

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

POSGRADO EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL



**SÍNTESIS VERDE Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES LUMINISCENTES DE LOS
PUNTOS CUANTICOS DE CARBONO (CQD)**

Por

ISAURO ALEJANDRO TREVIÑO PEREZ

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

2025

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FISICO MATEMATICOS



**SÍNTESIS VERDE Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES LUMINISCENTES DE LOS
PUNTOS CUANTICOS DE CARBONO (CQD)**

Por

ISAURO ALEJANDRO TREVIÑO PEREZ

COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN INGENIERIA FISICA INDUSTRIAL

2025

SÍNTESIS VERDE Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES LUMINISCENTES DE LOS PUNTOS CUANTICOS DE CARBONO (CQD)

Los miembros del comité de tesis aprueban la tesis realizada por el alumno Ma. Ing. Isauro Alejandro Treviño Perez, con matrícula 1496735, como opción al grado de Maestría en Ingeniería Física Industrial.

Dra. Oxana Vasilievna Kharissova
Presidente

Dr. Héctor Manuel Leija Gutiérrez
Secretario

Dr. Mikhail Valentinovich Basin
Vocal

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

DEDICATORIA

A mis padres, Isauro Alejandro Treviño Gutiérrez y Maricela Perez López

A mis hermanas, Daniela Regina Treviño Perez y Erika Belinda Treviño Perez

A mis abuelos, Ramon Perez Escobedo y Juana López Rangel

AGRADECIMIENTOS

Llegar hasta aquí ha sido un viaje lleno de aprendizajes, retos y satisfacciones. Este logro no habría sido posible sin el apoyo y la confianza de muchas personas e instituciones que me acompañaron en cada etapa de este proceso.

Agradezco profundamente a la **Universidad Autónoma de Nuevo León** por brindarme la oportunidad de formarme en un ambiente académico de excelencia, y al **Posgrado en Ingeniería Física Industrial de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas** por abrirme las puertas a la investigación y al desarrollo profesional. Gracias por el respaldo, la formación y los recursos que hicieron posible este trabajo.

Reconozco y valoro el apoyo de la **Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI)**, cuyo respaldo económico y académico fue fundamental para la realización de este proyecto. Sin su apoyo, muchos de los avances logrados no habrían sido posibles.

A la **Dra. Oxana Vasilievna Kharissova** le expreso mi más sincero agradecimiento por su guía, paciencia y dedicación. Su experiencia y compromiso fueron clave para superar los desafíos de la investigación y para crecer tanto en lo académico como en lo personal.

De igual manera, agradezco al **Dr. Boris Ildusovich Kharissov** por su apoyo, orientación y consejos durante el desarrollo de este trabajo. Su experiencia y disposición para compartir sus conocimientos contribuyeron de manera significativa a mi formación y al enriquecimiento de este proyecto.

Quiero expresar mi reconocimiento al **Dr. Héctor Manuel Leija Gutiérrez** y al **Dr. Mikhail Valentinovich Basin** por compartir su experiencia y conocimientos a lo largo de este proceso. Sus aportaciones, sugerencias y disposición para ayudarme fueron fundamentales para el crecimiento de este proyecto y para mi desarrollo académico.

A mis padres, **Isauro Treviño Gutiérrez** y **Maricela Perez López**, gracias por su amor incondicional, por enseñarme a nunca rendirme y por ser mi mayor ejemplo de esfuerzo y honestidad. A mis hermanas, **Daniela Regina Treviño** y **Erika Belinda Treviño**, por su cariño, apoyo y por estar siempre presentes en mi vida.

A **Laura Verenís López De Arriba**, por ser mi apoyo incondicional, por su paciencia, comprensión y por acompañarme en cada paso de este camino.

A todos mis profesores, compañeros y amigos que, de una u otra forma, contribuyeron a mi formación y a la culminación de este proyecto, les agradezco sinceramente por su apoyo, sus consejos y su amistad.

Finalmente, agradezco a todas las personas que, directa o indirectamente, formaron parte de este proceso. Cada palabra de aliento, cada gesto de apoyo y cada momento compartido han sido fundamentales para llegar hasta aquí.

INDICE

DEDICATORIA	II
AGRADECIMIENTOS	III
INDICE	V
INDICE DE TABLAS	IX
INDICE DE FIGURAS.....	X
NOMENCLATURA	XIII
RESUMEN	1
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	2
1.1 Breve historia del carbono.....	2
1.2 Surgimiento de la nanociencia y nanotecnología.....	2
1.3 Nanomateriales a base de carbono.....	4
1.4 Alótropos de carbono.....	5
1.4.1 Grafito	5
1.4.2 Carbón Negro.....	7
1.4.3 Diamante	10
1.4.4 Nanodiamante	11
1.4.5 Nanotubos de carbono.....	13
1.4.6 Fullerenos.....	15
1.4.7 Grafeno	16
1.4.7.1 Estructura y propiedades.....	16
1.4.7.2 Puntos cuánticos de grafeno (GQDs).....	19
1.4.7.3 Síntesis del grafeno	20
1.4.7.3.1 Exfoliación mecánica.....	20
1.4.7.3.2 Crecimiento por deposición de vapor químico del grafeno ya sea de forma independiente o sobre sustrato.....	21
1.4.7.3.3 Exfoliación química y térmica del óxido de grafito	22

1.4.7.3.4 Método de descarga en arco	22
1.4.7.4 Aplicaciones del grafeno.....	23
CAPÍTULO 2: PUNTOS CUÁNTICOS A BASE DE CARBONO	25
2.1 Introducción a los puntos cuánticos a base de carbono.....	25
2.2 Clasificación de los puntos cuánticos de carbono.....	25
2.3 Síntesis de puntos cuánticos de carbono	26
2.3.1 De arriba hacia abajo (Top – Down).....	27
2.3.2 De abajo hacia arriba (Bottom – Up).....	28
2.4 Purificación y pasivación de los puntos cuánticos de carbono.....	28
2.5 Dopaje de puntos cuánticos de carbono.....	29
2.6 Propiedades ópticas: absorbancia y fluorescencia de puntos cuánticos de carbono.....	30
2.7 Toxicidad de puntos cuánticos de carbono	32
CAPITULO 3: FACTORES QUE INFLUYEN EN LA EMISION FLUORESCENTE	33
3.1 Factores internos que dominan la emisión fluorescente	33
3.1.1 El tamaño de partícula dependiente de la fluorescencia	33
3.1.2 El tamaño de partícula independiente de la fluorescencia	35
3.2 El estado superficial.....	36
3.2.1 Configuraciones de superficie.....	37
3.3 El efecto sinérgico.....	38
3.3.1 Estado del núcleo y la superficie del carbono.....	39
3.3.2 El efecto de configuración y los grupos funcionales de superficie	39
3.3.3 El efecto de conjugación y los defectos	40
CAPITULO 4: JUSTIFICACION	42
4.1 Hipótesis	42
4.2 Objetivo general	42
4.2.1 Objetivos específicos.....	42
CAPITULO 5: METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	43

5.1 Generalidades.....	43
5.1.1 Materiales, reactivos y solventes	43
5.1.2 Equipos utilizados.....	44
5.2 Etapas experimentales.....	44
5.3 Síntesis de los puntos cuánticos de carbono (CQDs).....	44
5.3.1 Síntesis de CQDs mediante la técnica de ultrasonido	45
5.4 Técnicas de caracterización.....	46
5.4.1 Generalidades de Espectroscopía.....	46
5.4.1.1 Espectroscopia de radiación ultravioleta visible	47
5.4.1.2 Espectroscopia por radiación infrarroja	47
5.4.1.3 Espectroscopía de fluorescencia	48
5.4.2 Generalidades de Microscopía electrónica	49
5.4.2.1 Microscopia electrónica de transmisión y de barrido.....	49
5.4.2.2 Potencial Z	49
CAPITULO 6: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	51
6.1 Efecto del ultrasonido en los CQDs.....	51
6.2 Acido ascórbico en CQDs.....	52
6.3 Ftalocianina de cobalto (teraftal) en CQDs.....	52
6.4 Síntesis de CQDs utilizando como precursor grafito, mediante tratamiento de ultrasonido y su caracterización.....	52
6.4.1 Caracterización mediante técnica de UV-Vis	53
6.4.2 Caracterización mediante espectroscopia de radiación infrarroja.....	54
6.4.3 Caracterización mediante espectroscopia de fluorescencia (PL)	55
6.4.4 Determinación de la Energía de Banda (Band Gap) mediante el Método de Tauc.....	56
6.4.5 Caracterización de potencial “Z”	57
6.4.6 Caracterización mediante la técnica de Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	58

6.5 Síntesis de CQDs utilizando como precursor Carbon Negro, mediante tratamiento de ultrasonido y su caracterización.....	59
6.5.1 Caracterización mediante técnica de UV-Vis	60
6.5.2 Caracterización mediante espectroscopia de radiación infrarroja.....	61
6.5.3 Caracterización mediante espectroscopia de fluorescencia (PL)	62
6.5.4 Determinación de la Energía de Banda (Band Gap) mediante el Método de Tauc.....	63
6.5.5 Caracterización mediante la técnica de potencial Z	64
6.5.6 Caracterización mediante TEM	65
6.6 Síntesis de GQDs utilizando como precursor Grafeno, mediante tratamiento de ultrasonido y su caracterización.....	66
6.6.1 Caracterización mediante técnica de UV-Vis	67
6.6.2 Caracterización mediante espectroscopia de radiación infrarroja.....	68
6.6.3 Caracterización mediante espectroscopia de fluorescencia (PL)	70
6.6.4 Determinación de la Energía de Banda (Band Gap) mediante el Método de Tauc.....	70
6.6.5 Caracterización mediante la técnica de potencial Z	71
6.6.6 Caracterización mediante TEM	72
6.7 Síntesis de GoQDs utilizando como precursor Grafeno Oxidado, mediante tratamiento de ultrasonido y su caracterización.....	73
6.7.1 Caracterización mediante técnica de UV-Vis	74
6.7.2 Caracterización mediante espectroscopia de radiación infrarroja.....	75
6.7.3 Caracterización mediante espectroscopia de fluorescencia (PL)	76
6.7.4 Determinación de la Energía de Banda (Band Gap) mediante el Método de Tauc.....	77
6.7.5 Caracterización mediante la técnica de potencial Z	78
CAPITULO 7: CONCLUSIONES	80
CAPITULO 8: RECOMENDACIONES	82
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84
ANEXOS	95

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Pesos teóricos en gramos de los precursores de carbono, junto con sus reductores AA y TF.....	45
---	----

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Formas alotrópicas del carbono.	4
Figura 2. a) Vista en lateral del acoplamiento de capas ABA. b) Vista en plano del acoplamiento de capas ABC [13].	7
Figura 3. Materiales 2D y heteroestructuras de Van Der Waals [14].	7
Figura 4. Proceso típico de producción de carbón negro [15].	8
Figura 5. Secuencia de desarrollo de la estructura del carbón negro.	9
Figura 6. Vista de microscopio de barrido electrónico de un agregado típico de carbón negro que consta de partículas primarias fusionadas (280.000 x) [16].	10
Figura 7. a) Estructura cristalina del diamante [17]. b) Depósitos de diamantes [20].	11
Figura 8. a) Análisis por SEM de un soporte carbonoso. b) Análisis por SEM de un soporte de carbono con un depósito de NDs. c) Morfología de NDs [27].	13
Figura 9. a) Nanotubos de pared múltiple (MWCNT's) y b) nanotubos de pared simple (SWCNT's).	14
Figura 10. Estructura del fullereno C ₆₀	15
Figura 11. Estructura del grafeno [39].	17
Figura 12. a) Ilustración de la exfoliación mecánica y b) la exfoliación en fase líquida [50].	20
Figura 13. Dispositivo CVD y mecanismo de crecimiento en el proceso CVD [52].	21
Figura 14. Mecanismo de síntesis de grafeno por descarga de arco [61].	23
Figura 15. Tipos de puntos cuánticos de carbono [71].	26
Figura 16. Síntesis de puntos cuánticos de carbono [72].	27
Figura 17. Comparación de la longitud de onda (círculos) y la intensidad de emisión (triángulos) al variar a) la excitación para ácido citrazínico y b) para el producto de la síntesis hidrotermal usando ácido cítrico y etilendiamina [88].	30
Figura 18. Espectros de GQDs: a) UV-Vis y b) fotoluminiscencia [94].	31
Figura 19. El efecto de conjugación: a) caracterización de la fotoluminiscencia (PL) y el tamaño de partícula de cuatro CDs con diferentes tamaños, b) espectros de absorción de tres CDs con dependencia del tamaño en la PL y c) longitud de onda de emisión de GQDs con diferentes tamaños obtenida mediante cálculos teóricos [100].	34
Figura 20. Preparación de CDs multicolores y caracterización por TEM de los CDs azules (izquierda), verdes (medio) y rojos (derecha) [101].	35
Figura 21. a) Espectros de emisión normalizados de tres CDs PL independientes del tamaño. b) Síntesis de CDs multicolores y distribución de tamaño de cuatro CDs con diferentes colores [102].	36
Figura 22. El estado superficial [107].	38
Figura 23. Esquema de proceso de pesaje y mezclado.	45
Figura 24. Esquema de proceso de síntesis de los CQDs mediante la técnica de ultrasonido.	46
Figura 25. Esquema de proceso de purificación de los CQDs mediante centrifugado y filtrado.	46

Figura 26. Esquema de caracterización de los CQDs mediante la técnica de espectroscopia Ultravioleta – Visible en un rango de 190 a 900 nm.	47
Figura 27. Esquema de caracterización de los CQDs mediante la técnica de espectroscopia Infrarroja en un rango de 700 a 4000 cm^{-1}	48
Figura 28. Esquema de caracterización de los CQDs mediante la técnica de espectroscopia de fluorescencia en un rango de 200 a 9000 nm.	48
Figura 29. Esquema de caracterización de los CQDs mediante la técnica de microscopia electrónica de transmisión.	49
Figura 30. a) Imagen de CQDs bajo luz visible y b) bajo luz ultravioleta (365 nm), ambos obtenidos mediante tratamiento con ultrasonido.	53
Figura 31. Espectros de absorción UV-Vis: a) muestra control (GRC); b), c), d) CQDs sintetizados a partir de grafito (GR1, GR2, GR3), variando tanto la concentración del precursor como el tiempo de ultrasonido (3 a 12 h).	54
Figura 32. Espectros FTIR: a) muestra control (GRC); b), c) CQDs obtenidos a partir de grafito como precursor (GR1 y GR2), variando su concentración.	55
Figura 33. Espectros de PL de CQDS obtenidos a partir de grafito (muestra GR2, tratada por 12 h con ultrasonido), registrados a diferentes longitudes de onda de excitación. La medición se realizó utilizando 350 μL de la solución dispersa en 3 mL de agua destilada (AD).	56
Figura 34. Energía de banda estimada para los CQDs sintetizados a partir de grafito: muestras a) GR1, b) GR2 y c) GR3, tras 12 h de tratamiento con ultrasonido.	57
Figura 35. Potencial Z de puntos cuánticos a partir de grafito (GR2)	58
Figura 36. a) Imagen HRTEM y b) histograma de distribución de tamaño de los CQDs obtenidos a partir de grafito (muestra GR2) después de 12 h de tratamiento ultrasónico.	59
Figura 37. Solución de CQDs a) sin filtrar bajo luz blanca; b) filtrados bajo luz blanca; y c) emisión de los CQDs bajo luz ultravioleta (365 nm), obtenidos tras 12 h de tratamiento ultrasónico.	59
Figura 38. Espectros de absorción UV-Vis: a) muestra control (CNC); b), c), d) CQDs obtenidos a partir de carbón negro como precursor (CN4, CN5, CN6), variando su concentración y el tiempo de tratamiento ultrasónico entre 3 y 12 h.	60
Figura 39. Espectros de FTIR: a) muestra control (CNC); b) CQDs sintetizados a partir del precursor carbón negro (CN5).	61
Figura 40. Espectroscopía de PL de CQDS obtenidos a partir de carbon negro (CN5) tras 12 h de tratamiento ultrasónico, registrados a diferentes longitudes de onda de excitación. (350 μL de la muestra diluidos en 3 mL de agua destilada).	62
Figura 41. Energía de banda de CQDs sintetizados a partir de carbon negro, correspondientes a las muestras: a) CN4, b) CN5 y c) CN6, después de 12 h de tratamiento con ultrasonido.	64
Figura 42. Potencial Z de puntos cuánticos a partir de carbon negro (CN5).	65
Figura 43. a) Imagen TEM y b) histograma de distribución de tamaño de partículas de los CQDs a partir de Carbon Negro (CN5) después de ultrasonido de 12 h.	66

Figura 44. Obtención de puntos cuánticos a partir de grafeno (muestra GN9) tras 12 h de tratamiento ultrasónico: a) solución sin filtrar bajo luz blanca, b) solución filtrada bajo luz blanca, y c) emisión de fluorescencia bajo irradiación con luz UV (365 nm).	67
Figura 45. Espectro de absorción UV-Vis: a) muestra control (GNC); b–d) CQDs sintetizados a partir de diferentes concentraciones del precursor grafeno (GN7, GN8 y GN9), con tiempos de ultrasonido variables entre 3 y 12 horas.	68
Figura 46. Espectros FT-IR: a) muestra control (GNC); b–d) CQDs sintetizados a partir de distintas concentraciones del precursor grafeno (GN7, GN8 y GN9).....	69
Figura 47. Espectroscopía de PL de CQDs obtenidos a partir de grafeno (GN8) tras 12 h de tratamiento ultrasónico, evaluados a diferentes longitudes de onda de excitación. Se utilizaron 3 mL de la solución para cada medición.	70
Figura 48. Energía de banda de GQDs obtenidos a partir de las muestras a) GN7, b) GN8 y c) GN9, tras 12 h de tratamiento con ultrasonido.	71
Figura 49. Potencial Z de punto cuántico a partir de carbon negro (GN8).....	72
Figura 50. a) Imagen TEM, b) aumento de la región seleccionada, y c) histograma de distribución de tamaño de partículas de los GQDs a partir de Grafeno (GN8) después de ultrasonido de 12 h.....	73
Figura 51. a) Muestra GNO10 sin filtrar; b) solución filtrada observada bajo luz blanca; y c) fluorescencia de puntos cuánticos derivados de grafeno oxidado bajo luz UV (365 nm), tras 12 h de tratamiento ultrasónico.....	74
Figura 52. Espectros de absorción UV-Vis: a) muestra control (GNOC); b–d) GoQDs obtenidos a partir de diferentes concentraciones del precursor grafeno oxidado (GNO10, GNO11 y GNO12), tratados con ultrasonido durante intervalos de 3 a 12 h.....	75
Figura 53. Espectros FTIR: a) muestra control (GNOC); y b–d) GoQDs obtenidos a partir de diferentes concentraciones del precursor de grafeno oxidado: b) GNO10, c) GNO11 y d) GNO12.....	76
Figura 54. Espectros de PL de puntos cuánticos sintetizados a partir de grafeno oxidado (GNO10) tras 12 h de tratamiento con ultrasonido, evaluados a diferentes longitudes de onda de excitación (3 mL de solución).	77
Figura 55. Energía de banda de GoQDs a partir de muestras de Grafeno Oxidado a) GNO10, b) GNO11, y c) GNO12, después de ultrasonido de 12 hrs.	78
Figura 56. Potencial Z de puntos cuánticos a partir de carbon negro (GNO11).....	79

NOMENCLATURA

QDs - Puntos cuánticos
CQDs - Puntos cuánticos a base de carbono
CDs - Puntos de carbono
GQDs - Puntos cuánticos de grafeno
CNDs - Nanopuntos de carbono
PDs - Puntos cuánticos de polímeros
DFT - Densidad dependiente del tiempo
CA - Ácido cítrico
PL - Fotoluminiscente
NTC's - Nanotubos de carbono
HAP - Hidrocarburos aromáticos policíclicos
DVQ - Depósito de vapor químico
APAT - Alta presión y alta temperatura
SEM - Microscopía electrónica de barrido
XPS - Espectroscopía de rayos X
SWCNT's - Nanoestructuras tubulares de carbono de una sola capa
MWCNT's - Nanoestructuras tubulares de carbono multicapa
CNF - Fibras de carbono a escala nano
PFLG - Grafeno de pocas capas planas
Ni - Níquel
GO - Grafeno oxidado
r-GO - Grafeno reducido
CMG - Grafeno químicamente modificado
CCG - Grafeno químicamente convertido
H₂ - Hidrógeno
He - Helio
N₂ - Nitrógeno
CO₂ - Dióxido de carbono
PEG - Polietilenglicol

S - Azufre

UV-Vis - Ultravioleta visible

UV – Ultravioleta

US - Ultrasonido

RESUMEN

Este proyecto aborda la síntesis “verde” de puntos cuánticos de carbono (CQDs) mediante el uso de ultrasonido, empleando como precursores grafito, carbón negro, grafeno y óxido de grafeno. El objetivo principal es obtener CQDs de manera eficiente y ambientalmente amigable, evitando el uso de reactivos tóxicos y condiciones extremas. Se estudian en detalle las propiedades ópticas y estructurales de los CQDs obtenidos, evaluando cómo la naturaleza del precursor y las condiciones de síntesis influyen en su comportamiento fotoluminiscente.

La metodología experimental incluye la variación de concentraciones de precursores y tiempos de sonicación, así como la caracterización de los nanomateriales mediante espectroscopía infrarroja (FTIR), ultravioleta-visible (UV-Vis), fotoluminiscencia (PL), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de potencial zeta. Los resultados muestran que la técnica de ultrasonido permite obtener CQDs con tamaños nanométricos y buena dispersión, presentando alta solubilidad en medios acuosos, lo que los hace atractivos para aplicaciones biotecnológicas.

Se observa que los CQDs derivados de grafeno y óxido de grafeno exhiben mayor intensidad de emisión y uniformidad en tamaño, mientras que los obtenidos a partir de grafito y carbón negro presentan un rango más amplio de emisión de longitud de onda (420–510 nm). La estructura cristalina del precursor juega un papel determinante en las propiedades finales del nanomaterial. En conclusión, la investigación demuestra que la síntesis asistida por ultrasonido es una alternativa viable y sustentable para la obtención de CQDs, y que la elección del precursor impacta significativamente en sus propiedades ópticas y estructurales.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Breve historia del carbono

El carbono, identificado por el símbolo C y el número atómico 6, es un elemento fundamental para la existencia de la vida, ya que constituye la base estructural de las moléculas orgánicas. Su notable capacidad para formar enlaces múltiples y estructuras estables lo ha posicionado como un pilar en el desarrollo de la química orgánica, así como en numerosas aplicaciones tecnológicas. El conocimiento sobre el carbono se remonta a tiempos antiguos, cuando civilizaciones como la egipcia y la romana ya empleaban el carbón vegetal como fuente de energía, y el diamante era altamente valorado en la India por su uso ornamental. No obstante, el abordaje científico del carbono no se consolidó sino hasta los siglos XVIII y XIX, cuando comenzaron a definirse sus propiedades fundamentales [1].

