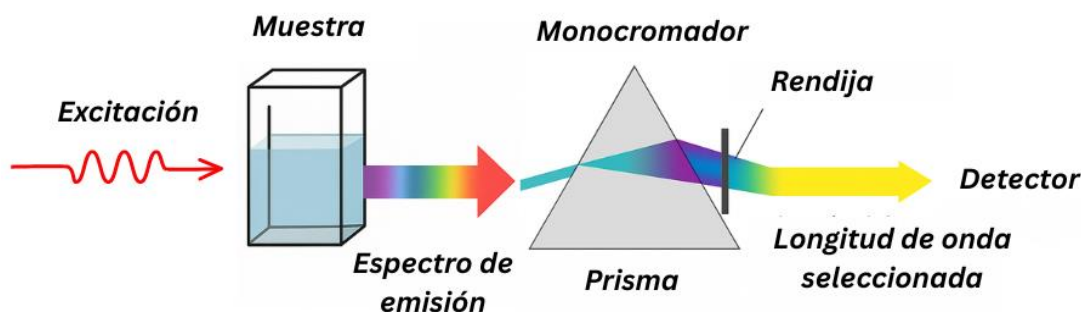


Figura 32: Esquema general de la técnica de espectroscopía de PL.

5.1.4. Microscopía electrónica de transmisión

Esta técnica permite examinar la estructura interna de los materiales con una resolución muy superior a la alcanzada por métodos ópticos. Emplea un haz de electrones de alta energía que atraviesa una muestra delgada, generando una imagen con contrastes que reflejan la densidad, espesor y organización estructural. Su capacidad de resolución a escala nanométrica facilita el análisis detallado del tamaño, la forma y la distribución de partículas, así como la identificación de zonas cristalinas, dominios amorfos, límites de grano e interfaces entre fases ¹⁰⁷.

El éxito del análisis depende en gran medida de la preparación de la muestra, que debe presentar un espesor muy delgado y uniforme para permitir la transmisión del haz sin distorsiones. Su aplicación requiere condiciones de alto vacío y precaución en materiales sensibles a la radiación electrónica.

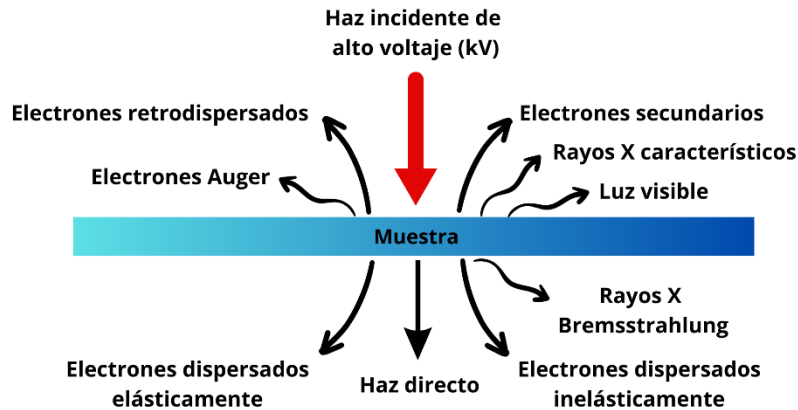


Figura 33: Interacción del haz de electrones con la muestra.

5.1.5. Microscopía electrónica de barrido

Su principio se basa en el escaneo de la muestra mediante un haz de electrones enfocado que interactúa con las capas externas del material y genera distintos tipos de señales, entre ellas los electrones secundarios, que son utilizados para formar la imagen. Esta herramienta es especialmente útil para examinar la textura superficial, reconocer patrones morfológicos, evaluar la distribución de partículas y estudiar fenómenos como la aglomeración, la fragmentación o el desarrollo de estructuras superficiales. La imagen final muestra contrastes que dependen de factores como la inclinación de las estructuras, la composición atómica y la capacidad del sustrato para disipar carga eléctrica ¹⁰⁷. Gracias a su capacidad para ofrecer una representación cuasi tridimensional de la topografía, el SEM facilita el análisis de superficies rugosas, porosas o de geometría compleja.

En materiales con baja conductividad es necesario aplicar un recubrimiento metálico ultrafino para evitar acumulación de carga durante el análisis ¹⁰⁸. Además, el equipo puede incorporar detectores de rayos X que permiten realizar análisis elementales en puntos o áreas específicas, ampliando así la información disponible sobre la muestra.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se exponen y analizan los resultados derivados de la caracterización experimental de las muestras, organizados conforme al orden estructural y la clasificación definida en el Capítulo 4. A través de técnicas espectroscópicas y microscópicas, se evalúa la influencia de los compuestos activos y de los tratamientos aplicados sobre las propiedades estructurales, fisicoquímicas y ópticas de los NDs.

6.1. Caracterización de NDs primarios mediante HR-TEM, SEM y FT-IR

Inicialmente, mediante análisis por HR-TEM y SEM, se estudió la morfología y distribución de los NDs obtenidos por síntesis hidrotermal (*Figura 34*) antes de ser sometidos a tratamientos adicionales.

Los resultados obtenidos a partir del análisis HR-TEM (*Figura 35a*) mostraron una morfología irregular con tendencia a la aglomeración, lo que establece una fuerte interacción entre las nanopartículas. Las variaciones en el contraste de la imagen reflejaron diferencias en la densidad electrónica, donde las regiones más oscuras correspondieron a una mayor concentración atómica en comparación con las áreas más claras. Esta variabilidad pudo estar asociada a grupos funcionales en la superficie. Además, en algunas nanopartículas se observaron bordes bien definidos, lo que indica la presencia de dominios nanocristalinos.

Asimismo, el análisis por SEM (*Figura 35b*) mostró una distribución uniforme de los NDs sobre la superficie analizada. Se observó que las nanopartículas estaban firmemente adheridas a la superficie, producto de una interacción estable por el método de síntesis empleado.



Figura 34: NDs obtenidos por síntesis hidrotermal antes de su preparación y tratamiento.

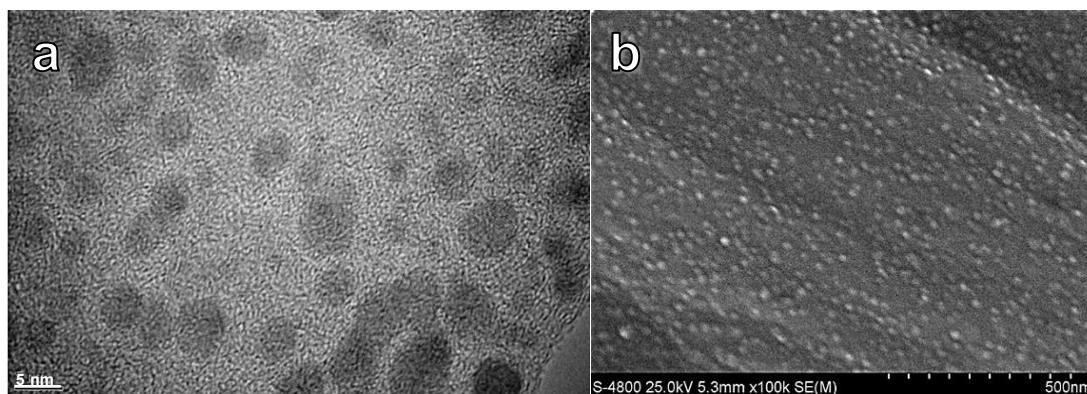


Figura 35: NDs obtenidos por síntesis hidrotermal antes de ser sometidos a tratamientos y funcionalización: a) Imagen HR-TEM (escala de 5 nm), donde se observa la morfología y distribución de las nanopartículas; b) Imagen SEM (escala de 500 nm y 100 00X), que muestra la dispersión de los NDs.

Estos análisis son fundamentales, ya que proporcionan una referencia inicial sobre la estructura y morfología de los NDs antes de ser sometidos a tratamientos físicos y funcionalización con los compuestos de interés y el extracto vegetal, permitiendo evaluar con precisión los cambios inducidos por estos procesos.

El espectro FT-IR de NDs sintetizados por método hidrotermal asistido por microondas, analizados en estado sólido y antes de cualquier tratamiento, destacó una superficie rica en grupos funcionales oxigenados y nitrogenados (*Figura 36*). En la región de $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ se identificaron bandas anchas correspondientes a los estiramientos O–H (hidroxilo) y N–H (aminas), lo que indica una superficie altamente hidrofílica capaz de establecer interacciones mediante puentes de hidrógeno con su entorno. Las señales detectadas entre $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ fueron vibraciones de estiramiento C–H_x de grupos alifáticos (CH₂, CH₃). Adicionalmente, la banda entre $1750\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ indicó la presencia de enlaces C=O (carbonilo). En torno a $1650\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ se observó una señal correspondiente a enlaces C=C (estructuras conjugadas), mientras que en el intervalo de $1500\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ aparecieron grupos CH₂ y enlaces C–N. Finalmente de $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ y de $900\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, se registraron vibraciones de C–O y C–O–C, así como deformaciones fuera del plano de C–H.

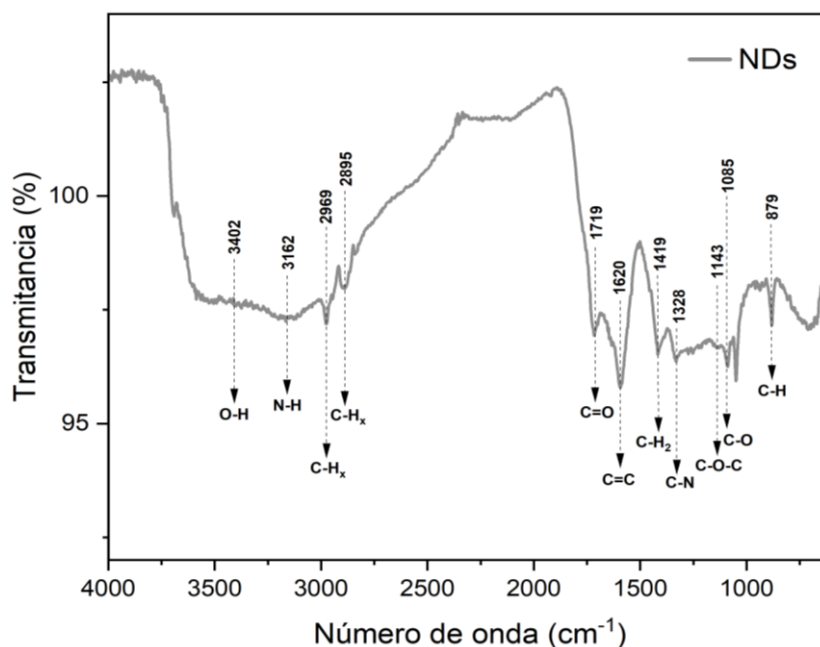


Figura 36: Espectro FT-IR de NDs sólidos antes de las etapas de funcionalización y tratamientos.

6.2. Análisis de los agentes funcionales (AA, TF, UR, H₂O₂)

Se utilizaron varios agentes funcionales (AA, TF, UR y H₂O₂) que actuaron para modificar la química superficial de los NDs. A continuación, se discute el efecto químico de cada uno de ellos.

- a) El AA es un compuesto orgánico con poder reductor y actividad antioxidante. Su acción se manifestó principalmente a través de la donación de electrones ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ E_0 ; $E_0=0.39\text{V}$), favoreciendo la eliminación de especies oxidadas y la generación de grupos funcionales como O–H y C=O, los cuales aumentaron la reactividad superficial de los NDs. En medio acuoso, el AA se ioniza parcialmente dando lugar a iones ascorbato que interactúan con grupos carboxilo (–COOH) y C=O presentes en los NDs, facilitando una funcionalización más estable¹⁰⁹. Estas interacciones se vieron reforzadas por la presencia de grupos O–H en la molécula de AA que permitieron el establecimiento de enlaces de H con la superficie de los NDs y, en determinadas condiciones favorecieron la formación de H₂O₂ como subproducto.

b) El TF es un compuesto orgánico con propiedades catalíticas conformado por una estructura de ftalocianinas metálicas. La variante empleada en este estudio presenta un sistema aromático altamente conjugado, con un centro metálico de Co^{2+} , múltiples átomos de N y grupos carboxilato inicialmente estabilizados como NaOOC^- . Al disolverse en AD, los iones Na^+ se separan dejando expuestos los grupos COO^- que establecieron interacciones electrostáticas con los grupos funcionales de la superficie de los NDs, como aminas ($-\text{NH}_3^+$) y grupos $\text{O}-\text{H}$. Simultáneamente, los anillos aromáticos del TF se asocian con las regiones gráficas de los NDs mediante interacciones $\pi-\pi^*$, provocando un anclaje estable sobre la superficie ¹¹⁰. Además, al tratarse de un compuesto nitrogenado, el TF contribuye a la incorporación de átomos de N en la red de carbono de los NDs, impulsando la formación de defectos estructurales del tipo N-V o N-V-N, relacionados con fenómenos de fluorescencia en el rango rojo y verde del espectro visible.

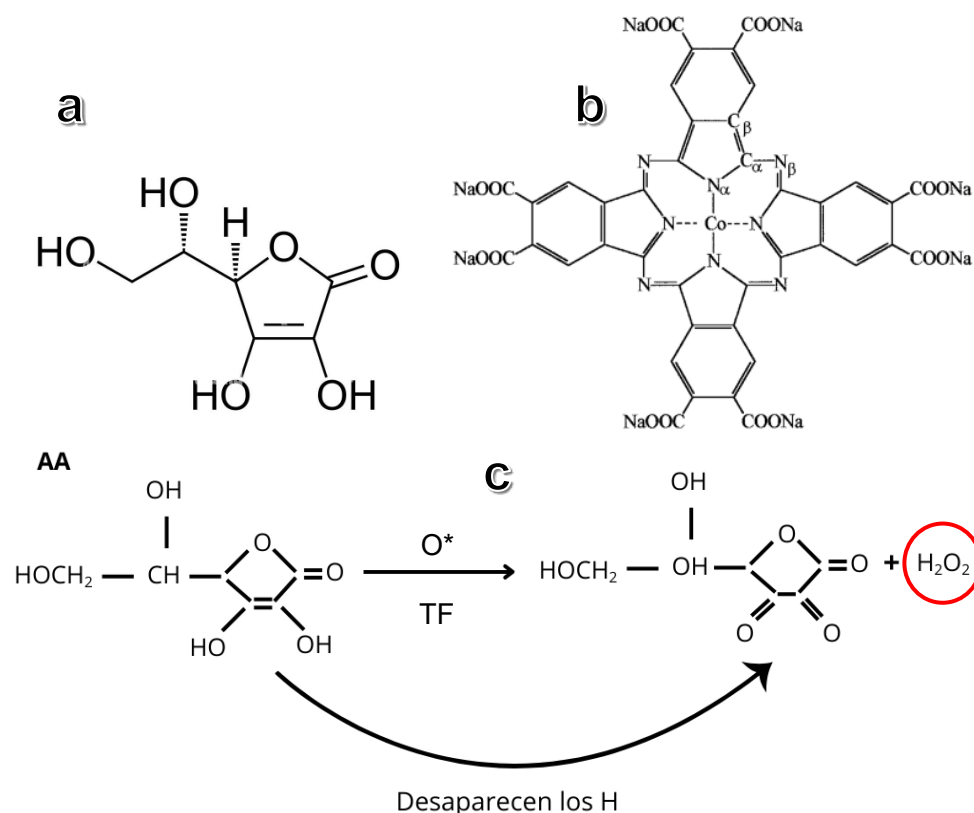


Figura 37: Estructura de las moléculas utilizadas en el experimento: a) AA ¹¹¹ y b) TF ¹¹². c) Formación de H_2O_2 al combinar AA+TF.

La combinación de AA y TF en el mismo medio acuoso con los NDs genera una sinergia química que favorece la formación de H_2O_2 como derivado intermedio del proceso de funcionalización. Este resultado es coherente con la literatura ¹¹³, dado que el ascorbato del AA puede reducir especies metálicas como el centro de Co^{2+} del TF, generando reacciones redox acopladas en las que el O disuelto en el sistema actúa como aceptor electrónico. Mientras el TF se adhiere por $\pi-\pi^*$ y electrostática, el AA favorece procesos de transferencia electrónica. El H_2O_2 generado *in situ* actúa además como agente oxidante local propiciando la aparición de grupos oxigenados ($-COOH$, $C=O$ e $O-H$), activando sitios de anclaje y facilitando la incorporación de N ¹¹⁴.

- c) La UR es un compuesto nitrogenado formado por dos grupos amino ($-NH_2$) capaces de establecer enlaces de H con grupos funcionales presentes en la superficie de los NDs, como $-COOH$ y $C=O$. Bajo condiciones adecuadas, estos grupos también reaccionaron con $-COOH$ activados ($-COO^-$) dando lugar a enlaces tipo amida ($-CONH_2$) ¹¹⁵. La UR también puede incorporar átomos de N en la red de carbono de los NDs, para potenciar la formación de defectos estructurales del tipo N-V o N-V-N.
- d) El H_2O_2 es un oxidante moderado que actúa sobre los sitios más reactivos de la superficie de los NDs, induciendo la formación de grupos oxigenados ($O-H$, $C=O$ y $-COOH$). Esta modificación incrementa la polaridad superficial y favorece la posterior adsorción de agentes funcionales, orgánicos y biológicos, al actuar como medio de activación química.

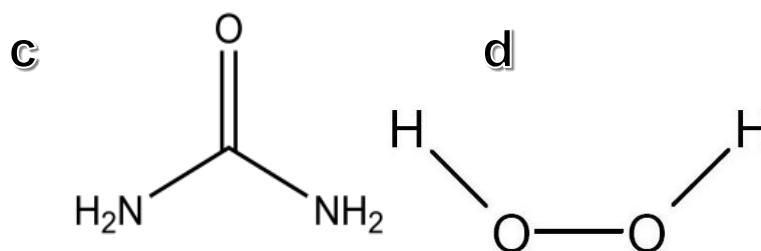


Figura 38: Estructura de las moléculas utilizadas en el experimento: c) UR ¹¹⁶ y d) H_2O_2 .

6.2.1. Caracterización de los agentes funcionales por FT-IR

Con el fin de comprender la naturaleza estructural de los compuestos utilizados en la funcionalización de los NDs, se analizaron espectroscópicamente el AA, TF, UR y el H_2O_2 (30%). Los espectros FT-IR obtenidos permitieron identificar las vibraciones características de cada sistema molecular, destacando los grupos funcionales responsables de su reactividad e interacción potencial con las superficies carbonosas.

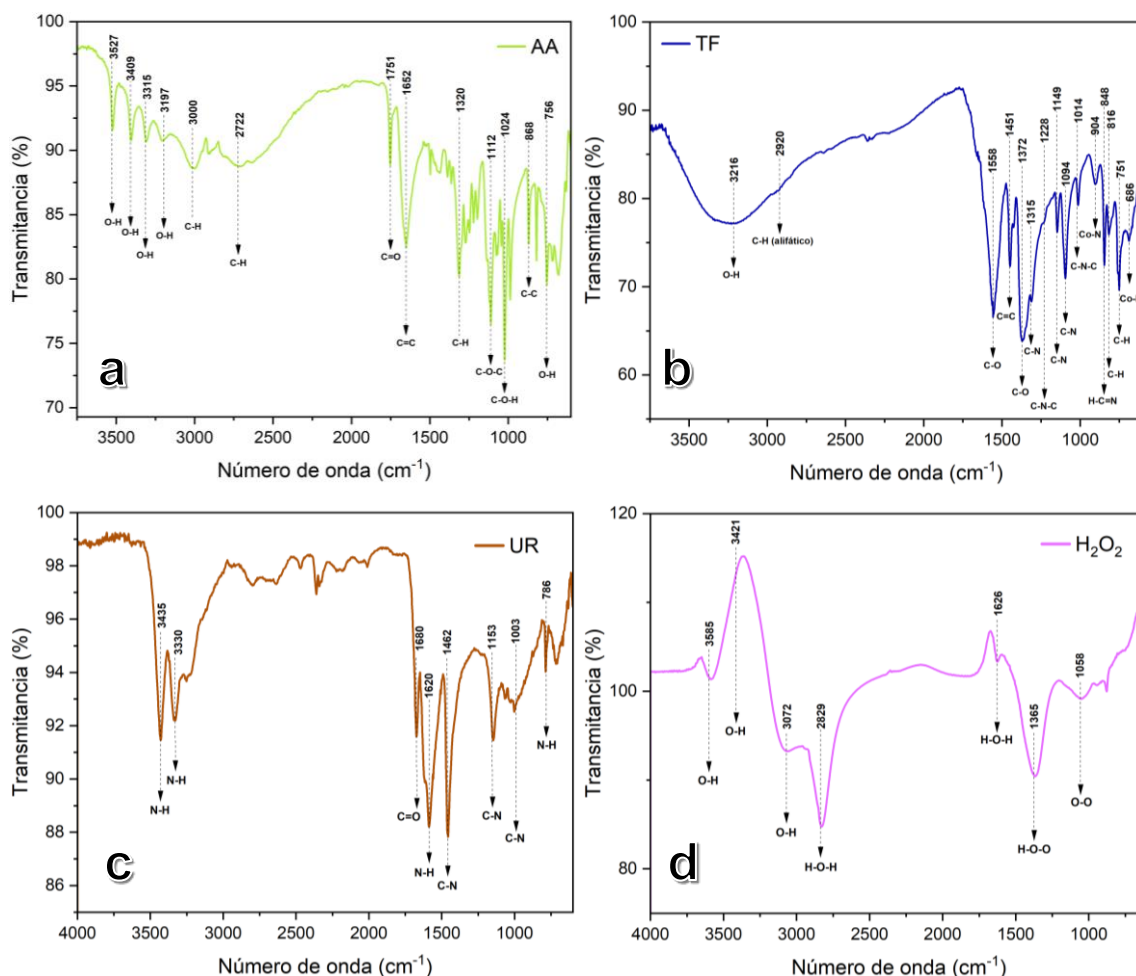


Figura 39: Espectros FT-IR de los compuestos de interés utilizados en la primera funcionalización de los NDs: a) AA, b) TF, c) UR y d) H_2O_2 .

En la Figura 39a se detectaron estiramientos O-H entre $3700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, con capacidad para formar enlaces por puente de hidrógeno. La región de $3000\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ reflejó vibraciones C-Hx, mientras que una banda intensa en 1751 cm^{-1} confirmó la existencia de enlaces C=O. La señal en 1652 cm^{-1} correspondió a dobles enlaces C=C conjugados,

y la presencia de C–H se manifestó en torno a 1320 cm^{-1} . Las bandas en el intervalo de $1150\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ se relacionaron con enlaces C–O–C y C–O–H. Las señales en la zona de $900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ fueron indicativas de deformaciones fuera del plano vinculadas a enlaces O–H en entornos estructuralmente restringidos.

El espectro correspondiente a la ftalocianina metálica (*Figura 39b*) con centro de Co, reflejó la complejidad vibracional de una molécula macrocíclica rica en heteroátomos y sistemas conjugados. El estiramiento O–H se observó entre $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$. Las señales entre $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ fueron representativas de grupos C–H_x alifáticos, mientras que en el intervalo de $1750\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ se identificaron vibraciones de enlaces C=O y C=C. La región comprendida entre $1450\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ mostró bandas de enlaces C–O y C–N, mientras que las señales localizadas en 1149 y 1094 cm^{-1} correspondieron a estiramientos C–N. Los picos centrados en 1228 y 1014 cm^{-1} indicaron flexiones C–N–C características del sistema aromático conjugado de la ftalocianina. También se registró una señal en 848 cm^{-1} producto de enlaces H–C=N, y se observaron bandas en 816 y 751 cm^{-1} asociadas a vibraciones fuera del plano de enlaces C–H. Las señales en 904 y 686 cm^{-1} confirmaron la coordinación del ion Co, al corresponder al estiramiento del enlace Co–N dentro del núcleo de la macromolécula.

El análisis espectral de la UR (*Figura 39c*) evidenció la simplicidad estructural y simetría molecular características de una molécula con dos grupos amida. En el rango de $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ se registraron dos bandas centradas en 3435 y 3330 cm^{-1} , correspondientes a los estiramientos simétrico y asimétrico de los enlaces N–H. La banda localizada en 1680 cm^{-1} se asignó al estiramiento C=O del grupo amida. Justo a continuación, la señal observada en 1620 cm^{-1} correspondió a la flexión del enlace N–H (conocida como banda amida II). Las señales comprendidas entre $1500\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ (específicamente en 1462 , 1153 y 1003 cm^{-1}) mostraron la presencia de enlaces C–N. Adicionalmente la banda en 786 cm^{-1} se detectó debido a una deformación fuera del plano del enlace N–H, propia de estructuras amídicas con libertad de rotación limitada.

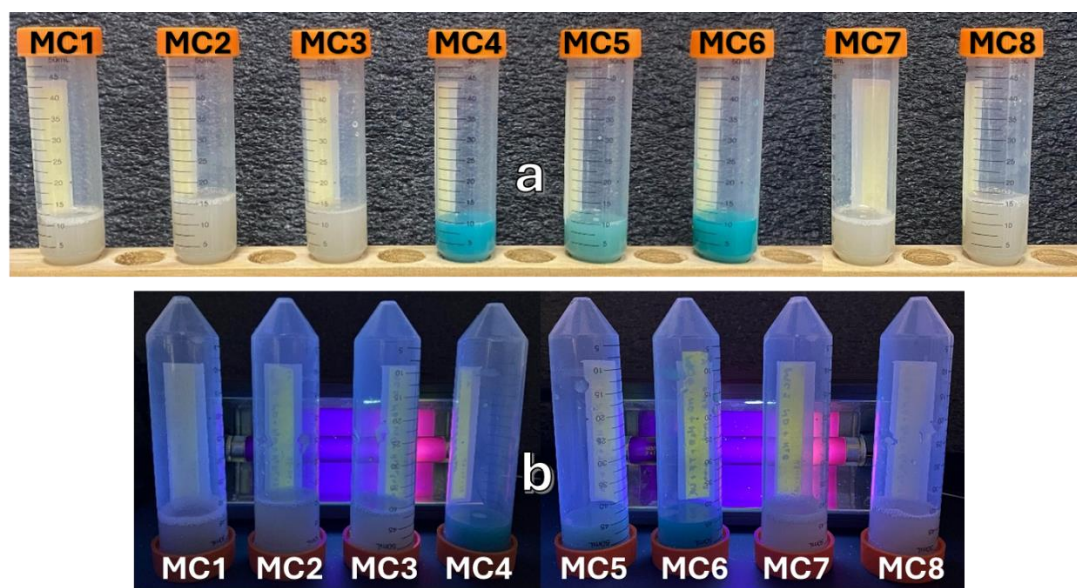
Por último, el espectro FT-IR del H₂O₂ (*Figura 39d*) brindó información característica de su estructura inorgánica simple, pero altamente polar y reactiva. Entre $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ se observó un conjunto de bandas anchas centradas en 3585 , 3421 y 3072 cm^{-1} , producto de estiramientos O–H. La señal registrada en 2829 cm^{-1} fue interpretada como una vibración acoplada del sistema H–O–O–H. En la región de $1650\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ se identificó una vibración en 1626 cm^{-1} correspondiente a H–O–H. Se registró además un

pico característico del grupo H–O–O en 1365 cm^{-1} . Asimismo, la banda ubicada en 1058 cm^{-1} fue asignada al estiramiento del enlace O–O.