Uno de los hitos más importantes en la historia del carbono fue el descubrimiento del grafito y del diamante como dos de sus formas alotrópicas. En 1772, Antoine Lavoisier demostró experimentalmente que el diamante estaba compuesto únicamente por carbono, y pocos años después, en 1779, Carl Wilhelm Scheele identificó al grafito como otra manifestación del mismo elemento. Estos hallazgos marcaron el inicio de una comprensión más profunda sobre la estructura del carbono, abriendo paso a estudios que eventualmente explicarían su comportamiento atómico y molecular [1].

1.2 Surgimiento de la nanociencia y nanotecnología

La nanotecnología representa una de las transformaciones más relevantes dentro del desarrollo tecnológico contemporáneo, al punto de ser considerada la tercera revolución industrial [2]. Se trata de un campo interdisciplinario que integra avances científicos con innovaciones tecnológicas capaces de mejorar significativamente procesos productivos y aplicaciones en múltiples áreas del conocimiento. Su esencia radica en el estudio y manipulación de la materia a escalas extremadamente pequeñas, particularmente en dimensiones atómicas y moleculares [2].

Este ámbito se distingue por la fabricación y utilización de estructuras cuya dimensión mínima se encuentra, generalmente, entre 1 y 100 nanómetros, aunque en ciertos casos puede superar este rango. El término “nanotecnología” fue acuñado en 1974 por el investigador japonés Norio

Taniguchi, quien lo utilizó para describir técnicas aplicadas al procesamiento de semiconductores. Según su definición, la nanotecnología se basa en la manipulación, transformación y ensamblaje de materiales a escala atómica o molecular [3], [4].

Una de las primeras expresiones formales del concepto de manipulación a escala atómica ocurrió el 29 de diciembre de 1959, cuando el físico Richard Feynman ofreció su célebre conferencia “There's Plenty of Room at the Bottom” en el Instituto de Tecnología de California [4]. En ella, propuso por primera vez la posibilidad de reorganizar átomos individuales de manera deliberada, sugiriendo que este enfoque podría revolucionar la química sintética más allá de los métodos convencionales. Además, imaginó el desarrollo de máquinas diminutas capaces de ensamblar estructuras átomo por átomo, mediante procesos mecánicos controlados.

Aunque las ideas de Feynman eran altamente especulativas para su tiempo, plantearon un nuevo horizonte de posibilidades que inspiró a generaciones de científicos a explorar los límites de la materia a escalas nanométricas [5].

En la actualidad, la nanotecnología se ha consolidado como un campo interdisciplinario que integra conocimientos y técnicas de diversas áreas como la física, la química, la ciencia de materiales, la mecánica de precisión, la electrónica e incluso la bioingeniería. Esta convergencia de disciplinas ha ampliado sus aplicaciones hacia sectores como la biomedicina, con importantes avances en terapia génica y sistemas de liberación controlada de fármacos [6].

Para clasificar las estrategias de fabricación a escala nanométrica, se han definido dos enfoques fundamentales: el “top-down” y el “bottom-up”. El enfoque top-down parte de estructuras macroscópicas que se reducen progresivamente hasta alcanzar dimensiones nanométricas mediante técnicas como el grabado litográfico, la deposición de capas delgadas o el mecanizado de precisión. En contraste, el enfoque bottom-up se basa en la construcción de materiales a partir de átomos o moléculas que se ensamblan espontáneamente o de forma dirigida, permitiendo una organización más controlada a nivel estructural [7].

La evolución de estos métodos ha dado lugar a una amplia variedad de nanomateriales, tales como nanopartículas metálicas, óxidos semiconductores, puntos cuánticos, nanocápsulas, nanofibras, nanotubos, y nanocompuestos híbridos. Dentro de esta diversidad, los nanomateriales a base de carbono han cobrado especial relevancia por sus propiedades excepcionales y su versatilidad en múltiples aplicaciones. A continuación, se explorará en detalle el papel del carbono en la nanoescala, así como los distintos tipos de estructuras derivadas de este elemento.

1.3 Nanomateriales a base de carbono

El carbono destaca no solo por ser uno de los elementos más abundantes en la Tierra, sino también por su capacidad única para formar una amplia variedad de estructuras alotrópicas que abarcan desde cero hasta tres dimensiones. Esta versatilidad se debe a su habilidad para adoptar distintos tipos de hibridación de enlace (sp , sp^2 y sp^3), lo que permite la formación de configuraciones atómicas diversas con propiedades físicas y químicas diferenciadas. Entre las formas más representativas (figura 1) se encuentran el fullereno (estructura de dimensión cero), los nanotubos de carbono (unidimensionales), el grafeno (bidimensional, conformado por una sola capa de grafito) y el diamante (tridimensional) [8]. Mientras que el fullereno, los nanotubos y el grafeno están compuestos por átomos de carbono con hibridación sp^2 , el diamante presenta una red cristalina tetraédrica con hibridación sp^3 . Estas diferencias en la hibridación determinan no solo su geometría, sino también sus propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas.

El descubrimiento del fullereno en la década de 1980 representó un avance crucial en la ciencia del carbono, revelando una nueva forma molecular esférica que condujo a la concesión del premio nobel de química en 1996 a Harold Kroto, Robert Curl y Richard Smalley. Inspirado por este hallazgo, en 1991 el investigador japonés Sumio Iijima identificó una nueva estructura tubular formada por láminas de carbono enrolladas: los nanotubos de carbono (NTC's). Además de descubrirlos, propuso un modelo estructural que más tarde fue confirmado, abriendo un campo emergente en la investigación de nanomateriales [9].

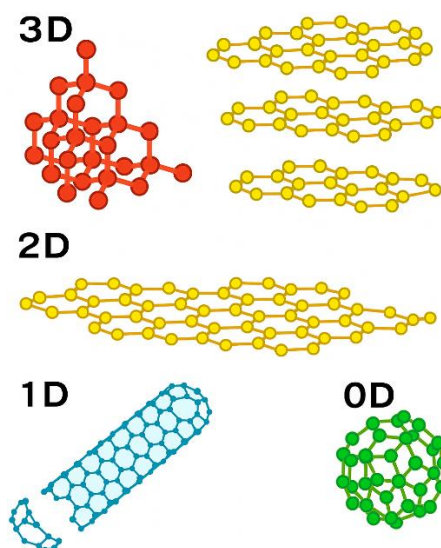


Figura 1. Formas alotrópicas del carbono.

El grafeno es la incorporación más reciente y revolucionaria dentro de la familia de nanoestructuras de carbono. Este material consiste en una sola capa de átomos de carbono dispuestos en una red bidimensional con geometría hexagonal, en la que los átomos están unidos mediante enlaces sp^2 . Puede considerarse como una molécula poliaromática extendida, con propiedades únicas derivadas de su estructura plana y su espesor atómico [10].

1.4 Alótropos de carbono

1.4.1 Grafito

El grafito es una de las formas alotrópicas del carbono y una de las más abundantes en la naturaleza. Su nombre, derivado del griego *graphein* (“escribir”), fue acuñado en 1789 por Abraham Gottlob Werner, en referencia a su aplicación en la elaboración de lápices. Este mineral se forma principalmente en rocas metamórficas, producto de la transformación de compuestos orgánicos sometidos a altas presiones y temperaturas. También puede encontrarse en rocas ígneas y en meteoritos, donde aparece junto a minerales como cuarzo, mica, calcita y turmalina. En cuerpos extraterrestres, el grafito adopta formas como cliftonita, un tipo de cristal diminuto identificado en meteoritos. Algunos de estos cristales contienen isótopos anómalos, lo que indica que se originaron antes de la formación del sistema solar. Se cree que surgieron durante eventos astrofísicos como explosiones de supernovas o la expulsión de material por estrellas envejecidas. Estas evidencias apuntan a que el grafito no solo es geológicamente importante, sino también uno de los minerales más antiguos conocidos del universo, proporcionando pistas sobre los procesos de evolución estelar y la historia temprana de la materia [11].

Aunque el grafito se encuentra de forma natural en numerosos yacimientos alrededor del mundo, también puede sintetizarse artificialmente a partir de carbono amorfo, es decir, carbono que carece de una estructura cristalina definida. Este proceso permite obtener grafito con propiedades específicas para aplicaciones industriales, aunque su presencia natural sigue siendo una fuente abundante y ampliamente explotada.

Existen diversas formas y clasificaciones del grafito, determinadas por su origen, estructura y características físico-químicas, las cuales se describen a continuación [12]:

- **Cristalino:** está constituido por escamas planas y diminutas, organizadas en una estructura laminar bien definida. En ausencia de fracturas, sus bordes suelen tener forma hexagonal;

sin embargo, cuando la estructura ha sido alterada, los límites se vuelven irregulares

- Grafito amorfo: se compone de escamas extremadamente delgadas con un grado de organización menor en comparación con el grafito cristalino. A pesar de su denominación, presenta cierto orden interno, aunque su estructura es menos definida.
- Grafito en vetas: se forma cuando el grafito rellena fisuras en rocas, originando depósitos compactos y con frecuencia de alta pureza. Es una de las formas menos comunes, pero de gran interés industrial.
- Grafito pirolítico: es una forma sintética obtenida mediante deposición química en fase vapor. Se distingue por una orientación angular variable entre sus capas atómicas, lo que le otorga propiedades anisotrópicas especialmente útiles en aplicaciones térmicas y electrónicas.

La estructura del grafito se compone de capas planas de átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal de geometría trigonal. En cada capa, los átomos se enlazan con una distancia promedio de 0.142 nm, mientras que el espaciado entre capas adyacentes es de aproximadamente 0.335 nm. Esta disposición da lugar a una estructura laminar característica, donde las interacciones entre capas son débiles, facilitando el deslizamiento entre ellas, fenómeno que también se observa en materiales como el grafeno. Además, es común que entre estas capas se encuentren moléculas de gas atrapadas, lo que contribuye a la facilidad de separación entre planos [13].

En la figura 2a y 2b, el grafito presenta dos formas estructurales principales: alfa (hexagonal) y beta (romboédrica). Ambas comparten propiedades físicas y químicas muy similares, sin embargo, difieren en la secuencia de apilamiento de sus capas. El grafito alfa presenta un patrón de tipo ABA, mientras que en el grafito beta la disposición corresponde a un apilamiento ABC [13]. Esta diferencia en la configuración afecta ligeramente sus características cristalográficas, aunque en muchos casos pueden transformarse uno en otro mediante tratamiento térmico o mecánico.

En su configuración cristalina hexagonal, el grafito está constituido por átomos de carbono con hibridación sp^2 , lo que permite la formación de tres enlaces covalentes dentro de cada plano, dispuestos a 120° entre sí. Esta disposición genera una red bidimensional de hexágonos regulares, característica fundamental de su estructura. El cuarto electrón de valencia de cada átomo queda en un orbital p no hibridado perpendicular al plano, contribuyendo a un sistema de electrones π deslocalizados que favorece la conductividad eléctrica dentro de las capas. Sin embargo, las interacciones entre capas son significativamente más débiles. Estas se mantienen unidas principalmente por fuerzas de Van der Waals y cierta superposición de los orbitales π , lo que

permite un fácil deslizamiento entre planos. En la figura 3, el grafito puede describirse como una superposición ordenada de láminas de grafeno, lo que le confiere una estructura laminar y un marcado comportamiento anisótropo [14].

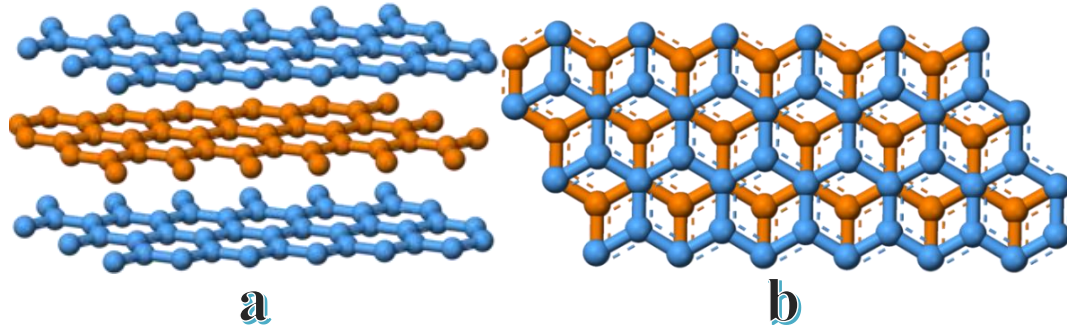


Figura 2. a) Vista en lateral del acoplamiento de capas ABA. b) Vista en plano del acoplamiento de capas ABC [13].

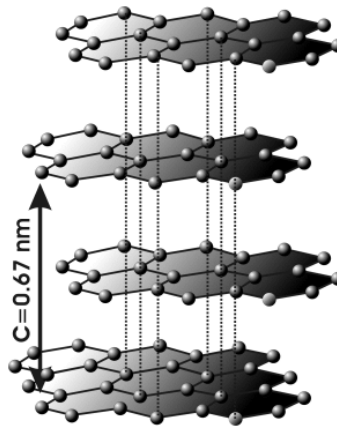


Figura 3. Materiales 2D y heteroestructuras de Van Der Waals [14].

1.4.2 Carbón Negro

El carbono negro es una forma casi pura de carbono elemental, cuya denominación puede variar según el método de producción. Entre los nombres más comunes se encuentran: carbono de hollín, carbono de etileno, carbono de hornillo y carbono térmico. Este material se obtiene principalmente a través de la combustión parcial de hidrocarburos, generalmente derivados del petróleo, bajo condiciones cuidadosamente controladas. El resultado es un polvo fino compuesto por diminutas partículas con una alta relación superficie-volumen, como se ilustra en la figura 4 [15].

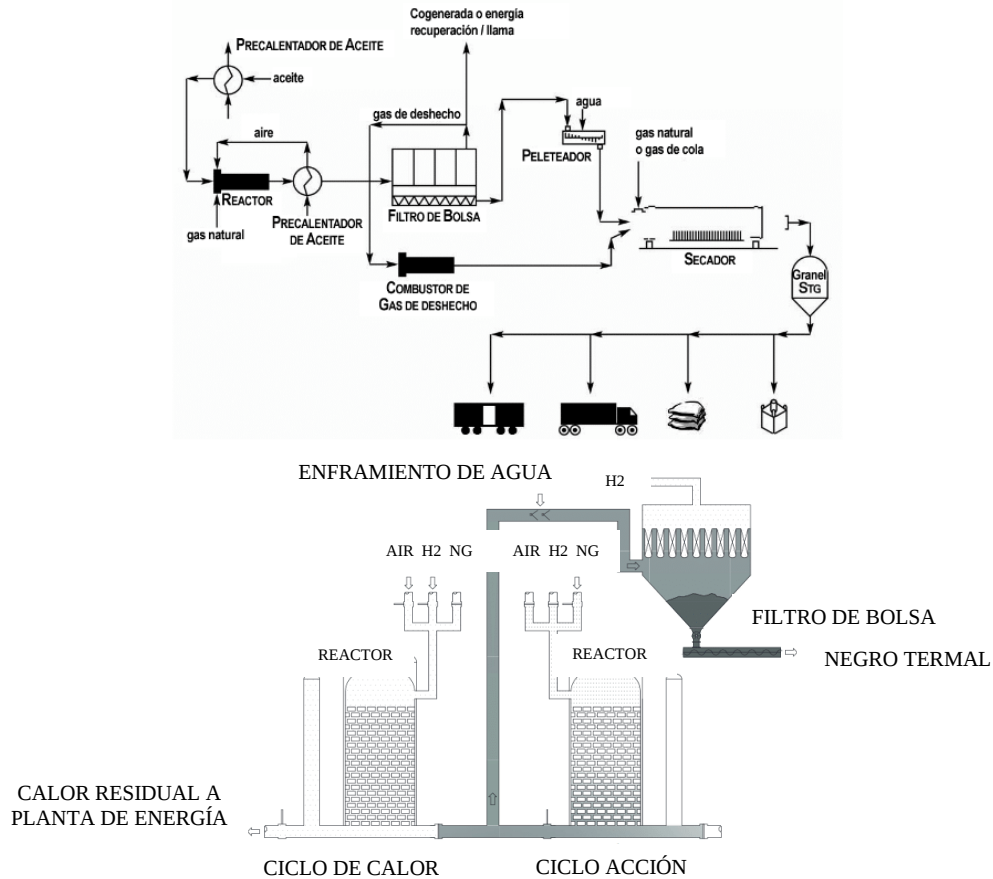


Figura 4. Proceso típico de producción de carbón negro [15].

Gracias a sus propiedades físico-químicas, el carbono negro se utiliza ampliamente en productos cotidianos, especialmente como aditivo reforzante en compuestos de caucho para la fabricación de neumáticos, donde mejora la resistencia al desgaste y prolonga la vida útil del material.

La producción industrial de carbono negro se basa principalmente en dos procesos: el método de horno y el método térmico [16].

- En el método de horno, el más utilizado a nivel global, se inyectan aceites aromáticos pesados en una cámara de pirólisis a través de una corriente de gas caliente. Este proceso provoca la formación de partículas de carbono negro, las cuales pueden someterse posteriormente a etapas de purificación para eliminar residuos no deseados.
- Por otro lado, el método térmico emplea metano como fuente de carbono. El gas se introduce en una cámara refractaria sin presencia de oxígeno, donde es descompuesto térmicamente en carbono negro y gas hidrógeno. Este proceso se realiza en dos cámaras

alternas de combustión, que permiten mantener una producción continua.

Ambos métodos permiten ajustar las propiedades finales del carbono negro, tales como el tamaño de partícula, la morfología y la conductividad, según su aplicación final en industrias como la automotriz, electrónica, plásticos y pigmentos.

El carbono negro es un material altamente puro, compuesto en más de un 97% por carbono elemental y con un contenido de impurezas generalmente inferior al 1%, lo que lo distingue claramente del hollín, con el que a menudo se le confunde. Esta diferencia es fundamental, ya que ambos materiales tienen composiciones y orígenes distintos. El hollín, en cambio, es un subproducto generado por la combustión incompleta de materiales carbonosos como diésel, leña u otros combustibles fósiles. Su proporción de carbono elemental rara vez supera el 60%, y suele estar mezclado con una amplia gama de contaminantes, incluyendo minerales y compuestos orgánicos nocivos, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) [16].

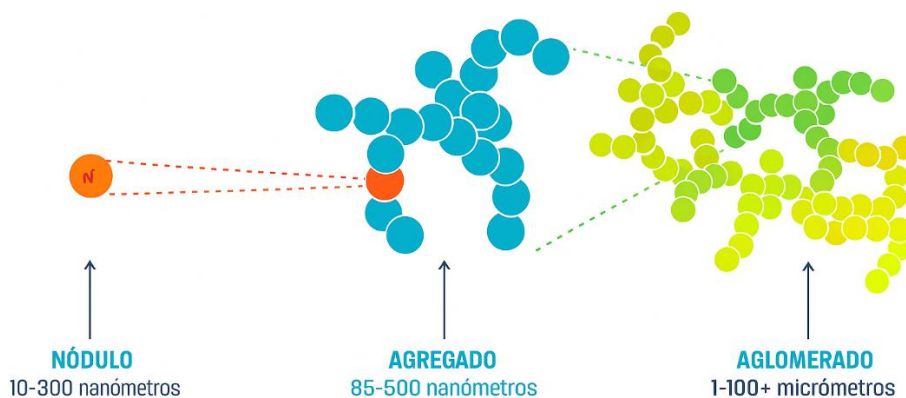


Figura 5. Secuencia de desarrollo de la estructura del carbón negro.

La figura 5 ilustra la evolución estructural del carbono negro a lo largo del tiempo. Su formación comienza con partículas primarias, de forma esférica y tamaño coloidal, que constituyen la unidad básica del material. Estas partículas tienden a agregarse fuertemente entre sí, originando estructuras más complejas conocidas como conglomerados o grupos morfológicos. La cohesión entre las partículas se debe principalmente a interacciones electrostáticas intensas, que no solo estabilizan la unión del conglomerado, sino que también favorecen su crecimiento espontáneo. Este proceso de aglomeración progresiva, resultado de la atracción entre partículas, se representa con mayor detalle en la figura 6.

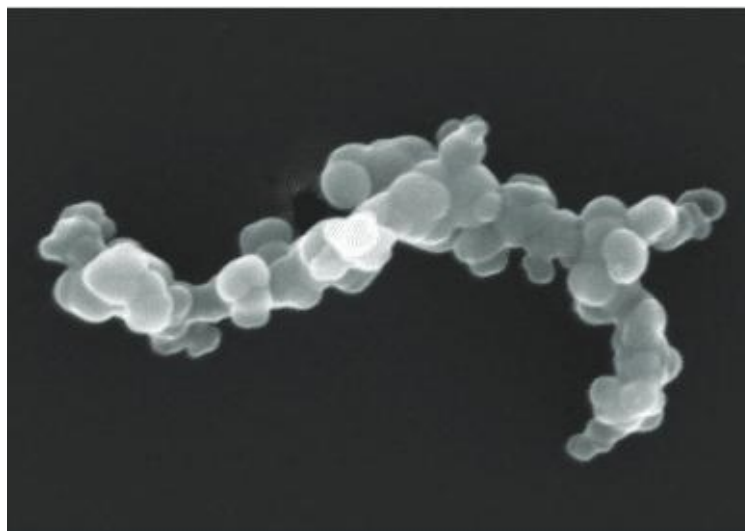


Figura 6. Vista de microscopio de barrido electrónico de un agregado típico de carbón negro que consta de partículas primarias fusionadas (280.000 x) [16]

1.4.3 Diamante

El diamante es una de las formas alotrópicas del carbono, distinguible por su estructura cristalina cúbica centrada en los planos, como se muestra en la figura 7a. Aunque el grafito representa la forma más estable termodinámicamente bajo condiciones normales, la conversión del diamante en grafito es prácticamente inexistente en la naturaleza [17]. Esta estabilidad se debe a la solidez de sus enlaces covalentes tetraédricos sp^3 , que conectan firmemente cada átomo de carbono con otros cuatro, generando una red tridimensional extremadamente rígida. Gracias a esta configuración, el diamante exhibe una combinación de propiedades físicas excepcionales: es el material natural más duro conocido, posee una conductividad térmica sobresaliente, un amplio rango de banda prohibida y una notable dispersión de la luz [18]. Estas características lo hacen ideal para aplicaciones industriales que requieren corte, perforación o abrasión de alta precisión y en dispositivos optoelectrónicos.

A nivel atómico, su estructura cristalina compacta tolera muy pocas impurezas. No obstante, la incorporación de ciertos elementos como boro o nitrógeno, aunque mínima, puede alterar sus propiedades ópticas. Esta sensibilidad permite la aparición de coloraciones específicas: el boro origina tonos azules, el nitrógeno produce amarillos, y los defectos estructurales internos pueden generar matices marrones. Asimismo, otros colores como verde, rosado, violeta, rojo, naranja o negro pueden surgir debido a inclusiones minerales o alteraciones en la red cristalina [19].

La formación natural de diamantes representada en la figura 7b, ocurre en las profundidades del manto terrestre, a entre 140 y 190 kilómetros bajo la superficie, donde las condiciones de presión y temperatura son extremadamente elevadas [20]. Estos cristales alcanzan la superficie terrestre mediante erupciones volcánicas profundas, que transportan el material a través de conductos de lava. Al enfriarse, dicha lava se solidifica formando rocas ígneas conocidas como kimberlitas y lamproitas, que actúan como matrices naturales donde se alojan los diamantes [21].

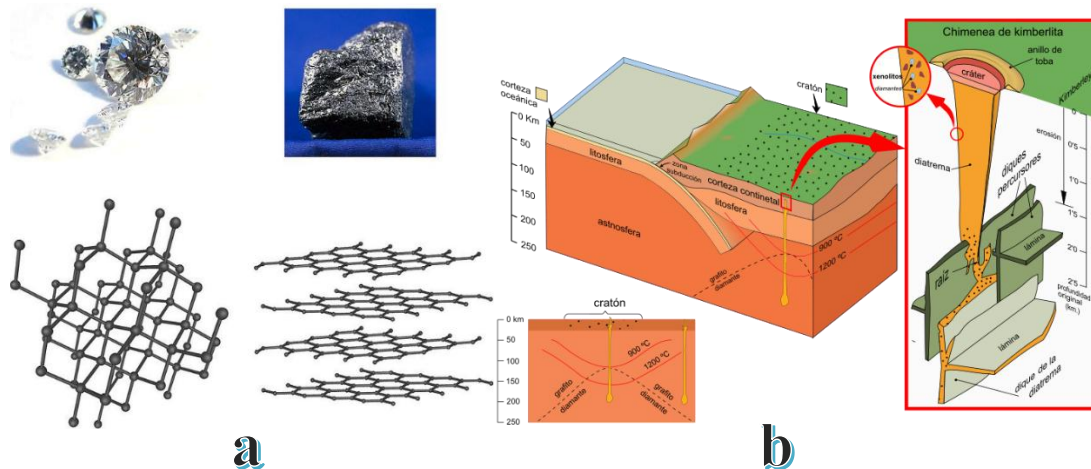


Figura 7. a) Estructura cristalina del diamante [17]. b) Depósitos de diamantes [20].

Además de su origen geológico, los diamantes también pueden sintetizarse artificialmente. Este proceso implica la reproducción controlada de las condiciones extremas del manto, ya sea por medio de técnicas de alta presión y alta temperatura [22] o mediante deposición química en fase vapor (CVD) [23], esta última especialmente útil para aplicaciones tecnológicas por su precisión y pureza.

1.4.4 Nanodiamante

Los nanodiamantes (NDs) son una forma alotrópica del carbono basada en la estructura del diamante, pero con dimensiones en la escala nanométrica. Conservan muchas de las propiedades sobresalientes del diamante, como la dureza, la alta conductividad térmica, la inercia química y un amplio rango de banda prohibida, pero además presentan una gran área superficial específica y una capacidad funcionalizable única, lo que los convierte en materiales especialmente versátiles para aplicaciones tecnológicas, biomédicas y electroquímicas.

Comparadas con otros materiales carbonosos como el grafito o el carbón no grafitico, que comparten ciertas similitudes superficiales, las películas delgadas de diamante presentan una resistencia excepcional frente a entornos corrosivos. Esta propiedad las posiciona como una opción preferente en aplicaciones electroquímicas, incluyendo baterías, celdas de combustible, sensores y otros dispositivos [24]. Gracias a su baja reactividad química, los electrodos de diamante permiten explorar reacciones redox que serían inaccesibles con otros materiales, además de facilitar procesos avanzados como la degradación de contaminantes orgánicos en agua [25]. Esta misma resistencia los hace útiles en condiciones extremas, donde materiales convencionales se deterioran fácilmente.

El diamante también muestra un potencial prometedor como semiconductor. Esto se debe a que su red cristalina puede doparse con elementos como boro o fósforo, introduciendo portadores de carga que modifican sus propiedades electrónicas. Como resultado, los dispositivos electrónicos fabricados con diamante pueden operar a temperaturas más altas que los de silicio, con mayor resistencia a daños químicos y por radiación [26].

En el ámbito de la nanotecnología, los NDs emergen como una alternativa destacada para el desarrollo de dispositivos a escala nanométrica, capaces de competir con tecnologías basadas en silicio. Gracias a su morfología y superficie funcionalizable, estos materiales permiten la adhesión selectiva de biomoléculas y proteínas, favoreciendo aplicaciones en biosensores, nanomedicina y eliminación de bacterias en alimentos y agua [27].

En el campo de la electroquímica, los NDs han demostrado una excelente selectividad, amplio rango electroquímico, y baja capacitancia de fondo, superando a otros electrodos convencionales como el oro o el silicio [28]. Asimismo, su estructura a nivel nanométrico (figuras 8a-8c), visualizada mediante técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de rayos X (XPS) y Raman, permite un análisis preciso de su morfología y desempeño como electrodos.

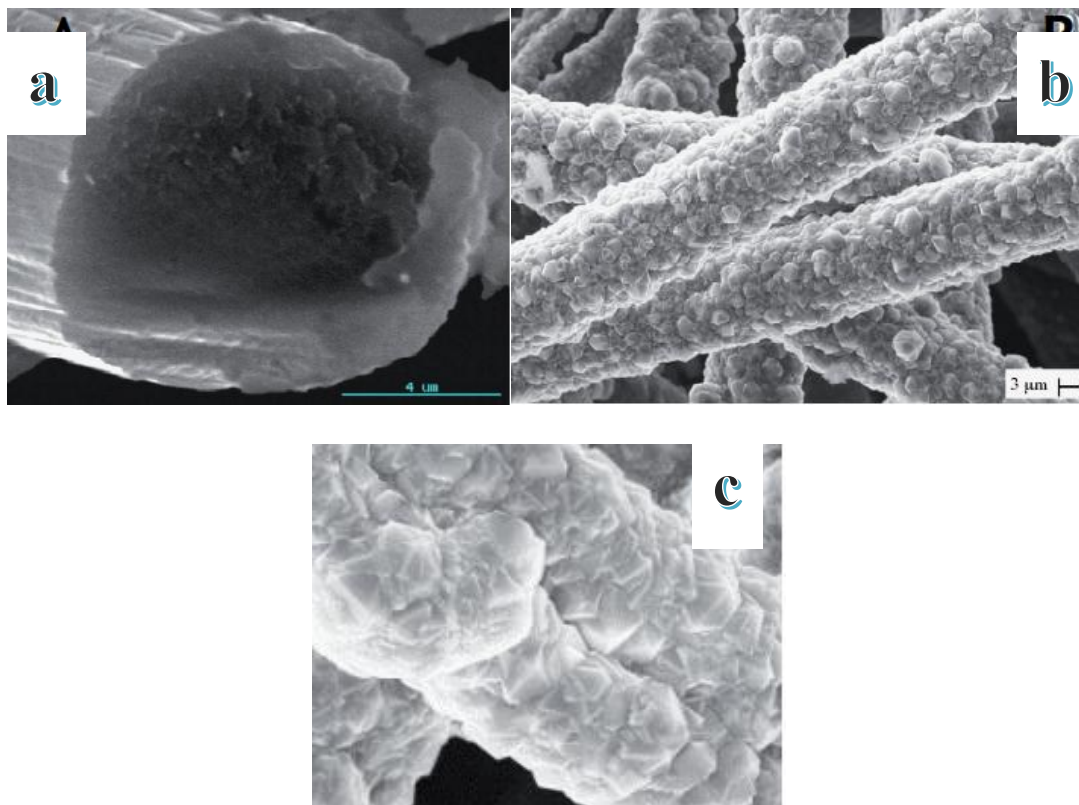


Figura 8. a) Análisis por SEM de un soporte carbonoso. b) Análisis por SEM de un soporte de carbono con un depósito de NDs. c) Morfología de NDs [27].

Además, la síntesis controlada de NDs mediante técnicas como la CVD ha permitido el desarrollo de láminas nanocristalinas con propiedades mecánicas y bioquímicas optimizadas. Estas estructuras ofrecen alta resistencia al desgaste, baja fricción, y una gran estabilidad química, siendo útiles en aplicaciones aeroespaciales, microelectrónica y dispositivos generadores de electrones [29].

1.4.5 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (NTC) son estructuras tubulares derivadas del grafeno, cuyas dimensiones y propiedades varían según su enrollamiento y número de capas. Originalmente descubiertos por S. Iijima, fueron identificados por error como fullerenos antes de reconocerse como una forma distinta de carbono. Los NTC incluyen tanto los de pared simple (SWCNT) como multicapa (MWCNT), visualizados (figura 9) como láminas de grafito enrolladas concéntricamente con enlaces sp^2 en cada átomo de carbono [30]. Las fibras de carbono a escala

nano (CNF), una versión menos ordenada, también conservan esta estructura tubular, lo que les confiere alta densidad, resistencia mecánica y conductividad térmica, siendo útiles en la creación de materiales compuestos [31].

La funcionalización es esencial para mejorar su dispersión y solubilidad. Los SWCNT pueden tratarse con oxidación (ácido nítrico/sulfúrico) para introducir grupos carboxilo, aminas o amidas, o mediante química de diazonio para adicionar arilos [32]. Además, se ha observado que la funcionalización asistida por microondas y ultrasonido acelera estos procesos, favoreciendo una dispersión mejorada ideal para aplicaciones biológicas.

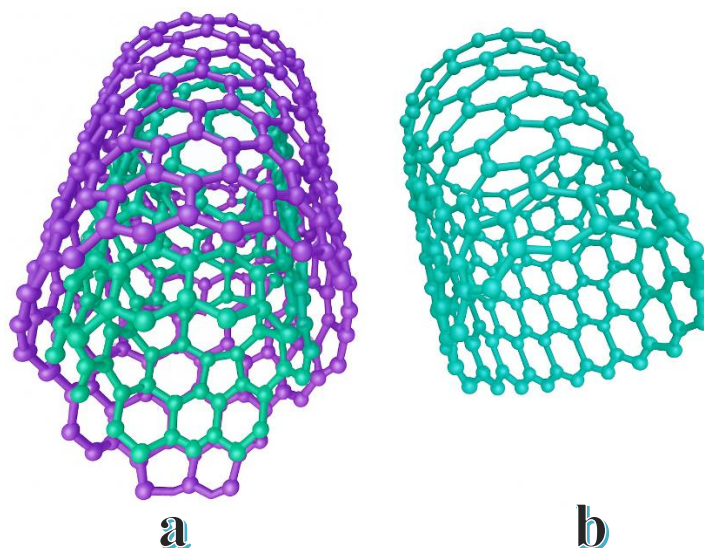


Figura 9. a) Nanotubos de pared múltiple (MWCNT's) y b) nanotubos de pared simple (SWCNT's).

Antes de la modificación, los nanotubos requieren purificación para eliminar catalizadores metálicos. Los métodos que combinan tratamiento ácido y asistencia por microondas o ultrasonido son efectivos, aunque la sobre oxidación puede dañar su estructura [33].

Los NTC funcionalizados encuentran aplicaciones emergentes en [34]:

- Biosensores y entrega de fármacos, gracias a su capacidad para unirse a biomoléculas mediante grupos funcionales o recubrimiento polimérico.
- Remediación y purificación, como adsorbentes de contaminantes metálicos u orgánicos en agua, mediante modificadores químico-físicos.

1.4.6 Fullerenos

El fullereno es un alótropo del carbono constituido por átomos dispuestos en una estructura cerrada de forma esférica, elipsoidal o tubular, con hibridación sp^2 , que le confiere alta simetría, estabilidad química y propiedades electrónicas únicas, como la capacidad de aceptar electrones y comportarse como semiconductor o superconductor. Su descubrimiento molecular data de 1985 por Kroto, Curl, Smalley y colaboradores [35].

Se han encontrado fullerenos tanto en meteoritos como en formaciones geológicas terrestres. El equipo de Luann Becker identificó estas moléculas en el meteorito Allende (Chihuahua, México), que cayó el 8 de febrero de 1969. Descubrieron fullerenos simples con entre 60 y 400 átomos de carbono, originados en estrellas que los expulsaron al espacio [36]. El C_{60} , también conocido como buckminsterfullereno, está formado por 60 átomos dispuestos en 12 pentágonos y 20 hexágonos (figura 10), con alta simetría icosaédrica (120 operaciones de simetría, incluyendo ejes C_2 , C_3 y C_5 , y un centro de inversión). Otros fullerenos comunes incluyen C_{70} , C_{76} y C_{84} .

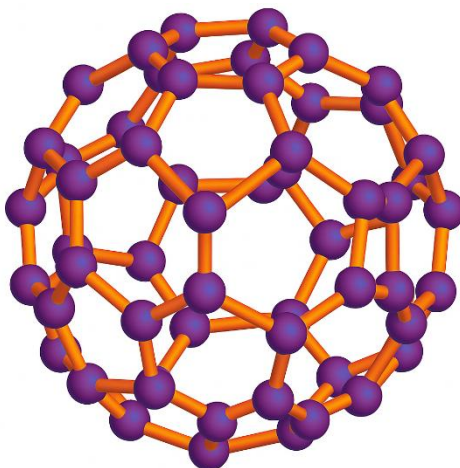


Figura 10. Estructura del fullereno C_{60} .

Las moléculas de C_{60} miden entre 0.7 y 1.0 nm de diámetro, mucho más grandes que la mayoría de las moléculas orgánicas. Son químicamente estables hasta alrededor de 1000 °C y pueden evaporarse sin descomponerse, lo que permite la formación de películas y cristales de fullerita. Estos sólidos exhiben una estructura cristalina cúbica y actúan como aislantes con una brecha de banda de aproximadamente 2.3 eV. Además, las moléculas pueden rotar libremente por encima de -13 °C, mientras que por debajo de -183 °C se congelan en posiciones fijas [37].

En cuanto a propiedades químicas, el C_{60} es un excelente aceptador de electrones, especialmente en presencia de metales alcalinos que facilitan la formación de fulleridos. Al disolverse en tolueno, el polvo pasa de un tono amarillo a violeta, y bajo luz UV o láser puede polimerizarse, perdiendo solubilidad y convirtiéndose en fotoresistor.

Las aplicaciones de los fullerenos incluyen:

- Lubricación: las moléculas esféricas reducen la fricción; con modificaciones químicas pueden incorporar átomos añadidos.
- Óptica y fotolitografía: su respuesta a UV los hace útiles en técnicas de impresión.
- Superconductividad: los fulleridos metálicos dopados con potasio, rubidio o cesio presentan superconductividad en un rango de 18 K a 40 K, con T_c variando según la composición y presión.

1.4.7 Grafeno

1.4.7.1 Estructura y propiedades

El grafeno fue propuesto por primera vez en 1947 por el físico teórico canadiense P. Wallace, quien estudió sus propiedades electrónicas como parte de la estructura del grafito. Sin embargo, no fue hasta 2004 que este material fue aislado experimentalmente por Andre Geim y Konstantin Novoselov, marcando un hito en la ciencia de los materiales [38]. Desde entonces, el grafeno ha despertado un notable interés debido a su estructura bidimensional (figura 11), conformada por una sola capa de átomos de carbono organizados en una red hexagonal con hibridación sp^2 [39]. Esta disposición atómica le confiere propiedades excepcionales, como alta movilidad de carga, ausencia de brecha de banda, gran área superficial (alrededor de $2,630 \text{ m}^2/\text{g}$, casi el doble que la de los nanotubos de carbono (aprox. $1,315 \text{ m}^2/\text{g}$) y notable estabilidad química. Además, destaca por su resistencia mecánica (capaz de soportar presiones superiores a $1,060 \text{ GPa}$), así como por su comportamiento magnético particular [40], y excelentes propiedades ópticas y térmicas (estimada en aproximadamente $3,000 \text{ W/mK}$), superando con creces a la del cobre. Incluso en configuraciones como membranas delgadas, se han registrado valores de hasta 600 W/mK , lo que confirma su eficiencia para la disipación de calor [41].

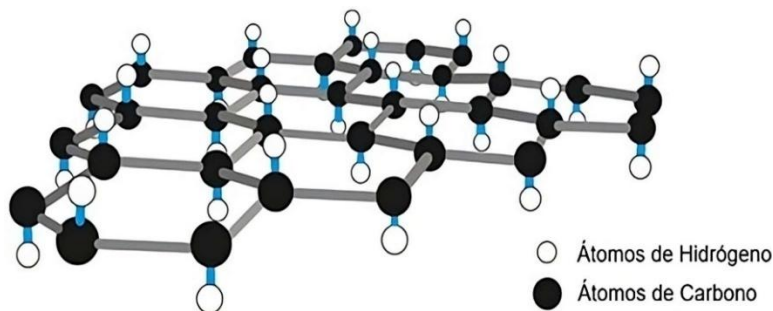


Figura 11. Estructura del grafeno [39].

Desde el punto de vista electrónico, el grafeno se perfila como uno de los materiales más prometedores de las últimas décadas. Su singular estructura bidimensional permite que actúe como un semimetal o semiconductor de brecha variable, con una movilidad de portadores excepcional. Gracias a su campo eléctrico ambipolar ($1,013 \text{ cm}^{-2}$), es capaz de modular con facilidad el transporte de electrones y huecos, lo que lo convierte en un excelente conductor. A temperatura ambiente, puede alcanzar una movilidad electrónica de hasta $15,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, cifra que puede superar los $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a 4 K si se eliminan defectos y sustratos. Este rendimiento supera ampliamente al de otros materiales bidimensionales, como los óxidos metálicos tipo Bi_2 , Sr_2 , CaCu_2O_x , los cuales suelen presentar comportamientos aislantes en condiciones similares [42]. Estas propiedades han impulsado su estudio como posible sustituto del silicio en dispositivos electrónicos de próxima generación, además de destacar por su potencial menor impacto tóxico en aplicaciones biomédicas y tecnológicas.

Este nanomaterial también ha despertado gran interés en el ámbito de los nanocompuestos poliméricos, ya que puede incorporarse fácilmente a matrices plásticas mejorando significativamente sus propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Se puede obtener de manera rentable utilizando como precursor el grafito natural, cuya estructura tridimensional consiste en múltiples capas de grafeno apiladas. Esta accesibilidad económica y su eficiencia funcional han llevado a reconsiderar la hegemonía de otros nanomateriales, como los nanotubos de carbono (NTCs), en campos como los recubrimientos avanzados, dispositivos de almacenamiento energético, sensores y sistemas de conversión de energía [43].

Hone y sus colegas calcularon que la resistencia a cortante del grafeno es de $1,770 \text{ nN}$, lo que les permitió determinar la resistencia interna de una lámina de grafeno sin imperfecciones, estimándola en 42 N/m . Esta resistencia interna se define como el valor máximo que puede tolerar un material sin deformarse antes de que falle [44].

Los átomos contienen electrones en proximidad a los núcleos y otros en órbitas más alejadas. Los electrones de la órbita externa pueden desprenderse de los núcleos al recibir energía extra, por ejemplo, mediante la aplicación de un campo eléctrico, convirtiéndose así en electrones libres (de conducción). En materiales donde las partículas no tienen sus orbitales electrónicas completamente llenas, pueden existir vacantes que se liberan de los núcleos al recibir energía adicional. Este proceso es cómo se generan los flujos de electrones y vacantes en un semiconductor.

Las partículas cargadas, conocidos como electrones o vacantes, que se desplazan a través de la conducción, chocan unos con otros, lo que ralentiza su movimiento. Pero, dentro del grafeno, estos electrones o vacantes actúan de manera distinta, moviéndose con una rapidez constante y recorriendo trayectorias de 1×10^{-6} μm sin dispersarse. Esta particularidad se traduce en una movilidad electrónica que puede superar los 200 000 cm^2/Vs a 4 K, en comparación con los 140 000 cm^2/Vs del silicio. La estructura electrónica del grafeno determina este comportamiento único en el cambio de posición de las partículas cargadas. Mientras que en los materiales convencionales la relación de dispersión energética sigue un patrón parabólico o cuadrático, en el grafeno, esta relación es prácticamente lineal en torno al nivel de Fermi, definiendo así la energía más alta de los orbitales electrónicos ocupados a 0 K [45]. Esto es:

$$E_{(k)} \approx v_F k \quad (1)$$

donde v_F es la velocidad de fermi de los electrones y, por lo tanto, v_F es una constante

$$v_F = \frac{dE}{dk} \approx 1 \times 10^6 \text{ m/s} \quad (2)$$

La disposición de distribución lineal y no cuadrática del grafeno sugiere que los electrones presentes en este material se comportan de manera similar a partículas subatómicas sin peso, a veces referidos como fermiones de Majorana. Un fermión representa una partícula subatómica que exhibe un espín semi-entero y sigue reglas estadísticas que permiten que una condición energética específica sea ocupada por una sola partícula o por su contraparte opuesta. El espín constituye la rotación del ángulo interno de un fermión, en este caso el electrón. Dado que el eje

de rotación intrínseco es capaz de orientarse en 2 direcciones, el espín de una partícula subatómica es factible asumir dos magnitudes: $1/2$ y $-1/2$ en términos del coeficiente de Planck ($\hbar$).

Las partículas emergentes en el grafeno resultan del intercambio de electrones de carbono y la red cristalina del material. En la teoría de estado sólido, estas partículas son denominadas cuasipartículas, y en condiciones de baja energía, su comportamiento se modela mediante la fórmula de Dirac sin masa, adquiriendo así una forma similar a la ecuación de Majorana.

1.4.7.2 Puntos cuánticos de grafeno (GQDs)

En el contexto de los nanomateriales derivados del grafeno, los GQDs han cobrado especial relevancia. Estos nanomateriales, descubiertos en 2008 por Ponomarenko y su equipo, exhiben efectos de confinamiento cuántico y una brecha de energía ajustable según su tamaño [46]. Posteriormente, en 2010, Pan y colaboradores demostraron su capacidad de emitir luminiscencia, lo que abrió la puerta a aplicaciones en optoelectrónica y bioimagenología. Zhao y su grupo reportaron los primeros GQDs dopados con nitrógeno, lo que permitió mejorar aún más sus propiedades ópticas y electrónicas, ampliando su potencial en distintos campos tecnológicos [47].

Los puntos cuánticos de grafeno (GQDs) están constituidos por una o pocas capas de grafeno con dimensiones menores a 20 nm, lo que les confiere una naturaleza cuasi cero-dimensional. Esta estructura, basada en átomos de carbono con enlaces sp^2 , les proporciona una notable estabilidad química y física, atribuida tanto a su carácter inerte como a su elevada relación superficie/volumen [48]. Gracias a estas características, los GQDs han ganado protagonismo por su bajo costo, biocompatibilidad y ausencia de toxicidad, posicionándose como una alternativa ecológica atractiva para múltiples aplicaciones en biomedicina, optoelectrónica y catálisis.

Una de las estrategias más utilizadas para potenciar las propiedades funcionales de los GQDs es el dopaje con elementos heteroatómicos, como nitrógeno, azufre, cloro, flúor o potasio. Estas modificaciones permiten ajustar parámetros clave como la conductividad eléctrica, la respuesta óptica y la eficiencia fotoluminiscente. A su vez, las características morfológicas y estructurales de los GQDs pueden ser controladas durante su síntesis mediante la variación de factores como el tipo de precursores, la temperatura, el tiempo de reacción, la concentración de los reactivos y el uso de catalizadores adecuados [49].