6.3. Caracterización de muestras control de NDs por UV-Vis

Esta sección presenta el análisis de muestras control de NDs dispersos en AD con los compuestos AA, TF, UR y H_2O_2 , que actuaron como agentes funcionales. Esta caracterización sirvió como referencia para comparar los efectos de tratamientos posteriores con ultrasonido, O_3 y extracto vegetal.

En la *Figura 40* se presentan las muestras control (sin ningún tratamiento adicional) analizadas bajo luz blanca y UV, en las cuales no se detectó luminiscencia, lo que confirma la ausencia de centros emisores en su estado inicial.



*Figura 40: Muestras de NDs funcionalizados con compuestos activos sin recibir tratamientos de ultrasonido y O_3 , analizadas bajo: a) luz blanca y b) luz UV. Leyenda: **MC1** (NDs+AD); **MC2** (NDs+AD+ H_2O_2 _5ml); **MC3** (NDs+AD+ H_2O_2 _2.5ml); **MC4** (NDs+AD+TF); **MC5** (NDs+AD+AA+TF); **MC6** (NDs+AD+TF+UR); **MC7** (NDs+AD+UR); **MC8** (NDs+AD+AA).*

Para los análisis espectroscópicos de las muestras control en el UV-Vis, se extrajeron diferentes volúmenes de las soluciones **MC1** hasta **MC8** (según correspondiera a cada muestra), y se diluyeron en AD dentro de celdas de cuarzo. En la mayoría de los estudios se incorporó 2.0 ml de AD, excepto en la muestra **MC1**, en la cual se utilizó un volumen

menor de 1.5 ml. Las concentraciones reportadas en cada caso corresponden a las cantidades finales presentes en las celdas utilizadas para el análisis (Ecuación 4).

La evaluación de **MC1** se realizó a partir de 2.0 ml de la solución original, obteniéndose una $C_{NDs}=0.5710$ mg/ml. Para **MC2** y **MC3**, se tomaron 100 μ l de cada muestra, alcanzando $C_{NDs}=0.0318$ mg/ml y $C_{NDs}=0.0381$ mg/ml respectivamente. En las muestras **MC4** – **MC8** se emplearon 150 μ l en cada caso, lo que permitió mantener constante la $C_{NDs}=0.070$ mg/ml. Los agentes funcionales (TF, AA y UR) presentaron iguales concentraciones en los análisis, $C_{TF}=C_{AA}=C_{UR}=0.0070$ mg/ml.

$$C = \frac{m}{V} \quad (4)$$

Donde C es la concentración de la sustancia en solución, m es la masa del soluto (la sustancia disuelta) y V es el volumen de la disolución o del solvente.

En la *Figura 41a* la curva correspondiente a la muestra **MC1** (verde) que no contenía H_2O_2 , exhibió una absorción continua y suavemente decreciente desde 200–600 nm. Este comportamiento se asoció a transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$, ubicadas principalmente entre 200–280 nm, debido a la presencia de grupos oxigenados y posibles trazas de grafito en los NDs. Por otro lado, las muestras **MC2** (roja) y **MC3** (carmelita), ambas con adición de H_2O_2 , mostraron un perfil dominado por una banda intensa en el intervalo de 200–220 nm. Esta región corresponde a transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$, características de enlaces O–O y O–H altamente energéticos presentes en el H_2O_2 . La similitud entre ambas curvas, pese a las diferencias en la cantidad de peróxido utilizada, indicó que incluso volúmenes pequeños son suficientes para inducir una absorción intensa en dicho rango.

En la *Figura 41b* todas las curvas evidenciaron transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ intensas en el rango de 200–250 nm, propias de sistemas conjugados con enlaces C=C y C=O, presentes tanto en el AA como en el TF. Las bandas fueron especialmente marcadas en las muestras **MC4** (azul) y **MC5** (verde-azul), lo cual confirma el efecto del TF sobre la absorción en esta región. Entre 280–380 nm se identificaron transiciones del tipo $n \rightarrow \pi^*$, originadas por grupos funcionales como C=O, $-\text{CONH}_2$ y $-\text{OH}$ (propios del TF, del AA y de la superficie funcionalizada de los NDs). Adicionalmente, **MC4** y **MC5** mostraron una banda distintiva entre 680–710 nm correspondiente a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ extendida, propia de estructuras aromáticas con alta deslocalización electrónica¹¹⁷. Esta

banda fue de menor intensidad en **MC5**, manifestando así que la incorporación del AA moduló parcialmente la densidad electrónica sin anular la absorción en el visible.

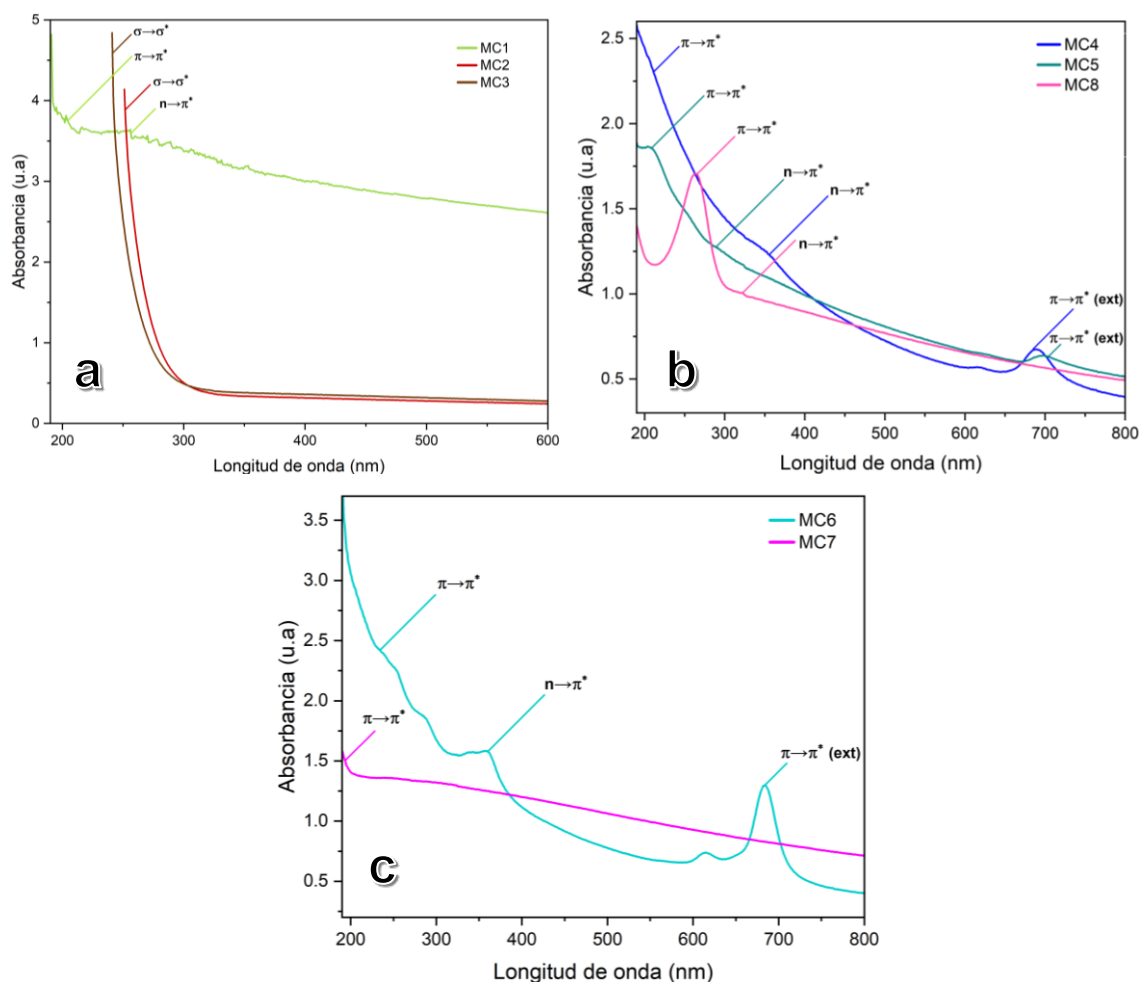


Figura 41: Espectros de UV-Vis de las muestras control: a) **MC1**, **MC2** y **MC3**; b) **MC4**, **MC5** y **MC8**; y c) **MC6** y **MC7**. Leyenda: **MC1** (NDs+AD); **MC2** (NDs+AD+H₂O₂_5ml); **MC3** (NDs+AD+H₂O₂_2.5ml); **MC4** (NDs+AD+TF); **MC5** (NDs+AD+AA+TF); **MC6** (NDs+AD+TF+UR); **MC7** (NDs+AD+UR); **MC8** (NDs+AD+AA).

Finalmente, en la *Figura 41c* se analizaron las muestras **MC6** (cian) y **MC7** (magenta), ambas con UR, aunque solo **MC6** incluía TF. En la región de 200–250 nm se observaron bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ en ambas curvas, pero con mayor intensidad en **MC6** en correspondencia con el carácter de los anillos aromáticos del TF. En el intervalo de 300–400 nm, únicamente **MC6** mostró una transición $n \rightarrow \pi^*$, originada por la presencia de grupos C=O y –CONH₂. Asimismo, esta muestra presentó una banda adicional entre

680–710 nm (transición $\pi \rightarrow \pi^*$ extendida), no observable en **MC7**, cuya curva se mantuvo más plana y con menor intensidad a lo largo del espectro.

6.4. Modificación de la superficie de NDs por ultrasonido

Con el objetivo de analizar los efectos del ultrasonido en la superficie de los NDs, se sometieron las muestras a diferentes tiempos de exposición. El ultrasonido no se aplicó de manera continua, sino en ciclos distribuidos en distintos días, permitiendo un mejor control del proceso y evitando un sobrecalentamiento excesivo del medio de dispersión. Se establecieron dos tiempos de tratamiento: 15 y 20 h. Para las muestras tratadas con 20h de ultrasonido, la exposición se realizó en seis ciclos de 3h cada uno, seguidos de un último ciclo de 2h, completando así el tiempo total de tratamiento. Cada ciclo se llevó a cabo en un día independiente, de manera que el procedimiento se extendió a lo largo de 7 días en total. Asimismo, las muestras sometidas a 15 h de ultrasonido fueron procesadas en cinco ciclos de 3 h, también aplicados en días separados, alcanzando así la duración total del tratamiento en 5 días.

Durante la aplicación del ultrasonido se llevó a cabo un monitoreo continuo de la temperatura con el propósito de registrar su variación y garantizar que no se alcanzaran temperaturas que pudieran comprometer la estabilidad estructural de las muestras. Las mediciones se realizaron cada hora dentro de cada ciclo de ultrasonido, permitiendo documentar con precisión la evolución térmica en función del tiempo de exposición.

A lo largo de los experimentos se observó que el incremento térmico por hora seguía una tendencia uniforme en todos los ciclos, con variaciones mínimas del orden de $\pm 2^\circ\text{C}$. Estas diferencias estuvieron directamente relacionadas con la temperatura inicial del sistema, debido a pequeñas fluctuaciones en las condiciones ambientales que pudieron influir en el punto de partida de la medición. Dado que estos valores fueron consistentes en cada sesión, se optó por elaborar una única gráfica (*Figura 42*) representativa del comportamiento térmico durante el tratamiento ultrasónico.

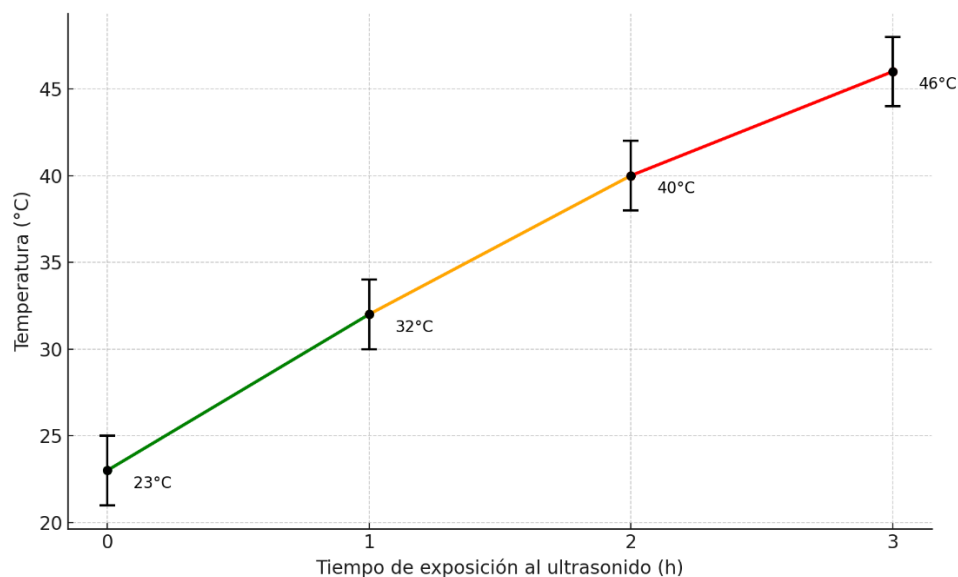


Figura 42: Variación de temperatura durante el tratamiento ultrasónico aplicado a los NDs funcionalizados con compuestos activos (AA, TF, UR y H₂O₂).

6.4.1. Influencia del ultrasonido en la síntesis y funcionalización de los NDs

El tratamiento ultrasónico desempeñó un papel fundamental en la modificación de la superficie de los NDs, facilitando su funcionalización mediante procesos físicos y químicos inducidos por la cavitación. Este fenómeno, generado por la propagación de ondas ultrasónicas en un medio líquido, produjo ciclos alternos de compresión y expansión, dando lugar a la formación y colapso de burbujas de cavitación. Según la literatura ¹¹⁸ estas burbujas actúan como microreactores que al implosionar liberaron grandes cantidades de energía en un área extremadamente pequeña y en un tiempo muy corto, originando cambios significativos en la estructura y reactividad de los NDs. Durante la fase de expansión de las ondas ultrasónicas, la presión local del líquido disminuyó permitiendo la formación de burbujas de gas o vapor. Posteriormente, en la fase de compresión estas burbujas colapsaron violentamente debido al aumento repentino de la presión, alcanzando temperaturas de hasta 5000°C y presiones cercanas a 1000 bar en los puntos de colapso (*Figura 43*). Este proceso generó microcorrientes, ondas de choque y chorros de líquido de alta velocidad (hasta 400 km/h) que impactaron directamente sobre la superficie de los NDs, facilitando su activación con los agentes funcionales y modificación.

Uno de los efectos más relevantes de la cavitación ultrasónica fue la desagregación y dispersión de los NDs. La energía mecánica generada por las ondas de choque y los

microchorros de líquido descompuso los aglomerados de NDs en partículas individuales o más pequeñas, rompiendo los enlaces débiles entre ellas y mejorando su dispersión en el medio líquido. Esta desagregación permitió una mayor exposición de la superficie activa de los NDs, dando lugar a interacciones con los compuestos funcionalizantes. Asimismo, la intensa energía liberada por el colapso de las burbujas estimuló la erosión superficial de los NDs, alterando de este modo su organización atómica y generando defectos en su estructura. Este efecto resultó clave en la eliminación de impurezas superficiales y en el aumento del área disponible para reacciones químicas.

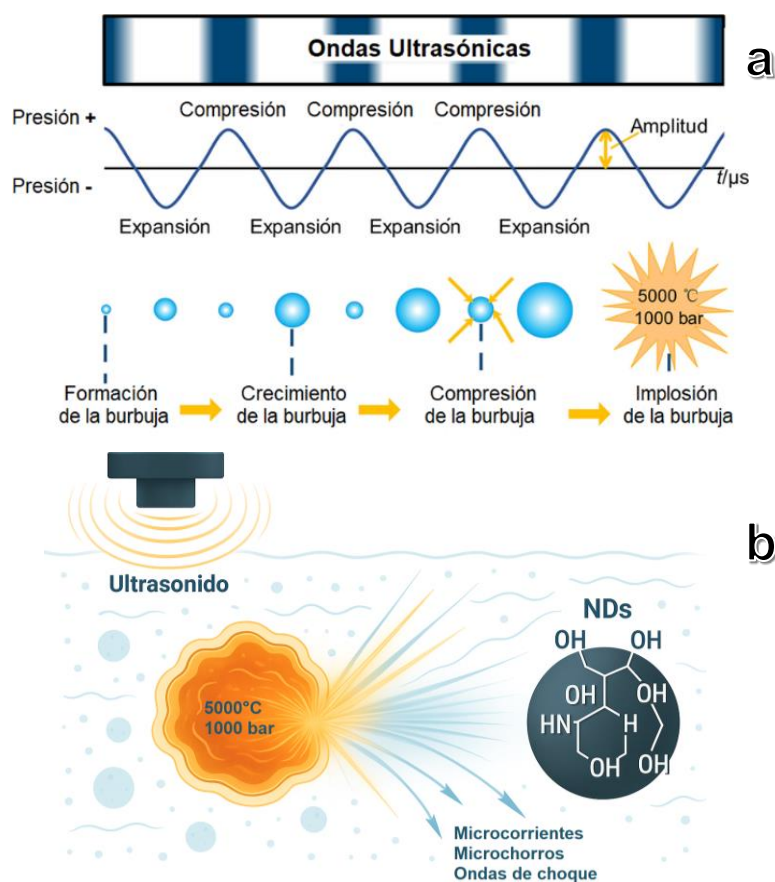


Figura 43: a) Efectos de cavitación ultrasónica ¹¹⁹. b) Efectos del ultrasonido sobre NDs.

El colapso de las burbujas de cavitación, también tuvo un impacto en la química superficial de estas nanopartículas. La alta energía generada indujo la sonólisis del medio líquido, provocando la fragmentación de las moléculas presentes y la formación de especies reactivas, como radicales O–H. Estos radicales interactuaron con la superficie de los NDs, impulsando su oxidación y la incorporación de nuevos grupos

funcionales oxigenados (-COOH y C=O) ¹²⁰. Otro efecto relevante fue la activación superficial, donde las condiciones extremas generadas por la cavitación desencadenaron la ruptura de enlaces en la superficie del material, creando sitios reactivos capaces de adsorber moléculas funcionalizantes como los compuestos nitrogenados (TF, UR), AA y H₂O₂.

6.4.2. Emisión luminiscente de las muestras tratadas con ultrasonido

Con base en el análisis previo de la interacción de los compuestos activos durante la funcionalización y del efecto generado por el tratamiento ultrasónico, se evaluó la respuesta luminiscente de los NDs en los 7 nanosistemas (suspensiones funcionalizadas) correspondientes. Como resultado de estas condiciones experimentales se logró obtener la emisión de luminiscencia en determinadas muestras. Este resultado guarda relación con lo reportado por Soman et al. (2017), quienes obtuvieron suspensiones de FNDs mediante un método intensificado de desintegración ultrasónica asistida por microesferas abrasivas (microbead-assisted ultrasonic disintegration), empleando ZrO₂ y NaCl en un medio acuoso-DMSO ¹²¹.

Si bien en el presente estudio no se utilizaron microabrasivos, el uso prolongado de ultrasonido convencional también permitió una desaglomeración efectiva y la posible exposición de centros emisores.

Las imágenes que se presentan a continuación (*Figura 44*) manifiestan las diferencias existentes entre las muestras tratadas con ultrasonido, antes y después de los procesos de centrifugación y filtrado (tanto bajo luz blanca como UV). Antes de la captura de cada imagen, las soluciones fueron agitadas brevemente en un mezclador tipo vortex con el fin de homogeneizar la dispersión.

Aquellas muestras que no fueron sometidas a filtrado presentaron una apariencia opaca bajo luz blanca, debido a la aglomeración de NDs en suspensión. Principalmente, las muestras que contienen TF (**U-M4**, **U-M5** y **U-M6**) exhibieron una coloración azul fuerte, mientras que el resto **U-M1** (NDs+AD), **U-M2** (NDs+AD+H₂O₂), **U-M3** (NDs+AD+UR) y **U-M7** (NDs+AD+AA) mostraron tonalidades grisáceas.

Al ser colocadas bajo luz ultravioleta (365 nm) se observaron diferencias significativas en la emisión luminiscente. La muestra **U-M6** (NDs+AD+AA+TF) presentó una luminiscencia verde-lima de alta intensidad. Esta emisión se relacionó con la formación de defectos tipo NV, provocados por la incorporación de N (TF) combinado con la acción del AA y el tratamiento ultrasónico. En comparación, las muestras **U-M4**

(NDs+AD+TF+UR) y **U-M5** (NDs+AD+TF) mostraron una emisión azul mucho más tenue. Mientras que las muestras **U-M1**, **U-M2**, **U-M3** y **U-M7** no evidenciaron señal luminiscente bajo estas condiciones de excitación.

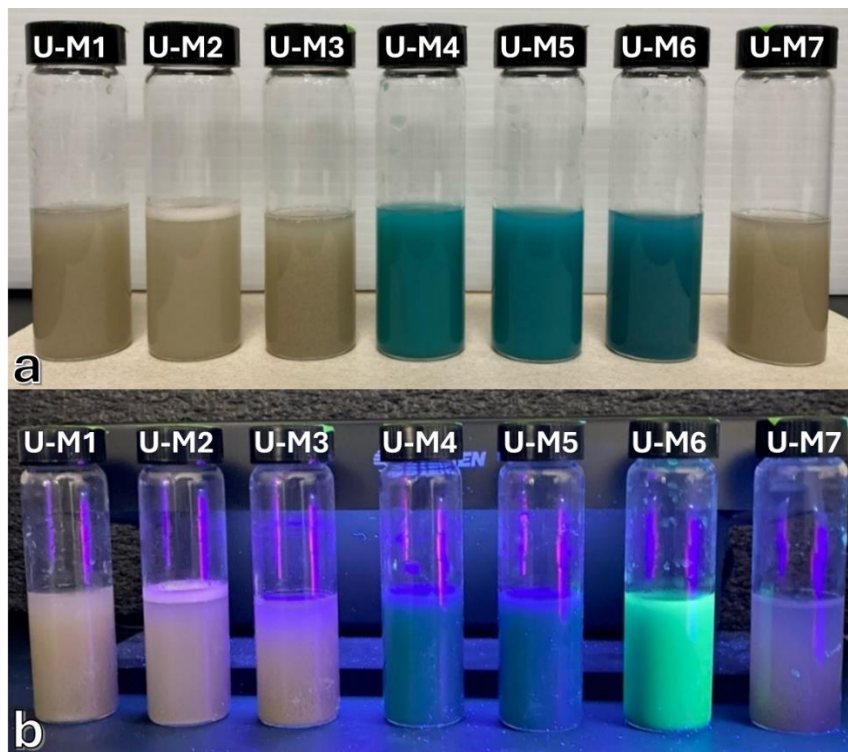


Figura 44: Muestras de NDs tratadas con ultrasonido antes de los procesos de centrifugación, filtrado y funcionalización con extracto vegetal; analizadas bajo: a) luz blanca y b) luz UV.

*Leyenda: **U-M1** (NDs+AD); **U-M2** (NDs+AD+H₂O₂_5ml); **U-M3** (NDs+AD+UR); **U-M4** (NDs+AD+TF+UR); **U-M5** (NDs+AD+TF); **U-M6** (NDs+AD+AA+TF); **U-M7** (NDs+AD+AA)*

Tras el proceso de centrifugación y filtrado, todos los nanosistemas adquirieron una mayor transparencia, indicando así una mejor dispersión de los NDs en el medio acuoso, así como la remoción de material particulado no funcionalizado. Bajo luz blanca (*Figura 45a*), las soluciones que inicialmente presentaban una tonalidad grisácea adoptaron un aspecto cristalino, incluyendo **U-M6** (NDs+AD+AA+TF), cuya coloración azul intensa desapareció. En las muestras **U-M4** (NDs+AD+TF+UR) y **U-M5** (NDs+AD+TF), también se evidenció una reducción en la intensidad del color azul, dando paso a soluciones más claras con matices azulados y verdosos, respectivamente.



*Figura 45: Muestras de NDs tratadas con ultrasonido tras los procesos de centrifugación y filtrado, y antes de su funcionalización con extracto vegetal; analizadas bajo: a) luz blanca y b) luz UV. Leyenda: **U-M1** (NDs+AD); **U-M2** (NDs+AD+H₂O₂ _5ml); **U-M3** (NDs+AD+UR); **U-M4** (NDs+AD+TF+UR); **U-M5** (NDs+AD+TF); **U-M6** (NDs+AD+AA+TF); **U-M7** (NDs+AD+AA).*

Bajo irradiación con luz UV (365 nm), la muestra **U-M6** mantuvo una luminiscencia intensa de tonalidad verde-lima, destacándose del resto (*Figura 45b*). En comparación, **U-M5** presentó una emisión verde tenue, mientras que **U-M4** mostró una luminiscencia de tonalidad verde-azulada, también de muy leve intensidad. **U-M7** (NDs+AD+AA) exhibió una luminiscencia en tonos azules. Cabe destacar que en las muestras **U-M4**, **U-M5** y **U-M7**, la luminiscencia no fue claramente perceptible antes de la centrifugación y el filtrado. Este cambio se debió a la eliminación de agregados, lo que permitió una dispersión más uniforme de las nanopartículas y una mayor libertad de movimiento en el medio. Finalmente, las muestras **U-M1** (NDs+AD), **U-M2** (NDs+AD+H₂O₂) y **U-M3** (NDs+AD+UR) no presentaron luminiscencia bajo luz UV. Este resultado indicó que en ausencia de compuestos nitrogenados (como el TF) o con estructuras más complejas, el tratamiento ultrasónico no fue suficiente para inducir centros emisores ópticamente activos en los NDs. Si bien la UR es una fuente de N, su acción por sí sola no generó defectos de vacancia visibles en las nanopartículas.

6.4.3. Caracterización de las muestras tratadas con ultrasonido por FT-IR

Se analizaron los espectros FT-IR de muestras de NDs, comparando sus versiones control con aquellas tratadas mediante ultrasonido durante 15 o 20 horas, con el objetivo de identificar modificaciones en los grupos funcionales superficiales inducidas por dicho tratamiento.

Las bandas de estiramiento C-H_x ubicadas en 2925 y 2850 cm⁻¹ se identificaron con claridad en la mayoría de los espectros analizados. En las *Figuras 46c (MC6 y MC7), 46d (MC4) y 46e (MC8)*, estas señales mostraron mayor intensidad en las muestras sin tratamiento, mientras que en las *Figuras 46a (U-M1) y 46e (U-M6)* su intensidad aumentó con la aplicación del tratamiento. En 2830 cm⁻¹ apareció el enlace H-O-H del peróxido en las curvas correspondientes a **MC2** y **U-M2** (*Figura 46b*).

Las vibraciones de enlaces O-H, C=C y C=O, localizadas en 3355 cm⁻¹, 1650 cm⁻¹, 1740 cm⁻¹, respectivamente, estuvieron presentes en todos los nanosistemas.

En **U-M1** (*Figura 46a*) el grupo C=O se manifestó después del tratamiento, mientras que en **U-M2** (*Figura 46b*) desapareció respecto a su muestra control.

El enlace N-H se detectó en la región de 1540 cm⁻¹ en todas las muestras, con excepción de **MC1** y **U-M7**. En la *Figura 46c* también apareció una señal N-H en 737 cm⁻¹. La deformación del grupo CH₂ fue visible en 1458 en todas las figuras, y en 1385 cm⁻¹ solo en la *Figura 46b*.

El enlace C-N (1355 y 1162 cm⁻¹) estuvo presente exclusivamente en las muestras control de las *Figuras 46c, 46d y 46e*, y desapareció tras el tratamiento (a excepción de **U-M6**). **MC4** (*Figura 46d*) mostró además una banda de vibración C-N-C centrada en 1223 cm⁻¹ que no se observó en su muestra tratada **U-M5**.