1.4.7.3 Síntesis del grafeno

1.4.7.3.1 Exfoliación mecánica

El método desarrollado por Novoselov y Geim para aislar grafeno es sorprendentemente sencillo: usaron cinta adhesiva común para despegar repetidamente capas de grafito, reduciendo una lámina de aproximadamente 1 mm a una única monocapa (figura 12). Este proceso de exfoliación mecánica (también llamado “Scotch tape” o exfoliación micromecánica) otorgó una muestra de grafeno por primera vez a partir de escamas de grafito, desafiando la idea de que los cristales bidimensionales no podrían existir en condiciones ambientales [50]. El grafeno así obtenido exhibió propiedades electrónicas y estructurales extraordinarias, aunque lamentablemente el método no permite producir grandes superficies de manera eficiente.

Desde entonces, se han explorado diversas técnicas alternativas para la producción de grafeno, destacando cuatro enfoques principales: exfoliación micromecánica, exfoliación química, crecimiento por deposición química de vapor (CVD) y producción de suspensiones coloidales. El método por exfoliación mecánica siguió evolucionando: tras múltiples "pellizcos" con cinta, se logra aislar pequeñas muestras de una o pocas capas adecuadas para investigación fundamental [38]. Sin embargo, para obtener recubrimientos continuos de hasta 1 cm² o más, se recurre al crecimiento por CVD sobre sustratos metálicos, un proceso que deposita grafeno de forma uniforme y escalable [51].

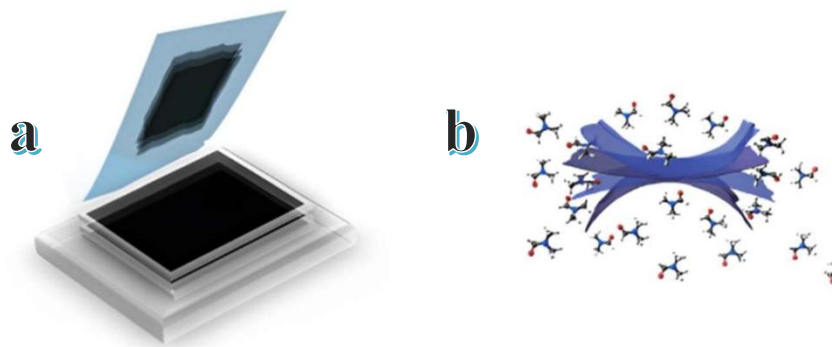


Figura 12. a) Ilustración de la exfoliación mecánica y b) la exfoliación en fase líquida [50].

1.4.7.3.2 Crecimiento por deposición de vapor químico del grafeno ya sea de forma independiente o sobre sustrato

Un método destacado para la producción de grafeno es la deposición química de vapor (CVD), como se muestra en la figura 13. En esta técnica, gases portadores como metano, etileno o acetileno se descomponen térmicamente sobre superficies metálicas catalíticas como níquel o cobre, a temperaturas de 900–1050 °C, permitiendo la formación de grafeno epitaxial de alta calidad. Los primeros esfuerzos en los años 70 sobre “grafito monocapa” evolucionaron hasta técnicas modernas que ofrecen películas continuas de una o pocas capas [52]. La creación epitaxial en SiC es otra estrategia eficiente: al calentar sustratos de SiC (usualmente 6H-SiC) a 1250–1450 °C en atmósfera de H₂, el silicio se sublima y deja una capa de carbono que se reordena en grafeno de 1–3 capas. Este proceso produce superficies robustas y continuas, ya empleadas en metrología cuántica

En un proceso similar, Rollings et al. obtuvieron películas de grafeno de tan solo un átomo de grosor. El primer informe sobre el grafeno de pocas capas planas (PFLG) sintetizado por CVD se realizó en 2006. En este trabajo, se utilizó un precursor natural, ecológico y económico, el alcanfor, para sintetizar grafeno en láminas de níquel (Ni). El alcanfor primero se evaporó a 1800°C y luego se pirolizó en otra cámara del horno CVD a temperaturas de 700 a 850°C utilizando argón como gas portador. También es posible hacer crecer grafeno de gran calidad y en áreas extensas mediante DVQ térmico en superficies de metales de transición catalíticos como níquel y cobre [53].

En la síntesis sobre níquel, Zhen-Yu y colaboradores (2010) lograron una cobertura del 87 % en películas de grafeno de una o dos capas de hasta 1 in² mediante CVD atmosférico controlado, regulando la concentración de CH₄ y la velocidad de enfriamiento. El grafeno resultante puede transferirse a sustratos como SiO₂/Si sin perder sus propiedades eléctricas, lo que es ideal para electrónica flexible [54].

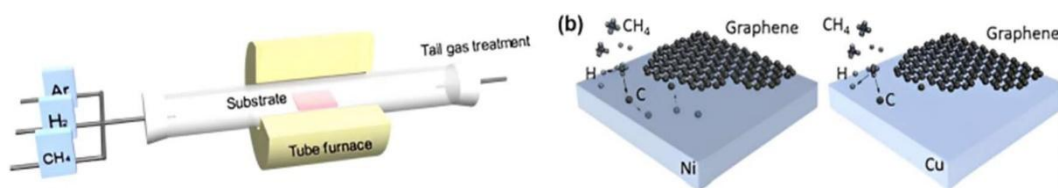


Figura 13. Dispositivo CVD y mecanismo de crecimiento en el proceso CVD [52].

Por otro lado, el uso de cobre como sustrato es aún más prometedor: su baja solubilidad de carbono favorece el depósito monocapa. Se alcanzan coberturas superiores al 95 % y escalabilidad sobre grandes áreas, con movilidad de portadores comparables a grafeno exfoliado [55].

1.4.7.3.3 Exfoliación química y térmica del óxido de grafito

Se han logrado avances destacados en la exfoliación química del grafeno, que incluyen variantes funcionalizadas como el óxido de grafeno (GO), el grafeno reducido (r-GO) y el grafeno halogenado, así como técnicas de exfoliación asistida por ultrasonidos en solventes. El óxido de grafeno fue sintetizado por primera vez en el siglo XIX mediante métodos tradicionales como los de Brodie, Staudenmaier y Hummers, que emplean fuertes ácidos y oxidantes para obtener grafito oxidado [56]. Estos procesos permiten regular el nivel de oxidación y han dado lugar a multitud de modelos estructurales del GO, caracterizado por láminas altamente hidrofílicas capaces de intercalar agua y expandir su distancia entre capas de forma reversible, desde ~ 6 Å hasta ~ 12 Å, según la humedad.

Mediante una sonicación suave en agua, es posible exfoliar completamente el óxido de grafeno para generar suspensiones coloidales acuosas de láminas monolay no replegadas [57]. Posteriormente, el GO puede reducirse parcial o totalmente, por métodos químicos, térmicos o incluso verdes, restaurando parcialmente la estructura gráfica y la conductividad eléctrica [58]. A pesar de los defectos residuales, el r-GO es muy empleado en aplicaciones energéticas debido a su bajo costo, facilidad de producción y capacidad para introducción de grupos funcionales [59]. Los métodos de oxidación–exfoliación–reducción del grafito permiten generar materiales con grupos –OH, epoxi y –COOH, que facilitan la funcionalización química y la dispersión en medios acuosos. El resultado: materiales derivados del grafeno altamente versátiles, con propiedades mejoradas para aplicaciones en energía, almacenamiento y biomedicina.

1.4.7.3.4 Método de descarga en arco

La descarga por arco eléctrico es un método eficiente y respetuoso con el medio ambiente para sintetizar grafeno [60]. Mediante este proceso se generan nanomateriales de carbono en una cámara refrigerada, utilizando una mezcla de gases como helio (He), dióxido de carbono (CO₂) o hidrógeno (H₂). Wu y su equipo optimizaron este enfoque usando una mezcla de 25–40 % de

CO₂ en He, aplicando una corriente continua de aproximadamente 150 A y alta presión (~1 270 Torr), logrando producir grafeno de pocas capas con defectos reducidos y fácil dispersión en disolventes orgánicos como DMF y o-DCB [61].

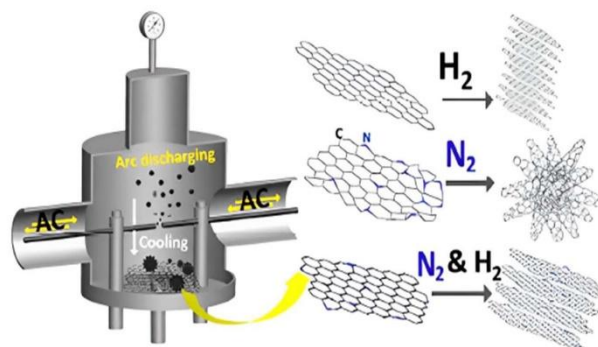


Figura 14. Mecanismo de síntesis de grafeno por descarga de arco [61].

1.4.7.4 Aplicaciones del grafeno

Aunque las aplicaciones del grafeno aún se encuentran en desarrollo, su combinación de alta resistencia mecánica, excelente conductividad eléctrica, flexibilidad y ligereza lo posiciona como un material clave para tecnologías emergentes.

En el sector médico, se investiga activamente el uso del grafeno en ingeniería de tejidos, biosensores, administración controlada de fármacos y regeneración muscular. Se han desarrollado andamios biocompatibles basados en grafeno para estimular el crecimiento celular y reconstrucción de tejidos musculares y óseos, debido a su capacidad de interacción con biomoléculas y su buena integración con matrices biológicas [62].

En el campo de la defensa, sus propiedades mecánicas resistentes (puede superar hasta 200 veces la del acero) lo hacen candidato ideal para la fabricación de materiales balísticos avanzados, incluyendo chalecos antibalas ultraligeros y escudos de protección personal [63].

La industria electrónica también se perfila como una de las más beneficiadas. Gracias a su movilidad electrónica extremadamente alta y su estructura bidimensional, el grafeno permite el desarrollo de dispositivos electrónicos más rápidos, delgados y eficientes energéticamente. Se han creado pantallas táctiles transparentes, flexibles y ultradelgadas, y se investiga su uso como sustituto del silicio en transistores, circuitos integrados y sensores [38].

Además, se han reportado avances en la fabricación de baterías y supercondensadores basados

en grafeno, capaces de ofrecer mayor capacidad de almacenamiento y tiempos de carga significativamente más cortos, revolucionando así el almacenamiento de energía [40].

CAPÍTULO 2: PUNTOS CUÁNTICOS A BASE DE CARBONO

2.1 Introducción a los puntos cuánticos a base de carbono

Los puntos cuánticos son nanopartículas con diámetros inferiores a 10 nm, compuestas por materiales metálicos o no metálicos. Presentan características ópticas únicas derivadas del confinamiento cuántico, lo que les permite absorber luz en el ultravioleta o visible y emitirla de manera ajustable a lo largo de todo el espectro visible [64]. Estos semiconductores han sido objeto de estudio desde la década de los 80, y hoy se emplean en aplicaciones fotovoltaicas, dispositivos electro-ópticos, iluminación, y bioimagenología [65]. Sin embargo, muchos de ellos contienen metales pesados como Cd^{2+} , Pb^{2+} , As^{3-} , Se^{2-} o Te^{2-} , lo que genera preocupaciones sobre su toxicidad e impacto ambiental [66].

Como alternativa más segura y sostenible, surgieron en 2004 los puntos cuánticos de carbono (CQDs): fueron identificados accidentalmente en residuos de descarga eléctrica durante la producción de nanotubos de carbono, observándose propiedades fotoluminiscentes no anticipadas [67]. Desde entonces, se han consolidado como una opción muy atractiva gracias a su síntesis sencilla y económica, utilizando precursores abundantes, menor toxicidad, buena biocompatibilidad y fácil gestión de residuos [68].

Estas nanopartículas carbonosas exhiben una fotoluminiscencia controlable, alta solubilidad en agua (gracias a grupos funcionales como $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$), y excelente estabilidad fotónica. Sus aplicaciones abarcan desde bioimagen, sensores químicos y fotocatálisis, hasta liberación controlada de fármacos y dispositivos de energía [69]. Estudios recientes muestran que los CQDs dopados (por ejemplo, con nitrógeno) presentan aún menor toxicidad celular, lo que los convierte en herramientas prometedoras para aplicaciones biomédicas [70].

2.2 Clasificación de los puntos cuánticos de carbono

Los puntos cuánticos derivados del carbono se agrupan principalmente en tres categorías (figura 15):

Puntos cuánticos de grafeno (GQDs): Se componen de una o pocas capas de grafeno con agrupaciones químicas en los bordes. Su estructura cristalina y bordes funcionalizados les otorgan propiedades ópticas únicas. Se sintetizan tanto por métodos electroquímicos con grafito como mediante exfoliación de óxido de grafeno [71].

Nanopuntos de carbono (CNDs): Presentan morfología esférica y carecen de estructura cristalina definida. Se producen mediante métodos "top-down", como degradación ácida o deshidratación seguida de carbonización del grafito [72].

Puntos de polímero (PDs): Se generan a partir de polímeros como precursores o incorporan recubrimientos poliméricos. Entre 2012 y 2014, Liu et al. emplearon hierba como fuente para fabricar PDs que detectan iones metálicos como Cu^{2+} . Por su parte, Qiao y colaboradores controlaron el tamaño usando sílice vaciada, mientras que Zhu et al. ensamblaron GQDs con polímeros reductores para crear PDs fotoluminiscentes [73].

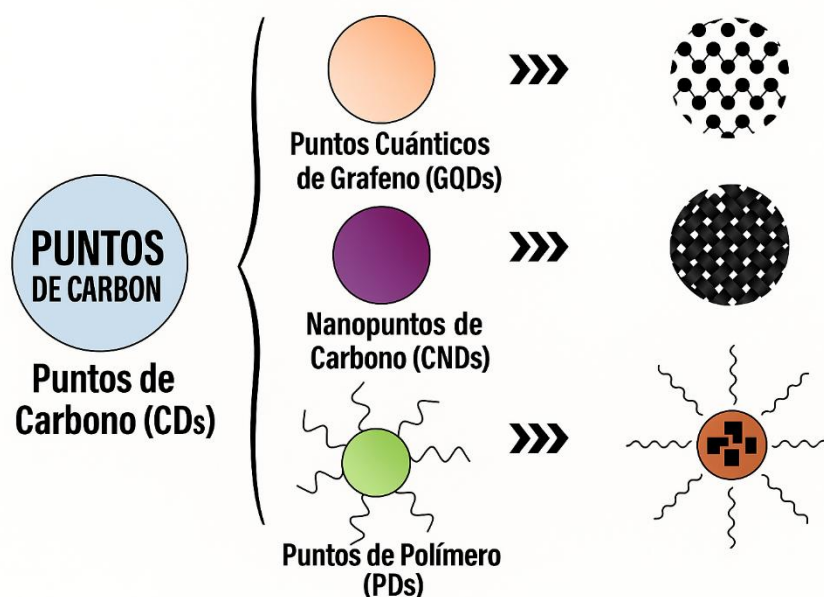


Figura 15. Tipos de puntos cuánticos de carbono [71].

2.3 Síntesis de puntos cuánticos de carbono

Los puntos cuánticos (QDs) pueden obtenerse a través de dos enfoques principales (figura 16). El primero, denominado bottom-up, consiste en ensamblar las nanopartículas a partir de precursores moleculares orgánicos mediante reacciones químicas controladas. El segundo, conocido como

top-down, implica la fragmentación de materiales a gran escala, como el grafito, carbón activado o nanotubos de carbono, para obtener partículas de tamaño nanométrico.

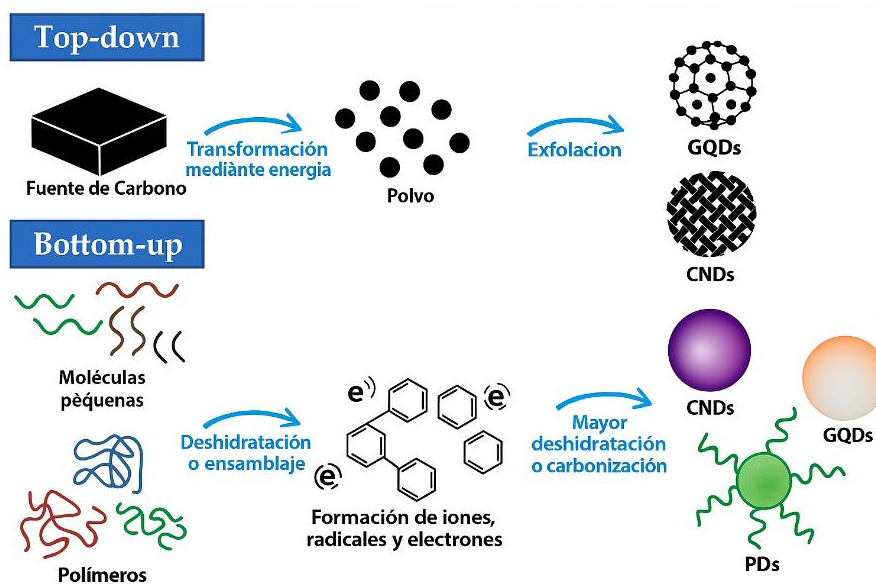


Figura 16. Síntesis de puntos cuánticos de carbono [72].

2.3.1 De arriba hacia abajo (Top – Down)

El enfoque top-down para la síntesis de CQDs se basa en la fragmentación de estructuras de carbono de mayor tamaño hasta obtener nanopartículas con dimensiones en la escala de los nanómetros. El primer reporte documentado en este sentido describe la ruptura de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) mediante descarga en arco de cilindros de grafito, seguida de una separación electroforética que permitió aislar las partículas deseadas [74].

Actualmente, este método incluye diversas estrategias como la ablación láser, la exfoliación de grafito, la degradación térmica o química de biomasa lignocelulósica, así como la síntesis electroquímica, que ha ganado interés por su escalabilidad, simplicidad operativa y costo relativamente bajo [75]. Aunque estas rutas permiten obtener CQDs con una estructura altamente ordenada de tipo sp^2 , a menudo carecen de una fotoluminiscencia intensa, especialmente si no se funcionalizan adecuadamente durante el proceso. Entre los precursores sólidos comúnmente utilizados se encuentran el grafito, bastones de carbono, filamentos de carbono, negro de carbón y residuos de carbonilla de vela, todos los cuales ofrecen una fuente rica en carbono con potencial para obtener CQDs mediante procesos de corte físico o químico [76].

2.3.2 De abajo hacia arriba (Bottom – Up)

El enfoque bottom–up para la obtención de puntos cuánticos de carbono (CQDs) se basa en la síntesis a partir de moléculas orgánicas simples mediante reacciones químicas en condiciones controladas. Este proceso puede llevarse a cabo mediante métodos como la hidrólisis térmica en autoclaves (síntesis hidrotermal), la pirolisis asistida por microondas o radiación ultrasónica, y otros procesos de combustión o deshidratación química [77]. Estas rutas no solo permiten controlar el tamaño y la morfología de los puntos cuánticos, sino también introducir dopantes como el nitrógeno, lo que mejora significativamente la eficiencia fotoluminiscente de los materiales obtenidos.

Uno de los métodos más utilizados es la síntesis hidrotermal, que opera en sistemas sellados a temperaturas cercanas a 200 °C durante varias horas. Por ejemplo, Zhang y colaboradores lograron sintetizar CQDs con alta luminiscencia mediante la reacción entre sodio amídico y tetracloruro de carbono [78]. Por otro lado, la pirolisis térmica también ha demostrado ser efectiva, particularmente cuando se emplean precursores como ácido cítrico y etanolamina, obteniendo puntos dopados con nitrógeno que presentan una emisión de luz más intensa [79].

La pirolisis asistida por microondas es otra alternativa eficiente, que puede realizarse en sistemas abiertos o cerrados. En sistemas abiertos, la evaporación rápida del agua puede afectar la formación de compuestos fotoactivos. Lucia Cardo et al. compararon ambos métodos utilizando ácido cítrico y urea como precursores, observando diferencias notables en el color de emisión (verde o azul), atribuibles al volumen de agua residual y la formación de distintos centros emisores [80]. En todos estos procesos, los precursores empleados suelen contener grupos funcionales como –OH, –COOH, –C=O y –NH₂, que, al deshidratarse a altas temperaturas, promueven la formación de estructuras carbonosas conjugadas con capacidad emisiva.

2.4 Purificación y pasivación de los puntos cuánticos de carbono

Diversos estudios han evidenciado que la presencia de impurezas fluorescentes puede alterar significativamente la eficiencia cuántica de los CQDs sintetizados. Essner et al. (2016) demostraron, mediante experimentos de purificación con diálisis, que las moléculas pequeñas remanentes en la solución pueden contribuir a una falsa luminiscencia [81]. Recomiendan el uso de filtros con corte de 20 kDa y técnicas como cromatografía para separar eficazmente los CQDs

de residuos indeseados. Por otro lado, la encapsulación y funcionalización de CQDs se ha propuesto como estrategia clave para preservar su estabilidad y mejorar su fotoluminiscencia. Bourlinos et al. (2008) introdujeron la modificación con grupos funcionales polares y no polares, lo que permite ajustar la interacción de los CQDs con medios acuosos u orgánicos [82]. Estas modificaciones incluyen grupos carboxilo, hidroxilo, organosilanos y carbodimidas (Konstantinos et al., 2013). Teng et al. (2014) observaron que el recubrimiento con polietilenglicol (PEG) de diferentes pesos moleculares puede aumentar hasta cinco veces la intensidad de fluorescencia y modificar la longitud de onda de emisión [83] - [84].

Además, el control electrónico superficial de los CQDs también influye en sus propiedades ópticas. Bao et al. (2011) mostraron que la pérdida de electrones durante síntesis electroquímica desplaza la emisión hacia el infrarrojo [85]. Mientras que Zheng et al. (2013) encontraron que procesos de reducción química con borohidruro de sodio, permiten modificar la emisión desde el verde al azul, confirmando que superficies más oxidadas tienden a emitir en el infrarrojo, mientras que superficies más reducidas favorecen la emisión en el ultravioleta [86].

2.5 Dopaje de puntos cuánticos de carbono

El dopaje es una estrategia ampliamente utilizada para mejorar las propiedades ópticas y electrónicas de los CQDs, mediante la incorporación de átomos metálicos o no metálicos en su estructura. Este proceso permite ajustar la eficiencia cuántica, desplazar la longitud de onda de emisión y potenciar la transferencia electrónica, superando la baja luminiscencia observada en CQDs no dopados [87]. Los átomos dopantes pueden ser incorporados directamente desde los precursores orgánicos o añadidos durante la síntesis. En particular, el dopaje con elementos no metálicos de baja electronegatividad como fósforo, boro o selenio tiende a generar un desplazamiento hacia longitudes de onda más largas, mientras que el uso de átomos más electronegativos como nitrógeno y azufre provoca desplazamientos hacia el azul del espectro. El nitrógeno es uno de los dopantes más estudiados, debido a su impacto positivo sobre la fotoluminiscencia. La incorporación de nitrógeno, ya sea por métodos térmicos, electroquímicos o mediante microondas, ha mostrado un incremento significativo del rendimiento cuántico (hasta 29%), gracias a la formación de defectos superficiales y estados intermedios que favorecen la recombinación radiativa. Además, ciertos estudios atribuyen la alta luminiscencia a la presencia de fluoróforos derivados del ácido citrazínico que se integran en la superficie de los QDs durante su síntesis (figura 17) [88]. Se plantea que la alta fotoemisión en ciertos GQDs se debe a una transición $n \rightarrow \pi$ facilitada por electrones de nitrógeno aromático.

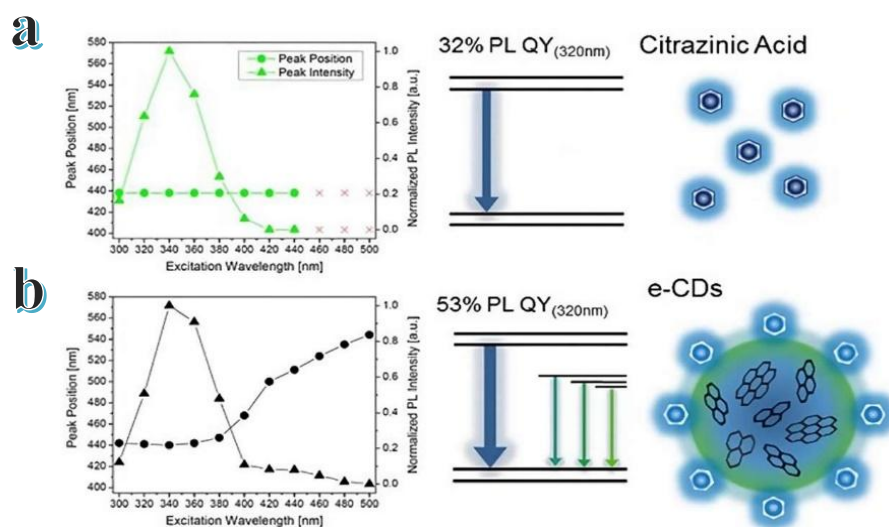


Figura 17. Comparación de la longitud de onda (círculos) y la intensidad de emisión (triángulos) al variar a) la excitación para ácido citrazínico y b) para el producto de la síntesis hidrotermal usando ácido cítrico y etilendiamina [88].

Otros elementos como el azufre también han demostrado ser efectivos en la mejora de la emisión de luz. Por ejemplo, se ha informado un aumento de hasta 67% en la fotoluminiscencia de CDs dopados con tiosulfato de sodio [89]. Asimismo, el silicio ha sido utilizado en bioimagen, proporcionando emisiones desplazadas hacia el azul con eficiencias de fluorescencia superiores al 19% [90].

En cuanto al dopaje metálico, la incorporación de cobre mejora la transferencia electrónica y facilita la degradación fotoquímica, mientras que zinc y gadolinio elevan significativamente la intensidad de fluorescencia en el rango UV-Vis, haciéndolos prometedores para aplicaciones en sensores y diagnóstico por imagen [91].

2.6 Propiedades ópticas: absorbancia y fluorescencia de puntos cuánticos de carbono

A pesar de la diversidad estructural de los CDs, estos comparten características ópticas comunes, especialmente en medios acuosos. Los GQDs presentan un patrón de absorción que disminuye hacia longitudes de onda más cortas, típico de las estructuras gráficas. En este contexto, es habitual observar una banda de transición $n \rightarrow \pi^*$ entre los 200 y 400 nm, atribuida a grupos funcionales oxigenados en su superficie. Un aspecto distintivo de estos materiales es que, a diferencia de los puntos cuánticos semiconductores cuya brecha de banda disminuye con el

inverso del cuadrado del tamaño, en los GQDs esta reducción está asociada de forma inversa al tamaño lineal de los dominios gráfiticos hexagonales [92].

Los CNDs también exhiben bandas de absorción en el ultravioleta, relacionadas con transiciones $n \rightarrow \pi^*$ derivadas de grupos funcionales como C=O, N-H y O-H. Tanto en GQDs como en CNDs, las características espectrales de absorción y emisión dependen de diversos factores como el tamaño de las nanopartículas, la composición superficial, los defectos estructurales y los elementos dopantes [93].

En cuanto a la fotoluminiscencia (PL), esta constituye una de las propiedades más destacadas de los CDs. Su intensidad y posición espectral varían según la ruta de síntesis, el tamaño de partícula, la química superficial, el pH del medio y el tipo de solvente empleado. En general, la mayoría de los CDs muestran fluorescencia en la región azul-verde, aunque es posible ajustar la emisión hacia el rojo mediante control de dopaje y funcionalización [74]. Por ejemplo, utilizando una síntesis solvotérmica en dos etapas con N, N-dimetilformamida como disolvente, se obtuvieron GQDs con emisión verde intensa (figura 18), con picos de absorción a 320 nm y emisiones de PL centradas en 416 nm y 516 nm, observándose luminiscencia verde bajo luz UV [94]. En otro estudio, Liu Z et al. separaron GQDs de diferentes tamaños (5–35 nm) y observaron que la forma del espectro de fluorescencia se modifica conforme disminuye el tamaño [95]. Curiosamente, a partir de diámetros cercanos a 17 nm se pierde la tendencia esperada de estrechamiento de la brecha, lo que sugiere una limitación del confinamiento cuántico a escalas mayores.

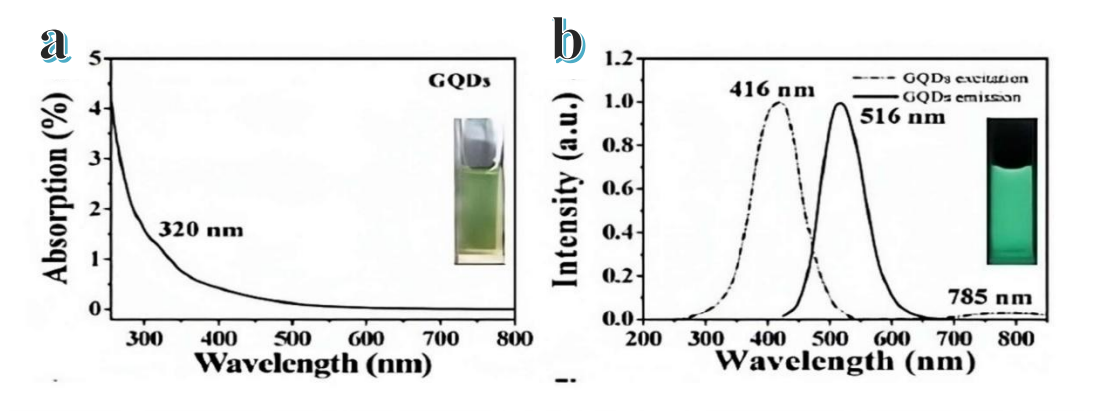


Figura 18. Espectros de GQDs: a) UV-Vis y b) fotoluminiscencia [94].

2.7 Toxicidad de puntos cuánticos de carbono

Diversos estudios recientes han evaluado la toxicidad de los puntos cuánticos de carbono, particularmente los CNDs y GQDs, en contextos biomédicos. En un análisis exhaustivo, Chen et al. (2013) investigaron su interacción con líneas celulares humanas, encontrando que los CNDs no generan efectos citotóxicos significativos en células NCI-H460 (de carcinoma pulmonar humano), siempre que su concentración esté por debajo de los 340 mM [96].

En otro trabajo, Chong et al. (2014) desarrollaron GQDs funcionalizados con polietilenglicol (PEG) con diámetros entre 3 y 5 nm y grosores de 0.5 a 1.0 nm, caracterizados mediante microscopía de fuerza atómica. Evaluaron su biocompatibilidad en estudios in vitro e in vivo, incluyendo análisis de viabilidad celular, apoptosis, liberación de lactato deshidrogenasa (LDH) y niveles de especies reactivas de oxígeno (ROS). Los resultados indicaron que los GQDs-PEG no causan daño celular ni alteraciones significativas en órganos, parámetros hematológicos o comportamiento general en ratones [97].

En cambio, cuando se administró una cantidad equivalente de grafeno oxidado funcionalizado con PEG, con un tamaño de aproximadamente 1 μm , se observó una mortalidad del 25% en los ratones, evidenciando una toxicidad considerablemente mayor respecto a los GQDs.

Además, se han realizado estudios con puntos de carbono derivados de nanotubos y grafito en células renales humanas. A concentraciones de hasta 0.25 mg/mL, no se detectaron reducciones significativas en la supervivencia celular. Asimismo, ensayos de biodistribución y toxicidad en modelos animales no mostraron efectos adversos tras la administración sistémica de estos nanomateriales [98].

Estos resultados refuerzan el potencial de los CDs como nanomateriales biocompatibles y seguros para aplicaciones médicas, siempre que se controlen adecuadamente sus parámetros de síntesis, funcionalización y dosificación.

CAPITULO 3: FACTORES QUE INFLUYEN EN LA EMISION FLUORESCENTE

3.1 Factores internos que dominan la emisión fluorescente

En este estudio de tesis se analiza cómo el núcleo de carbono y el estado superficial de los CQDs influyen directamente en sus propiedades fotoluminiscentes. Esta evaluación permite comprender mejor el comportamiento óptico de estos nanomateriales, considerando factores como la conjugación electrónica, los efectos superficiales y las posibles interacciones sinérgicas.

Para entender el fenómeno de la conjugación es necesario partir del confinamiento cuántico, el cual representa el mecanismo más aceptado para explicar la fotoluminiscencia en nanomateriales. En el caso específico de los puntos de carbono, el "tamaño" relevante no corresponde al diámetro físico de la partícula, sino al tamaño efectivo del dominio conjugado tipo sp^2 , también conocido como longitud de conjugación. A medida que este dominio se reduce hacia la nanoescala, los niveles de energía próximos al nivel de Fermi se discretizan, permitiendo transiciones electrónicas responsables de la emisión de luz. Cuando el dominio grafénico dentro de la partícula es mayor, la brecha energética disminuye y se favorece la emisión de luz en longitudes de onda más largas. Esto ocurre porque los electrones están más deslocalizados, lo que requiere menos energía para su transición entre niveles electrónicos. Además, una estructura interna más ordenada y rica en dominios gráfiticos tiende a generar una distribución más uniforme de los niveles de energía, reduciendo la diferencia entre los estados electrónicos involucrados y dando lugar a una emisión luminosa más estable y eficiente [99].

Este tipo de comportamiento es característico de puntos cuánticos con estructuras reticuladas y alto grado de grafitización, donde el efecto de conjugación electrónica domina la respuesta óptica del material.

3.1.1 El tamaño de partícula dependiente de la fluorescencia

Diversos grupos de investigación han analizado cómo la fotoluminiscencia de los CQDs varía en función del tamaño de partícula. En un estudio reciente, se emplearon electrodos de grafito para llevar a cabo la electrólisis de etanol acuoso bajo condiciones alcalinas, lo que permitió sintetizar

CQDs con cuatro tamaños distintos. Los resultados mostraron que las propiedades ópticas dependían directamente del tamaño: los CQDs con un diámetro de 1.12 nm emitían en la región ultravioleta (alrededor de 350 nm), mientras que aquellos con tamaños entre 1.5 y 3 nm presentaban emisiones en el infrarrojo cercano (hasta 800 nm), lo cual concuerda con el principio del confinamiento cuántico (figura 19a) [100].

De manera similar, se ha observado que los GQDs presentan curvas de absorción influenciadas por su tamaño (figura 19b). A través de cálculos basados en la teoría de la funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT), se evaluó el comportamiento fotoluminiscente de GQDs con bordes en zigzag y diámetros entre 0.46 y 2.31 nm (figura 19c). Se encontró que la longitud de onda de emisión se desplazaba desde el ultravioleta profundo (235.2 nm para un tamaño de 0.5 nm) hasta el infrarrojo cercano (999.5 nm para un tamaño de 2.31 nm) (Ai et al., 2021). En particular, al aumentar el diámetro de los GQDs entre 0.89 y 1.80 nm, se observó una cobertura del espectro visible entre 400 y 700 nm.

Este desplazamiento progresivo de la emisión hacia longitudes de onda mayores, conocido como corrimiento al rojo, puede explicarse por la disminución de la brecha de banda asociada a los electrones π no confinados. A medida que el dominio de conjugación crece con el tamaño, la energía necesaria para las transiciones electrónicas decrece, dando lugar a emisiones en regiones del espectro electromagnético de menor energía, de acuerdo con el efecto de confinamiento cuántico.

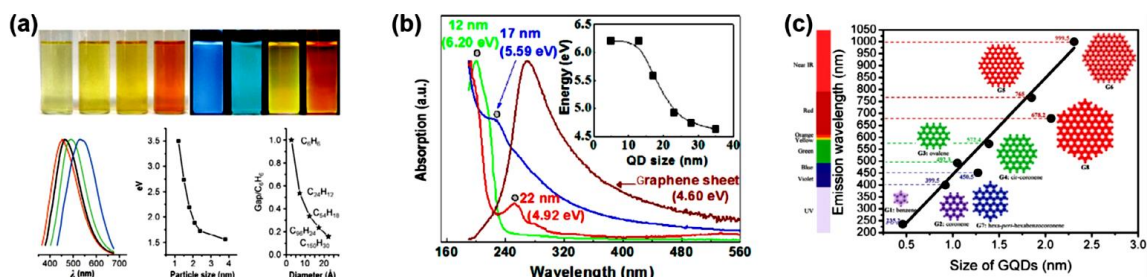


Figura 19. El efecto de conjugación: a) caracterización de la fotoluminiscencia (PL) y el tamaño de partícula de cuatro CDs con diferentes tamaños, b) espectros de absorción de tres CDs con dependencia del tamaño en la PL y c) longitud de onda de emisión de GQDs con diferentes tamaños obtenida mediante cálculos teóricos [100].

3.1.2 El tamaño de partícula independiente de la fluorescencia

Aunque el efecto de confinamiento cuántico sugiere que el tamaño de los CQDs influye directamente en su emisión fotoluminiscente, diversos estudios han demostrado que esta relación no siempre se cumple. En muchos casos, partículas con dimensiones similares pueden emitir colores distintos. Este comportamiento sugiere que otros factores, como el grado de grafitización y la longitud efectiva de conjugación dentro del núcleo de carbono, tienen un papel más determinante en las propiedades fotoluminiscentes. Además, ciertas estructuras superficiales pueden enmascarar el efecto del tamaño real, haciendo que la fluorescencia dependa más de la química interna y de las características estructurales que de la dimensión física de las nanopartículas.

Por ejemplo, Miao et al. (2021) sintetizaron CQDs con diferentes colores de emisión mediante pirolisis térmica controlada de ácido cítrico y urea. Los tamaños promedio de partícula fueron similares (3.96 ± 0.54 nm, 4.12 ± 0.68 nm y 4.34 ± 0.49 nm), pero las emisiones variaron en color, lo que sugiere que el cambio en la longitud de onda de emisión no estaba relacionado con el tamaño de partícula, sino con el grado de grafitización y la longitud efectiva de conjugación [101] (figura 20). Este hallazgo fue respaldado por análisis de difracción de rayos X y espectroscopía Raman, que revelaron que el nivel de grafitización no seguía un patrón proporcional al tamaño. En consecuencia, se concluyó que el corrimiento al rojo observado en la emisión se debía principalmente a un incremento en la conjugación electrónica.

Asimismo, se han reportado casos en los que la fotoluminiscencia de los GQDs no depende de su tamaño. Por ejemplo, se sintetizaron GQDs mediante un método hidrotérmico asistido por microondas y se observó una emisión independiente del tamaño de partícula, atribuida a la presencia de una capa auto-pasivada que limita la manifestación del tamaño real de los dominios de grafeno.

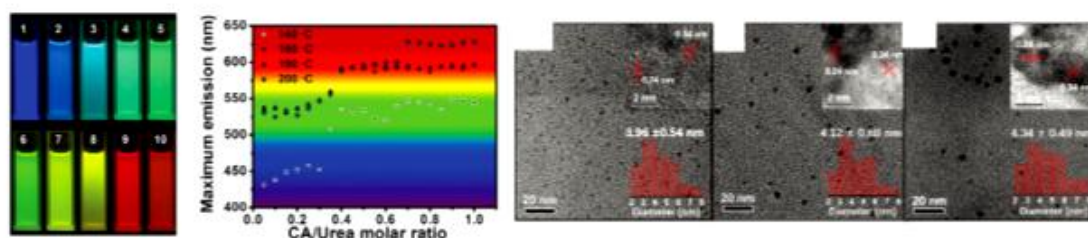


Figura 20. Preparación de CDs multicolores y caracterización por TEM de los CDs azules (izquierda), verdes (medio) y rojos (derecha) [101].

En otra investigación, Ding et al. lograron sintetizar CDs con emisión azul, verde, amarilla y roja utilizando fenilendiamina y urea como precursores, mediante tratamiento hidrotérmico (figura 21) [102]. A pesar de que todas las muestras tenían un tamaño promedio cercano a los 2.6 nm, las diferencias en la emisión indicaron que factores estructurales y químicos, más allá del tamaño, influían significativamente en la respuesta óptica de los CDs.

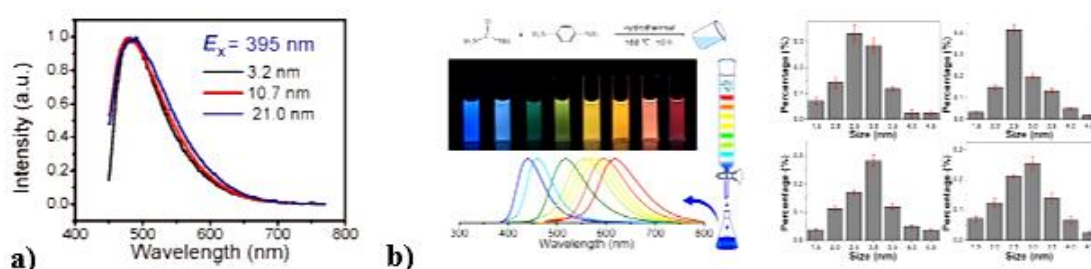


Figura 21. a) Espectros de emisión normalizados de tres CDs PL independientes del tamaño. b) Síntesis de CDs multicolores y distribución de tamaño de cuatro CDs con diferentes colores [102].

3.2 El estado superficial

La fotoluminiscencia de los CDs no depende únicamente del tamaño o la estructura del núcleo, sino que puede ser modulada de forma significativa por las características químicas y estructurales de su superficie. En este contexto, el concepto de estado superficial adquiere especial relevancia, ya que representa uno de los mecanismos clave que explican la emisión de luz en ausencia del efecto de conjugación extendida.

Los estados superficiales se definen como niveles energéticos adicionales generados por irregularidades, defectos o elementos funcionales en la superficie de los CDs, los cuales actúan como sitios emisores de fotones al alterar la distribución electrónica del material. Esta influencia directa sobre la dinámica de recombinación electrón-hueco permite ajustar la intensidad y la longitud de onda de la emisión lumínica [100]

En este marco, se clasifican los estados superficiales en dos grupos:

1. Características estructurales superficiales [103]: engloban la presencia de polímeros adsorbidos, grupos funcionales con distintos grados de oxidación, defectos cristalinos o

dislocaciones, así como configuraciones específicas en los bordes del dominio grafitico.

2. Dopaje con heteroátomos [100] se refiere a la introducción de elementos como nitrógeno, azufre, boro o flúor, que al incorporarse a la red estructural modifican la densidad de estados electrónicos y generan nuevos niveles energéticos que favorecen la emisión óptica.

La evidencia experimental demuestra que la manipulación de los estados superficiales permite modular eficazmente las propiedades luminiscentes de los CDs, lo cual abre nuevas posibilidades en el diseño de materiales funcionales. Esta capacidad de ajuste resulta especialmente valiosa en el desarrollo de sensores ópticos y dispositivos fotónicos, donde los GQDs objeto central de esta investigación, ofrecen un alto potencial aplicable.

3.2.1 Configuraciones de superficie

La manipulación química de la superficie de los CDs es una estrategia esencial para modular sus propiedades ópticas. A través de tratamientos como oxidación-reducción, pasivación con grupos amino y funcionalización molecular dirigida, es posible alterar los niveles energéticos electrónicos, activar sitios emisores y optimizar la fotoluminiscencia, incluso en CDs que originalmente no presentan emisión luminosa como se observa en la figura 22a [104].

En la síntesis electroquímica, se ha demostrado que al aumentar el potencial del electrodo se generan más defectos superficiales por oxidación, lo cual provoca un corrimiento al rojo en la emisión y una mayor intensidad luminosa, sin que el efecto se relacione directamente con el tamaño de partícula (figura 22b). Esta respuesta se debe al atrapamiento de excitones y su recombinación de radiación en sitios activados superficialmente [105]. El comportamiento óptico de los CDs es sensible al pH. En medios ácidos, la formación de enlaces de hidrógeno inhibe la emisión asociada a grupos hidroxilo emisores, reduciendo significativamente la intensidad luminosa (figura 22c). Esto se debe a la formación de enlaces de hidrógeno que bloquean la acción de grupos hidroxilo emisores [106]. Por otra parte, la reducción selectiva de grupos carbonilo y epoxi a hidroxilos mediante borohidruro de sodio ha demostrado aumentar significativamente la densidad de grupos donadores y, con ello, la intensidad de emisión (figura 22d) [107].

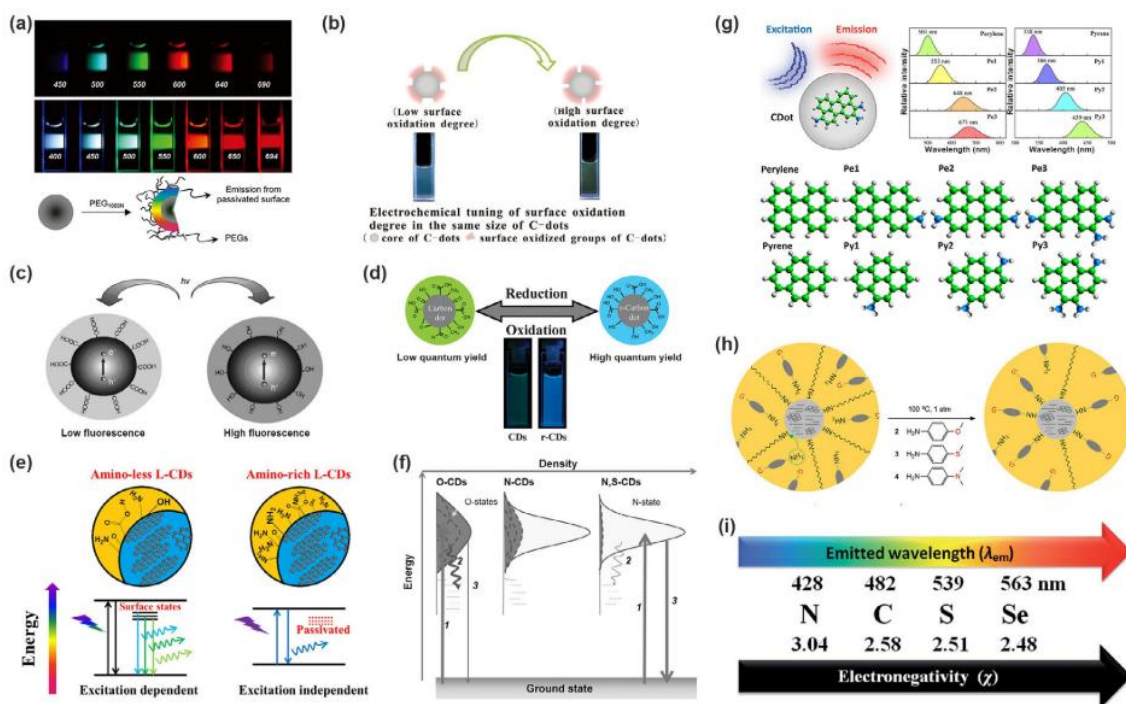


Figura 22. El estado superficial [107].