En la región baja del espectro se observaron flexiones que corresponden a vibraciones de enlaces C-O (1049 cm⁻¹), C-O-C (1081 cm⁻¹), y deformaciones fuera del plano del enlace C-H (872 y 700 cm⁻¹). En la *Figura 46e*, las bandas fuera del plano del C-H cercanas a 700 cm⁻¹ se registraron únicamente en **MC8** y **U-M7**. Por último, la banda localizada en 686 cm⁻¹ correspondiente al enlace Co-N del núcleo metálico del TF, se detectó únicamente en las muestras que contenían dicho compuesto: **MC4**, **U-M5**, **MC5**, **U-M6**, **MC6** y **U-M4**.

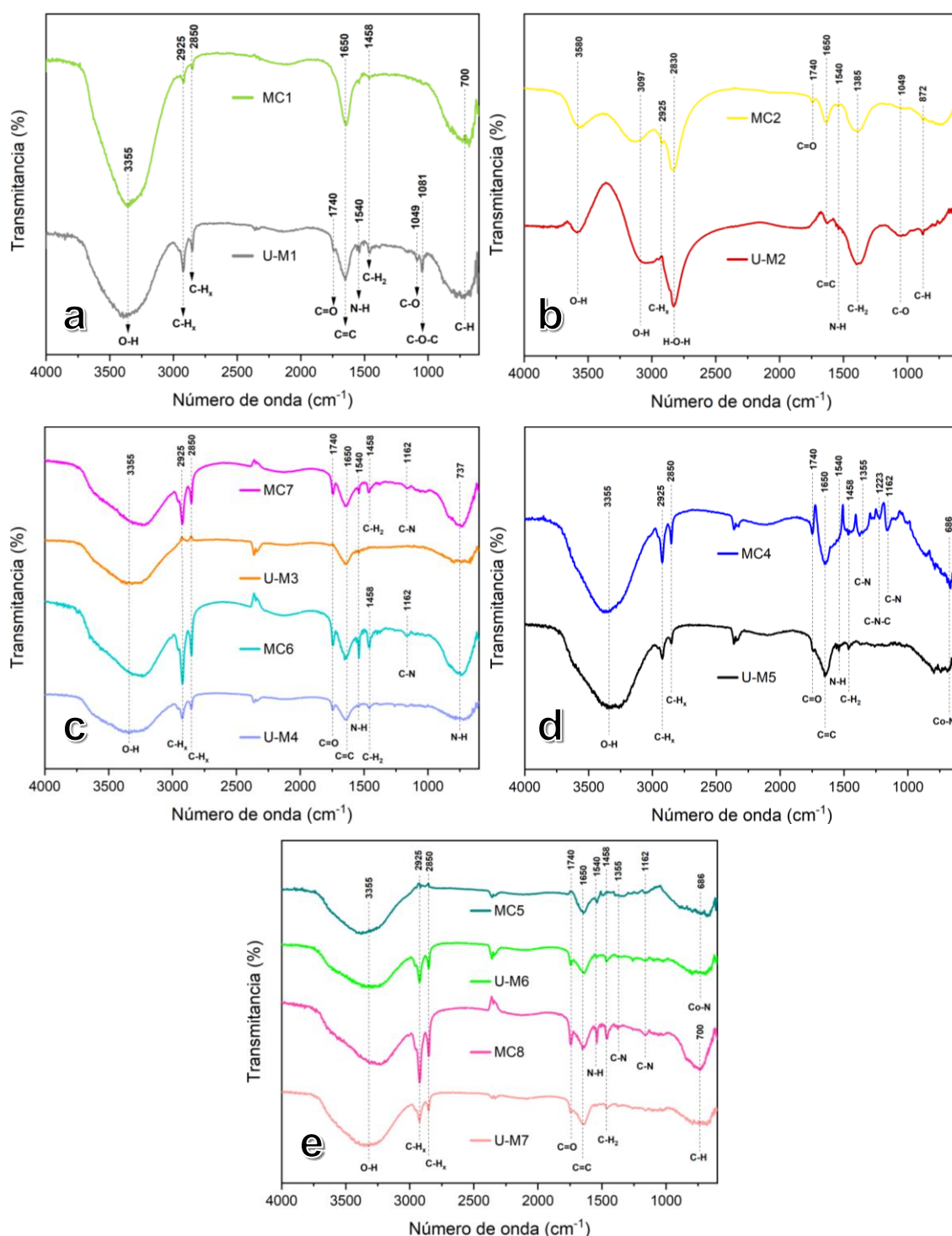


Figura 46: Espectros FT-IR de las muestras de NDs tratados con ultrasonido comparados con sus respectivas muestras controles: a) **MC1** y **U-M1**; b) **MC2** y **U-M2**; c) **MC7** y **U-M3**, **MC6** y **U-M4**; d) **MC4** y **U-M5**; y e) **MC5** y **U-M6**, **MC8** y **U-M7**. Leyenda: **MC1** y **U-M1** (NDs+AD); **MC2** y **U-M2** (NDs+AD+H₂O₂_5ml); **MC7** y **U-M3** (NDs+AD+UR); **MC6** y **U-M4** (NDs+AD+TF+UR); **MC4** y **U-M5** (NDs+AD+TF); **MC5** y **U-M6** (NDs+AD+AA+TF); **MC8** y **U-M7** (NDs+AD+AA).

6.4.4. Caracterización de las muestras tratadas con ultrasonido por UV-Vis

Para los análisis espectroscópicos en el UV-Vis de las muestras funcionalizadas con compuestos activos y posteriormente tratadas con ultrasonido, se extrajeron 800 μ l de cada solución **U-M1** hasta **U-M7** y se diluyeron en 2.0 ml de AD dentro de celdas de cuarzo. Las concentraciones indicadas corresponden a las cantidades finales de cada compuesto presentes en las celdas empleadas para el análisis.

En la mayoría de las muestras se mantuvo constante la $C_{NDs}=0.2857$ mg/ml, con excepción de la muestra **U-M2**, donde la $C_{NDs}=0.0606$ mg/ml fue menor debido a un mayor volumen en la solución. Las concentraciones de los compuestos activos fueron las mismas en todos los análisis: TF (**U-M4**, **U-M5** y **U-M6**), AA (**U-M6** y **U-M8**), y UR (**U-M3**, **U-M4** y **U-M7**), con una $C_{TF}=C_{AA}=C_{UR}=0.0286$ mg/ml.

La serie de espectros UV-Vis analizados se presenta a continuación organizados en tres figuras (*Figura 47a*, *47b* y *47c*), en las cuales se interpretan las transiciones electrónicas características de cada sistema, considerando la intensidad de los picos y la naturaleza química de los compuestos adicionados a los NDs.

En la *Figura 47a* la curva gris (**U-M1**) sirvió como referencia de NDs no funcionalizados, mostrando una débil absorción centrada en el intervalo de 200–250 nm, correspondiente a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ asociadas con la presencia de enlaces C=C. Al añadir UR (**U-M3**, curva naranja) se mantuvo el mismo tipo de transición (pero con mayor intensidad), lo cual indica un refuerzo en los dominios π -conjugados sin generar nuevas bandas electrónicas.

En cambio, las muestras **U-M5** (negra) y **U-M4** (azul) que contienen TF, mostraron una absorción intensa en el ultravioleta profundo ($\pi \rightarrow \pi^*$) y un pico característico en el visible (655–705 nm) correspondiente a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ extendida. Esta señal es propia de sistemas aromáticos como la estructura del TF. En **U-M4** la intensidad del pico fue mayor que en **U-M5** (efecto sinérgico entre el TF y la UR), debido a una reorganización electrónica o estabilización de orbitales deslocalizados. Además, **U-M4** reflejó una transición $n \rightarrow \pi^*$ en la región de 280–300 nm (característica de grupos C=O y nitrogenados del TF), y una segunda transición $n \rightarrow \pi^*$ hacia los 340–380 nm.

En la *Figura 47b* se compararon las muestras **U-M1**, **U-M5**, **U-M6** (verde,) y **U-M7** (rosa). La adición de AA (**U-M7**) generó absorciones en 200–320 nm, correspondientes a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$. Sin embargo, al combinar AA con TF (**U-M6**) desapareció

el pico de 655–705 nm observado en **U-M5**, lo que indica que el AA interfiere con la conjugación electrónica del TF provocando efectos redox o competencia superficial.

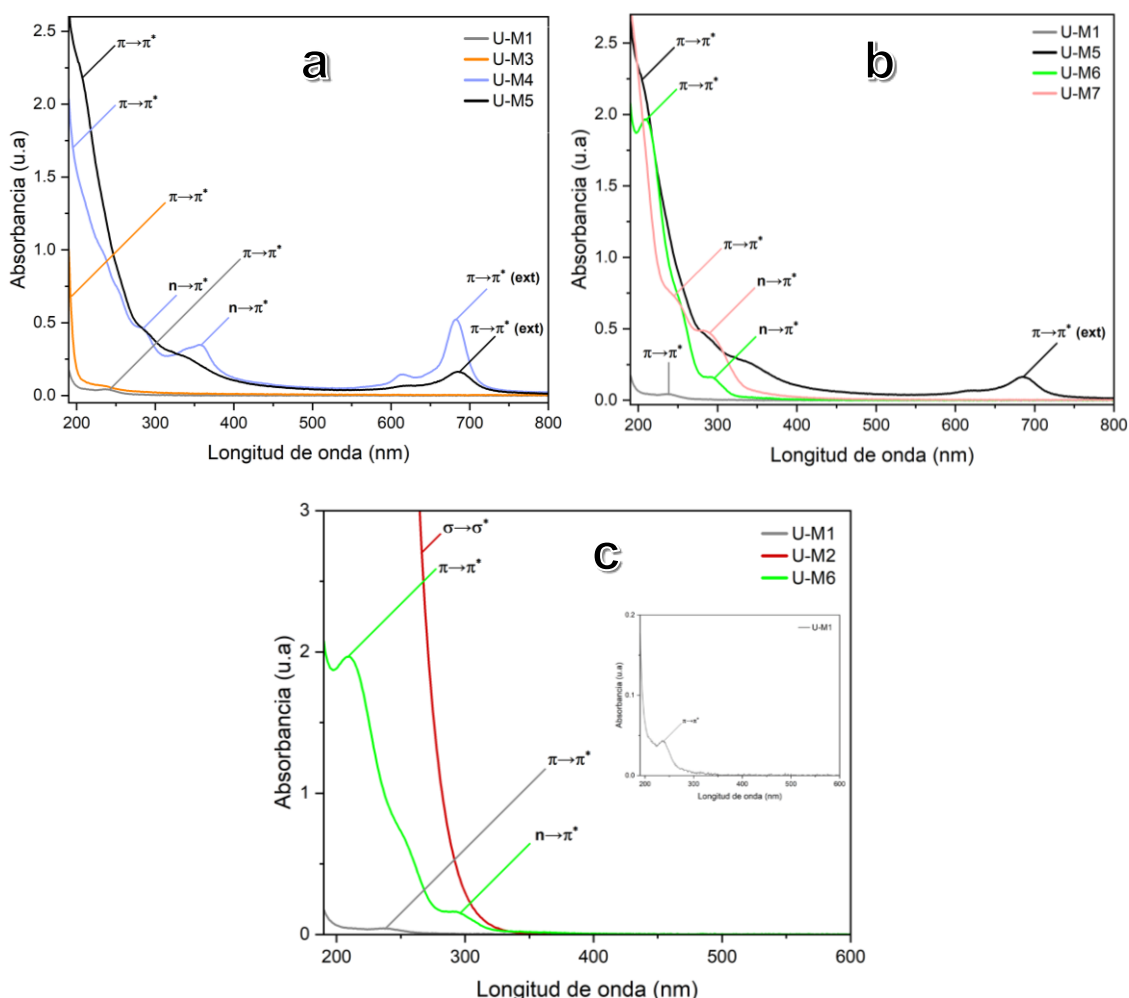


Figura 47: Espectros UV-Vis de las muestras de NDs tratados con ultrasonido: a) **U-M1**, **U-M3**, **U-M4** y **U-M5**; b) **U-M1**, **U-M5**, **U-M6** y **U-M7**; y c) **U-M1**, **U-M2** y **U-M6**. Leyenda: **U-M1** (NDs+AD); **U-M2** (NDs+AD+H₂O₂_5ml); **U-M3** (NDs+AD+UR); **U-M4** (NDs+AD+TF+UR); **U-M5** (NDs+AD+TF); **U-M6** (NDs+AD+AA+TF); **U-M7** (NDs+AD+AA).

Finalmente, la Figura 47c presenta los espectros de **U-M1**, **U-M2** (roja) y **U-M6**. La curva correspondiente a **U-M2** mostró una absorbancia muy elevada en la región de 240–260 nm, asociada a transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$ generadas por el H₂O₂, cuya estructura altamente polar contiene enlaces O–O y O–H susceptibles de excitación por radiación UV de alta energía. Este tipo de transición que ocurre típicamente entre 190–220 nm, puede extenderse hasta 240–260 nm en sistemas ricos en especies oxigenadas como el peróxido.

6.4.5. Análisis fotoluminiscente de las muestras tratadas con ultrasonido

En esta sección se estudiaron tres muestras de NDs funcionalizados bajo el mismo esquema de tratamiento ultrasónico. Seleccionadas por su relevancia en el análisis de las propiedades de fotoluminiscencia (PL). La muestra **U-M1** (NDs+AD) expuesta a 20 h de tratamiento, se empleó como control para evaluar el efecto del ultrasonido en ausencia de funcionalización. Las muestras **U-M5** (NDs+AD+TF) y **U-M6** (NDs+AD+TF+AA) tratadas durante 20 y 15 h respectivamente, permitieron estudiar la influencia combinada de compuestos nitrogenados y oxigenados, junto con el tratamiento ultrasónico en la activación de centros emisores de luminiscencia.

El espectro de PL de la muestra **U-M1** (*Figura 48a*), se obtuvo bajo excitaciones en el rango de 300–420 nm. Estas longitudes de onda cubrieron parcialmente la región del ultravioleta B (UVB, 280–315 nm) y de manera completa la del ultravioleta A (UVA, 315–400 nm), intervalos en los que la radiación de menor energía resulta adecuada para aplicaciones biomédicas. La excitación a 300 nm generó una emisión intensa centrada alrededor de 380 nm, conformando una banda ancha extendida hasta aproximadamente 500 nm (UV-visible). Conforme se incrementó la longitud de onda de excitación, se observó una disminución progresiva de la intensidad y un ligero corrimiento. Asimismo, se registró una banda secundaria de menor intensidad en la región del infrarrojo cercano (700–800 nm), visible particularmente bajo excitación de 300 nm.

Para la muestra **U-M5** (*Figura 48c*) se registró el espectro de PL en el rango de excitación de 280–420 nm. La excitación a 280 nm condujo una emisión intensa y de banda ancha, abarcando tanto la región UV como gran parte del espectro visible. Posteriormente, tras un leve descenso de la intensidad a 300 nm, se detectó un nuevo incremento bajo excitaciones de 320 nm y 340 nm, alcanzándose los máximos de intensidad alrededor de 430 nm dentro de la región violeta–azul del espectro visible. Este comportamiento refleja que la funcionalización con TF (compuesto altamente nitrogenado) promovió la creación de mayores concentraciones de centros emisores. A partir de excitaciones superiores a 360 nm la intensidad disminuyó progresivamente. Se detectaron además dos bandas de baja intensidad en el infrarrojo cercano (NIR, 750–800 nm), observadas bajo excitaciones de 280 nm y 340 nm.

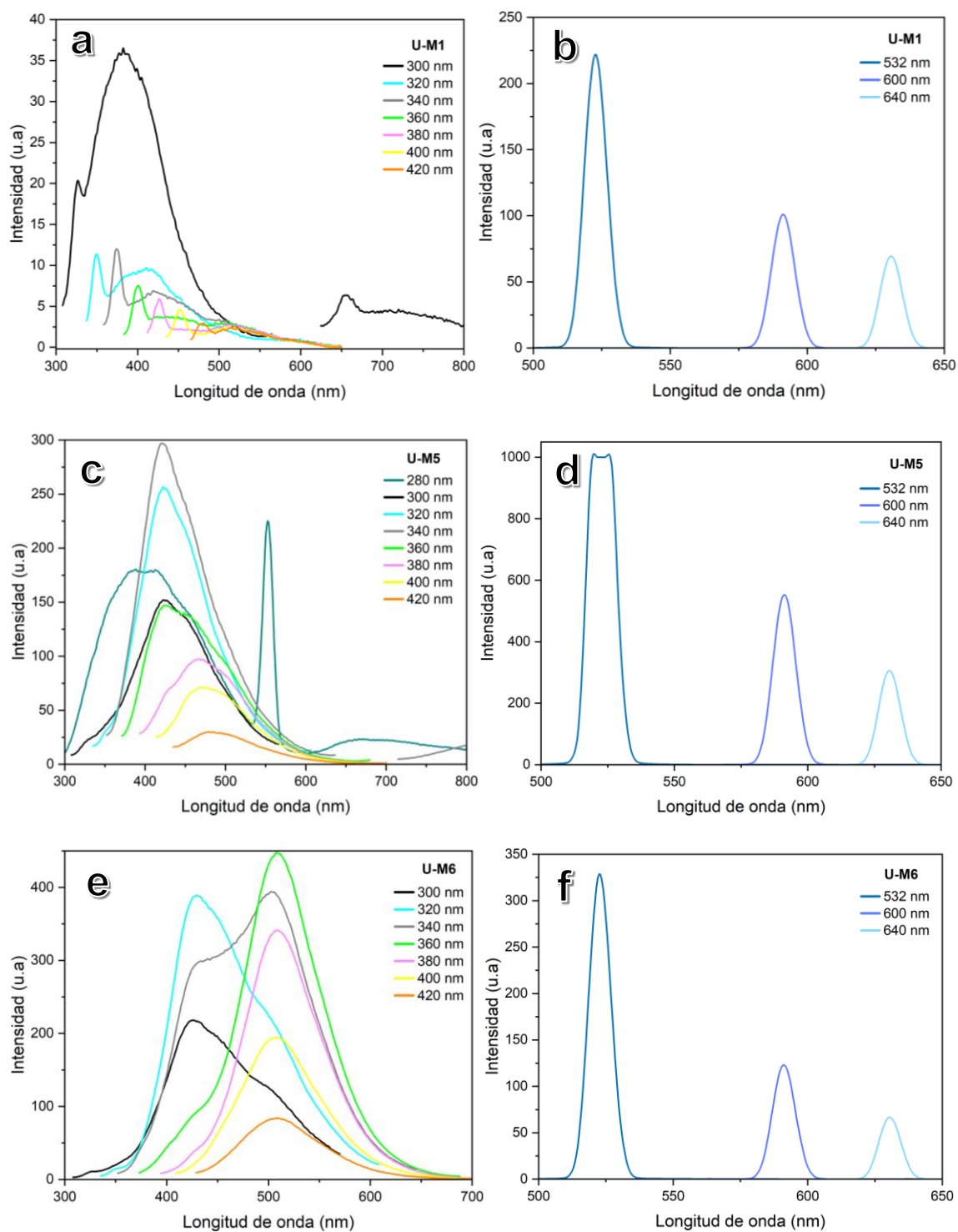


Figura 48: Espectros de fotoluminiscencia de las muestras de NDs tratados con ultrasonido, registrados bajo distintas longitudes de onda de excitación: a) y b) **U-M1**; c) y d) **U-M5**; e) y f) **U-M6**. Leyenda: **U-M1** (NDs+AD); **U-M5** (NDs+AD+TF); **U-M6** (NDs+AD+AA+TF).

En el análisis de la muestra **U-M6** (*Figura 48e*) se utilizaron longitudes de excitación entre 300–420 nm. Inicialmente, la excitación a 300 nm provocó una emisión moderada dentro del UV-visible. Sin embargo, bajo excitaciones de 320 nm y especialmente 340 nm, la intensidad aumentó notablemente. Con una excitación a 360 nm se alcanzó el máximo absoluto centrado en 520 nm, dentro del rango verde. Una vez alcanzados los 380 nm de onda de excitación, la intensidad comenzó a decrecer progresivamente.

Complementariamente, en las *Figuras 48b, 48d y 48f* se presentan los espectros PL obtenidos para estas tres muestras bajo excitaciones a 532 nm, 600 nm y 640 nm. La elección de estas longitudes de onda surgió con el propósito de evaluar la posible presencia de emisiones relacionadas con centros N–V, en línea con los resultados previamente reportados por Osipov et. al.¹²². Donde los autores identificaron emisiones características alrededor de 575–637 nm en FNDs, correspondientes a las transiciones ópticas de los centros NV^0 y NV^- , respectivamente.

En los espectros registrados de este grupo se observaron picos intensos y estrechos. La forma simétrica y la ausencia de estructura espectral adyacente indican que no se trata de emisiones reales del material, sino de señal residual del propio láser, un fenómeno común en espectroscopía cuando la supresión óptica no elimina por completo la luz incidente. Este tipo de registros no aporta información sobre los estados electrónicos de la muestra, ya que no hay desplazamiento ni evidencia de acoplamiento con fonones. Esto resulta coherente con el hecho de que se trata de NDs de tamaño <10 nm, donde la alta densidad de defectos superficiales puede dificultar o incluso impedir la recombinación radiativa¹²². En esta escala de tamaño las tensiones internas y las imperfecciones de la red alteran fuertemente los niveles electrónicos comprometiendo la emisión óptica, a menos que exista un entorno estabilizante como el que puede generar la funcionalización química o la formación de dominios agregados, aspecto que será analizado con mayor detalle más adelante.

6.5. Proceso combinado de O_3 y ultrasonido en NDs

En este epígrafe se retomaron las soluciones previamente sometidas a tratamiento ultrasónico, con excepción de la muestra **U-M1** (NDs+AD). Además, se incorporó una muestra adicional correspondiente a NDs+AD+ H_2O_2 _2.5 mL (inicialmente empleada como control **MC3**). A todos estos nanosistemas se les aplicó un pretratamiento con O_3 durante dos tiempos distintos: 0.75 y 1.5 h. Posteriormente, fueron sometidos a un único

ciclo continuo de ultrasonido con duración de 5 horas. El objetivo de este diseño experimental fue optimizar los procesos de activación física, explorando si la combinación oxidante del O₃ y el baño ultrasónico podían inducir de forma más eficiente y acelerada la luminiscencia en los NDs.

6.5.1. Influencia del O₃ en la funcionalización de los NDs

El O₃ por su elevado potencial redox actuó como un potente agente oxidante sobre los NDs, provocando transformaciones químicas clave sin requerir catalizadores adicionales, ni condiciones extremas. Este proceso se desarrolló a temperatura ambiente, permitiendo preservar la integridad del núcleo cristalino de los NDs. Su acción se manifestó en la ruptura de enlaces débiles y en la oxidación selectiva de regiones que contenían carbono amorfo o grafito, contribuyendo así a una limpieza estructural de las nanopartículas. Como resultado se introdujeron grupos funcionales oxigenados (-OH, C=O y -COOH) que incrementaron significativamente la polaridad y reactividad de la superficie. Esta modificación mejoró su comportamiento coloidal en medio acuoso al aumentar su carácter hidrofílico, favoreciendo una dispersión más uniforme ¹²³. De este modo el O₃ preparó adecuadamente la superficie de los NDs para futuros procesos de activación mecánica (ultrasonido).

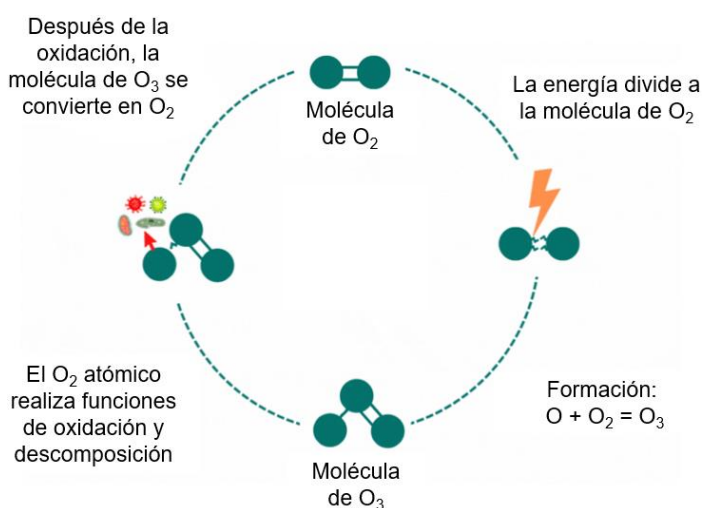


Figura 49: Efecto de oxidación del O₃.

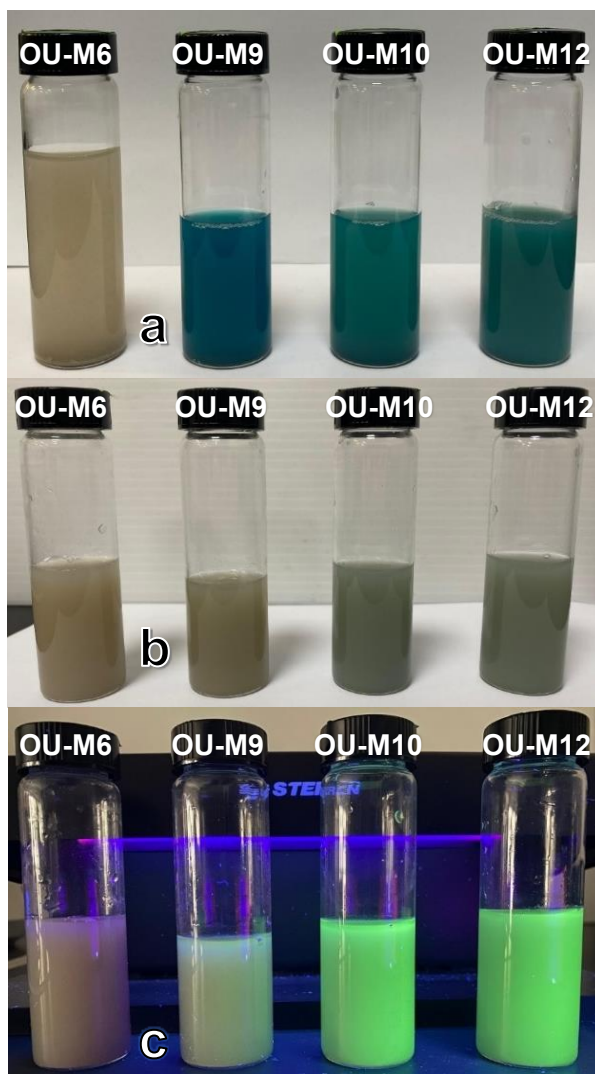
6.5.2. Emisión luminiscente de las muestras que recibieron un tratamiento combinado con O₃ y ultrasonido

La combinación secuencial de O₃ y ultrasonido resultó ser una estrategia eficaz para inducir luminiscencia en los NDs, logrando una notable optimización de los tiempos de tratamiento, como se resume en la *Tabla 11*. Las muestras tratadas con O₃ no mostraron luminiscencia de forma directa, su acción sobre la superficie de los NDs fue determinante al favorecer la activación posterior inducida por ultrasonido. A diferencia del tratamiento ultrasónico aplicado de forma aislada, que requería entre 15 y 20 h y generaba señales débiles en un número limitado de muestras, esta metodología combinada permitió alcanzar luminiscencia tras solo 5 h de exposición ultrasónica. Las muestras funcionalizadas con TF (incluso en combinación con otros agentes activos) que previamente no presentaban una señal luminiscente destacable bajo tratamiento ultrasónico, desarrollaron una emisión verde-lima más intensa y uniforme.