Entre las estrategias más eficaces para modular la emisión, destaca la funcionalización con grupos amino. Estudios como el de Kwon et al. (2015) demostraron que al saturar completamente la superficie de los CDs con grupos -NH_2 , la emisión se vuelve independiente de la longitud de onda de excitación, indicando que los sitios emisores se encuentran ahora dominados por dominios de carbono tipo sp^2 (figura 22e). Este enfoque también ha permitido obtener emisiones en el rango del rojo cercano (hasta 650 nm) utilizando anilinas y otras moléculas con grupos amino como precursores (figura 22f) [108]. Asimismo, Nugraha et al. (2021) reportaron que la adición de etilendiamina y EDTA a CDs derivados de biomasa aumentó el rendimiento cuántico del 8.5 % al 21.3 % (figura 22g) [109].

3.3 El efecto sinérgico

En los CQDs las propiedades ópticas, en particular la fotoluminiscencia, no pueden ser explicadas adecuadamente si se consideran de forma aislada el núcleo carbonoso y la superficie funcionalizada. Diversos estudios han evidenciado que existe un efecto sinérgico entre ambas regiones estructurales, en el que la interacción electrónica entre el dominio interno (núcleo) y los

grupos funcionales superficiales modula directamente los mecanismos de emisión luminosa, la intensidad de fluorescencia, el corrimiento espectral y la eficiencia cuántica global del sistema [100], [110].

3.3.1 Estado del núcleo y la superficie del carbono

El diseño estructural de los CQDs se organiza en torno a dos regiones fundamentales: el núcleo carbonoso y la superficie química activa. Cada una contribuye de manera específica a las propiedades fotofísicas del sistema. El núcleo está compuesto por dominios grafiticos con hibridación sp^2 , cuya extensión y continuidad determinan el grado de conjugación electrónica. Una mayor grafitización favorece el transporte de carga y la absorción óptica, pero puede reducir la presencia de defectos emisores si no está equilibrada con una funcionalización superficial adecuada.

La superficie, en cambio, se compone de grupos funcionales y defectos estructurales que introducen estados electrónicos localizados dentro de la banda prohibida. Mientras el núcleo establece la base energética del sistema, la superficie determina los procesos de recombinación y la interacción con el entorno [88].

3.3.2 El efecto de configuración y los grupos funcionales de superficie

La configuración superficial de los CQDs, entendida como la disposición espacial, química y electrónica de los grupos funcionales presentes en su superficie, desempeña un papel crucial en la modulación de sus propiedades fotoluminiscentes. Estos grupos que incluyen funcionalidades como $-OH$, $-COOH$, $C=O$, $-NH_2$ y epóxidos, así como átomos dopantes heteroatómicos (por ejemplo, N, S y F), introducen estados electrónicos superficiales capaces de modificar los procesos de excitación, relajación y recombinación excitónica [111].

Dichos grupos funcionales inducen niveles energéticos intermedios que permiten transiciones electrónicas de tipo $n \rightarrow \pi^*$ o $\pi \rightarrow \pi^*$, incluso en CQDs con núcleos escasamente conjugados. De este modo la superficie actúa como una red emisora activa, cuyo comportamiento depende no solo de la naturaleza química de los grupos presentes, sino también de su densidad, orientación y polaridad.

Se ha observado que superficies ricas en carbonilos y carboxilos tienden a generar emisiones en la región azul-verde del espectro visible debido a la formación de trampas energéticas superficiales asociadas a estos grupos. Las superficies pasivadas con aminas, especialmente en presencia de

dopantes nitrogenados, favorecen emisiones más intensas y desplazadas hacia el rojo como resultado de un mejor acoplamiento entre los estados excitados del núcleo y los centros de emisión superficiales [112].

El grado de oxidación superficial es otro parámetro determinante. Una superficie altamente oxidada aumenta la densidad de defectos emisores, estabilizando la luminiscencia y reduciendo su dependencia del entorno; sin embargo, una oxidación excesiva puede introducir caminos no radiativos que disminuyen la eficiencia cuántica [113]. Sin embargo, una reducción parcial de la superficie puede restablecer el equilibrio entre emisión estable e intensidad luminosa, generando una fotoluminiscencia más intensa y sensible a la longitud de onda de excitación.

El control de esta configuración superficial puede lograrse tanto durante la síntesis, modificando parámetros como el tipo de precursor, el pH de reacción, la temperatura o el tiempo de tratamiento; como mediante estrategias de funcionalización química posteriores, tales como pasivación con polímeros, tratamiento reductor selectivo o acoplamiento de grupos específicos. Estas técnicas de ingeniería superficial ofrecen una vía versátil para ajustar las propiedades ópticas de los CQDs, permitiendo el diseño racional de nanomateriales con emisiones personalizadas y aplicaciones dirigidas en bioimagen, catálisis, dispositivos fotónicos y detección molecular [114].

3.3.3 El efecto de conjugación y los defectos

La fotoluminiscencia de los CQDs también depende críticamente del grado de conjugación electrónica presente en su estructura interna. La presencia de sistemas π -conjugados dentro de dominios gráfiticos permite la deslocalización de electrones, lo que reduce la brecha energética (band gap) entre los niveles ocupados y desocupados, generando un desplazamiento al rojo en la emisión a medida que aumenta la extensión de esta conjugación [115].

La conjugación en los CQDs se ve interrumpida por defectos estructurales, como vacancias, distorsiones angulares, bordes no saturados o zonas amorfas, que alteran la distribución electrónica y originan estados intermedios dentro de la banda prohibida. Estos defectos pueden actuar como centros emisores, sitios de recombinación radiativa o trampas no radiativas, dependiendo de su naturaleza química y de su acoplamiento con el entorno electrónico del núcleo.

El tipo y la densidad de defectos se pueden controlar mediante ajustes en la síntesis, como tratamientos térmicos, introducción de dopantes o modificaciones químicas después de la síntesis

[116]. Los defectos topológicos como las vacancias de carbono o la incorporación de heteroátomos, y los defectos químicos, como los grupos oxigenados, han demostrado ser efectivos para modular la intensidad, la estabilidad y la longitud de onda de emisión.

Un CQD con una red interna altamente conjugada y una baja cantidad de defectos puede comportarse como un emisor definido y estable, aunque con menor sensibilidad al entorno. En cambio, estructuras con una conjugación interrumpida estratégicamente por defectos funcionales pueden exhibir emisiones amplias, ajustables y sensibles a variables externas, como el pH, la polaridad del medio o la presencia de especies iónicas.

CAPITULO 4: JUSTIFICACION

4.1 Hipótesis

El uso de cavitación ultrasónica puede proporcionar las condiciones energéticas necesarias para facilitar la conversión de estructuras de carbón como: grafito, carbón negro, grafeno y grafeno oxidado en puntos cuánticos de carbono (CQDs) realizando una síntesis eficiente, controlada y verde, usando reactivos no peligrosos para medio ambiente.

4.2 Objetivo general

El objetivo de esta investigación consiste en la síntesis “verde”, caracterización y estudio de las propiedades fotoluminiscentes de los puntos cuánticos de carbono (CQDs) mediante la sonicación de grafito, carbón negro, grafeno y grafeno oxidado.

4.2.1 Objetivos específicos

1. Sintetizar puntos cuánticos de carbono por medio de ultrasonido variando las concentraciones de los precursores e intervalos de tiempo de sonicación.
2. Caracterizar las nanoestructuras obtenidas por espectroscopia infrarroja (FTIR) para analizar grupos funcionales de los puntos cuánticos de carbono.
3. Caracterizar las muestras mediante espectroscopía ultravioleta–visible (UV - Vis).
4. Caracterizar las muestras mediante espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) las propiedades de emisión de luz de los puntos cuánticos de carbono.
5. Caracterizar la morfología y estructura de las nanoestructuras obtenidas utilizando la técnica de microscopia electrónica de transmisión (TEM) y microscopia electrónica de barrido (SEM).
6. Caracterizar mediante la técnica del potencial “Z” las muestras sintetizadas.

CAPITULO 5: METODOLOGIA EXPERIMENTAL

5.1 Generalidades

La fase experimental de este estudio se llevó a cabo en las instalaciones del *Laboratorio de Síntesis de Nanoestructuras y Nanomateriales*, adscrito al Centro de Investigación en Física de la Universidad Autónoma de Nuevo León (México).

5.1.1 Materiales, reactivos y solventes

Los materiales utilizados en la etapa experimental fueron los siguientes:

Agua destilada (AD) Función: Solvente principal en las reacciones. Características: Composición química H_2O (CAS 7732-18-5), grado analítico. Procedencia: Suministrada por CTR SCIENTIFIC (México).

Ácido ascórbico (AA) Identificación química: Ácido L-ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$; CAS 50-81-7). Rol experimental: Agente antioxidante y reductor. Fuente: Comercializado por SIGMA-ALDRICH (EE. UU.), pureza $\geq 99\%$.

Teraftal (TF) Descripción técnica: Sal sódica de cobalto octa-4,5-carboxiftalocianina, empleada como catalizador. Origen: Sintetizado y proporcionado por el *Instituto Estatal de Investigación Científica en Aplicaciones Químicas* (НИОПИК, Rusia).

Grafito (G) Descripción técnica: Grafito, escamas, 99% base carbono, tamaño de partícula de malla -325 ($\geq 99\%$), natural, Carbono (C, CAS 7782-42-5). Peso molecular = 12.01 g/mol. Rol experimental: Como estructura de carbono para la interacción con los dopantes (TF, AC). Proveedor: Comercializado por SIGMA-ALDRICH (EE. UU.), pureza $\geq 99\%$.

Carbono Negro (CN) Descripción técnica: Ketjenblack EC-600JD, conductive carbon black, Carbono (C, CAS 1333-86-4). Peso molecular = 12.01 g/mol. Rol experimental: Como estructura de carbono para la interacción con los dopantes (TF, AC). Proveedor: Comercializado por SIGMA-ALDRICH (EE. UU.), pureza $\leq 100\%$.

Grafeno (GN) Descripción técnica: Grafeno, capas 1 – 3, espesor de 1 – 3 nm, 98% base carbono. Peso molecular = 5 - 10 mg/ml. Rol experimental: Como estructura de carbono para la interacción

con los dopantes (TF, AC). Proveedor: Comercializado por Nanostructured & Amorphous Materials, Inc., pureza $\geq 98\%$.

Grafeno Oxidado (GNO) Descripción técnica: Polvo, 15-20 láminas, 4-10 % de oxidación en los bordes, n.º promedio de capas, 15-20, Carbono, Oxígeno e Hidrógeno ($C_xO_yH_z$). Peso molecular = 4,239.48 g/mol. Rol experimental: Como estructura de carbono para la interacción con los dopantes (TF, AC). Proveedor: Comercializado por SIGMA-ALDRICH (EE. UU.).

5.1.2 Equipos utilizados

Los equipos utilizados para la etapa experimental fueron la balanza Electronic Balance FA2204B, Max=220g, e=10d, d=0.1mg, AC 110V, 60Hz, 12W, para el pesaje de las distintas estructuras de carbono, así como también los dopantes utilizados (AA y TF). Se usó el equipo de ultrasonido Fisher Scientific FS30 ultrasonic cleaner para el proceso de síntesis de las nanopartículas de las diferentes estructuras de carbono dopados con AA y TF. También se utilizó el equipo de centrifugado 800 – 1 Centrifugal Machine 4000r/min, 20mL x 6, 1790 g, esto para poder iniciar el proceso de filtrado.

Para la caracterización se usó el equipo de UV-Vis Evolution 600 Uv-Vis, Mca. Thermo Scientific™, el equipo de FT-IR Thermo Scientific™ FT-IR Nicolet™ iS™ 10, equipo de fluorescencia PL Perkin Elmer/ LS55 y equipo STEM (JEOL 1200EX STEM).

5.2 Etapas experimentales

La primera etapa experimental contempla la obtención de puntos cuánticos de las distintas estructuras de carbono con los dopantes de ácido ascórbico (AA) y teraftal (TF). La segunda etapa está conformada por la caracterización de los puntos cuánticos (QDs). Finalmente, la tercera etapa consistió en el análisis de datos para la presentación de los resultados.

5.3 Síntesis de los puntos cuánticos de carbono (CQDs)

La síntesis consistió en la utilización de una metodología reportada en la literatura [49] (con ciertas modificaciones), la cual se obtienen (CQDs) mediante la técnica de ultrasonido utilizando como precursores el grafito (G), carbono negro (CN), grafeno (GN) y grafeno oxidado (GNO), junto con los dopantes de AA y TF.

5.3.1 Síntesis de CQDs mediante la técnica de ultrasonido

Primeramente, se pesaron los precursores de carbono y dopantes conforme a la tabla 1, se mezclaron con 10 ml de agua destilada haciendo un agitado magnético por 15 minutos y se colocaron en viales de vidrio figura 23, posteriormente se sometió al tratamiento de ultrasonido de 3 a 12 hrs de acuerdo a la figura 24. Finalmente, el producto obtenido se purificaba mediante un periodo de 20 minutos de centrifugación y pasando por un filtrado por medio de una membrana de PTFE de 0.22 μm de acuerdo a la figura 25.

Tabla 1 Pesos teóricos en gramos de los precursores de carbono, junto con sus reductores AA y TF.

No.	ESTRUCTURAS DE CARBONO+ACIDO ASCORBICO+TERAFTAL											
	GRAFITO			CARBONO NEGRO			GRAFENO			GRENO OXIDADO		
Nom	GR1 (gr)	GR2 (gr)	GR3 (gr)	CN4 (gr)	CN5 (gr)	CN6 (gr)	GN7 (gr)	GN8 (gr)	GN9 (gr)	GNO10 (gr)	GNO11 (gr)	GNO12 (gr)
C	0.001	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01
AA	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
TF	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001



Figura 23. Esquema de proceso de pesaje y mezclado.



Figura 24. Esquema de proceso de síntesis de los CQDs mediante la técnica de ultrasonido.

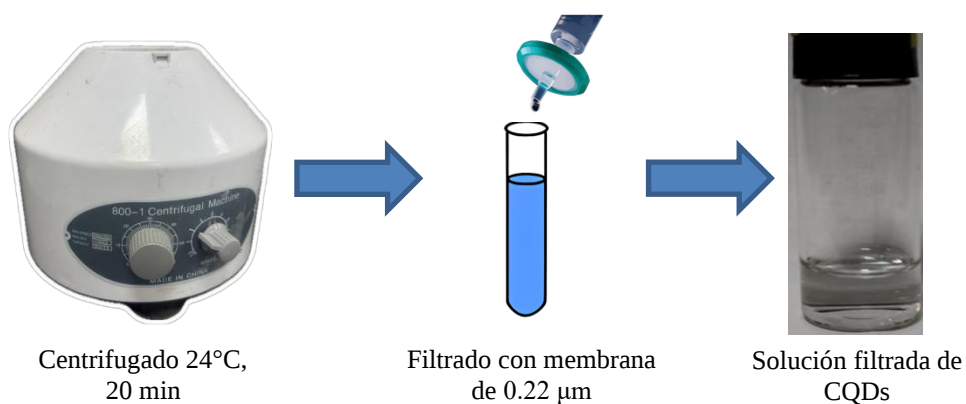


Figura 25. Esquema de proceso de purificación de los CQDs mediante centrifugado y filtrado.

5.4 Técnicas de caracterización

5.4.1 Generalidades de Espectroscopía

La espectroscopía constituye una herramienta fundamental en la caracterización de nanomateriales como los puntos cuánticos de carbono (CDs) y los puntos cuánticos de grafeno (GQDs), permitiendo analizar sus propiedades ópticas, estructurales y electrónicas. Estas técnicas han sido esenciales para entender mecanismos de emisión luminiscente, interacciones superficiales y efectos cuánticos, aspectos clave para su aplicación en sensores, dispositivos optoelectrónicos y biomedicina [116].

5.4.1.1 Espectroscopia de radiación ultravioleta visible

La caracterización óptica de los puntos de carbono (CDs) se realizó mediante técnicas espectroscópicas estandarizadas. Para los espectros UV-Vis, se empleó un espectrofotómetro Evolution 600 Uv-Vis, Mca. Thermo Scientific TM equipado con una fuente de tungsteno, registrando la absorbancia en el rango de 190 a 900 nm utilizando una cubeta de cuarzo con 1 cm de longitud de camino óptico, configuración ampliamente recomendada para minimizar efectos de dispersión [117]. Se utilizaron concentraciones de 150 μL de la solución de puntos cuánticos de carbono diluidos en 3 mL en agua destilada figura 26.

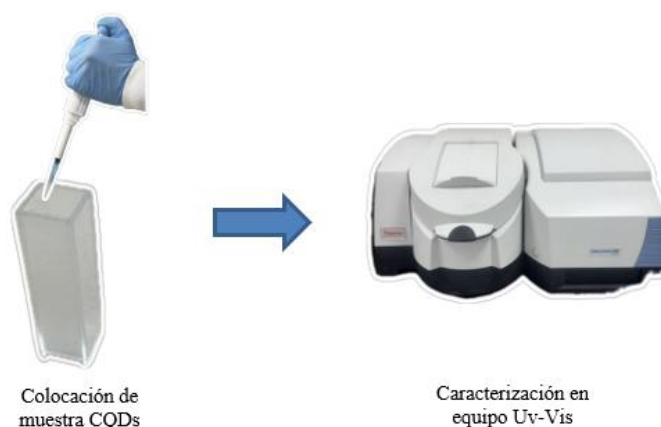


Figura 26. Esquema de caracterización de los CQDs mediante la técnica de espectroscopia Ultravioleta – Visible en un rango de 190 a 900 nm.

5.4.1.2 Espectroscopia por radiación infrarroja

La caracterización estructural de los puntos de carbono (CDs), incluyó análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR). Los espectros se registraron empleando un equipo Thermo Scientific TM FT-IR Nicolet TM iS TM 10 figura 27, operando en el rango espectral de 700 a 4000 cm^{-1} , bajo el modo de reflectancia total atenuada (ATR). Se utilizaron concentraciones de 10 μL de la solución de puntos cuánticos de carbono diluidos en 20 μL en agua destilada. Este enfoque permitió identificar grupos funcionales superficiales clave, como hidroxilos (-OH) y carboxilos (-COOH), determinantes en las propiedades ópticas y coloidales de los CDs [118].



Caracterización en
equipo FT - IR

Figura 27. Esquema de caracterización de los CQDs mediante la técnica de espectroscopia Infrarroja en un rango de 700 a 4000 cm^{-1} .

5.4.1.3 Espectroscopía de fluorescencia

Los espectros de fluorescencia se obtuvieron en un espectrofluorómetro Perkin Elmer/ LS55 con lámpara de xenón, midiendo la emisión entre 200 y 900nm tras excitaciones en el rango de 200 a 400nm usando una concentración de 350 μL de CQDs diluidos en 3mL de agua destilada figura 28. Este enfoque permite identificar transiciones electrónicas dependientes de la longitud de onda de excitación, un fenómeno típico en nanomateriales carbonosos [116].

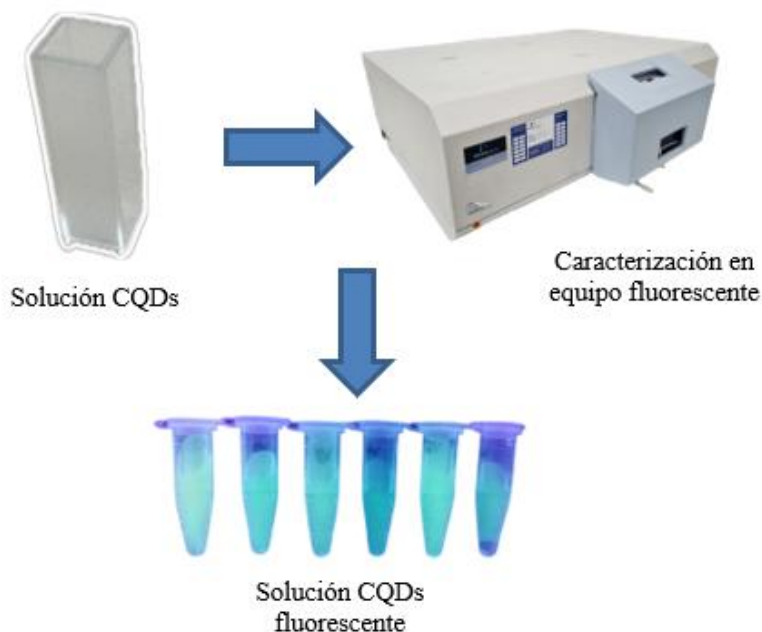


Figura 28. Esquema de caracterización de los CQDs mediante la técnica de espectroscopia de fluorescencia en un rango de 200 a 9000 nm.

5.4.2 Generalidades de Microscopía electrónica

La microscopía electrónica se ha consolidado como una herramienta indispensable en la caracterización de nanomateriales como los puntos cuánticos de carbono (CDs) y los puntos cuánticos de grafeno (GQDs), permitiendo la visualización directa de su morfología, tamaño, estructura cristalina y composición superficial. Estas técnicas han sido clave para correlacionar las propiedades físicas y químicas de estos materiales con su desempeño en aplicaciones como catálisis, sensores ópticos y dispositivos electrónicos [116].

5.4.2.1 Microscopia electrónica de transmisión y de barrido

La morfología y distribución de tamaño de los puntos de carbono (CDs) se analizó mediante microscopía electrónica de barrido-transmisión (STEM) empleando un equipo JEOL 1200EX STEM. Para la preparación de muestras, se dispersaron los CDs 20 μL en agua destilada y se depositó sobre una rejilla de cobre con soporte de carbono Lacey (TEM-grid, 200 mesh) figura 29. La muestra se secó a temperatura ambiente durante 24 h para evitar artefactos por evaporación rápida, siguiendo protocolos estandarizados para nanomateriales coloidales [119].

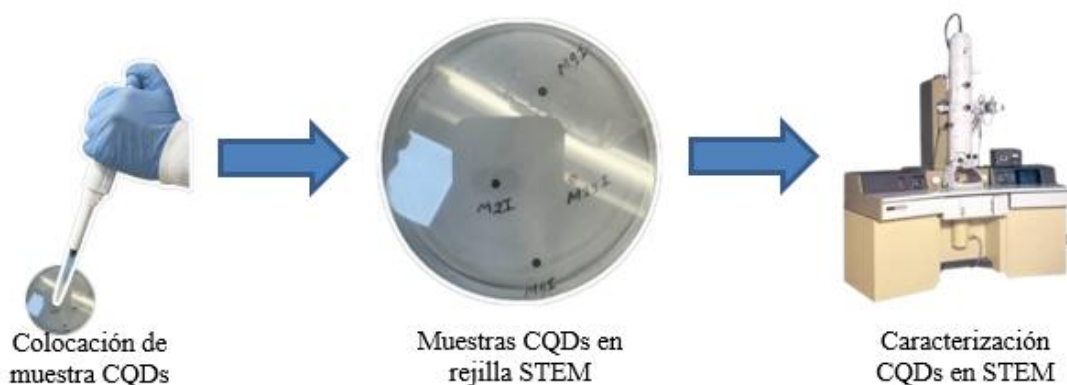


Figura 29. Esquema de caracterización de los CQDs mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión.