Tabla 11: Porcentaje de optimización en el tiempo de tratamiento mediante O₃ y ultrasonido, en comparación con el ultrasonido aplicado de forma aislada.

Muestras (U-M# VS OU-M#)	Compuestos activos	Us (h)	O ₃ + Us (h)	Optimización (%)
U-M2 / OU-M5	H ₂ O ₂ _ 5 ml	20	0.75 + 5	71.25
U-M2 / OU-M6	H ₂ O ₂ _ 5 ml	20	1.5 + 5	67.50
U-M5 / OU-M8	TF	20	0.75 + 5	71.25
U-M5 / OU-M9	TF	20	1.5 + 5	67.50
U-M6 / OU-M10	TF + AA	15	0.75 + 5	61.67
U-M6 / OU-M11	TF + AA	15	1.5 + 5	56.67
U-M4 / OU-M12	TF + UR	20	0.75 + 5	71.25
U-M4 / OU-M13	TF + UR	20	1.5 + 5	67.50

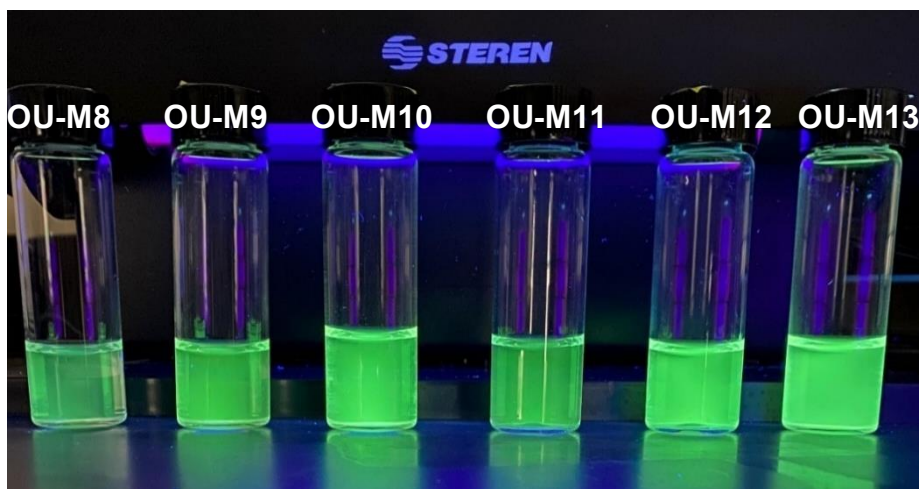
En las imágenes que se presentan a continuación (*Figuras 50a, 50b y 50c*) se seleccionaron las muestras más representativas de cada compuesto y sus combinaciones, con el fin de comparar su evolución antes y después de la exposición al O₃, y tras finalizar el proceso de ultrasonido. Debemos señalar que estas soluciones se presentan en estado puro, sin haber sido sometidas a los procesos de centrifugación y filtrado; y posterior a estos.



*Figura 50: Muestras de NDs analizados: a) bajo luz blanca antes de iniciar el tratamiento con O_3 ; b) bajo luz blanca después de finalizar el tratamiento de O_3 ; y c) bajo luz UV (365 nm) al finalizar el proceso de ultrasonido. Leyenda: **OU-M6** (NDs+AD+ H_2O_2 _5ml); **OU-M9** (NDs+AD+TF); **OU-M10** (NDs+AD+TF+AA); **OU-M12** (NDs+AD+TF+UR).*

Inicialmente en la *Figura 50a* se distinguió que las muestras que contenían TF (**OU-M9**, **OU-M10** y **OU-M12**) presentaban una coloración azul característica en contraste con el tono grisáceo de la muestra **OU-M6** (compuesta por H_2O_2). Al igual que en los nanosistemas tratados únicamente con ultrasonido, la presencia de NDs aglomerados en suspensión contribuyó a la apariencia opaca observada bajo luz blanca. Luego de recibir O_3 (*Figura 50b*) todas las soluciones mostraron un decaimiento en la intensidad del color, adquiriendo tonalidades grises oscuras como resultado del proceso de

oxidación. Finalmente, en la *Figura 50c* se observó que solo las muestras con TF presentaron luminiscencia en tonos verdes bajo irradiación con luz UV a 365 nm.



*Figura 51: Muestras de NDs después de recibir tratamiento con O_3 y ultrasonido, seguidas de centrifugación y filtrado, observadas bajo irradiación UV (365 nm). Leyenda: **OU-M8** (NDs+AD+TF_0.75h_ O_3); **OU-M9** (NDs+AD+TF_1.5h_ O_3); **OU-M10** (NDs+AD+TF+AA_0.75h_ O_3); **OU-M11** (NDs+AD+TF+AA_1.5h_ O_3); **OU-M12** (NDs+AD+TF+UR_0.75h_ O_3); **OU-M13** (NDs+AD+TF+UR_1.5h_ O_3).*

Antes de la purificación, las muestras presentaban señales saturadas debido al apagamiento de la luminiscencia asociado a la baja movilidad de los NDs en el medio. Las soluciones después de ser sometidas a centrifugación y filtrado, mostraron una luminiscencia verde-lima intensa y homogénea (buena dispersión coloidal) bajo irradiación con luz UV (365 nm), como se observa en la imagen correspondiente (*Figura 51*). Esta respuesta se mantuvo constante en todas las muestras con TF, independientemente del tiempo de exposición al O_3 o de su combinación con otros agentes funcionales como el AA o la UR.

6.5.3. Caracterización de las muestras que recibieron un tratamiento combinado con O_3 y ultrasonido por FT-IR

La exposición al O_3 varió entre 0.75 y 1.5 horas, mientras que el ultrasonido se mantuvo constante a 5 horas. Las figuras mostraron que los tiempos de ozonización influyeron de manera diferenciada sobre la superficie de los NDs.

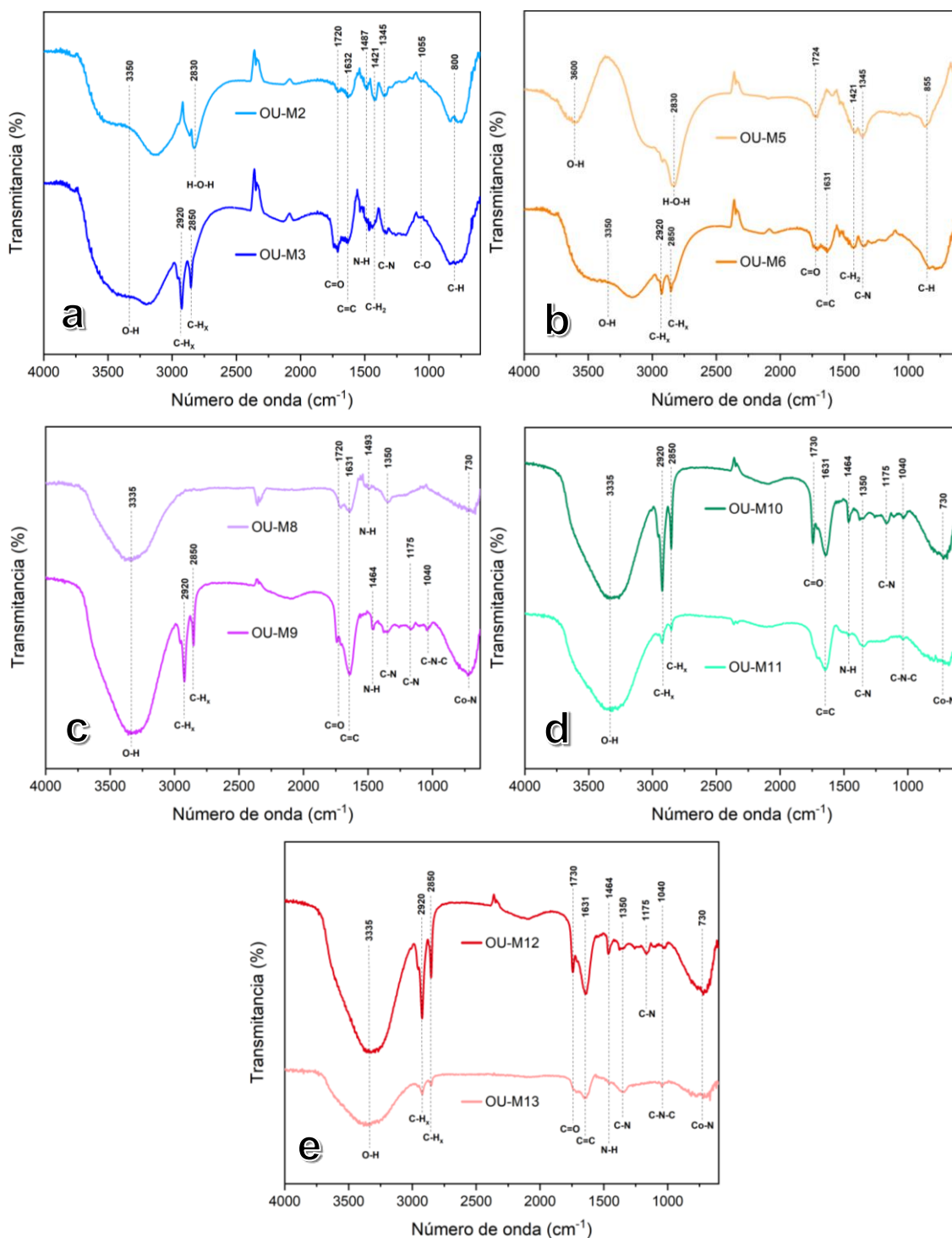


Figura 52: Espectros FT-IR de las muestras de NDs que recibieron los tratamientos combinados de O_3 y ultrasonido: **OU-M2** y **OU-M3**; **b)** **OU-M5** y **OU-M6**; **c)** **OU-M8** y **OU-M9**; **d)** **OU-M10** y **OU-M11**; y **e)** **OU-M12** y **OU-M13**. Leyenda: **OU-M2** (NDs+AD+ H_2O_2 _2.5ml_0.75h_ O_3); **OU-M3** (NDs+AD+ H_2O_2 _2.5ml_1.5h_ O_3); **OU-M5** (NDs+AD+ H_2O_2 _5ml_0.75h_ O_3); **OU-M6** (NDs+AD+ H_2O_2 _5ml_1.5h_ O_3); **OU-M8** (NDs+AD+TF_0.75h_ O_3); **OU-M9** (NDs+AD+TF_1.5h_ O_3); **OU-M10** (NDs+AD+TF+AA_0.75h_ O_3); **OU-M11**

(NDs+AD+TF+AA_1.5h_O₃); **OU-M12** (NDs+AD+TF+UR_0.75h_O₃); **OU-M13**
(NDs+AD+TF+UR_1.5h_O₃).

En las tres primeras imágenes (*Figura 52a*, *52b* y *52c*) el tratamiento de 1.5 h generó una mayor definición espectral, mientras que en las dos últimas (*Figura 52e* y *52f*) los efectos más notorios se observaron con 0.75 h de O₃.

Todas las curvas compartieron una banda O–H centrada en 3335 cm⁻¹. Las vibraciones C–H_x en 2920 y 2850 cm⁻¹ estuvieron presentes con diferentes intensidades según el tiempo de exposición (excepto en **OU-M8**), reflejando estabilidad en los grupos alifáticos. Solo en **OU-M2** y **OU-M5** se identificó información en 2830 cm⁻¹ correspondiente a enlaces H–O–H.

La banda C=O (1730–1720 cm⁻¹) mostró un comportamiento variable. En la *Figura 52b* apareció únicamente en **OU-M6** luego de duplicar el tiempo de exposición a O₃, mientras que en la *Figura 52d* ocurrió lo opuesto: la señal se detectó solo con 0.75 h (**OU-M10**) y desapareció con el tratamiento prolongado. Lo anterior demuestra que la estabilidad del grupo C=O depende también de la composición química inicial del sistema.

El enlace C=C (~1631 cm⁻¹) se mantuvo constante en todos los espectros. Las señales N–H (1493–1464 cm⁻¹) se observaron en todas las figuras excepto en la *Figura 52b*. Adicionalmente, los enlaces C–N y C–N–C (1350–1345 y 1040 cm⁻¹) se detectaron de forma continua y con mayor definición en muestras que contenían TF. También se detectaron bandas en 1175 cm⁻¹ en las muestras **OU-M9** (*Figura 52c*), **OU-M10** (*Figura 52d*) y **OU-M12** (*Figura 52e*) relacionadas con vibraciones adicionales del grupo C–N. Finalmente, la señal en 730 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento Co–N se conservó en todos los espectros que incluían TF.

6.5.4. Caracterización de las muestras que recibieron un tratamiento combinado con O₃ y ultrasonido por UV-Vis

De las muestras funcionalizadas con compuestos activos y tratadas secuencialmente con O₃ y ultrasonido, se tomaron 25 µl de cada solución y se diluyeron en 2.0 ml de AD dentro de celdas de cuarzo para su análisis por espectroscopía UV-Vis. La C_{NDs}=0.01235 mg/ml fue la misma en las muestras analizadas, excepto en **OU-M6** cuya C_{NDs}=0.00823 mg/ml debido a un volumen mayor. Los agentes funcionales (TF, AA y UR) presentaron la misma concentración, siendo esta C_{TF}= C_{AA}= C_{UR}=0.001235 mg/ml.

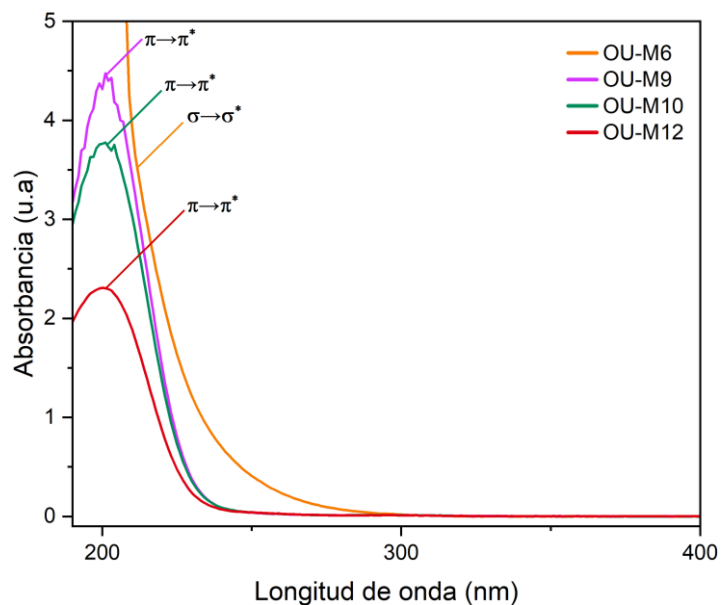


Figura 53: Espectros UV-Vis de muestras de NDs que recibieron los tratamientos combinados de O₃ y ultrasonido: **OU-M6**, **OU-M9**, **OU-M10** y **OU-M12**. Leyenda: **OU-M6** (NDs+AD+H₂O₂_5ml_1.5h_O₃); **OU-M9** (NDs+AD+TF_1.5h_O₃); **OU-M10** (NDs+AD+TF+AA_0.75h_O₃); **OU-M12** (NDs+AD+TF+UR_0.75h_O₃).

En la *Figura 53* la muestra **OU-M6** presentó una absorción muy intensa en el rango de 200 a 240 nm, correspondiente a una transición $\sigma \rightarrow \sigma^*$ provocada por los enlaces altamente polares del H₂O₂. Las muestras **OU-M9**, **OU-M10** y **OU-M12** indicaron bandas entre 200 y 220 nm relacionadas con transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$. La mayor intensidad en esta región quedó registrada por la curva violeta (**OU-M9**), como resultado de una fuerte contribución del TF en la absorción UV.

6.5.5. Análisis fotoluminiscente de las muestras que recibieron un tratamiento combinado con O₃ y ultrasonido

En este epígrafe se estudió la PL de las muestras más relevantes de este grupo de NDs, funcionalizados inicialmente con los compuestos de interés y posteriormente expuestas a un proceso combinado de O₃ y de ultrasonido: **OU-M9** (NDs+AD+TF_1.5h_O₃); **OU-M10** (NDs+AD+TF+AA_0.75h_O₃); **OU-M12** (NDs+AD+TF+UR_0.75h_O₃).

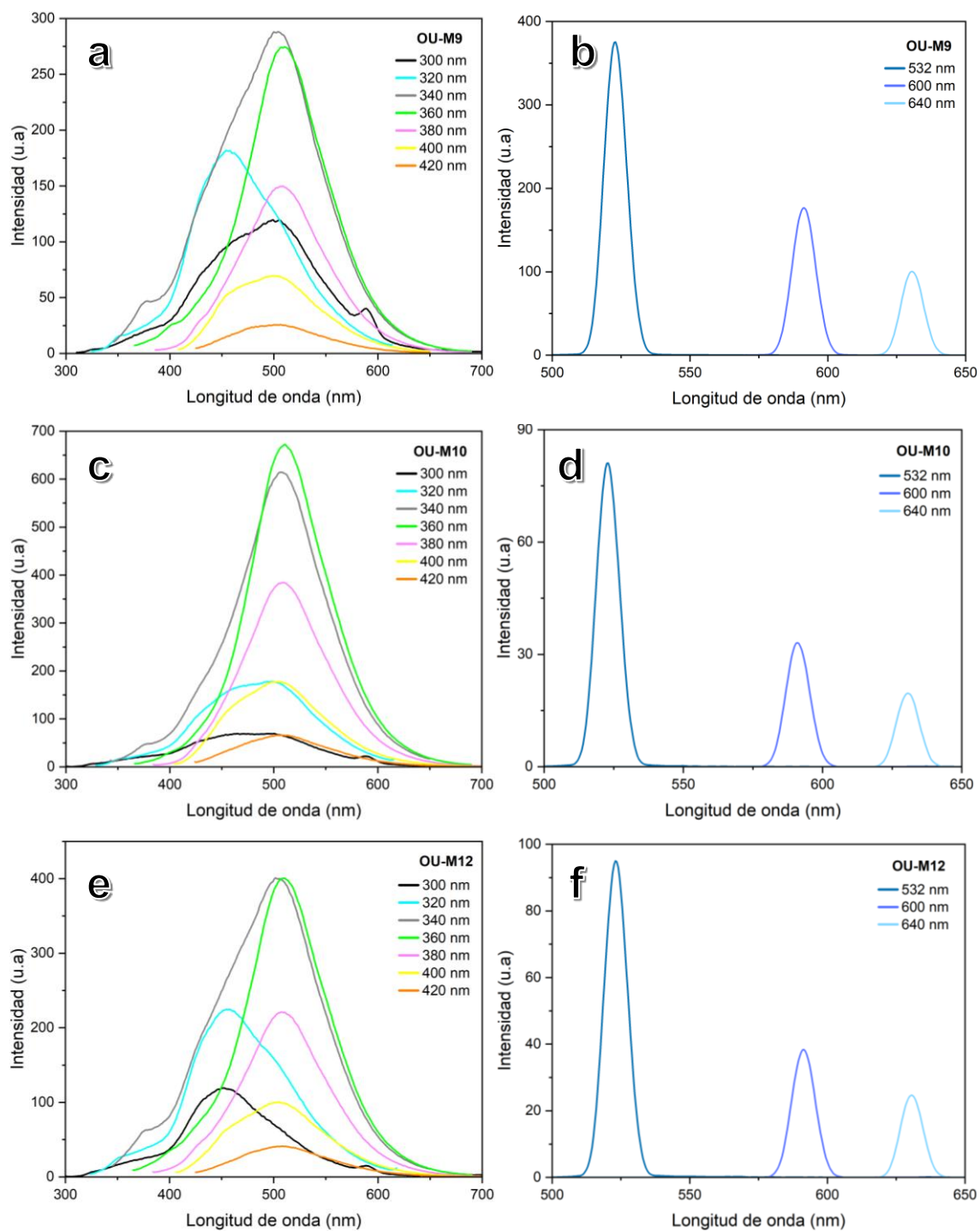


Figura 54: Espectros de PL de las muestras de NDs tratados con O_3 y ultrasonido, registrados bajo distintas longitudes de onda de excitación: a) y b) **OU-M9**; c) y d) **OU-M10**; y e) y f) **OU-M12**. Leyenda: **OU-M9** (NDs+AD+TF_1.5h_ O_3); **OU-M10** (NDs+AD+TF+AA_0.75h_ O_3); **OU-M12** (NDs+AD+TF+UR_0.75h_ O_3).

Los espectros de las *Figuras 54a, 54c y 54e* mostraron un comportamiento similar bajo excitaciones entre 300–420 nm. En todas las muestras se registraron bandas anchas de emisión en el rango de 350–650 nm. La localización de los máximos se situó en la región azul-verde del espectro visible entre 500–520 nm. Respecto a la intensidad de emisión, se observaron ligeras variaciones entre las muestras: en **OU-M9**, la mayor intensidad correspondió a la excitación a 340 nm, seguida por 360 nm; en **OU-M10**, la máxima intensidad se registró bajo 360 nm, seguida de 340 nm; mientras que en **OU-M12**, las excitaciones a 340 nm y 360 nm produjeron intensidades prácticamente equivalentes. A medida que aumentaba la longitud de onda de excitación de 380–420 nm, la intensidad disminuyó notablemente. De manera similar, también se observaron bajas intensidades a excitaciones de 300 nm y 320 nm, reflejando una menor eficiencia de absorción en estos extremos de energía.

Para profundizar en el análisis de las propiedades ópticas también se evaluó la respuesta de estas muestras bajo excitaciones de 532 nm, 600 nm y 640 nm (*Figuras 54b, 54d y 54f*). Los espectros mostraron un comportamiento muy similar al de las muestras tratadas con ultrasonido. Registraron picos estrechos y sin emisión desplazada, por lo que no hubo activación luminiscente ante estas longitudes de excitación.

6.6. Funcionalización de NDs con extracto del tallo de *Cissus incisa*

Se analizaron los efectos de la funcionalización de NDs con extracto del tallo de *C. incisa*, aplicado sobre muestras previamente tratadas con ultrasonido o con una combinación secuencial de O₃ y ultrasonido. El objetivo fue identificar las transformaciones producidas por este agente vegetal y compararlas con el estado superficial resultante de cada tratamiento previo.

Para complementar este análisis se evaluaron las propiedades fotofísicas del material utilizado. En las imágenes de las *Figuras 55a y 55b* se muestra su apariencia bajo iluminación blanca y exposición a radiación UV a 365 nm respectivamente. En condiciones de luz visible se observa un color ámbar profundo, mientras que bajo excitación UV manifiesta una emisión luminosa en tonos rojo-naranja.

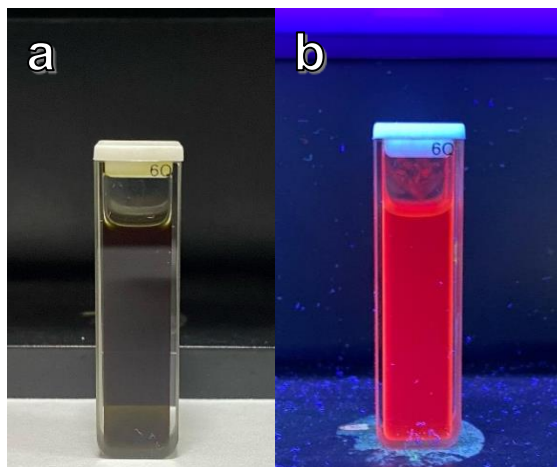


Figura 55: Extracto del tallo de *C. incisa* bajo la emisión de a) luz blanca y b) luz UV (365 nm).

6.6.1. Caracterización del extracto de *Cissus incisa* por FT-IR y UV-Vis

El espectro FT-IR del agente vegetal reveló una compleja red vibracional, coherente con la diversidad fitoquímica de este tipo de matrices vegetales (Figura 56a). En la región de $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ se detectó una banda ancha correspondiente al estiramiento O–H de alcoholes y fenoles, con aportes de enlaces N–H (3011 cm^{-1}). Las señales registradas entre $2950\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ fueron producto a vibraciones de estiramiento C–H_x de cadenas alifáticas, características de lípidos, ácidos grasos y terpenoides. En el intervalo de $1750\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ se identificaron los grupos C=O y C=C, presentes en compuestos como flavonoides, ácidos fenólicos y esteroides. La región de $1500\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ mostró señales de deformaciones C–H₂, así como estiramientos C–N y C–O, lo que indica la presencia de aminas, péptidos y glucósidos. Finalmente, entre $1200\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ se detectaron bandas relacionadas con estiramientos C–C, C–O–C, C–O–H y C–H, propios de éteres, alcoholes y carbohidratos.

Complementariamente, el comportamiento óptico del extracto fue evaluado mediante espectroscopía UV-Vis. Para ello, se tomaron 150 μl de la solución previamente filtrada y se diluyeron en un volumen de 2.5 mL de AD dentro de una celda de cuarzo.

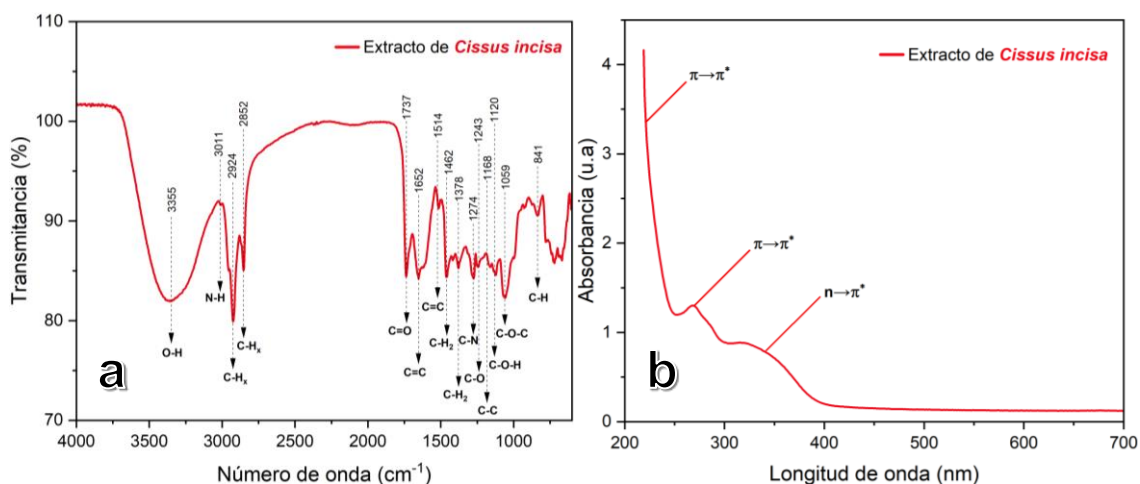


Figura 56: Espectro a) FT-IR y b) UV-Vis del extracto de *C. incisa*.

El espectro obtenido (Figura 56b) mostró una banda intensa en la región del ultravioleta profundo de 200–230 nm, que corresponde a transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ (típicas de sistemas aromáticos con alta deslocalización electrónica). Esta señal se relacionó principalmente con la presencia de flavonoides y terpenoides, compuestos que contienen anillos conjugados y enlaces tipo C=C. Alrededor de los 270–280 nm se observó otra banda marcada, también vinculada a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Esta fue generada por grupos funcionales del tipo C=C y $\text{C}=\text{O}$, como los encontrados en ácidos fenólicos, ácidos grasos insaturados y ácidos carboxílicos. Por último, en el rango de 300–350 nm se identificó una transición $n \rightarrow \pi^*$ de menor intensidad producto a la presencia de grupos funcionales como C=O, COOH y OH , presentes en glicéridos, acilglicéridos, fosfolípidos y esteroides.

6.6.2. Análisis de la emisión fotoluminiscente del extracto de *Cissus incisa*

Se estudió de manera independiente el espectro de PL del extracto de *C. incisa*, con la finalidad de comprender sus propiedades luminiscentes intrínsecas y establecer su contribución directa a los NDs funcionalizados.

En la Figura 57 se exploró un rango de excitaciones desde 200–420 nm, abarcando las regiones del UV-C (200–280 nm), UV-B (280–315 nm) y UV-A (315–400 nm). Bajo estas condiciones se observaron dos regiones principales de emisión. La primera, localizada entre 300–500 nm, mostró una emisión intensa bajo excitaciones a 280 nm, 260 nm y 240 nm, siendo la excitación a 280 nm la que generó la mayor intensidad de PL, con un máximo en la región UV alrededor de 360 nm. Este dominio espectral señala que los

metabolitos presentes en el extracto poseen cromóforos activos de grupos fenólicos, flavonoides y otros compuestos orgánicos conjugados. A medida que se incrementó la longitud de onda de excitación hacia el visible (300–420 nm), la intensidad de emisión en esta región disminuyó progresivamente, reflejando una menor eficiencia de absorción de los componentes del extracto a energías más bajas. La segunda región de interés se posicionó entre 600–750 nm, donde se registró una banda de baja intensidad, visible principalmente bajo excitaciones de 280 nm, 260 nm, 300 nm y 320 nm. Esta emisión secundaria es provocada por transiciones electrónicas de bajo rendimiento cuántico, es decir, procesos donde gran parte de la energía excitada se disipa por mecanismos no radiativos, resultando en una emisión luminosa de baja eficiencia.

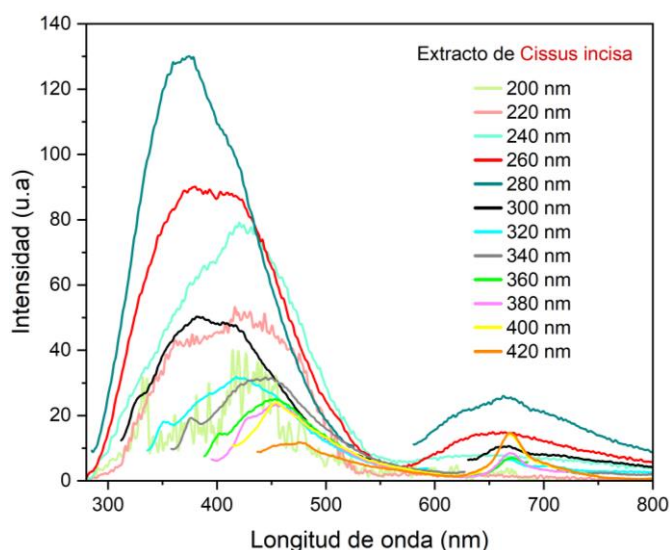


Figura 57: Espectro de PL del extracto obtenido del tallo de *C. incisa*.

6.6.3. Emisión luminiscente de las muestras funcionalizadas con extracto

La funcionalización de NDs mediante extractos vegetales representa una estrategia emergente dentro de la química verde para modificar superficies nanométricas de forma controlada y biocompatible ¹²⁴. En el caso particular del extracto, el proceso de funcionalización ocurrió a través de una combinación de interacciones químicas covalentes y físicas no covalentes, que potenciaron el anclaje eficiente de biomoléculas sobre la superficie de los NDs previamente activada.

Para ello, los NDs fueron sometidos inicialmente a procesos oxidativos que incluyeron la exposición a H₂O₂, AA, TF y UR, generalmente asistidos por ultrasonido. Este

procedimiento no solo incrementó la densidad de grupos funcionales oxigenados, como -COOH , C=O y O-H por los resultados vistos anteriormente, sino que también favoreció la desaglomeración de las partículas, purificó su superficie y mejoró su movilidad en medios líquidos. Estas modificaciones resultaron claves para la accesibilidad a una mayor cantidad de sitios reactivos, condición necesaria para optimizar la posterior funcionalización.

El extracto se caracteriza por contener una amplia variedad de metabolitos secundarios, entre los que destacan flavonoides, terpenoides, ácidos grasos y polifenoles. Estos compuestos presentan grupos funcionales, principalmente -OH y -NH_2 , que pueden establecer interacciones específicas con los grupos oxigenados presentes en la superficie de los NDs. De este modo, el proceso de funcionalización se vio favorecido por la formación de enlaces éster y enlaces amida.

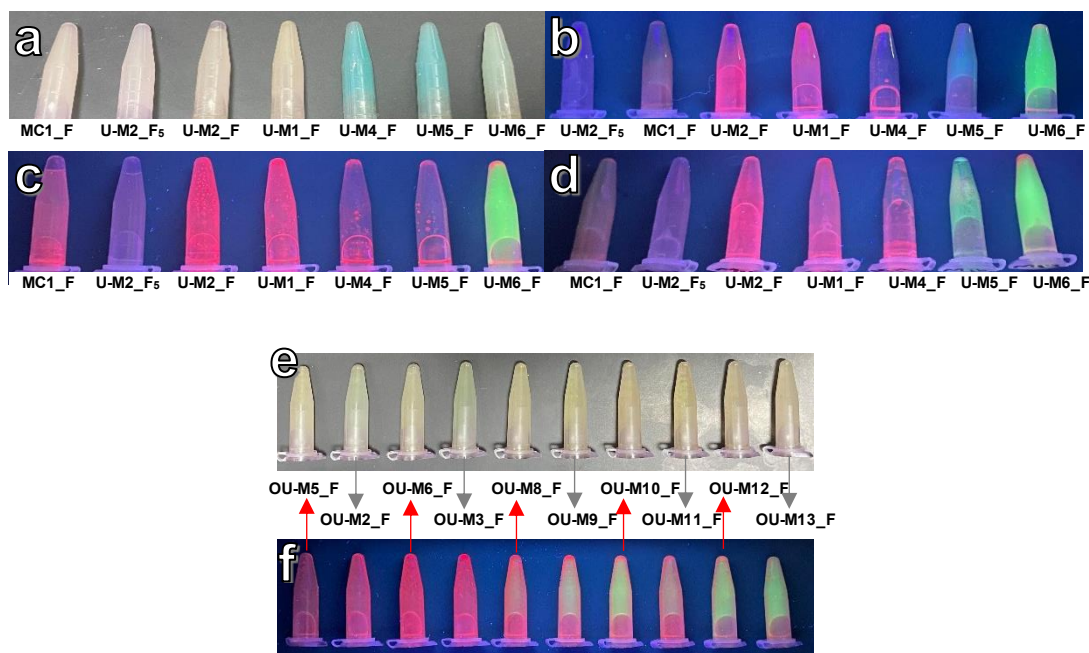
La formación de enlaces éster se produjo mediante la reacción de los grupos -COOH de la superficie con los grupos -OH de las biomoléculas, dando lugar a uniones tipo -COO . Este proceso ocurrió de manera espontánea en medios ligeramente ácidos. En paralelo, la formación de enlaces amida tuvo lugar cuando los grupos -COOH de los NDs reaccionaron con grupos -NH_2 de las biomoléculas, resultando en uniones -CONH- altamente estables, capaces de conferir una mayor fortaleza a la superficie funcionalizada.

Simultáneamente a las interacciones covalentes, se desarrollaron también interacciones físicas no covalentes que contribuyeron significativamente al anclaje de metabolitos. Entre ellas destacó la adsorción electrostática, estimulada por la atracción entre la superficie negativamente cargada de los NDs y biomoléculas de carga opuesta. Además, se establecieron redes de enlaces de hidrógeno entre grupos funcionales oxigenados y nitrogenados, mientras que las fuerzas de Van der Waals favorecieron asociaciones de corto alcance entre regiones hidrofóbicas de los compuestos biológicos y la superficie de la nanopartícula. La coexistencia de estas interacciones no covalentes impulsó la orientación adecuada de las biomoléculas sobre los sitios reactivos, incrementando así, la eficiencia de las reacciones covalentes subsecuentes.

Como resultado, se logró una cobertura uniforme y estable de las nanoestructuras, acompañada de cambios sustanciales en sus propiedades fisicoquímicas incluyendo: una mejor dispersión en medios acuosos, una estabilidad coloidal reforzada y una mayor emisión óptica.

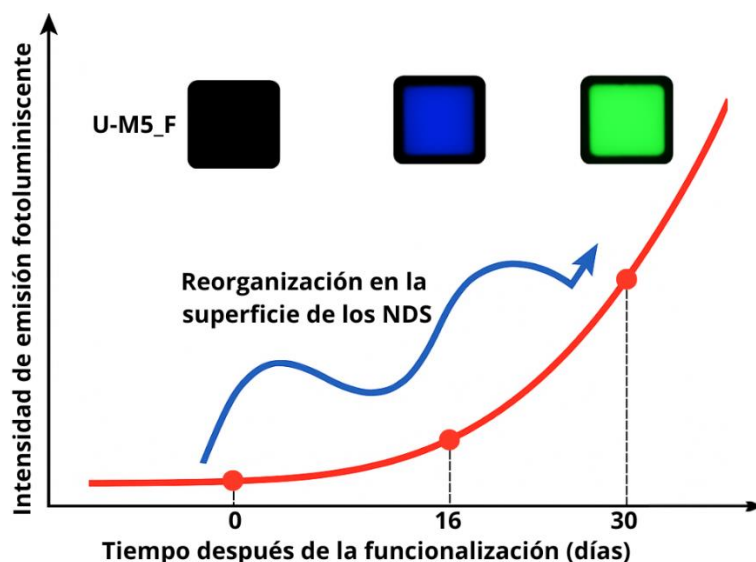
La funcionalización con el extracto no solo incorporó biomoléculas antioxidantes y bioactivas, sino que además protegió los centros de vacancia del NDs.

En la *Figura 58* se ilustran los cambios en la emisión fotoluminiscente de las muestras de NDs funcionalizadas con extracto de *C.incisa* posteriormente a los tratamientos recibidos. Bajo iluminación blanca (*Figuras 58a y 58e*), no se detectó luminiscencia visible. Al ser excitadas con luz UV de 365 nm (*Figuras 58b, 58c, 58d y 58f*), los sistemas emitieron señales con tonalidades que oscilaron entre rojo, rosa–naranja y verde–lima.



*Figura 58: Imágenes de NDs tratados por ultrasonido y posteriormente funcionalizados con extracto de C.incisa: a) bajo luz blanca, y b–d) bajo UV a 365 nm. Imágenes de NDs sometidos a tratamiento combinado de O_3 y ultrasonido y posteriormente funcionalizados con extracto de C.incisa: e) bajo luz blanca y f) bajo UV a 365 nm. Leyenda: **MC1_F** y **U-M1_F** (NDs+AD+C.i); **U-M2_F₅** (NDs+AD+H₂O₂_5ml+C.i_5μl); **U-M2_F** (NDs+AD+H₂O₂_5ml+C.i); **U-M4_F** (NDs+AD+TF+UR+C.i); **U-M5_F** (NDs+AD+TF+C.i); **U-M6_F** (NDs+AD+AA+TF+C.i); **OU-M2_F** (NDs+AD+H₂O₂_2.5ml_0.75h_ O_3); **OU-M3_F** (NDs+AD+H₂O₂_2.5ml_1.5h_ O_3); **OU-M5_F** (NDs+AD+H₂O₂_5ml_0.75h_ O_3); **OU-M6_F** (NDs+AD+H₂O₂_5ml_1.5h_ O_3); **OU-M8** (NDs+AD+TF_0.75h_ O_3); **OU-M9** (NDs+AD+TF_1.5h_ O_3); **OU-M10** (NDs+AD+TF+AA_0.75h_ O_3); **OU-M11** (NDs+AD+TF+AA_1.5h_ O_3); **OU-M12** (NDs+AD+TF+UR_0.75h_ O_3); **OU-M13** (NDs+AD+TF+UR_1.5h_ O_3).*

Las muestras inicialmente inactivas mostraron activación luminiscente tras la funcionalización con *C.incisa*, mientras que aquellas con emisión previa mantuvieron su color e incorporaron matices derivados del extracto vegetal. Destaca el caso de la muestra **U-M5_F** (NDs+AD+TF+C.i) que en un inicio no presentó luminiscencia (*Figura 58c*), desarrolló un color azul homogéneo a los 16 días (*Figura 58b*), y posteriormente transcurridos 30 días desde el tratamiento, comenzó a emitir de color verde-lima. Este comportamiento indica que la activación luminiscente no fue inmediata, sino que ocurrió de forma gradual, probablemente debido a procesos de reorganización en la superficie de los NDs (*Figura 59*). La interacción con los compuestos del extracto vegetal pudo haber estabilizado ciertos defectos estructurales, permitiendo que con el paso del tiempo se generaran condiciones favorables para la emisión.



*Figura 59: Evolución de la intensidad de emisión fotoluminiscente en la muestra **U-M5_F** (NDs+AD+TF+C.i) durante los 30 días posteriores a la funcionalización.*

6.7. Caracterización de las muestras funcionalizadas con extracto previamente tratadas con ultrasonido

6.7.1. Caracterización por FT-IR

En la *Figura 60* se analizaron las muestras de NDs tratadas con ultrasonido y posteriormente funcionalizadas con extracto de *C.incisa*. Todas las curvas mostraron una banda O–H amplia entre 3350–3190 cm^{-1} , junto con señales correspondientes a C–H_x (2920 y 2856 cm^{-1}), C=C (1650 cm^{-1}) y N–H (~1540 cm^{-1}), que se mantuvieron tras

la funcionalización. La flexión del grupo C=O centrada en 1650 se conservó con claridad en **U-M1_F** y **U-M5_F**, mientras que el grupo CH₂ estuvo presente en todas las muestras, excepto en **U-M4_F**. A su vez, quedaron registradas vibraciones C–O y C–N–C centradas en 1111 cm⁻¹ en **U-M2_F**, **U-M5_F** y **U-M6_F**, lo que refuerza la incorporación de funciones oxigenadas y nitrogenadas del extracto vegetal. En todos los espectros apareció una nueva señal en 1017 cm⁻¹, propia de un estiramiento C–O–C característico del agente vegetal. También se identificaron enlaces fuera del plano tipo C–H en **U-M2_F** (878 cm⁻¹). Finalmente, la banda Co–N (686 cm⁻¹) se conservó en **U-M4_F**, **U-M5_F** y **U-M6_F**, reflejando la permanencia del centro metálico del TF tras la funcionalización.

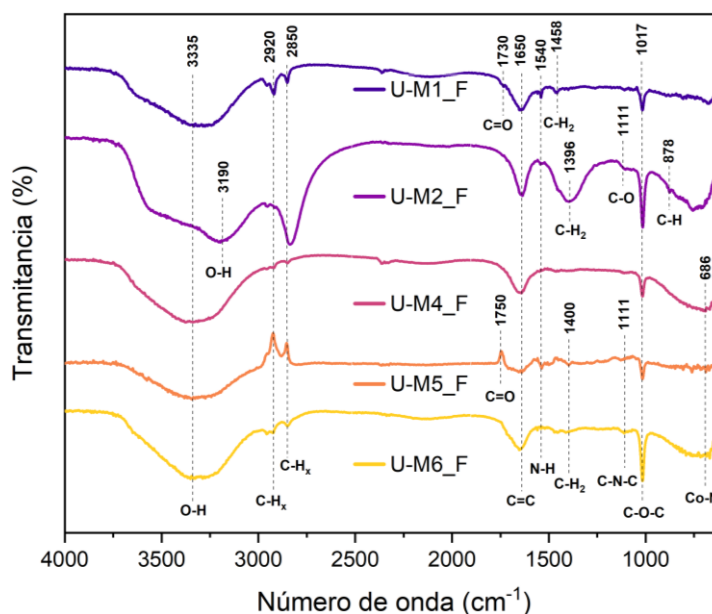


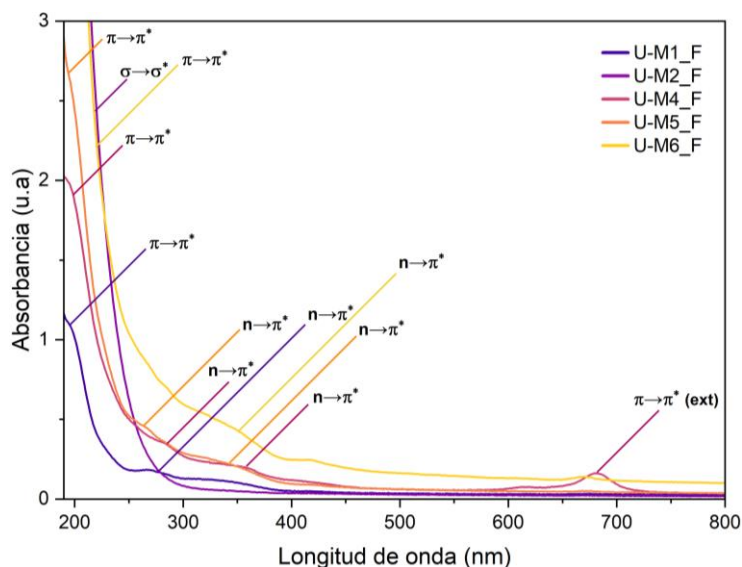
Figura 60: Espectro FT-IR de muestras de NDs tratadas con ultrasonido y funcionalizados con extracto del tallo de *C. incisa*: **U-M1_F**, **U-M2_F**, **U-M4_F**, **U-M5_F** y **U-M6_F**. Leyenda: **U-M1_F** (NDs+AD+C.i); **U-M2_F** (NDs+AD+H₂O₂_5ml+C.i); **U-M4_F** (NDs+AD+TF+UR+C.i); **U-M5_F** (NDs+AD+TF+C.i); **U-M6_F** (NDs+AD+AA+TF+C.i).

6.7.2. Caracterización por UV-Vis

Con el objetivo de evaluar las propiedades ópticas por espectroscopía UV-Vis, se prepararon las muestras previamente funcionalizadas con compuestos activos, sometidas a tratamiento con ultrasonido y posteriormente funcionalizadas con extracto de *Cissus incisa*. Cada una de ellas fue diluida a partir de su solución original mediante la extracción de 100 µl, los cuales se transfirieron a celdas de cuarzo que contenían 2.5

ml de AD. En el caso de la muestra **U-M2_F**, se utilizó un volumen menor de 20 μ l bajo las mismas condiciones de dilución.

La muestra **U-M1_F** presentó una $C_{NDs}=0.0350$ mg/ml. En **U-M2_F** la $C_{NDs}=0.00481$ mg/ml fue inferior. En las muestras **U-M4_F**, **U-M5_F** y **U-M6_F** se mantuvo constante la $C_{NDs}=0.0350$ mg/ml. Los compuestos activos (TF, AA y UR) incorporados en **U-M4_F**, **U-M5_F** y **U-M6_F** mostraron la misma concentración, $C_{TF}=C_{AA}=C_{UR}=0.00350$ mg/ml.



*Figura 61: Espectro UV-Vis de muestras de NDs tratadas con ultrasonido y funcionalizadas con extracto del tallo de C.incisa: **U-M1_F**, **U-M2_F**, **U-M4_F**, **U-M5_F** y **U-M6_F**. Leyenda: **U-M1_F** (NDs+AD+C.i); **U-M2_F** (NDs+AD+H₂O₂_5ml+C.i); **U-M4_F** (NDs+AD+TF+UR+C.i); **U-M5_F** (NDs+AD+TF+C.i); **U-M6_F** (NDs+AD+AA+TF+C.i).*

En todos los gráficos de la *Figura 61* se identificaron bandas de absorción intensas en la región del ultravioleta profundo (200–240 nm), asignadas principalmente a transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Estas bandas son típicas de sistemas con enlaces conjugados $C=C$, como los presentes en la estructura carbonada superficial de los NDs y en compuestos aromáticos del extracto vegetal y el TF. La señal apareció notablemente intensa en **U-M6_F** (amarillo) con la presencia combinada de AA y TF. La curva violeta (**U-M2_F**) con la incorporación de H₂O₂, mostró una señal bien definida correspondiente a una transición $\sigma \rightarrow \sigma^*$, propia de enlaces fuertemente polarizados como los O–O y O–H del H₂O₂. Las muestras que contienen TF (**U-M4_F**, **U-M5_F** y **U-M6_F**) indicaron transiciones $n \rightarrow \pi^*$ en la región de 260–390 nm. Estas transiciones se originaron por la presencia de grupos funcionales como $C=O$, $-CONH_2$ y $-OH$, provenientes tanto del TF

como de los compuestos acompañantes (UR o AA), así como de los metabolitos del extracto vegetal. Finalmente, la muestra **U-M4_F** (rosado) registró una banda adicional entre los 650–710 nm, producto a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ extendida. Estos análisis evidenciaron un comportamiento similar al observado en los nanosistemas solamente tratados con ultrasonido.

6.7.3. Análisis fotoluminiscente

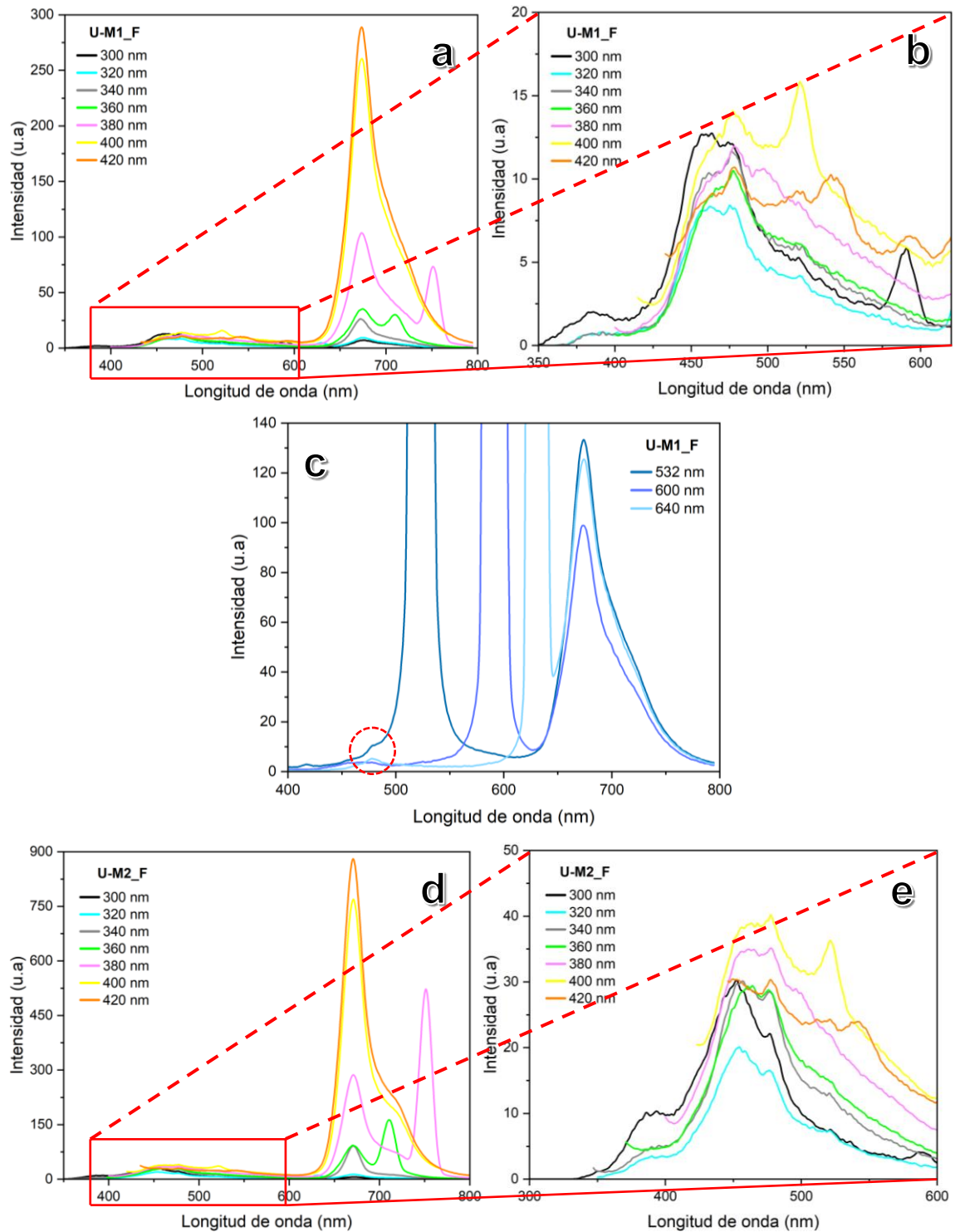
En esta sección se analizaron las muestras **U-M1_F** (NDs+AD+C.i), **U-M2_F** (NDs+AD+H₂O₂_5ml+C.i), **U-M4_F** (NDs+AD+TF+UR+C.i), **U-M5_F** (NDs+AD+TF+C.i) y **U-M6_F** (NDs+AD+AA+TF+C.i), seleccionadas por su destacada respuesta luminiscente. Las mismas fueron tratadas inicialmente mediante ultrasonido y posteriormente funcionalizadas con extracto del tallo de *C.incisa*, permitiendo así evaluar el efecto combinado de los compuestos activos, el tratamiento físico y las biomoléculas del extracto vegetal en la emisión fotoluminiscente. Es necesario señalar que las *Figuras 62b*, *62e*, *62j* y *62m* corresponden a ampliaciones de las zonas de menor intensidad de los espectros de sus respectivas muestras, realizadas para resaltar detalles que no se apreciaban claramente en la visualización completa.