5.4.2.2 Potencial Z

La evaluación del potencial zeta de los materiales se llevó a cabo empleando un analizador Malvern Zetasizer Nano ZS, equipo ampliamente utilizado en la caracterización de sistemas

coloidales por su precisión en la determinación de carga superficial y estabilidad electrocinética [117]. Las muestras se prepararon en forma de dispersiones coloidales con una concentración de 0.5 mg/mL.

CAPITULO 6: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la síntesis de puntos cuánticos de carbono (CQDs) se utilizó un solo método para distintos precursores. Con la finalidad de presentar los resultados, se expondrán de acuerdo al precursor utilizado en la síntesis.

6.1 Efecto del ultrasonido en los CQDs

Durante el tratamiento por ultrasonido, las ondas ultrasónicas inducen la formación de burbujas llenas de gas o vapor como resultado de los ciclos alternantes de compresión y expansión que ocurren en el medio líquido. En la fase de expansión, la presión dentro de estas cavidades disminuye, lo que permite su crecimiento. Posteriormente, durante la fase de compresión, la presión se incrementa bruscamente y las burbujas colapsan de manera violenta. Este colapso genera una liberación localizada de energía muy intensa en un espacio extremadamente reducido y en un lapso de tiempo muy corto. En estas condiciones extremas, las temperaturas pueden alcanzar hasta 5000 °C y las presiones superar las 1000 atmósferas, aunque la temperatura general del líquido raramente excede los 60 °C [120].

Durante el colapso de las burbujas, se generan microchorros y ondas de choque que interactúan directamente con los puntos cuánticos de carbono y los precursores utilizados en su síntesis. Esta interacción produce efectos físicos y químicos significativos. Entre los efectos físicos se encuentran la desagregación de partículas, la dispersión de aglomerados y la ruptura de enlaces débiles, lo que favorece la solubilidad del material en el medio. Además, se puede producir erosión en la superficie de los puntos cuánticos, modificando su morfología y eliminando impurezas presentes [121].

En cuanto a los efectos químicos, el ultrasonido puede inducir la sonólisis del medio líquido, generando radicales libres como los grupos hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), que son altamente reactivos. Estos radicales pueden promover la incorporación de grupos funcionales oxigenados en la superficie de los puntos cuánticos, tales como grupos hidroxilo ($-\text{OH}$), carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) y carboxilo ($-\text{COOH}$). Asimismo, este proceso contribuye a la activación superficial de los nanomateriales, facilitando su posterior funcionalización química.

6.2 Ácido ascórbico en CQDs

Se ha encontrado métodos más amigables con el medio ambiente para la obtención de nanomateriales luminiscentes, lo cual, ha impulsado el desarrollar otras rutas de síntesis sustentables. En este contexto, los puntos cuánticos de carbono (CQDs) han sido de gran interés por la comunidad científica, especialmente aquellos preparados a partir de precursores naturales como el **ácido ascórbico**, conocido como vitamina C. Este compuesto orgánico es de bajo costo, accesible y no tóxico, y su estructura química de grupos hidroxilo y carboxilo permite fácilmente la formación de estructuras carbonosas conjugadas bajo condiciones térmicas controladas [122].

6.3 Ftalocianina de cobalto (terafthal) en CQDs

La ftalocianina metálica, especialmente la **ftalocianina de cobalto (CoPc)**, destacan por su sistema π -extenso y su capacidad para participar en procesos electrónicos y catalíticos. Estos compuestos se componen por un macrociclo aromático con 18 electrones π conjugados, lo que los hace tener estabilidad y capacidad para absorber en la región visible del espectro, además de permitir transiciones electrónicas eficientes ($\pi \rightarrow \pi^*$) [123].

La síntesis de CoPc generalmente se realiza a través de la reacción de sales de cobalto con derivados del ftalonitrilo o anhídridos correspondientes, mediante procesos termoquímicos entre 140 y 200 °C. Posteriormente, se purifican mediante reprocesos en medios básicos, logrando un sólido azul oscuro [124].

Debido a su estructura aromática ampliada, el CoPc exhibe una fuerte capacidad para apilarse por interacciones π - π , que resultan en materiales con buena conductividad en la dirección perpendicular al plano del anillo. Además, el átomo central de Co(II) permite cambios redox ($\text{Co}_2^+/\text{Co}_3^+$ o $\text{Co}_2^+/\text{Co}_1^+$), ampliando su utilidad como centro activo en procesos catalíticos [125].

6.4 Síntesis de CQDs utilizando como precursor grafito, mediante tratamiento de ultrasonido y su caracterización

Los puntos cuánticos de carbono (CQDs) sintetizados demostraron una alta solubilidad en medios acuosos, característica esencial para su implementación en aplicaciones biotecnológicas como biosensores o sistemas de imagenología celular. En la figura 30 se ilustran dos estados físicos de

los CQDs: Líquido transparente bajo luz visible (izquierda). Fluorescencia intensa bajo irradiación UV (derecha), evidenciando su capacidad para absorber y reemitir energía en el espectro visible.

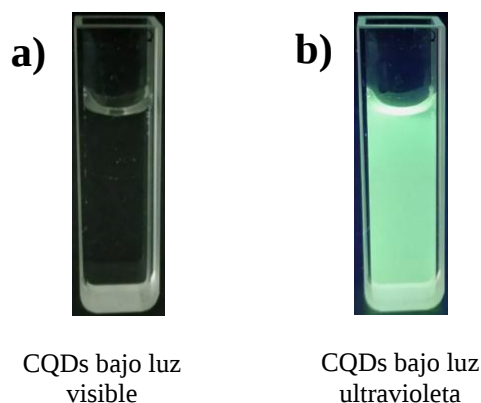
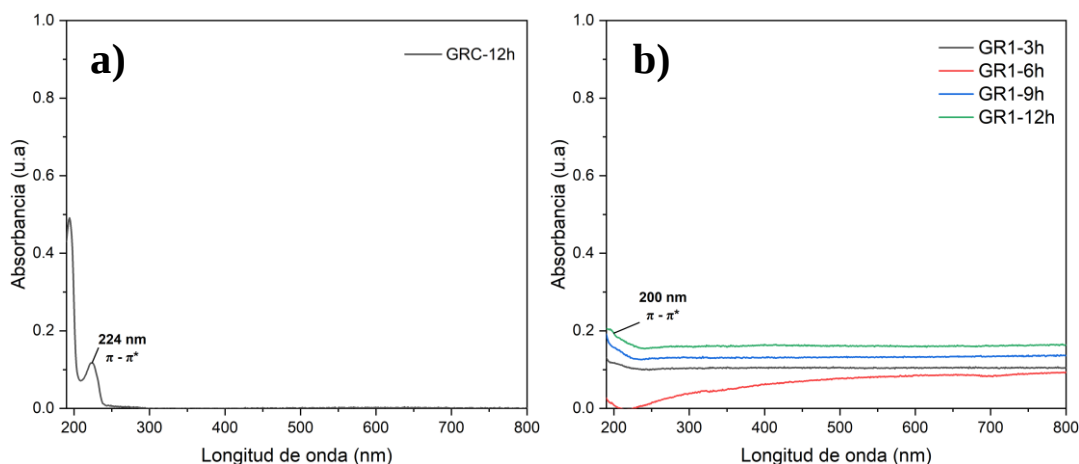


Figura 30. a) Imagen de CQDs bajo luz visible y b) bajo luz ultravioleta (365 nm), ambos obtenidos mediante tratamiento con ultrasonido.

6.4.1 Caracterización mediante técnica de UV-Vis

En la figura 31 se muestra los CQDs que se sintetizaron con diferentes concentraciones del precursor grafito (vea Tabla 1, capítulo de metodología), los cuales, fueron caracterizados por la técnica de UV-Vis mostrando en el espectro una absorbancia máxima de longitud de onda de **228 nm** característico de las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$. También se observa una absorbancia más pequeña a una longitud de onda de **304 nm – 306 nm** característico de transiciones electrónicas de $n-\pi^*$.



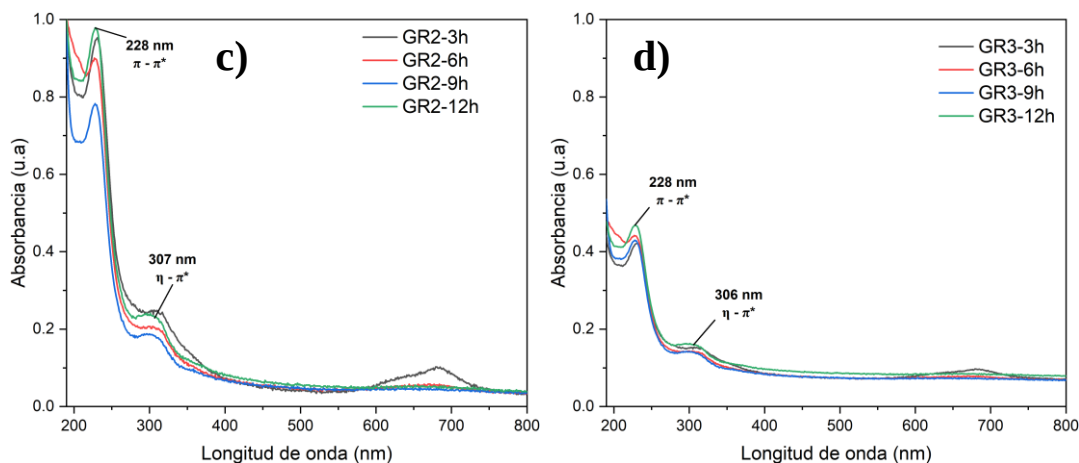
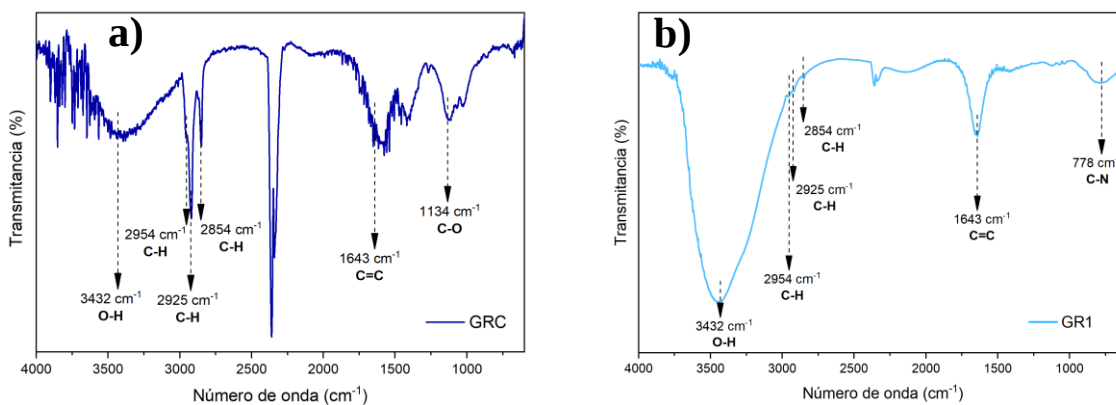


Figura 31. Espectros de absorción UV-Vis: a) muestra control (GRC); b), c), d) CQDs sintetizados a partir de grafito (GR1, GR2, GR3), variando tanto la concentración del precursor como el tiempo de ultrasonido (3 a 12 h).

6.4.2 Caracterización mediante espectroscopia de radiación infrarroja

La figura 32 presenta el espectro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se observa una banda ancha en la región de 3432 cm^{-1} , atribuida a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo (**O-H**), lo que indica la presencia de alcoholes, fenoles o agua adsorbida en la superficie de los CQDs.



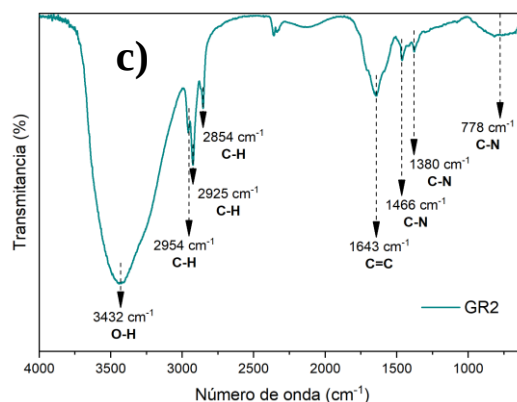


Figura 32. Espectros FTIR: a) muestra control (GRC); b), c) CQDs obtenidos a partir de grafito como precursor (GR1 y GR2), variando su concentración.

Las señales en 2954 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} y 2854 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento de enlaces **C-H**, típicas de grupos alquilo ($-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$), lo que sugiere la presencia de cadenas hidrocarbonadas o residuos orgánicos derivados de los agentes reductores.

En la región de 1643 cm^{-1} se observa una banda atribuida a las vibraciones de estiramiento de enlaces dobles carbono-carbono (**C=C**), típicas de dominios aromáticos o grafiticos presentes en la estructura de los CQDs.

La banda observada en 1466 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de flexión de enlaces **C-H** presentes en grupos metilo ($-\text{CH}_3$) y metileno ($-\text{CH}_2-$). Por otro lado, la banda en 1380 cm^{-1} corresponde principalmente a la vibración de flexión simétrica de grupos metilo ($-\text{CH}_3$). Finalmente, la banda registrada en 778 cm^{-1} se asocia a las vibraciones fuera del plano de enlaces **C-H** en anillos aromáticos.

6.4.3 Caracterización mediante espectroscopia de fluorescencia (PL)

La figura 33 muestra el espectro de PL correspondiente a los CQDs sintetizados empleando grafito como precursor, en presencia de AA y TF como agentes reductores.

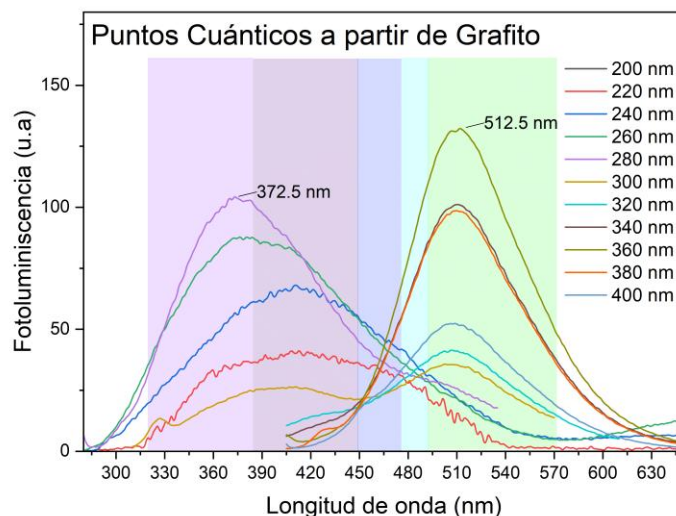


Figura 33. Espectros de PL de CQDs obtenidos a partir de grafito (muestra GR2, tratada por 12 h con ultrasonido), registrados a diferentes longitudes de onda de excitación. La medición se realizó utilizando 350 μ L de la solución dispersa en 3 mL de agua destilada (AD).

En el espectro de fotoluminiscencia se puede ver que el máximo de emisión está alrededor de **512 nm** cuando la muestra se excita con una longitud de onda de **360 nm**. Esta emisión se encuentra en la región azul-verde del espectro visible y es una característica común en los puntos cuánticos de carbono (CQDs). Este comportamiento se puede explicar porque, a nivel nanométrico, los electrones y huecos (portadores de carga) se recombinan y emiten luz, y además porque durante la síntesis se forman defectos y se agregan grupos funcionales con oxígeno y nitrógeno en la superficie de los CQDs.

6.4.4 Determinación de la Energía de Banda (Band Gap) mediante el Método de Tauc

La figura 34 muestra la determinación de la energía de banda prohibida (band gap) de los puntos cuánticos de carbono (CQDs) sintetizados a partir de grafito. El análisis se realizó mediante el método de Tauc, utilizando los datos de absorción óptica obtenidos por espectroscopía UV-Vis. Para este análisis, se graficó $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en función de la energía del fotón ($h\nu$), lo cual es apropiado para materiales con transición óptica indirecta, como es el caso de los CQDs con estructura amorfa y presencia de defectos superficiales.

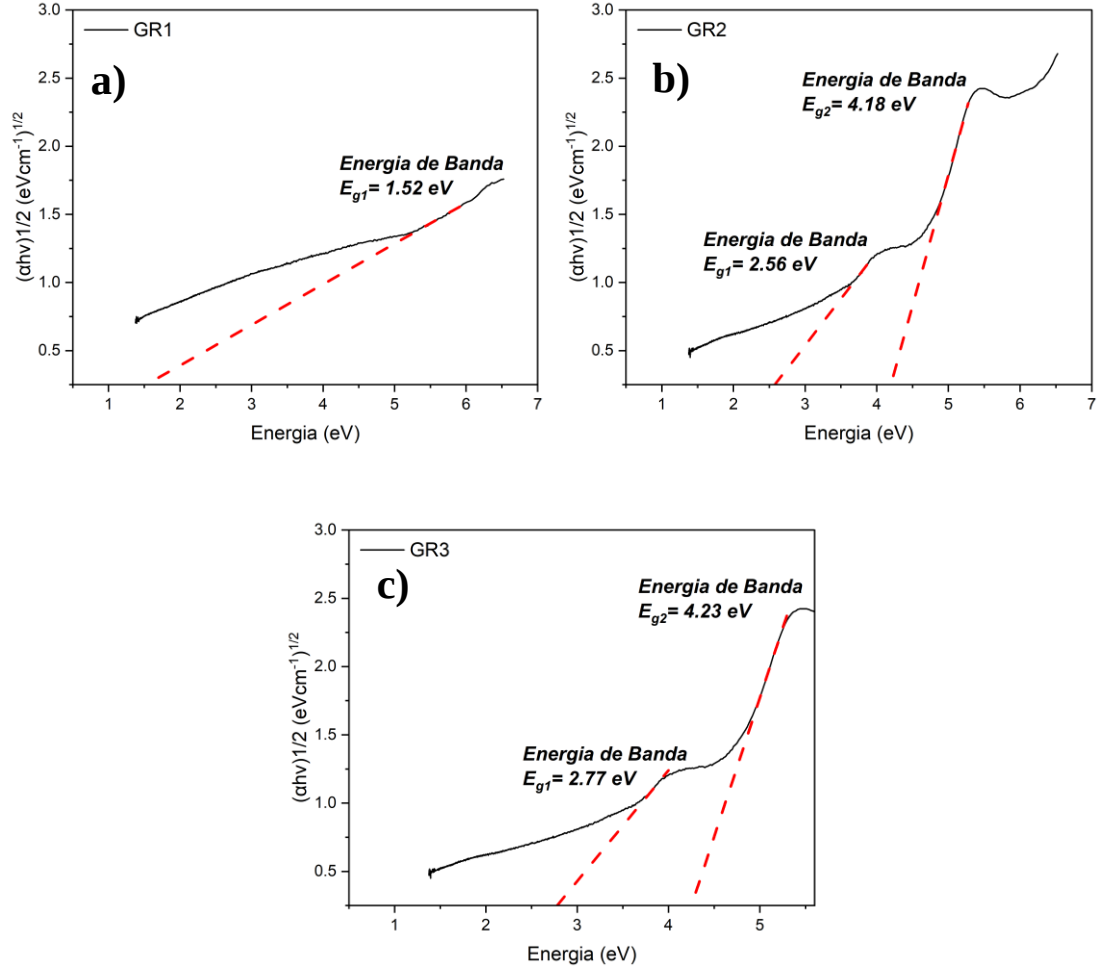


Figura 34. Energía de banda estimada para los CQDs sintetizados a partir de grafito: muestras a) GR1, b) GR2 y c) GR3, tras 12 h de tratamiento con ultrasonido.

En los gráficos se pueden observar lo siguiente: **a)** se tiene una región en donde cuya extrapolación al eje de energía permite estimar el band gap óptico, obteniendo así un valor de **$E_{g1} = 1.52 \text{ eV}$** ; **b)** en el segundo grafico se tiene 2 regiones lineales bien definidas, cuya extrapolación al eje de energía permite estimar el valor del band gap óptico. El valor obtenido para el band gap es de **$E_{g1} = 2.56 \text{ eV}$** y **$E_{g2} = 4.18 \text{ eV}$** ; **c)** en cuanto al tercer grafico tenemos los valores, igualmente en 2 regiones, obteniendo un band gap de **$E_{g1} = 2.77 \text{ eV}$** y **$E_{g2} = 4.23 \text{ eV}$** . Estos valores son consistentes con lo reportado en la literatura para puntos cuánticos de carbono funcionalizados y sugiere que el material puede absorber y emitir luz en el espectro visible.

6.4.5 Caracterización de potencial “Z”

La figura 35 muestra la distribución del potencial zeta (ζ) de los puntos cuánticos de carbono

(CQDs) sintetizados a partir de grafito, empleando AA y TF como agentes reductores. El potencial zeta es un parámetro fundamental para evaluar la estabilidad coloidal de nanopartículas en suspensión, ya que refleja la magnitud de la repulsión electrostática entre partículas y, por lo tanto, su tendencia a permanecer dispersas o a agregarse.

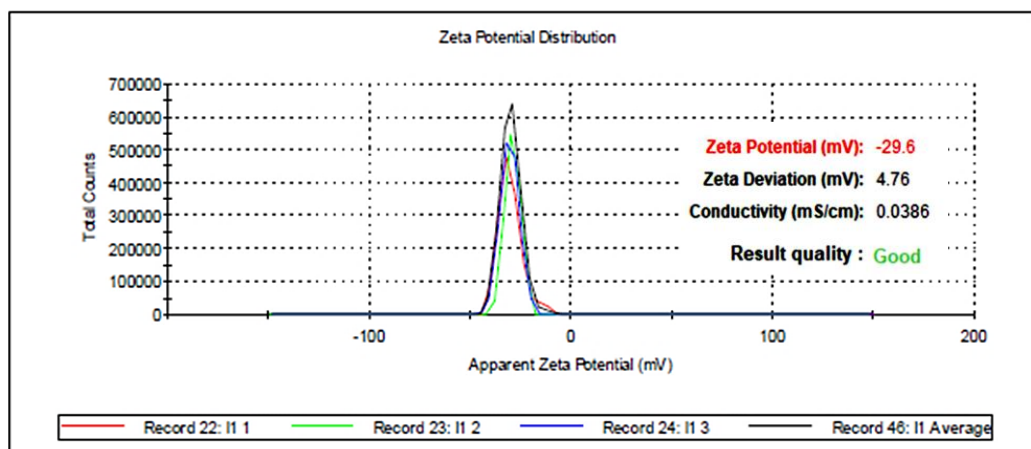


Figura 35. Potencial Z de puntos cuánticos a partir de grafito (GR2)

En el gráfico se observa que el valor promedio del potencial zeta es de **-29.6 mV**, con una desviación estándar de **4.76 mV** y una conductividad de **0.0386 mS/cm**. Un potencial zeta negativo y de magnitud considerable (mayor a ± 20 mV) indica que las partículas presentan una carga superficial significativa, lo que favorece la repulsión electrostática y, en consecuencia, una buena estabilidad coloidal en medio acuoso.