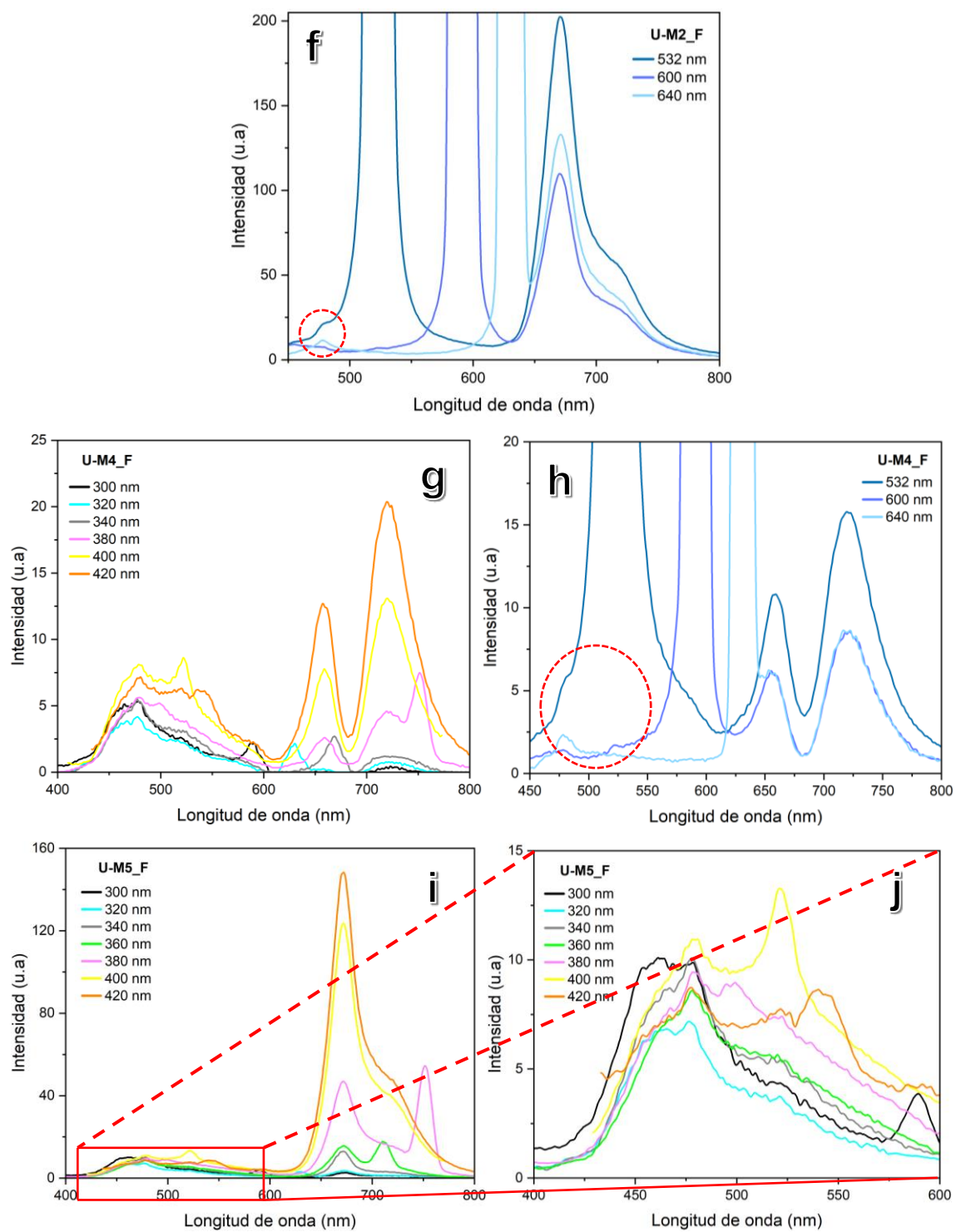
Las muestras **U-M1_F** (*Figuras 62a* y *62b*), **U-M2_F** (*Figura 62d* y *62e*), **U-M5_F** (*Figura 62i* y *62j*) y **U-M6_F** (*Figura 62l* y *62m*) exhibieron un comportamiento espectral similar tras su excitación en el rango de 300–420 nm. La emisión más intensa se registró entre 650–800 nm, cubriendo el límite del espectro visible y extendiéndose hacia el NIR, una región especialmente favorable para aplicaciones en bioimagen debido a la mayor penetración óptica de la radiación en medios biológicos.

En estos sistemas, las excitaciones a 400 nm y 420 nm originaron las emisiones de mayor intensidad, con máximos situados alrededor de 670 nm. De igual manera, las incidencias a 360 nm y 380 nm generaron respuestas relevantes, aunque de menor magnitud. También se detectaron emisiones en el rango UV-visible (350–600 nm), aunque con intensidades considerablemente menores respecto a las observadas en el NIR. Dentro de esta región las mayores intensidades correspondieron a excitaciones de 400 nm y 300 nm en las muestras **U-M1_F** y **U-M5_F**, mientras que en **U-M2_F** y **U-M6_F** fueron de 400 nm y 380 nm.

Finalmente, el espectro de **U-M4_F** (*Figura 62g*) también presentó emisiones en el UV-visible y el NIR bajo excitaciones entre 300–420 nm. En el intervalo de 400–600 nm se registraron bandas de baja intensidad, con máximos bajo excitaciones de 400 nm y 420

nm. La región comprendida entre 650–800 nm concentró nuevamente la emisión más intensa, con picos definidos cerca de 660 nm y 730 nm inducidos por excitaciones de 400 nm y 420 nm respectivamente.





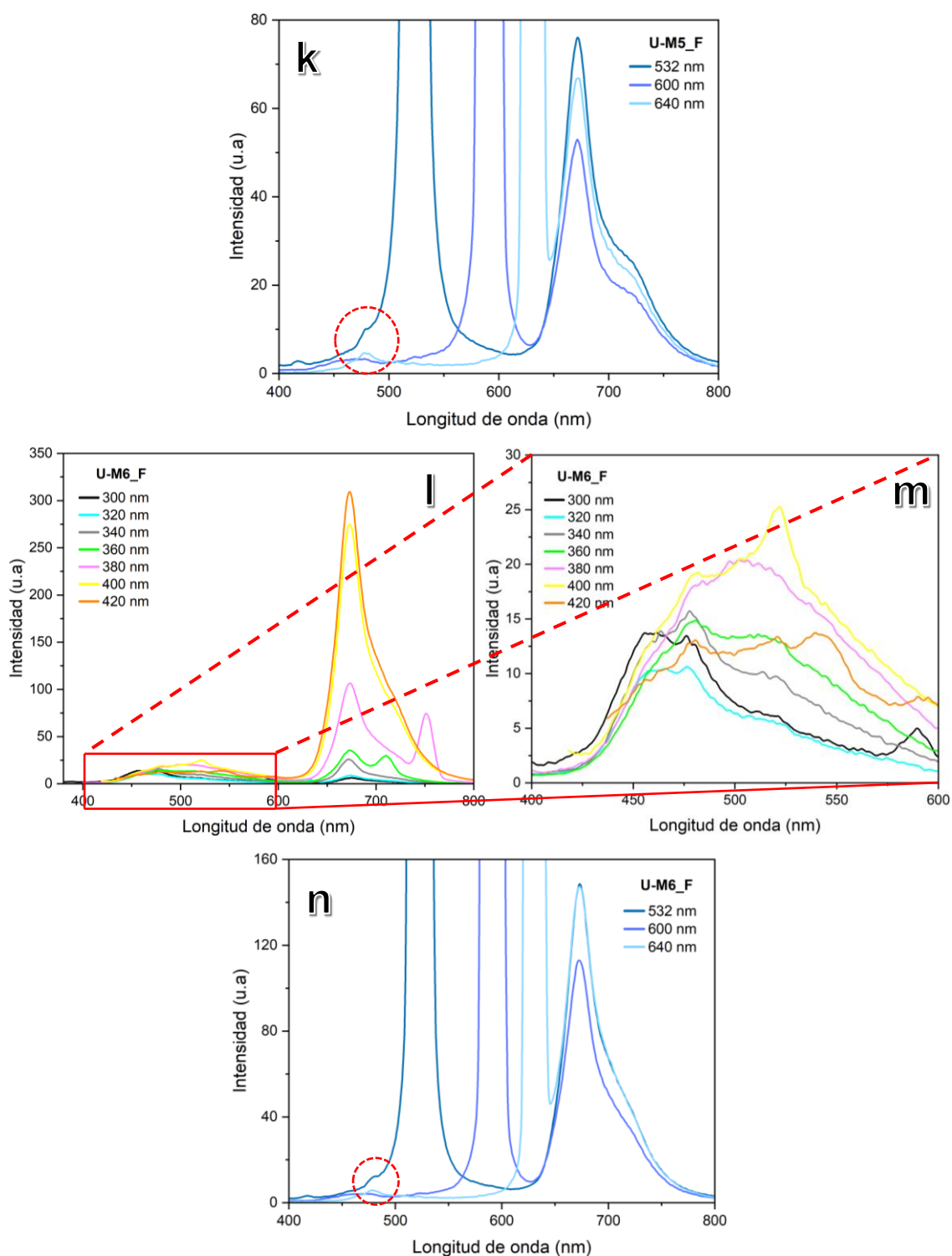


Figura 62: Espectros de PL de muestras de NDs funcionalizados con *C.incisa* previamente tratados con ultrasonido, registrados bajo distintas longitudes de onda de excitación: (a-c) **U-M1_F**; (d-f) **U-M2_F**; (g y h) **U-M4_F**; (i-k) **U-M5_F**; y (l-n) **U-M6_F**. Leyenda: **U-M1_F** (NDs+AD+C.i); **U-M2_F** (NDs+AD+H₂O₂_5ml+C.i); **U-M4_F** (NDs+AD+TF+UR+C.i); **U-M5_F** (NDs+AD+TF+C.i); **U-M6_F** (NDs+AD+AA+TF+C.i).

De manera análoga a los estudios realizados para las muestras tratadas únicamente mediante ultrasonido, se exploró la respuesta de estos sistemas ante excitaciones a 532 nm, 600 nm y 640 nm. Los espectros correspondientes (*Figuras 62c, 62f, 62h, 62k y 62n*) mostraron un aumento considerable de las bandas de emisión en comparación con los analizados en el Epígrafe 6.4.5, producto a la presencia de biomoléculas del extracto vegetal.

Bajo excitación a 532 nm se registró la emisión más intensa en todas las muestras, con señales dominantes ubicadas alrededor de 690 nm. A medida que la longitud de onda de excitación aumentó a 600 nm y 640 nm, la intensidad de la emisión disminuyó, pero la forma general del espectro y la localización de los máximos principales se mantuvieron estables.

Una característica distintiva fue la aparición sistemática de pequeños picos definidos entre 470–480 nm claramente visibles bajo excitaciones de 532 nm y 640 nm. Si bien estas señales presentan un desplazamiento hacia el azul respecto a los centros NV⁰ y NV⁻ documentados por Osipov et al. (2022), su perfil, su intensidad relativa y su respuesta a las mismas longitudes de excitación, marcan una correspondencia con transiciones relacionadas a estos centros emisores. A diferencia del estudio de referencia, que empleó NDs de 100–200 nm obtenidos por molienda mecánica y activados mediante irradiación con haces de electrones, las nanopartículas utilizadas en este trabajo presentaron tamaños mucho menores (< 10 nm) y fueron expuestas a un proceso de doble funcionalización. La presencia en las muestras de fases orgánicas de baja miscibilidad, debido al extracto, provocó la formación de dominios coloidales de mayor tamaño efectivo (aglomeración localizada de los NDs). Aunque inicialmente estos fueron dispersados y desagregados mediante ultrasonido, se reagruparon tras la incorporación del extracto volviéndose más estable el entorno cristalográfico.

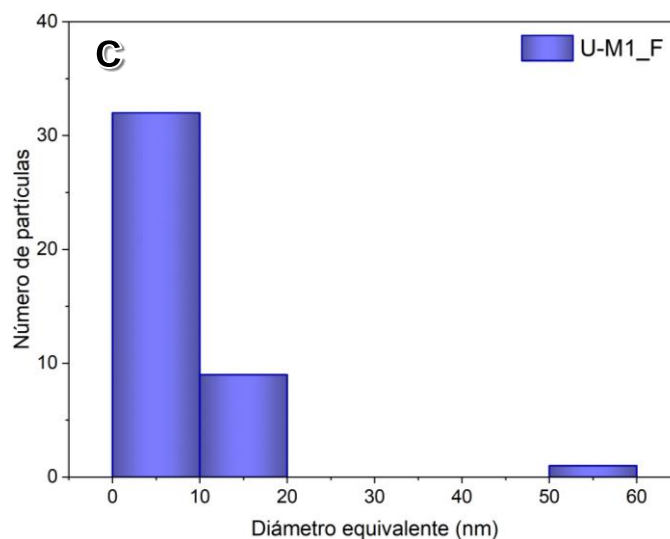
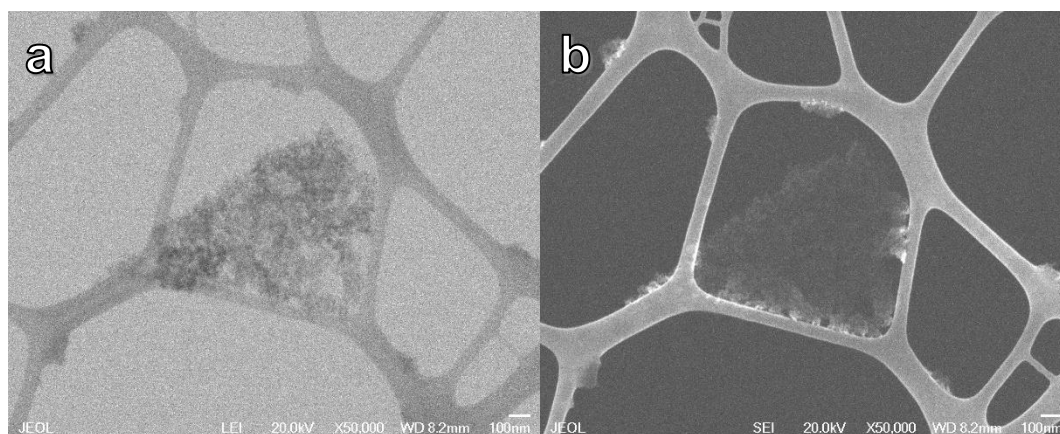
Finalmente, la muestra **U-M4_F** mostró la menor intensidad de emisión y un comportamiento distinto del resto, con pequeños picos definidos bajo las tres excitaciones, centrados en 470 nm, 540 nm y 460 nm respectivamente. Además, presentó bandas adicionales en la región de 660–750 nm que no se manifestaron con la misma estructura en los espectros anteriores

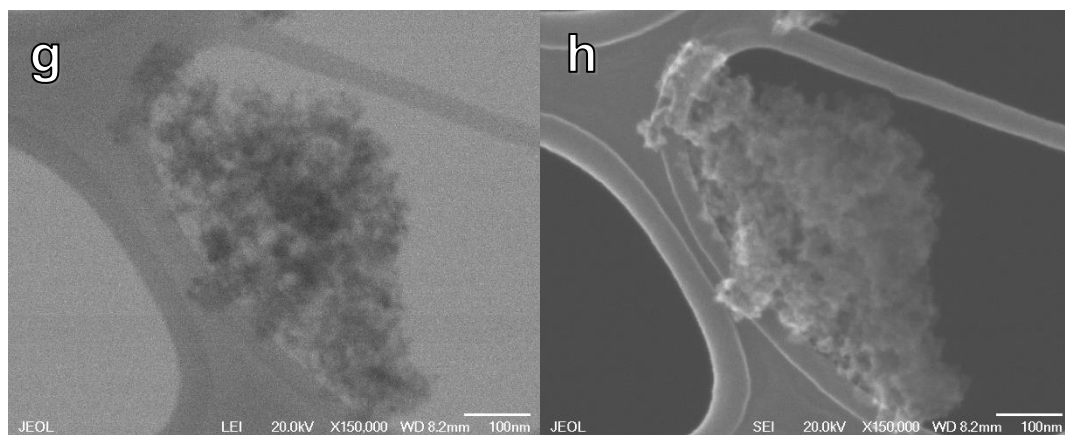
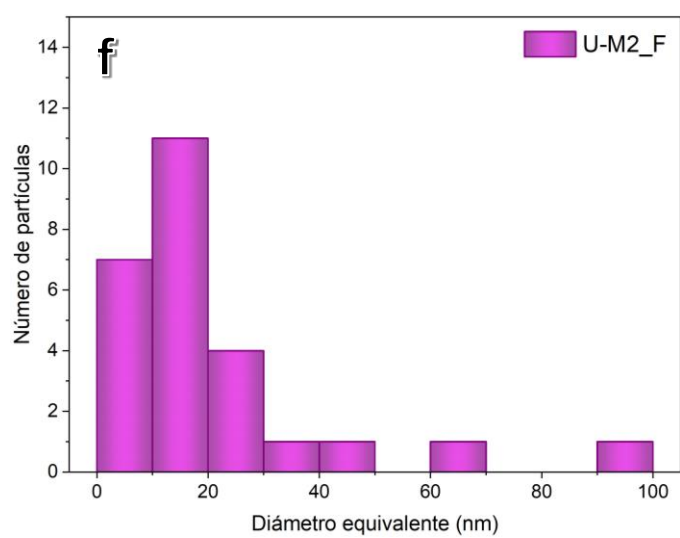
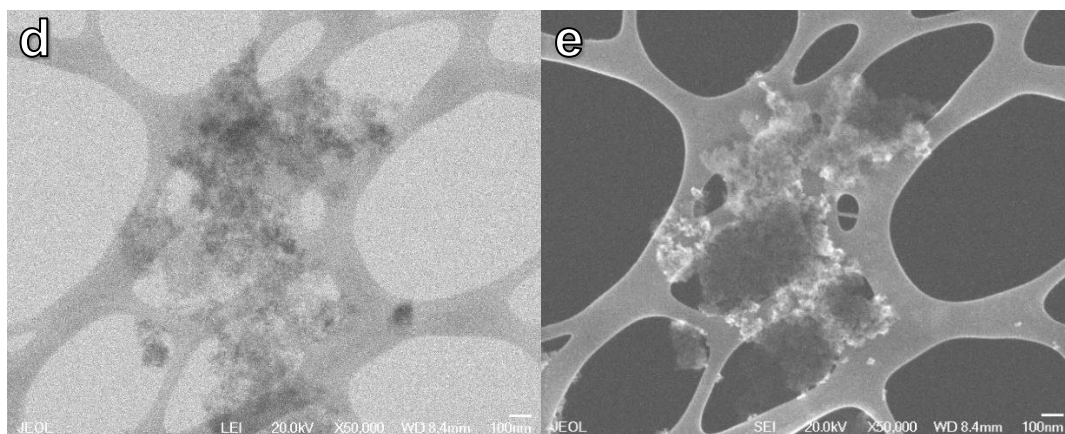
6.7.4. Caracterización por STEM

El análisis realizado mediante TEM y SEM permitió evaluar las características superficiales y la distribución de los NDs funcionalizados con extracto vegetal, presentes

en las muestras **U-M1_F**, **U-M2_F** y **U-M6_F**. Las imágenes (*Figura 63*) obtenidas revelaron diferencias significativas en el grado de aglomeración, densidad de partículas, uniformidad superficial y contraste estructural, debido a las condiciones de tratamiento y composición de cada muestra.

Se observó una distribución heterogénea de partículas sobre la superficie. Las zonas de mayor intensidad correspondieron a áreas de mayor acumulación de masa, indicando una aglomeración significativa. En comparación con **U-M1_F**, las muestras **U-M2_F** y **U-M6_F** presentaron grupos de partículas más compactos y con mayor densidad.





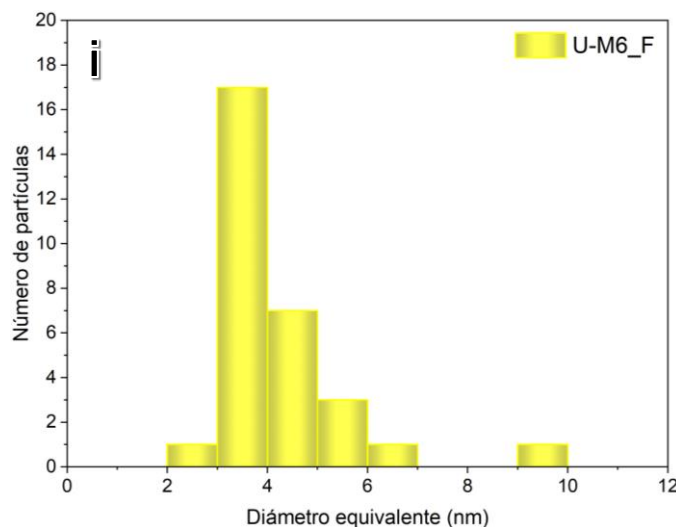


Figura 63: Análisis de las muestras **U-M1_F** (a–c), **U-M2_F** (d–f) y **U-M6_F** (g–i) mediante TEM (a, d, g), SEM (b, e, h) y distribución del diámetro equivalente de partículas. Los histogramas (c, f, i) se obtuvieron a partir de las imágenes TEM. En todos los casos, la mayor concentración de partículas se encontró en el intervalo por debajo de 50 nm. Leyenda: **U-M1_F** (NDs+AD+C.i); **U-M2_F** (NDs+AD+H₂O₂_5ml+C.i); **U-M6_F** (NDs+AD+AA+TF+C.i).

El cálculo del tamaño de partículas a partir de imágenes TEM se realizó mediante un procedimiento digital estandarizado que incluyó segmentación binaria, etiquetado de regiones y estimación del diámetro equivalente bajo la suposición de geometría circular. Si bien esta estrategia permite comparar tendencias relativas entre muestras y evaluar de forma cualitativa la dispersión morfológica, los valores obtenidos deben interpretarse como estimaciones aproximadas y no como mediciones exactas ¹²⁵. El procesamiento de imágenes se realizó utilizando la siguiente metodología:

1. La imagen original fue convertida a escala de grises para facilitar la segmentación. Posteriormente, se aplicó el método de umbralización (95) de Otsu para separar las regiones correspondientes a partículas del fondo.
2. Se eliminaron objetos con un área menor a 20 píxeles, ya que probablemente corresponden a ruido.
3. Las partículas segmentadas fueron etiquetadas individualmente, y para cada una se calculó el área A (en píxeles cuadrados) y el diámetro equivalente D_{eq} , suponiendo una geometría circular. Este último se obtuvo mediante la ecuación:

$$D_{eq} = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (5)$$

4. Para convertir los valores de píxeles a nanómetros (nm), se utilizó la barra de escala incluida en la imagen. La barra indica una longitud de 100 nm, y fue estimado que esta corresponde a aproximadamente 62 píxeles. Por tanto, el factor de conversión fue:

$$\text{Factor de escala} = \frac{100 \text{ nm}}{62 \text{ px}} \approx 1.61 \text{ nm/px} \quad (6)$$

$$D_{eq}(\text{nm}) = D_{eq}(\text{px}) \times 1.61 \quad (7)$$

Debido a estas limitaciones, este análisis se presenta como una herramienta comparativa complementaria y no pretende sustituir técnicas de caracterización como DLS o AFM.

Los histogramas de tamaño de partículas (*Figura 63c, 63f y 63i*) evidenciaron diferencias significativas entre las muestras analizadas. En **U-M1_F**, la distribución se concentró mayormente en el intervalo de 0 a 10 nm, aunque se detectaron algunas partículas de mayor tamaño. En el caso de **U-M2_F**, la dispersión fue considerablemente más amplia con tamaños que alcanzaron hasta los 100 nm, reflejando una mayor heterogeneidad derivada del tratamiento con peróxido. Mientras que **U-M6_F** mostró una distribución uniforme y bien definida, con la mayoría de las partículas por debajo de los 6 nm, lo que pone en evidencia una funcionalización más eficiente y una mayor estabilidad del sistema.

6.8. Muestras funcionalizadas con extracto previamente tratadas con O₃ y ultrasonido

6.8.1. Caracterización por FT-IR

En la *Figura 64* se analizaron los espectros FT-IR de las muestras **OU-M6_F**, **OU-M9_F**, **OU-M10_F** y **OU-M12_F**. Cada una fue previamente funcionalizada con diferentes compuestos activos, tratada con O₃ y 5 h de ultrasonido, y posteriormente funcionalizada

con extracto de *C.incisa*. Las condiciones de ozonización fueron de 1.5 h para **OU-M6_F** y **OU-M9_F**, y de 0.75 h para **OU-M10_F** y **OU-M12_F**.

Todas las curvas mostraron una señal O–H, aunque con una diferencia notable en su posición. En **OU-M6_F** esta banda se localizó en 3565 cm^{-1} , mientras que en las demás se desplazó hacia 3335 cm^{-1} ,

La señal en 2850 cm^{-1} correspondió a una vibración H–O–H exclusiva de **OU-M6_F**. Sin embargo, en las otras muestras esa misma región presentó estiramientos C–H_x (2920 y 2850 cm^{-1}), lo que evidenció la presencia de cadenas alifáticas posteriores a la funcionalización.

Todas las muestras conservaron los grupos funcionales clave en la región de la huella dactilar: enlaces C=O (1730 cm^{-1}), C=C (1650 cm^{-1}) y N–H (1540 cm^{-1}), así como deformaciones CH₂ (1396 cm^{-1}), vibraciones C–N–C (1111 cm^{-1}). También apareció la señal C–O–C del extracto vegetal en 1017 cm^{-1} . La banda en 730 cm^{-1} indicó la presencia del enlace Co–N, evidenciando la conservación del centro metálico de la ftalocianina de Co.

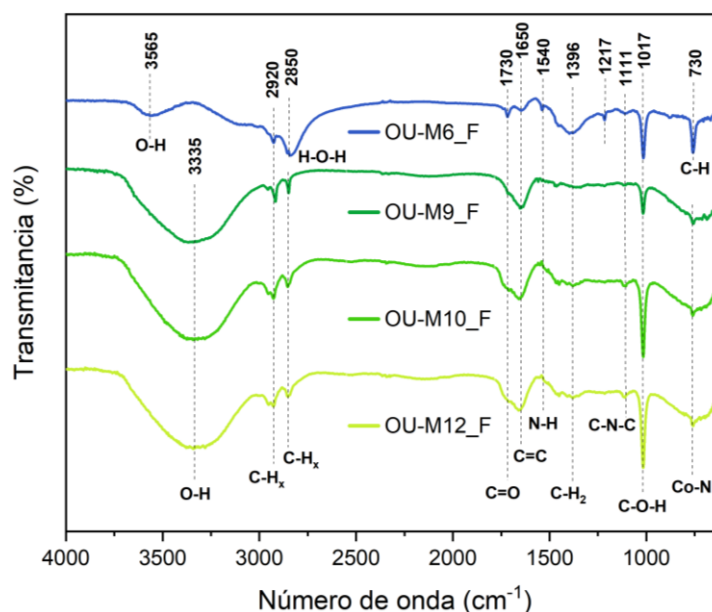


Figura 64: Espectro FT-IR de muestras de NDs funcionalizados con extracto del tallo de *C.incisa* y previamente tratados con O₃ y ultrasonido: **OU-M6_F**, **OU-M9_F**, **OU-M10_F** y **OU-M12_F**. Leyenda: **OU-M6_F** (NDs+AD+H₂O₂_5ml_1.5h_O₃); **OU-M9_F** (NDs+AD+TF_1.5h_O₃); **OU-M10_F** (NDs+AD+TF+AA_0.75h_O₃); **OU-M12_F** (NDs+AD+TF+UR_0.75h_O₃).

6.8.2. Caracterización por UV-Vis

Para el análisis espectroscópico UV-Vis, se prepararon las muestras de NDs previamente funcionalizados con compuestos activos, sometidos a tratamiento con O_3 y ultrasonido, y finalmente funcionalizados con extracto de *C.incisa*. Cada muestra fue obtenida a partir de su solución original extrayendo 40 μ l, los cuales se diluyeron en 2.5 ml de AD dentro de celdas de cuarzo.

La concentración de NDs se mantuvo constante en todas las muestras ($C_{NDs}=0.0157$ mg/ml). De igual manera, las concentraciones de los compuestos activos añadidos en **OU-M9_F** (TF), **OU-M10_F** (TF y AA), y **OU-M12_F** (TF y UR) fueron uniformes, siendo estas $C_{TF}=C_{AA}=C_{UR}=0.00157$ mg/ml.

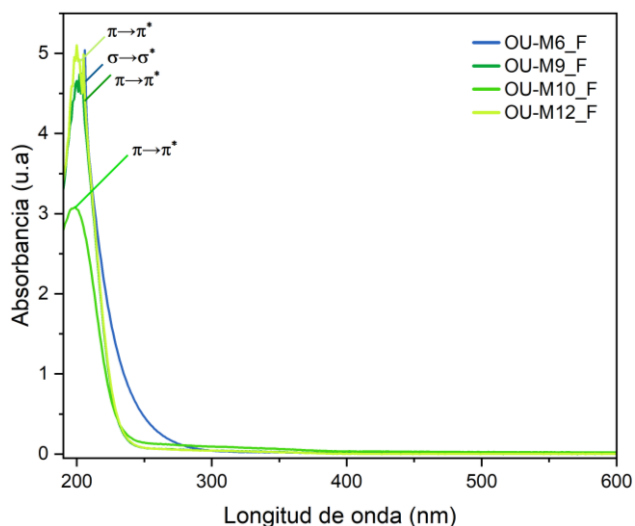


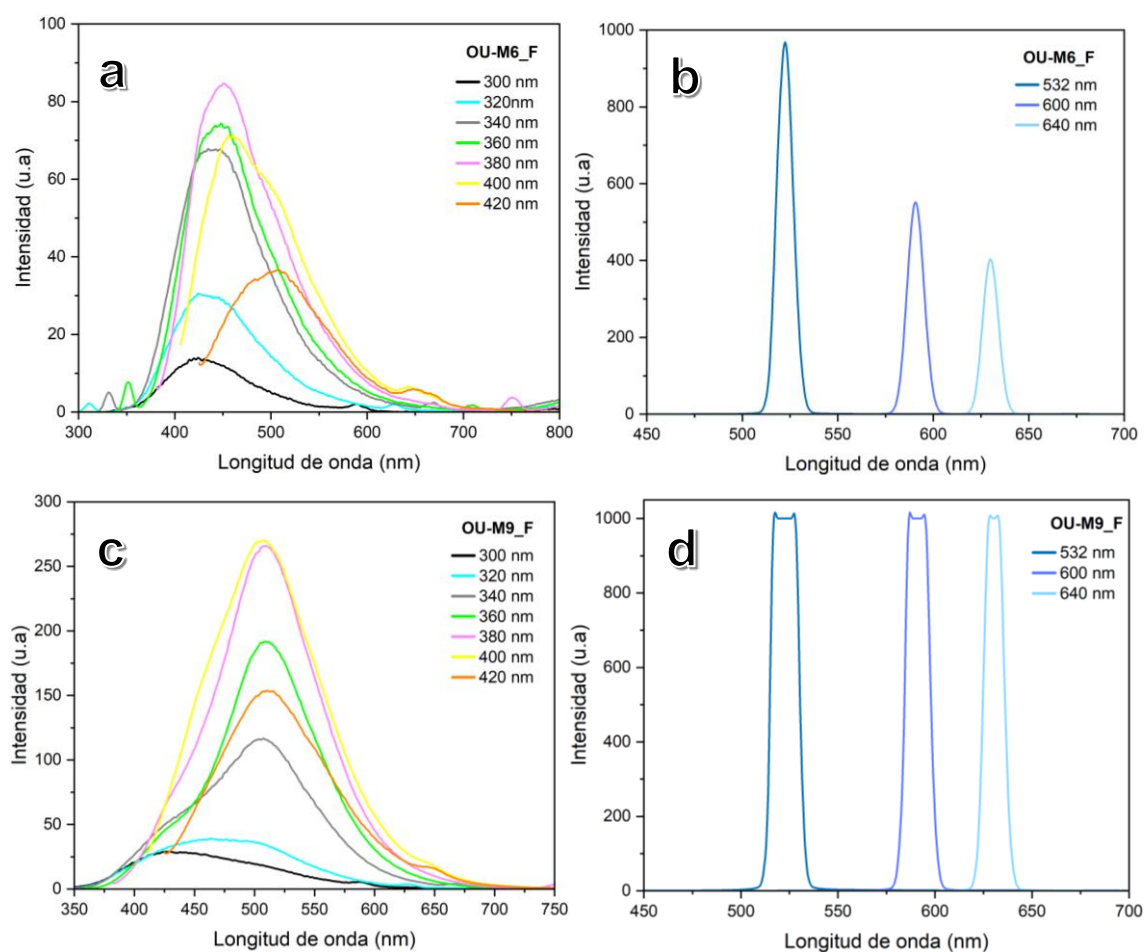
Figura 65: Espectro UV-Vis de muestras de NDs previamente tratados con O_3 y ultrasonido, y finalmente funcionalizados con el extracto vegetal: **OU-M6_F**, **OU-M9_F**, **OU-M10_F** y **OU-M12_F**. Leyenda: **OU-M6_F** (NDs+AD+ H_2O_2 _5ml_1.5h_ O_3); **OU-M9_F** (NDs+AD+TF_1.5h_ O_3); **OU-M10_F** (NDs+AD+TF+AA_0.75h_ O_3); **OU-M12_F** (NDs+AD+TF+UR_0.75h_ O_3).

En la *Figura 65* la muestra **OU-M6_F** (azul) que contenía H_2O_2 como único compuesto activo, registró una intensa banda de absorción en el intervalo de 200–220 nm, correspondiente a una transición $\sigma \rightarrow \sigma^*$, típica de enlaces O–O y O–H altamente energéticos y presentes en peróxidos. Las otras tres muestras que incorporaron el compuesto aromático TF, reflejaron un comportamiento espectral característico dominado por transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, con máximos definidos entre 195–220 nm y una segunda banda de menor intensidad entre 230–260 nm. La intensidad más alta se identificó en **OU-M12_F** (lima), que contenía además UR.

6.8.3. Análisis fotoluminiscente

En este grupo de muestras tratadas mediante O₃, ultrasonido y funcionalización con extracto de *C.incisa*, se obtuvo una respuesta fotoluminiscente con señales distribuidas principalmente en las regiones UV-Vis del espectro. Los máximos de emisión se localizaron entre 480–540 nm, con bandas amplias y bien definidas.

La información espectral más significativa se obtuvo al utilizar longitudes de onda de excitación dentro del rango UV-A (315–400 nm). En **OU-M6_F** (Figura 66a) la mayor intensidad se registró con excitación a 380 nm, mientras que a 360 nm se observó una respuesta ligeramente menor. En **OU-M9_F** y **OU-M10_F** (Figuras 66c y 66e) la máxima emisión se alcanzó con 400 nm y además a 380 nm. **OU-M12_F** (Figura 66g) mostró su mayor emisión bajo excitaciones a 400 y 420 nm y presentó bandas adicionales de menor intensidad ubicadas entre 650–720 nm.



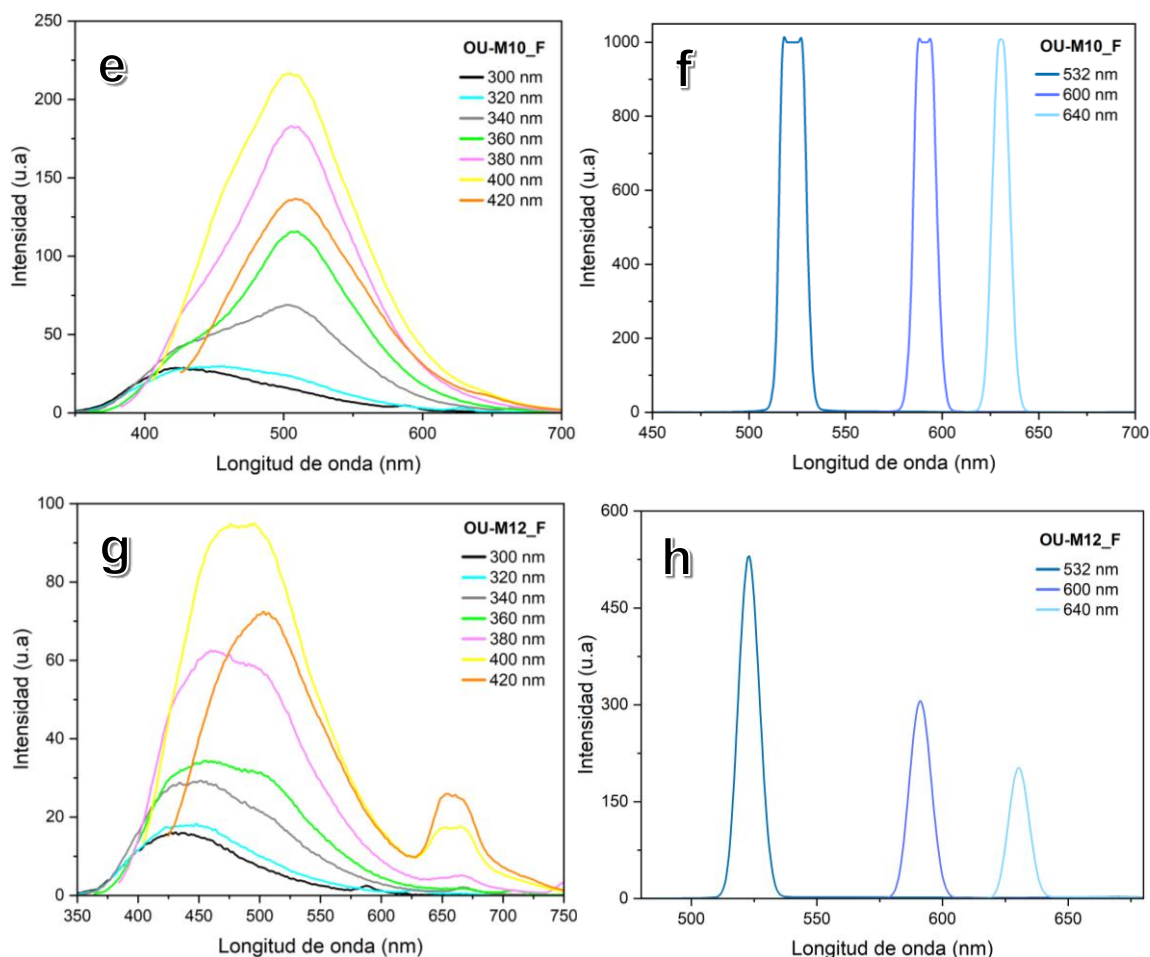


Figura 66: Espectros de PL de muestras de NDs funcionalizados con *C.incisa* previamente tratados con O_3 y ultrasonido, registrados bajo distintas longitudes de onda de excitación: **a)** y **b)** **OU-M6_F**; **c)** y **d)** **OU-M9_F**; **e)** y **f)** **OU-M10_F**; y **g)** y **h)** **OU-M12_F**. Leyenda: **OU-M6_F** (NDs+AD+H₂O₂_5ml_1.5h_ O_3); **OU-M9_F** (NDs+AD+TF_1.5h_ O_3); **OU-M10_F** (NDs+AD+TF+AA_0.75h_ O_3); **OU-M12_F** (NDs+AD+TF+UR_0.75h_ O_3).

Bajo excitaciones a 532, 600 y 640 nm (*Figuras 66b, 66d, 66f y 66h*), no se observó el comportamiento de los sistemas tratados con ultrasonido y funcionalizados con extracto. En su lugar, los espectros fueron análogos a los registrados en los grupos sin extracto.

CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES

La presente investigación logró cumplir de manera integral el objetivo general. Se obtuvieron NDs con propiedades fotoluminiscentes mediante síntesis verde que integró tratamiento ultrasónico de forma aislada, exposición combinada con O_3 , y procesos de funcionalización con compuestos molecularmente orgánicos y de origen natural. La emisión luminiscente de estas nanopartículas mostró tonalidades que abarcaron desde el verde-lima hasta el rojo, rosa-naranja e incluso azul tenue. De igual forma, se alcanzaron los objetivos específicos:

1. La caracterización estructural de los NDs obtenidos por vía hidrotermal mediante HR-TEM y SEM permitió confirmar su naturaleza nanocristalina, con dominios definidos y tendencia a la aglomeración. El análisis FT-IR complementó estos resultados al revelar una superficie rica en grupos funcionales como O–H, C–H, C–O, C=O, COOH, C=C, C–C, C–H_x, demostrando así la veracidad del material con lo reportado en la literatura.
2. La modificación superficial de los NDs mediante síntesis asistida por ultrasonido empleando AA, TF, UR y H_2O_2 , permitió incorporar funcionalidad química adicional sobre la superficie de las nanopartículas. El análisis por FT-IR confirmó la formación de nuevos grupos: N–H, C–N, CONH₂, C–H₂ y Co–N, resultado de la interacción con estos agentes funcionales.
3. La activación fotoluminiscente inducida por tratamiento ultrasónico fue limitada. Solo dos de las siete muestras fueron activas (**U-M6** y **U-M7**), por lo que el ultrasonido por sí solo no es suficiente para inducir centros emisores con alta eficiencia.
4. La combinación de O_3 y ultrasonido demostró ser más eficaz en la activación fotoluminiscente de los NDs. Seis de las diez muestras emitieron luz visible de color verde-lima con alta intensidad (**OU-M8–OU-M13**) debido a la acción entre el O_3 , que introduce oxidación superficial controlada, y el ultrasonido, que favorece la desaglomeración y la reactividad química.

5. La estrategia que integra O_3 y ultrasonido permitió optimizar el proceso de modificación superficial, reduciendo el tiempo de procesamiento de 20 h a menos de 7 h.
6. La funcionalización con extracto vegetal enriqueció la estructura de los NDs, mejorando la respuesta óptica de las muestras. Su aplicación con volúmenes mínimos (50 μ L) sobre siete muestras tratadas previamente con ultrasonido y diez con tratamiento combinado, generó señal fotoluminiscente en todos los casos. En muestras que ya emitían, la intensidad aumentó por la contribución conjunta del extracto y los centros emisores preexistentes; en aquellas que no presentaban emisión previa, esta apareció tras la funcionalización, provocada por los compuestos bioactivos del extracto. Asimismo, se observaron cambios estructurales en la superficie de los NDs funcionalizados, con la aparición de nuevos grupos funcionales compatibles con interacciones covalentes y no covalentes como: C-O-H.
7. La caracterización de los NDs funcionalizados mediante FT-IR, UV-Vis y STEM permitió establecer relaciones directas entre el tipo de tratamiento aplicado, los cambios en la superficie del material y su comportamiento fotofísico. Los espectros FT-IR mostraron la incorporación de grupos funcionales relacionados con oxidación y funcionalización nitrogenada, que variaron según el agente activo utilizado. En UV-Vis se identificaron transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ y $\sigma \rightarrow \sigma^*$ propias de estructuras conjugadas (C=C) y grupos C=O y amida. Mientras que los análisis STEM de las muestras funcionalizadas con extracto vegetal y tratadas por ultrasonido mostraron una distribución heterogénea de partículas, con zonas de alta intensidad correspondientes a regiones aglomeradas, a pesar de los procesos de limpieza realizados a los sistemas.
8. La emisión fotoluminiscente de los NDs funcionalizados se extendió a lo largo de todo el espectro electromagnético (desde el UV hasta el NIR). La funcionalización de los NDs con extracto de *Cissus incisa* permitió desplazar la respuesta óptica del extracto, originalmente concentrada en la región UV-C (200–280 nm), hacia el rango UV-A (320–400 nm), donde se obtuvo una emisión luminiscente más eficiente. Se confirmó la formación de centros NV^- en muestras tratadas con ultrasonido y funcionalizadas con extracto vegetal.

CAPÍTULO 8: RECOMENDACIONES

Con base a los resultados obtenidos y el análisis detallado de las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de los NDs con comportamiento fotoluminiscente, se plantean las siguientes recomendaciones para trabajos futuros:

1. Evaluación biológica y pruebas de biocompatibilidad

Dado el potencial biomédico de los NDs funcionalizados, es crucial realizar ensayos *in vitro* e *in vivo* que validen su compatibilidad celular, ausencia de citotoxicidad y estabilidad en medios fisiológicos. Estos ensayos serán fundamentales para validar su uso en sistemas de imagen, terapia dirigida y plataformas teranósticas.

2. Análisis de estabilidad coloidal a largo plazo

Para favorecer la viabilidad de uso en condiciones reales, es importante evaluar la estabilidad coloidal de las muestras bajo diversas condiciones de pH, fuerza iónica, temperatura y medios biológicos simulados.

3. Diversificación de fuentes vegetales

Se plantea explorar la funcionalización de NDs con otros extractos vegetales ricos en metabolitos bioactivos, como flavonoides, terpenoides y compuestos fenólicos. Esta línea permitiría comparar la eficacia de distintas matrices naturales y ampliar el espectro fotoluminiscente bajo un enfoque sustentable de química verde.

4. Proyección de aplicaciones en biomedicina y tecnología avanzada

Se propone avanzar hacia la exploración de posibles aplicaciones de los nanosistemas obtenidos en áreas como la biomedicina, la optoelectrónica y el diseño de biosensores.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Mansoori, G. A. (2017). An introduction to nanoscience & nanotechnology. https://doi.org/10.1007/978-3-319-46835-8_1
- [2] Hammed, M., Ali, A., & Khan, R. (2024). A review of quantum materials for advancement in nanotechnology and materials science. *World Journal of Advanced Research and Reviews*, 23, 1991–1997. <https://doi.org/10.30574/wjarr.2022.23.2.2547>
- [3] Roduner, E. (2017). Size matters: Why nanomaterials are different. *Chemical Society Reviews*, 35(7), 583–592. <https://doi.org/10.1039/B502142C>
- [4] Rogers, B., Adams, J., & Pennathur, S. (2007). *Nanotechnology: Understanding small systems*. CRC Press.
- [5] Roy, D., Srivastava, A. K., Mukhopadhyay, K., & Namburi, E. P. (2024). 0D, 1D, 2D & 3D nanomaterials: Synthesis and applications. In E. P. Namburi, R. J. H. Wanhill, & D. K. Setua (Eds.), *Novel defence functional and engineering materials (NDFEM) Volume 1*. Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-99-9791-6_3
- [6] Joudeh, N., & Linke, D. (2022). Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: A comprehensive review for biologists. *Journal of Nanobiotechnology*, 20, 262. <https://doi.org/10.1186/s12951-022-01477-8>
- [7] Kar, A., Panda, S. K., Kumar, A., & Pramanik, S. (2024). Nanofabrication and sensing technology: From the interface-mediated mechanism point of view. *Advanced Sensor Research*, 3, Article e202400031. <https://doi.org/10.1002/adsr.202400031>
- [8] Li, Y. (2023). The influence of top-down mode and bottom-up mode to national innovation and entrepreneurship. *Journal of Innovation and Development*, 2(3), 158–161. <https://doi.org/10.54097/jid.v2i3.7640>
- [9] Heyden, M. L. M., Fourné, S. P. L., Koene, B. A. S., Werkman, R., & Ansari, S. (2016). Rethinking 'top-down' and 'bottom-up' roles of top and middle managers in organizational change: Implications for employee support. *Journal of Management Studies*, 54(7), 961–985. <https://doi.org/10.1111/joms.12258>
- [10] Bishop, J., Parker, C. E., Rogachev, G. V., & et al. (2022). Neutron-upscattering enhancement of the triple-alpha process. *Nature Communications*, 13, 2151. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29848-7>

- [11] Borb. (2006). Overview of the triple-alpha process [Ilustración]. Wikimedia Commons. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Triple-Alpha_Process.png
- [12] Doadrio, A. L. (2016). Los elementos químicos: Un manual extenso. Real Academia Nacional de Farmacia.
- [13] Dialnet. (2021). Características y propiedades de los orbitales atómicos y moleculares. <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/8930296.pdf>
- [14] LibreTexts. (2022). 1.6: Teoría de Enlace de Valencia e Hibridación. Recuperado de https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica_Org%C3%A1nica/Qu%C3%ADmica_Org%C3%A1nica_I_%28Liu%29/01%3A_Conceptos_b%C3%A1sicos_en_uni%C3%B3n_qu%C3%ADmica_y_mol%C3%A9culas_org%C3%A1nicas/1.06%3A_Teor%C3%ADa_de_Enlace_de_Valencia_e_Hibridaci%C3%B3n
- [15] Ondarse Álvarez, D. (2023). Átomo de carbono. Enciclopedia Humanidades. <https://www.encyclopediahumanidades.com/atomo-de-carbono>
- [16] Castillo, A., Ramírez, M., & Ferrer, R. (2018). El carbono hexavalente: Un nuevo descubrimiento a ser enseñado en química orgánica. Educ@ción en Contexto, 4(8). <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/6491758.pdf>
- [17] Malischewski, M., & Seppelt, K. (2017). Crystal structure determination of the pentagonal-pyramidal hexamethylbenzene dication $C_6(CH_3)_6^{2+}$. Angewandte Chemie International Edition, 56(40), 13372–13376. <https://doi.org/10.1002/anie.201707539>
- [18] Heimann, R. B., Evsyukov, S. E., & Kavan, L. (1997). Carbon allotropes: A suggested classification scheme based on valence orbital hybridization. Carbon, 35(12), 1654–1655. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00173-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00173-6)
- [19] Benítez Pineda, P. A., Ramírez-Elias, M. A., Anguebes, F., & Aguilar, C. A. (2022). Estructuras de carbono a escala nanométrica: Un análisis a los alótropos y sus aplicaciones potenciales. Química Hoy, 1(1), 1–10. <https://quimicahoy.uanl.mx/index.php/r/article/view/413>
- [20] Barhoum, A., & Deshmukh, K. (Eds.). (2024). Handbook of functionalized carbon nanostructures: From synthesis methods to applications. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-32150-4>
- [21] Kharissova, O. V. (2013). Nanoestructuras de carbono con diferentes grupos funcionales. Universidad Autónoma de Nuevo León. https://eprints.uanl.mx/3736/1/NANOESTRUCTURAS_DE_CARBONO_CON_DIFERENTES_GRUPOS_FUNCIONALES.pdf

- [22] Jinsun Carbon. (2023). Propiedades del grafito. <https://jinsuncarbon.com/es/propiedades-del-grafito/>
- [23] Lee, J., Lee, D., Choi, Y., & Lee, H. (2016). Biosensors based on graphene oxide and its biomedical application. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 105, 275–287. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.003>
- [24] Neto, A. H. C., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., & Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1), 109–162. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
- [25] Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter. *Nature*, 363(6430), 603–605. <https://doi.org/10.1038/363603a0>
- [26] Zhou, W., & Ding, F. (2019). Carbon nanotube assembly and integration for applications. *Nanoscale Research Letters*, 14(1), Article 386. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3046-3>
- [27] Heath, J. R., Curl, R. F., & Smalley, R. E. (1987). The UV absorption spectrum of sixty-atom carbon molecule (buckminsterfullerene): A narrow band at 3860. *The Journal of Chemical Physics*, 86(11), 6826–6832. <https://doi.org/10.1063/1.451551>
- [28] Castro, E., Hernández García, A., Zavala, G., & Echegoyen, L. (2017). Fullerenes in biology and medicine. *Materials*, 10(6), Article 645. <https://doi.org/10.3390/ma10060645>
- [29] Kamali, A. R. (2021). Black diamond powder: On the thermal oxidation and surface graphitization. *Applied Surface Science*, 544, 148876. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148876>
- [30] Thomas, J. M. L. (1991). Michael Faraday and the Royal Institution: The genius of man and place. Adam Hilger.
- [31] Himpsel, F. J., Knapp, J. A., Van Vechten, J. A., & Eastman, D. E. (1979). Quantum photoyield of diamond: A stable negative-affinity emitter. *Physical Review B*, 20(2), 624–627. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.624>
- [32] Samoilov, V. N. (2023). Structure, material properties and applications of diamond-like materials. https://www.researchgate.net/publication/245030224_Structure_Material_Properties_and_Applications_of_Diamond-Like_Materials
- [33] Field, J. E. (1992). Applications exploiting the extreme properties of diamonds. *Diamond and Related Materials*, 1(5–6), 457–469. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(92\)90209-R](https://doi.org/10.1016/0921-5107(92)90209-R)

- [34] Grácio, J., Fan, Q., & Madou, M. (2010). Diamond growth by chemical vapour deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(37), 374017. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/37/374017>
- [35] Ekimov, E. A., Sidorov, V. A., Bauer, E. D., Mel'nik, N. N., Curro, N. J., Thompson, J. D., & Stishov, S. M. (2004). Superconductivity in diamond. *Nature*, 428(6982), 542–545. <https://doi.org/10.1038/nature02449>
- [36] Mani, N., Rifai, A., Houshyar, S., Booth, M. A., & Fox, K. (2020). Diamond in medical devices and sensors: An overview of diamond surfaces. *Medical Devices & Sensors*, 3(6), Article e10127. <https://doi.org/10.1002/mds3.10127>
- [37] Volkov, K. V., Danilenko, V. V., & Elin, V. I. (1990). Synthesis of diamond from the carbon in the detonation products of explosives. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 26(3), 366–368. <https://doi.org/10.1007/BF00751383>
- [38] Daulton, T. L. (2006). Extraterrestrial nanodiamonds in the cosmos. In G. G. Wild (Ed.), *Nanodiamonds: Applications in biology and nanoscale medicine* (pp. 41–74). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-081551524-1.50004-4>
- [39] Hill, H. G. M., Floss, C., Croat, T. K., Bernatowicz, T. J., & Pellin, M. J. (1997). Infrared spectroscopy of interstellar nanodiamonds from the Orgueil meteorite. *Meteoritics & Planetary Science*, 32(6), 835–840. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.1997.tb01556.x>
- [40] Lewis, R. S., Ming, T., Wacker, J. F., Anders, E., & Steel, E. (1987). Interstellar diamonds in meteorites. *Nature*, 326(6114), 160–162. <https://doi.org/10.1038/326160a0>
- [41] Dolmatov, V. Yu., Ozerin, A. N., Kulakova, I. I., Bochechka, O. O., Lapchuk, N. M., Myllymäki, V., & Vehanen, A. (2020). Detonation nanodiamonds: New aspects in the theory and practice of synthesis, properties and applications. *Russian Chemical Reviews*, 89(12), 1428–1462. <https://doi.org/10.1070/RCR4924>
- [42] Kurkin, T. S., Lebedev, O. V., Golubev, E. K., Gatin, A. K., Nepomnyashchikh, V. V., Dolmatov, V. Yu., & Ozerin, A. N. (2025). Detonation nanodiamond soot—A structurally tailorable hybrid graphite/nanodiamond carbon-based material. *Nanomaterials*, 15(1), 56. <https://doi.org/10.3390/nano15010056>
- [43] DeCarli, P. S., & Jamieson, J. C. (1961). Formation of diamond by explosive shock. *Science*, 133(3467), 1821–1822. <https://doi.org/10.1126/science.133.3467.1821>
- [44] Dolmatov, V. Y., Veretennikova, M. V., Marchukov, V. A., & Sushchev, V. G. (2004). Currently available methods of industrial nanodiamond synthesis. *Physics of the Solid State*, 46(4), 611–615. <https://doi.org/10.1134/1.1711434>

- [45] Tatsii, V. F., Bochko, A. V., & Oleinik, G. S. (2009). Structure and properties of detonation diamonds from Dalan. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 45(6), 667–672. <https://doi.org/10.1134/S0010508209060107>
- [46] Mochalin, V. N., Shenderova, O., Ho, D., & Gogotsi, Y. (2012). The properties and applications of nanodiamonds. *Nature Nanotechnology*, 7(1), 11–23. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.209>
- [47] Lebedev, O. V., Kurkin, T. S., Golubev, E. K., Vasiliev, A. L., Gatin, A. K., Goncharuk, G. P., & Ozerin, A. N. (2022). Detonation synthesis nanodiamond soot as a promising filler for polymer composites. *C*, 8(4), 69. <https://doi.org/10.3390/c8040069>
- [48] Kargar, F., Hope, M. A., Jiang, Q., Jeon, S., Khosravian, N., Carlson, S., ... & Pop, E. (2018). Water-selective adsorption sites on detonation nanodiamonds. *Carbon*, 139, 368–376. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.06.002>
- [49] Butler, J. E., & Sumant, A. V. (2008). The CVD of nanodiamond materials. *Chemical Vapor Deposition*, 14(7–8), 145–160. <https://doi.org/10.1002/cvde.200700037>
- [50] Danilenko, V., & Shenderova, O. A. (2012). Advances in synthesis of nanodiamond particles. In O. A. Shenderova & D. M. Gruen (Eds.), *Ultrananocrystalline diamond: Synthesis, properties, and applications* (2^a ed., pp. 115–155). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3465-2.00005-0>
- [51] Huang, Q., Cui, Y., Yang, L., & Ma, J. (2020). Synthesis of nanodiamond films by microwave plasma-assisted CVD and their microstructural evolution. *Diamond and Related Materials*, 108, 107962. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107962>
- [52] Kriele, A., & Williams, J. S. (2023). Size dependent etching of nanodiamond seeds in the early stages of CVD diamond growth. *arXiv*. <https://arxiv.org/abs/2305.01302>
- [53] Chen, X., Wang, W., Xu, Y., & Li, Z. (2019). Boron-doped nanodiamond films grown by hot filament CVD for electrochemical applications. *Electrochimica Acta*, 297, 826–834. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.028>
- [54] Rojas-Buzo, M. C., Minamisawa, R. A., & Pereira, E. C. (2017). Electrochemical sensors based on boron-doped diamond: Recent advances and applications. *Analytica Chimica Acta*, 965, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.01.001>
- [55] Alkahtani, M. H., Alghannam, F., Jiang, L., Almethen, A., Rampersaud, A. A., Brick, R., Gomes, C. L., Scully, M. O., & Hemmer, P. R. (2018). Fluorescent nanodiamonds: Past, present, and future. *Nanophotonics*, 7(8), 1423–1453. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2018-0025>

- [56] Li, L., Zhu, J., & Liu, Y. (2018). Nanodiamond/nanotube hybrid films fabricated by CVD for enhanced field emission performance. *Applied Surface Science*, 434, 1054–1060. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.030>
- [57] Shenderova, O. A., Zhirnov, V. V., & Brenner, D. W. (2013). A novel technique for the synthesis of nanodiamond powder. <https://www.researchgate.net/publication/258390580>
- [58] Williams, O. (2014). *Nanodiamond*. Royal Society of Chemistry.
- [59] Mochalin, V. N., Heggie, M. I., & Gogotsi, Y. (2018). Phase stability of fluorinated nanodiamonds under HPHT treatment. *Nanotechnology*, 29(11), 115703. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaa8e5>
- [60] Zousman, B., & Levinson, O. (2012). Monodispersed nanodiamonds produced by laser ablation. *MRS Online Proceedings Library*, 1452, 38. <https://doi.org/10.1557/opl.2012.1339>
- [61] Yoshikawa, M., Xu, D., Inaba, M., & Ueda, T. (2015). Pure nanodiamonds produced by laser-assisted technique. *Diamond and Related Materials*, 60, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.10.007>
- [62] Barnard, A. S., & Sternberg, M. (2005). Thermodynamical predictions of nanodiamonds forming from C₂₀ fullerenes. *Journal of Applied Physics*, 97(6), 066104. <https://doi.org/10.1063/1.1861146>
- [63] Odake, S., Ohfuji, H., Okuchi, T., Kagi, H., Sumiya, H., & Irifune, T. (2018). Pulsed laser processing of nano-polycrystalline diamond: A comparative study with single crystal diamond. *Diamond and Related Materials*, 84, 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.03.014>
- [64] Amans, D., Combe, N., Dujardin, C., & Ledoux, G. (2008). Nanodiamond synthesis by pulsed laser ablation in liquids. *Diamond and Related Materials*, 17(4–5), 736–741. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.01.074>
- [65] Hu, S., Tian, F., Bai, P., Yang, J., Zhang, X., & Qiao, L. (2009). Synthesis and luminescence of nanodiamonds from carbon black. *Materials Science and Engineering: B*, 157(1–3), 11–14. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.12.001>
- [66] Elunina, K., Kudryashova, O., & Petrov, E. (2021). Influence of ultrasonic treatment on the microstructure of particles of detonation synthesis nanodiamonds. *IEEE EDM* 2021. https://www.researchgate.net/publication/356024320_Influence_of_Ultrasonic_Treatment_on_the_Microstructure_of_Particles_of_Detonation_Synthesis_Nanodiamonds

- [67] Krueger, A. (2008). New carbon materials: Biological applications of functionalized nanodiamond materials. *Chemistry – A European Journal*, 14(5), 1382–1390. <https://doi.org/10.1002/chem.200700987>
- [68] Zhu, Y., Li, J., Li, W., Zhang, Y., Yang, X., Chen, N., Sun, Y., Zhao, Y., Fan, C., Huang, Q., & Wang, L. (2012). The biocompatibility of nanodiamonds and their application in drug delivery systems. *Theranostics*, 2(3), 302–312. <https://doi.org/10.7150/thno.3627>
- [69] Chang, H.-C., Hsiao, W. W.-W., & Su, M.-C. (2018). *Fluorescent nanodiamonds*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781119477099>
- [70] Zaitsev, A. M. (2001). *Optical properties of diamond: A data handbook*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04548-0>
- [71] Sow, M., Le Masne de Chermont, Q., Kumar, R., Zhang, Y., Kauffmann, B., Perrier, A., ... & Treussart, F. (2020). High-throughput nitrogen-vacancy center imaging for nanodiamond photophysical characterization and pH nanosensing. *Nanoscale*, 12, 21821–21831. <https://doi.org/10.1039/D0NR05931E>
- [72] Mishra, R. K. (n.d.). Recent advances in nanodiamonds: Synthesis, properties, and their potential applications. ResearchGate. <https://www.researchgate.net/publication/329844654>
- [73] Neu, E., Arend, C., Gross, E., Guldner, F., Hepp, C., Steinmetz, D., Zscherpel, E., Ghodbane, S., Sternschulte, H., Steinmüller-Nethl, D., Liang, Y., Krueger, A., & Becher, C. (2011). Narrowband fluorescent nanodiamonds produced from chemical vapor deposition films. *Applied Physics Letters*, 98(24), 243107.
- [74] Hammons, J. A., Rittman, D. R., Skrodzki, P. J., Chapman, D. M., Moore, D. S., Bolme, C. A., & Knepper, R. (2019). Resolving detonation nanodiamond size evolution and morphology at sub-microsecond timescales during high-explosive detonations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(29), 17927–17937. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02692>
- [75] Krivobok, V. S., Ekimov, E. A., Lyapin, S. G., Nikolaev, S. N., Skakov, Y. A., Razgulov, A. A., & Kondrin, M. V. (2020). Observation of a 1.979-eV spectral line of a germanium-related color center in microdiamonds and nanodiamonds. *Physical Review B*, 101(14), 144103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.144103>
- [76] Chung, P. H., Perevedentseva, E., & Cheng, C. L. (2007). The particle size-dependent photoluminescence of nanodiamonds. *Surface Science*, 601(18), 3866–3870. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.04.150>

- [77] Atkins, P. W., & de Paula, J. (2002). *Atkins' physical chemistry* (7.^a ed.). Oxford University Press
- [78] Sharma, A., & Schulman, S. G. (1999). *Introduction to fluorescence spectroscopy*. Wiley-Interscience
- [79] Nagl, S., & Borisov, S. M. (2015). Fluorescence and phosphorescence as useful tools in chemical sensing. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407, 6027–6031. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8792-6>
- [80] Xiao, J., Liu, P., Li, L., & Yang, G. (2015). Fluorescence origin of nanodiamonds. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(4), 2239–2248. <https://doi.org/10.1021/jp512188x>
- [81] Jung, H.-S., & Neuman, K. C. (2021). Surface modification of fluorescent nanodiamonds for biological applications. *Nanomaterials*, 11(1), Article 153. <https://doi.org/10.3390/nano11010153>
- [82] Ikliptikawati, D. K., Igarashi, R., Kimura, Y., Uji-i, H., & Kikuchi, K. (2021). Label-free tomographic imaging of nanodiamonds in living cells. *Diamond and Related Materials*, 117, 108517. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108517>
- [83] Raj, A. M., & Manoj, B. (2022). Cost-effective route to nanodiamonds from low-rank coal and their fluorescent & dielectric characteristics. *Ceramics International*, 48(2), 2711–2719. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.171>
- [84] Basso, L., Cazzanelli, M., Orlandi, M., & Miotello, A. (2020). Nanodiamonds: Synthesis and application in sensing, catalysis, and the possible connection with some processes occurring in space. *Applied Sciences*, 10(12), 4094. <https://doi.org/10.3390/app10124094>
- [85] Haque, A., & Sumaiya, S. (2017). An overview on the formation and processing of nitrogen-vacancy photonic centers in diamond by ion implantation. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 1(1), 6. <https://doi.org/10.3390/jmmp1010006>
- [86] Vaijayanthimala, V., & Chang, H.-C. (2009). Functionalized fluorescent nanodiamonds for biomedical applications. *Nanomedicine (Lond.)*, 4(1), 47–55. <https://doi.org/10.2217/17435889.4.1.47>
- [87] Maze, J. R., Stanwix, P. L., Hodges, J. S., Hong, S., Taylor, J. M., Cappellaro, P., Jiang, L., Gurudev Dutt, M. V., Togan, E., Zibrov, A. S., Yacoby, A., Walsworth, R. L., & Lukin, M. D. (2008). Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond. *Nature*, 455(7213), 644–647. <https://doi.org/10.1038/nature07279>
- [88] Degen, C. L., Reinhard, F., & Cappellaro, P. (2017). Quantum sensing. *Reviews of Modern Physics*, 89(3), 035002. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.89.035002>

- [89] Chowdhury, I., Duch, M. C., Mansukhani, N. D., Hersam, M. C., & Bouchard, D. (2020). Colloidal properties and stability of engineered carbon nanomaterials in the aquatic environment. *Environmental Science: Nano*, 7(6), 1532–1548. <https://doi.org/10.1039/C9EN01357H>
- [90] Schrand, A. M., Huang, H., Carlson, C., Schlager, J. J., Ōsawa, E., Hussain, S. M., & Dai, L. (2007). Are diamond nanoparticles cytotoxic? *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(1), 2–7. <https://doi.org/10.1021/jp066387v>
- [91] Liu, X., Wan, Q., Zhao, Z., Liu, J., Zhang, Z., Deng, F., Liu, M., Wen, Y., & Zhang, X. (2017). Microwave-assisted Diels–Alder reaction for rapid synthesis of luminescent nanodiamond with AIE-active dyes and their biomedical applications. *Materials Chemistry and Physics*, 197, 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.05.041>
- [92] Dolmatov, V. Yu. (2007). Detonation-synthesis nanodiamonds: Synthesis, structure, properties and applications. *Russian Chemical Reviews*, 76(4), 339–360. <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n04ABEH003643>
- [93] Rodríguez Núñez, J. M. (2012). Propiedades ópticas de nanodiamantes obtenidos por detonación de 5 nm aplicables a imagenología y dosimetría biológica (Tesis de maestría). Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora. <https://1library.co/document/y9gl9rwg-propiedades-nanodiamantes-obtenidos-detonacion-aplicables-imagenologia-dosimetria-biologica.html>
- [94] Perevedentseva, E., Lin, Y.-C., & Cheng, C.-L. (2021). A review of recent advances in nanodiamond-mediated drug delivery in cancer. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 18(3), 369–382. <https://doi.org/10.1080/17425247.2021.1832988>
- [95] Reina, G., Zhao, L., Bianco, A., & Komatsu, N. (2019). Chemical functionalization of nanodiamonds: Opportunities and challenges ahead. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(50), 17918–17929. <https://doi.org/10.1002/anie.201905997>
- [96] Jung, H.-S., & Neuman, K. C. (2021). Surface modification of fluorescent nanodiamonds for biological applications. *Nanomaterials*, 11(1), 153. <https://doi.org/10.3390/nano11010153>
- [97] Jariwala, D. H., Patel, D., & Wairkar, S. (2020). Surface functionalization of nanodiamonds for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, 113, 110996. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110996>
- [98] Nocedo-Mena, D., Rivas-Galindo, V. M., Navarro, P., Garza-González, E., González-Maya, L., Ríos, M. Y., García, A., Ávalos-Alanís, F. G., Rodríguez-Rodríguez, J., &

- Camacho-Corona, M. del R. (2020). Antibacterial and cytotoxic activities of new sphingolipids and other constituents isolated from *Cissus incisa* leaves. *Heliyon*, 6(8), e04671. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04671>
- [99] Nocedo-Mena, D., Galván-Rodrigo, A. A., Wright, C. W., & Caboni, P. (2021). Review of the phytochemistry and biological activity of *Cissus incisa* leaves. *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 21(26), 2409–2424. <https://doi.org/10.2174/1568026621666210909163612>
- [100] Kharissova, A. B., de Casas Ortiz, E., Kharissova, O. V., Ortiz Mendez, U., & Kharisov, B. I. (2013). Study and characterization of the carbon-based nanoparticles obtained from PET. *MRS Online Proceedings Library*, 1549, 149–154. <https://doi.org/10.1557/opl.2013.1056>
- [101] Turcheniuk, K., Trecuzzi, C., Deeleepojananan, C., & Mochalin, V. N. (2016). Salt-assisted ultrasonic deaggregation of nanodiamond. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(38), 25461–25468. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08311>
- [102] Ackermann, J., & Krueger, A. (2019). Efficient surface functionalization of detonation nanodiamond using ozone under ambient conditions. *Nanoscale*, 11(16), 8012–8019. <https://doi.org/10.1039/C9NR01716J>
- [103] Nocedo-Mena, D. (2019). Aislamiento y caracterización de los constituyentes de las hojas de *Cissus incisa*, determinación de su actividad antibacteriana, citotóxica y mecanismo de acción del compuesto más activo [Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León]. Repositorio Institucional UANL. <http://eprints.uanl.mx/id/eprint/19624>
- [104] Buijs, H. (2023). Infrared Spectroscopy. En G. W. F. Drake (Ed.), *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics* (pp. 1115–1136). Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-73893-8_42
- [105] Quevedo, A. C., et al. (2021). UV-Vis spectroscopic characterization of nanomaterials in aqueous media. *Journal of Visualized Experiments*, (176), e61764. <https://doi.org/10.3791/61764>
- [106] Mourdikoudis, S., Pallares, R. M., & Thanh, N. T. K. (2018). Characterization techniques for nanoparticles: Comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale*, 10(27), 12871–12934. <https://doi.org/10.1039/C8NR02278J>

- [107] Michler, G. H. (2023). Directions of Electron Microscopy. En *Compact Introduction to Electron Microscopy* (pp. 7–31). Springer, Wiesbaden. https://doi.org/10.1007/978-3-658-37364-1_2
- [108] Müller, F. (2025). The Institutional Status of Electron Microscopy. En *Beyond Light* (pp. 111–152). Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-84010-4_5
- [109] Shenoy, N., Creagan, E., Witzig, T., & Levine, M. (2018). Ascorbic acid in cancer treatment: Let the phoenix fly. *Cancer Cell*, 34(5), 700–706. <https://doi.org/10.1016/j.ccell.2018.07.014>
- [110] Feofanov, A. V., & Grishin, A. I. (1999). Study of the accumulation and localization in cells of teraftala, a catalytic component of a new class of cytostatics, binary systems by confocal microspectroscopy. En *Abstracts of the Congress of Biophysicists of Russia, Section 9: Medical Biophysics*. Moscú, Rusia.
- [111] Furian, P. H. (2020). Vitamin C skeletal formula and molecular structure [Ilustración]. Alamy. <https://www.alamy.com/vitamin-c-skeletal-formula-and-molecular-structure-ascorbic-acid-also-known-as-ascorbate-a-vitamin-found-in-various-foods-image352682652.html>
- [112] Feofanov, A. V., Grichine, A. I., Shitova, L. A., Karmakova, T. A., Yakubovskaya, R. I., Egret-Charlier, M., & Vigny, P. (2000). Confocal Raman microspectroscopy and imaging study of theraphthal in living cancer cells. *Biophysical Journal*, 78(1), 499–512. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(00\)76612-4](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(00)76612-4)
- [113] Petrova, T. V., Eremin, A. N., Luk'yanets, E. A., & Terpugova, I. M. (2005). Oxidation of ascorbic acid in the presence of cobalt octacarboxyphthalocyanine. *Russian Journal of General Chemistry*, 75(7), 1083–1087. <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0121-y>
- [114] Eremina, A. N., Avdeeva, M. S., & Luk'yanets, E. A. (2010). Interaction of water-soluble metal phthalocyanines with ascorbic acid in aqueous solutions: Spectral and association properties. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 84(4), 622–627. <https://doi.org/10.1134/S0036024410040175>
- [115] Lin, Z., Waller, G., Liu, Y., Liu, M., & Wong, C. P. (2012). Facile synthesis of nitrogen-doped graphene via pyrolysis of graphene oxide and urea, and its electrocatalytic activity towards the oxygen-reduction reaction. *Advanced Energy Materials*, 2(7), 884–888. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200038>
- [116] Mohsenzadeh, A., Al-Wahaibi, Y., Al-Hajri, R., Jibril, B., & Mosavat, N. (2017). Sequential deep eutectic solvent and steam injection for enhanced heavy oil recovery and in-situ upgrading. *Fuel*, 187, 417–428. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.077>

- [117] Yilmaz, Y. (2017). Phthalocyanines and some current applications (p. 235). In M. D. Gomes (Ed.), *Phthalocyanines: Properties and applications*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/65623>
- [118] Chandrakar, K., Singh, G. K., Agrawal, A. K., & Jassal, M. (2025). Rapid and facile ultrasonic synthesis of nanodiamonds. *Materials Chemistry and Physics*, 334, 130481.
- [119] Cao, L., Guo, X., & Xu, J. (2024). Spatial evolution mechanism of coal structure damage and gas permeability under water-based ultrasonic treatment. *Environmental Earth Sciences*, 83(10), Artículo 299. <https://doi.org/10.1007/s12665-024-11389-6>
- [120] Tsapyuk, G. G., Diyuk, V. E., Mariychuk, R., & Panova, A. N. (2020). Effect of ultrasonic treatment on the thermal oxidation of detonation nanodiamonds. *Applied Nanoscience*, 10(12), 4991–4997. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01277-2>
- [121] Soman, M., Holland, A. D., Stefanov, K. D., & Gow, J. P. (2017). Preparation of fluorescent nanodiamond suspensions using bead-assisted ultrasonic disintegration. *En Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering* (Vol. 10455, 104550T). <https://doi.org/10.1117/12.2281681>
- [122] Osipov, V. Yu., Bogdanov, K. V., Treussart, F., Rampersaud, A., & Baranov, A. V. (2022). Identification of NV centers in synthetic fluorescent nanodiamonds and control of crystalline defects by electron paramagnetic resonance [in Russian]. *Optika i Spektroskopiya*, 130(2), 332–341. <https://doi.org/10.21883/OS.2022.02.52004.2872-21>
- [123] Kume, A., & Mochalin, V. N. (2020). Sonication-assisted hydrolysis of ozone oxidized detonation nanodiamond. *Diamond and Related Materials*, 103, 107705. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107705>
- [124] Mendes, E., Belchior, A., Picollo, F., Alves, M. M., Dinica, R. M., Moura, M. J., Pinheiro, T., & Campello, M. P. C. (2025). Synthesis and characterization of gold-coated nanodiamonds through green chemistry as potential radiosensitizers for proton therapy. *arXiv*. <https://arxiv.org/abs/2504.11061>
- [125] Tran, N. M., Nembhard, A. D., & Hight Walker, A. R. (2023). Automated analysis of transmission electron micrographs of metallic nanoparticles. *Nanoscale Advances*, 5(1), 109–118. <https://doi.org/10.1039/D2NA00781A>

ANEXOS

A lo largo de la Maestría en Ingeniería Física Industrial tuve la oportunidad de participar en diversas actividades académicas, científicas y de divulgación que complementaron el desarrollo de esta tesis y fortalecieron mi formación como investigadora:

A. Publicación científica

De Arriba, L. V. L., Kharissova, O. V., Mena, D. N. et al. (2025). Synthesis and characterization of fluorescent nanodiamonds (FNDs) by functionalization with *Cissus incisa* in theraphthal-containing media. MRS Advances. <https://doi.org/10.1557/s43580-025-01123-z>

SPRINGER NATURE Link

Find a journal Publish with us Track your research Search

Home > MRS Advances > Article

Synthesis and characterization of fluorescent nanodiamonds (FNDs) by functionalization with *Cissus Incisa* in theraphthal-containing media

Original Paper | Published: 10 January 2025

(2025) [Cite this article](#)



MRS Advances

[Aims and scope](#) →

[Submit manuscript](#) →

Laura V. López De Arriba, Oxana V. Kharissova, Deyani Nocedo Mena & Boris I. Kharisov

46 Accesses [Explore all metrics](#) →

[Access this article](#)

[Log in via an institution](#) →

B. Contribución a capítulo del libro "Avances Científicos y Tecnológicos en México I"

Kharissova, O. V., López De Arriba, L. V., Nocedo Mena, D., & Martínez Santiago, M. R. (2024). Obtención de la luminiscencia de nanodiamantes funcionalizados con *Cissus* genus. En C. E. Solano Sosa, M. E. Sánchez Morales, G. V. Vázquez García, A. Martínez García, & A. M. García (Eds.), Avances científicos y tecnológicos en México IV (pp. 217–



OBTENCIÓN DE LA LUMINISCENCIA DE NANODIAMANTES FUNCIONALIZADOS CON CISSUS GENUS

Oxana Vasilievna Kharissova¹, Laura Verenis López De Arriba¹, Deyani Nocedo Mena¹ y Misael Rodrigo Martínez Santiago¹

¹Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Universidad Autónoma de Nuevo León.
oxana.kharissova@uanl.edu.mx, verenis.lopez@uanl.edu.mx

RESUMEN

Los nanodiamantes (ND), estructuras de carbono a escala nanométrica, exhiben propiedades químicas, ópticas y biológicas excepcionales. Se caracterizan por su biocompatibilidad, baja toxicidad, inercia química, gran superficie en relación con su volumen y tamaño pequeño (4-5 nm de diámetro), lo que les permite tener un valor potencial para aplicaciones médicas y biológicas. Los nanodiamantes fluorescentes (FNDs) han revolucionado la investigación e innovación en imagen y rastreo de células, empleando partículas de carbono con excelentes propiedades ópticas y biocompatibilidad, mostrando así gran promesa como vehículos de liberación de fármacos, marcadores fluorescentes y transporte de proteínas. El presente trabajo realiza la funcionalización de FNDs con el extracto de planta medicinal *Cissus incisa* (obtenido del tallo) para enriquecer sus propiedades de luminiscencia. Para obtener esta funcionalización, los ND (0.01 g) fueron mezclados con: 1) solución de 10 ml de agua destilada y 2.5-5 ml de agua oxigenada, 2) 0.001 g de tereftal, 3) 0.001 g de tereftal y 0.001 g de urea. En todos los casos, fue aplicado el ultrasonido (35 kHz) durante 15-20 horas. Posteriormente, las muestras fueron lavadas y extraído 1.0 ml de cada una de ellas para funcionalizarlas con el extracto de *Cissus incisa*, en diferentes cantidades 5 y 50 µl. Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas mediante Espectroscopía de FTIR, Espectroscopía de UV-vis, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Fue observada la presencia de la luminiscencia de color rojo y verde en ND funcionalizados (5-6 nm) con el extracto de la planta. Las nanoestructuras obtenidas no tienen toxicidad y se pueden aplicar para desarrollar sistemas de liberación de fármacos más eficientes y selectivos, como marcadores fluorescentes, entre otros.

INTRODUCCIÓN

Los ND son una versión nanoscópica del carbono (C) sp³ (clúster tetraédrico) que combinan las propiedades singulares del diamante con las ventajas de las nanopartículas, mostrando gran potencial en la adaptación de comportamientos mecánicos [1]. Presentan una estructura de núcleo-capá, consistiendo en un núcleo de diamante formado por átomos de C en configuración sp³, y una capa externa similar al grafito con átomos de C en configuración sp². La superficie de los ND está funcionalizada con varios grupos, lo que les permite estabilizarse en soluciones acuosas y formar complejos con medicamentos solubles en agua. Químicamente estas nanoestructuras de C son inertes y poseen una alta resistencia a agentes corrosivos como HNO₃, HCl y H₂SO₄, incluso a la radiación y al ozono. Estos ND tienen una densidad de 3.5 g/cm³ y su superficie es altamente funcionalizable mediante diversos métodos, incluyendo químicos, fotoquímicos y enzimáticos. Esta capacidad de modificación permite la unión de grupos funcionales como los carboxilos, esenciales para la interacción con ácidos nucleicos, antígenos y proteínas [2].

Las partículas primarias de ND de detonación tienen un tamaño de 4-5 nm, suelen tener forma esférica y son naturalmente no tóxicas [3], esta propiedad se basa en la filtración de C sp². Además, poseen propiedades antibacterianas notables, y aquellos no fluorescentes pueden transformarse en fluorescentes mediante la adición de polímeros luminiscentes a su superficie. Una de las impurezas más frecuentes en la estructura de los ND es el nitrógeno (N), que forma defectos de vacancia-nitrógeno (V-N) (Figura 1). Estos defectos son los causantes de la emisión de fluorescencia en tonos rojos o infrarrojos cercanos al diamante. Este se origina cuando un átomo de N reemplaza a un

C. Divulgación científica

i. XXI Encuentro de Participación de la Mujer en la Ciencia – León, México



ii. **IMRC 2024 – Cancún, México**



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.

August 2024

TO WHOM IT MAY CONCERN
P r e s e n t

This is to certify that *Laura Verenís López de Arriba, Misael Rodrigo Martínez Santiago, Oxana Vasilievna Kharissova, Deyani Nocedo Mena, Boris Ildusovich Kharissov* presented the contribution: **SURFACE FUNCTIONALIZATION OF FLUORESCENT NANODIAMONDS (FNDs) FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS** as Poster modality, in the *E4. Nanomaterials for Drug Delivery, Imaging and Immuno-Engineering Symposium* at the **32nd International Materials Research Congress** held in Cancun, Mexico from August 18th to 23th, 2024.

Sincerely,

Jesús González Hernández
President

iii. **XXII Encuentro de Participación de la Mujer en la Ciencia – León, México**



iv. 4^{to} Coloquio Interdisciplinario de Posgrado

La UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
a través de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

otorga a

Laura Verenis López De Arriba

el presente

RECONOCIMIENTO

Por su valiosa participación con el Poster **"Influencia de los tratamientos con ultrasonido y ozono en la activación de la luminiscencia de nanodiamantes"**, durante el 4to. Coloquio Interdisciplinario de Posgrado, que se llevó a cabo del 28 al 31 de abril del presente año, en nuestra Facultad.

"Alere Flammam Veritatis"

Ciudad Universitaria a 28 de abril de 2025.

Dr. Atilano Martínez Huerta
Director



FACULTAD DE CIENCIAS
FÍSICO-MATEMÁTICAS



D. 5ª Edición del “Premio a la Innovación Social Hambre Cero Nuevo León”



FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

Otorga a la:

L.F. Laura Verenis López de Arriba

el presente

Reconocimiento

Por obtener el 1er. lugar en la 5ª Edición del “Premio a la Innovación Social Hambre Cero Nuevo León” con el proyecto “Un nanoestimulador con propiedades antioxidantes para el crecimiento acelerado de raíces y rápida germinación de las semillas”.

“Alere Flamam Veritatis”

Ciudad Universitaria a 17 de octubre de 2024

Dr. Alvaro Eduardo Cordero Franco
Subdirector de Posgrado



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Ciudad Universitaria, C. P. 66455 San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.
Tel.: (81) 8329 4030 / Fax: (81) 8352 2954