6.4.6 Caracterización mediante la técnica de Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La figura 36a presenta la caracterización por HRTEM de los CQDs sintetizados a partir de grafito, donde se observa la distribución de partículas sobre la superficie con bordes bien definidos y algunas zonas aglomeradas. El histograma de distribución de tamaños (figura 36b) revela que la mayoría de los CQDs poseen diámetros comprendidos entre 2 y 7 nm, con un tamaño promedio cercano a 3.2 nm.

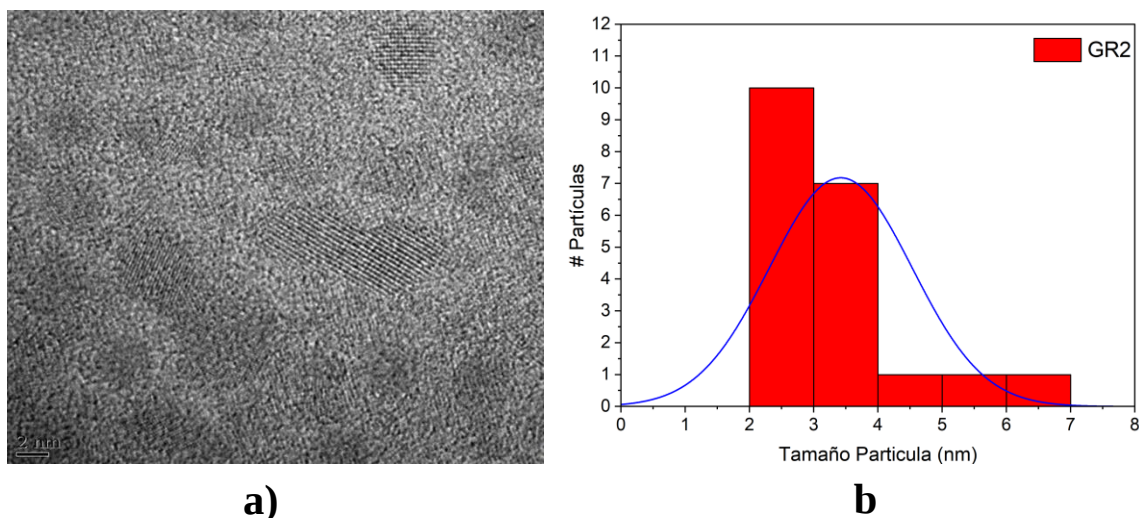


Figura 36. a) Imagen HRTEM y b) histograma de distribución de tamaño de los CQDs obtenidos a partir de grafito (muestra GR2) después de 12 h de tratamiento ultrasónico.

6.5 Síntesis de CQDs utilizando como precursor Carbon Negro, mediante tratamiento de ultrasonido y su caracterización

Los CQDs obtenidos presentan solubilidad en agua, lo cual es importante para su uso en aplicaciones en el área de la nanotecnología como: biosensores y sistemas de imagen celular. En la figura 37 se muestran dos aspectos de los CQDs: en estado líquido, se observa una solución transparente bajo luz blanca, mientras que bajo irradiación UV (365nm) tienen una fluorescencia azul-verde, lo que confirma una de las características que es absorber y emitir energía en el rango visible.

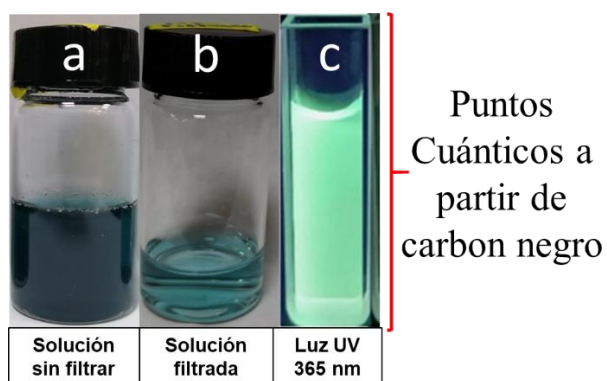


Figura 37. Solución de CQDs a) sin filtrar bajo luz blanca; b) filtrados bajo luz blanca; y c) emisión de los CQDs bajo luz ultravioleta (365 nm), obtenidos tras 12 h de tratamiento ultrasónico.

6.5.1 Caracterización mediante técnica de UV-Vis

En la figura 38 se muestran los espectros UV-Vis y en todos los casos, se observan dos bandas principales: una a **228 nm**, atribuida a transiciones $\pi - \pi^*$ de anillos aromáticos o dominios grafíticos, y otra a **307 nm**, correspondiente a transiciones $n - \pi^*$ asociadas a grupos funcionales oxigenados (como carbonilos o carboxilos) en la superficie de los CQDs. También, se identifica una banda de absorción en **650 - 680 nm**, la cual puede atribuirse a la banda Q de metales libres de ftalocianina correspondiente a la transición $\pi - \pi^*$ (Baker et al. 2010)0), esto puede ser por la acción combinada de los agentes reductores y el tiempo de ultrasonido.

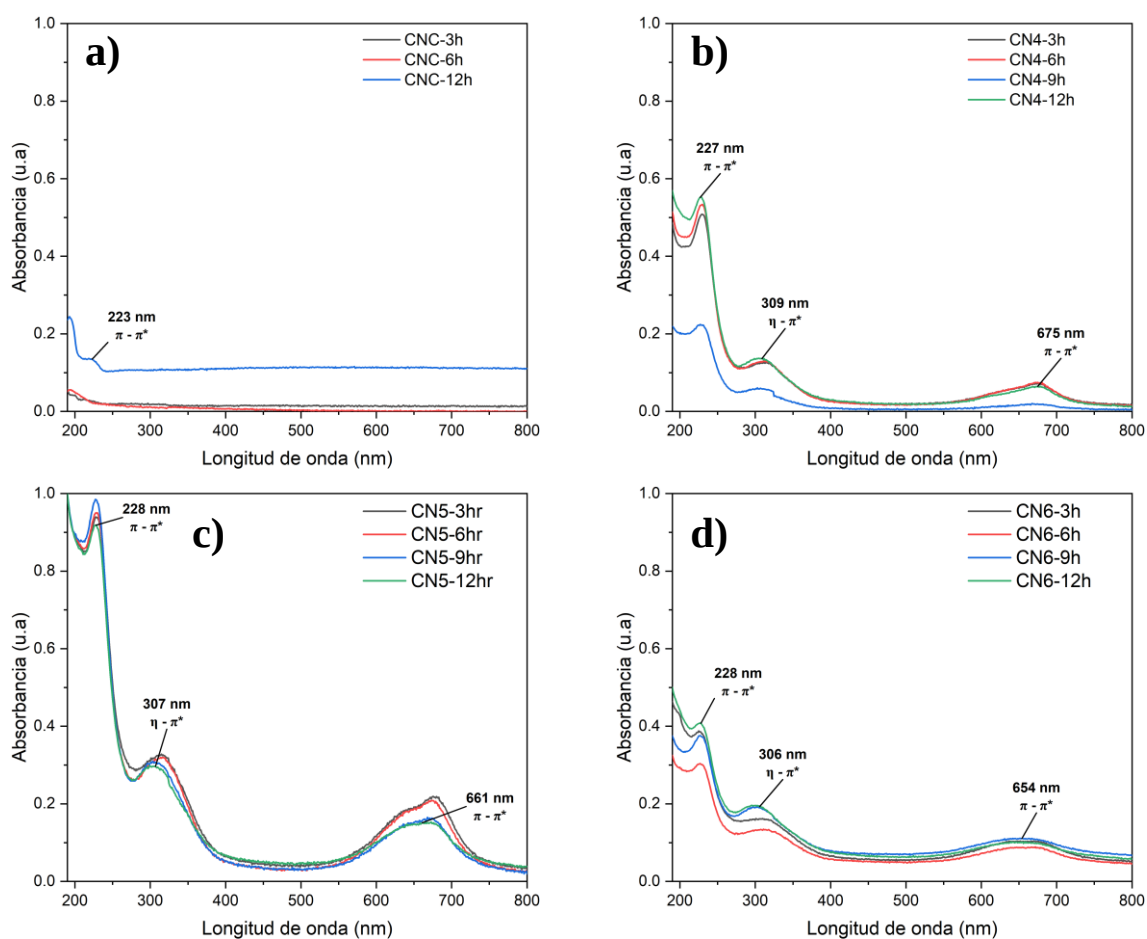


Figura 38. Espectros de absorción UV-Vis: a) muestra control (CNC); b), c), d) CQDs obtenidos a partir de carbón negro como precursor (CN4, CN5, CN6), variando su concentración y el tiempo de tratamiento ultrasónico entre 3 y 12 h.

6.5.2 Caracterización mediante espectroscopia de radiación infrarroja

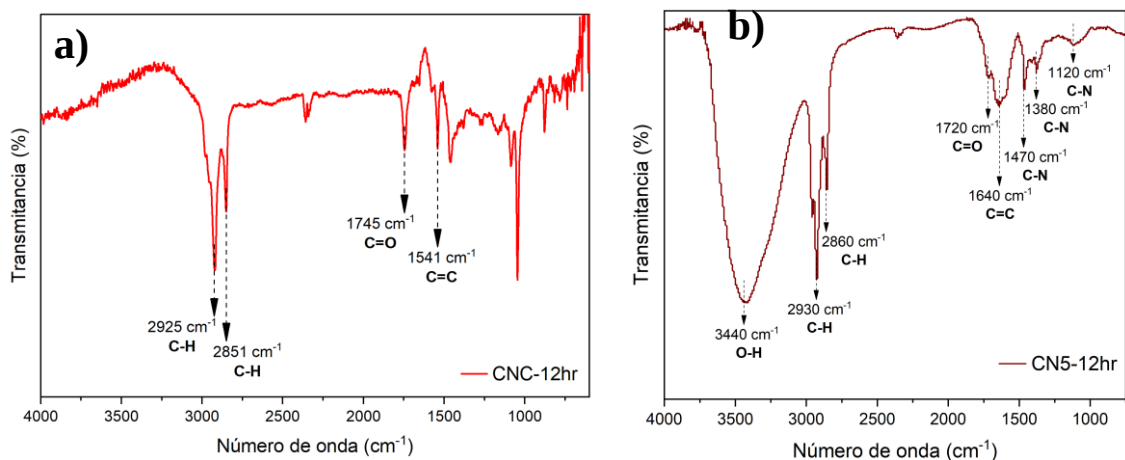


Figura 39. Espectros de FTIR: a) muestra control (CNC); b) CQDs sintetizados a partir del precursor carbón negro (CN5).

En la figura 39 se presenta el espectro de FTIR correspondiente a los CQDs sintetizados a partir de carbón negro, empleando AA y TF como agentes reductores, con un tiempo de reacción de 12 horas.

La banda ancha observada en 3440 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de estiramiento de los grupos **hidroxilo (O-H)**, lo que indica la presencia de alcoholes, fenoles o agua adsorbida en la superficie de los CQDs. Las señales localizadas en 2930 cm^{-1} y 2860 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento de enlaces **C-H**, típicas de grupos alquilo ($-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$), lo que sugiere la presencia de cadenas hidrocarbonadas o residuos orgánicos provenientes tanto del AA como de la descomposición parcial del TF.

La presencia de una banda en 1720 cm^{-1} , la cual se asocia a las vibraciones de estiramiento de enlaces **C=O** de grupos carbonilo, típicos de cetonas, aldehídos o ácidos carboxílicos. Esta señal es indicativa de una funcionalización superficial en oxígeno, por el uso de ácido ascórbico como agente reductor. Por otro lado, la absorción registrada en 1640 cm^{-1} se asocia con las vibraciones de estiramiento de enlaces **C=C**, presentes en dominios aromáticos o gráfiticos.

Las bandas en 1470 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} y 1120 cm^{-1} se asocian a las vibraciones de enlaces **C-N**, lo que sugiere la incorporación de grupos nitrogenados en la superficie de los CQDs. Esto puede estar relacionado con la descomposición parcial de la ftalocianina de cobalto, que contiene nitrógeno en su estructura, favoreciendo el dopaje nitrogenado del material.

6.5.3 Caracterización mediante espectroscopia de fluorescencia (PL)

En la siguiente figura 40 las curvas corresponden a diferentes longitudes de onda de excitación, desde **230 nm hasta 390 nm**. El máximo de emisión más intenso se localiza en **511 nm** (región verde del espectro visible) cuando la excitación es de **310 nm**, mientras que, para excitaciones menores, como **270 nm**, el máximo se desplaza hacia el azul, alrededor de **374 nm**. Este corrimiento al rojo conforme aumenta la longitud de onda de excitación indica la presencia de una distribución heterogénea de tamaños y/o diferentes estados superficiales en los CQDs, lo cual es característico en este tipo de nanomateriales.

El fondo coloreado en la gráfica ayuda a visualizar cómo la emisión cubre desde la región azul hasta la amarilla del espectro visible.

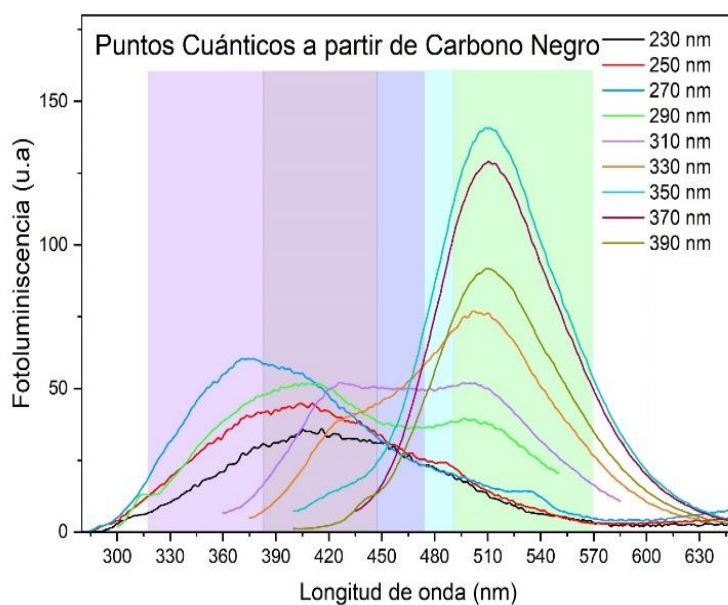
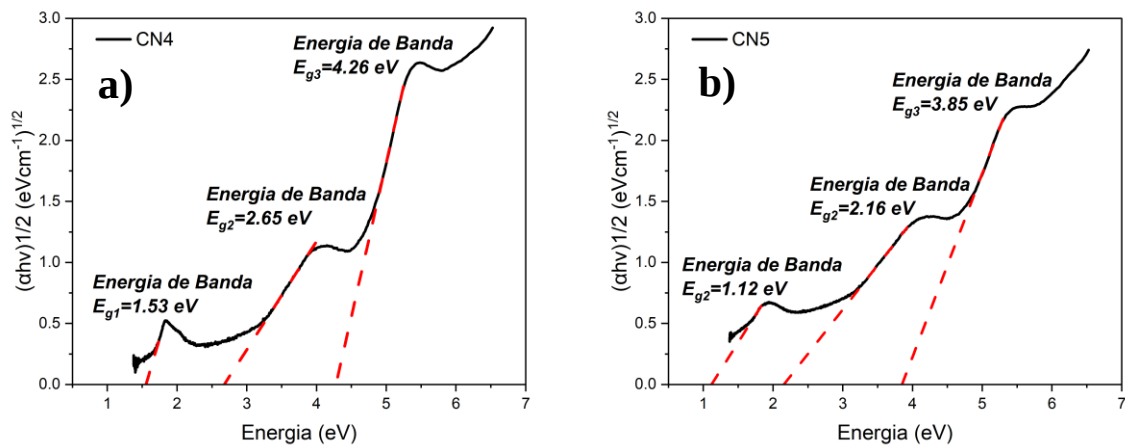


Figura 40. Espectroscopía de PL de CQDS obtenidos a partir de carbon negro (CN5) tras 12 h de tratamiento ultrasónico, registrados a diferentes longitudes de onda de excitación. (350 μ L de la muestra diluidos en 3 mL de agua destilada).

6.5.4 Determinación de la Energía de Banda (Band Gap) mediante el Método de Tauc

Para estimar la energía de banda prohibida (E_g) de los CQDs sintetizados, se aplicó el método de Tauc, ampliamente utilizado en el análisis de materiales semiconductores y nanomateriales con transiciones ópticas indirectas. El procedimiento se basó en los espectros de absorción UV-Vis obtenidos experimentalmente de la muestra **CN5**.

Inicialmente, la longitud de onda (λ) de los espectros se transformó a energía de fotón ($h\nu$) mediante la ecuación $E(\text{eV})=1240/\lambda(\text{nm})$. Posteriormente, se calculó el producto $A \cdot h\nu$, donde A representa la absorbancia experimental. Para la representación gráfica, se utilizó la función $(A \cdot h\nu)^{1/2}$ en función de $h\nu$, siguiendo el modelo de Tauc para transiciones indirectas, que es el tipo de transición óptica predominante en materiales carbonosos amorfos y puntos cuánticos de carbono, como se ha reportado en la literatura [116].



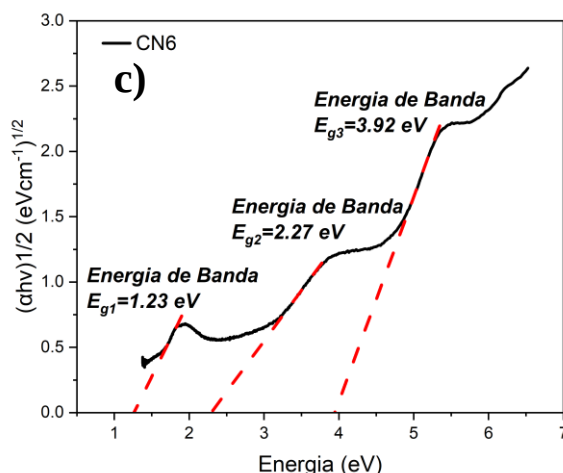


Figura 41. Energía de banda de CQDs sintetizados a partir de carbon negro, correspondientes a las muestras: a) CN4, b) CN5 y c) CN6, después de 12 h de tratamiento con ultrasonido.

La figura 41 muestra la gráfica de Tauc correspondiente a las muestras **CN4, CN5 y CN6**. En el espectro se identifican tres regiones con comportamiento lineal, las cuales fueron ajustadas mediante regresión lineal en los intervalos pertinentes. La extrapolación de estas líneas al eje de energía ($h\nu$) permitió determinar los valores de energía de banda prohibida, obteniéndose: **a)** $E_{g1}=1.53\text{eV}$, $E_{g2}=2.65\text{eV}$ y $E_{g3}=4.26\text{eV}$; **b)** $E_{g1}=1.12\text{eV}$, $E_{g2}=2.17\text{eV}$ y $E_{g3}=3.83\text{eV}$; y **c)** $E_{g1}=1.23\text{eV}$, $E_{g2}=2.27\text{eV}$ y $E_{g3}=3.92\text{eV}$. La presencia de múltiples valores de E_g sugiere una distribución heterogénea de tamaños de CQDs y/o la existencia de diferentes estados superficiales y defectos estructurales, resultado de la síntesis asistida por ultrasonido y la funcionalización con AA y TF.

6.5.5 Caracterización mediante la técnica de potencial Z

La figura 42 muestra la distribución del potencial Z (zeta) de los CQDs obtenidos a partir de carbón negro, empleando AA y TF como agentes reductores mediante síntesis asistida por ultrasonido.

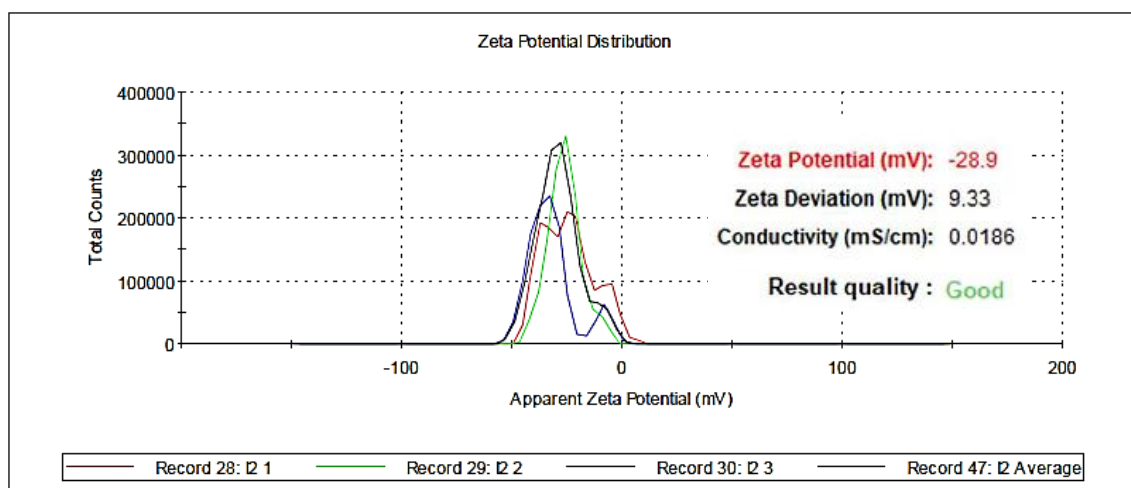


Figura 42. Potencial Z de puntos cuánticos a partir de carbon negro (CN5).

En el gráfico se observa que el valor promedio del potencial zeta es de **-28.9 mV**, con una desviación de **9.33 mV** y una conductividad de **0.0186 mS/cm**. Un potencial zeta negativo y de magnitud considerable (superior a ± 25 mV) indica que las partículas presentan una carga superficial significativa, lo que favorece la repulsión electrostática y, por tanto, una buena estabilidad coloidal en medio acuoso.

La presencia de grupos funcionales oxigenados y nitrogenados, introducidos durante la síntesis por el AA y TF, contribuye a la carga superficial negativa observada. Además, la técnica de ultrasonido favorece la dispersión y funcionalización homogénea de los CQDs, lo que se refleja en la distribución relativamente estrecha del potencial zeta.

6.5.6 Caracterización mediante TEM

La figura 43 muestra una imagen obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) de CQDs sintetizados a partir de carbón negro, empleando AA y TF como agentes reductores. En la imagen se observa una distribución uniforme de nanopartículas con morfología predominantemente esférica y contraste oscuro, características típicas de los CQDs.

La barra de escala de 5 nm permite estimar el tamaño de las partículas, observándose en el histograma una distribución de los CQDs en el rango de 1 a 8 nm con un diámetro promedio de $3.65 \text{ nm} \pm 1.79$. La forma esférica observada puede atribuirse a la estabilización superficial proporcionada por los grupos funcionales introducidos durante la síntesis, principalmente

derivados del AA y TF. Estos grupos funcionales no solo previenen la aglomeración de las nanopartículas, sino que también contribuyen a la dispersión coloidal y a la funcionalización superficial, aspectos importantes para aplicaciones en medios acuosos y para la posterior modificación química de los CQDs.

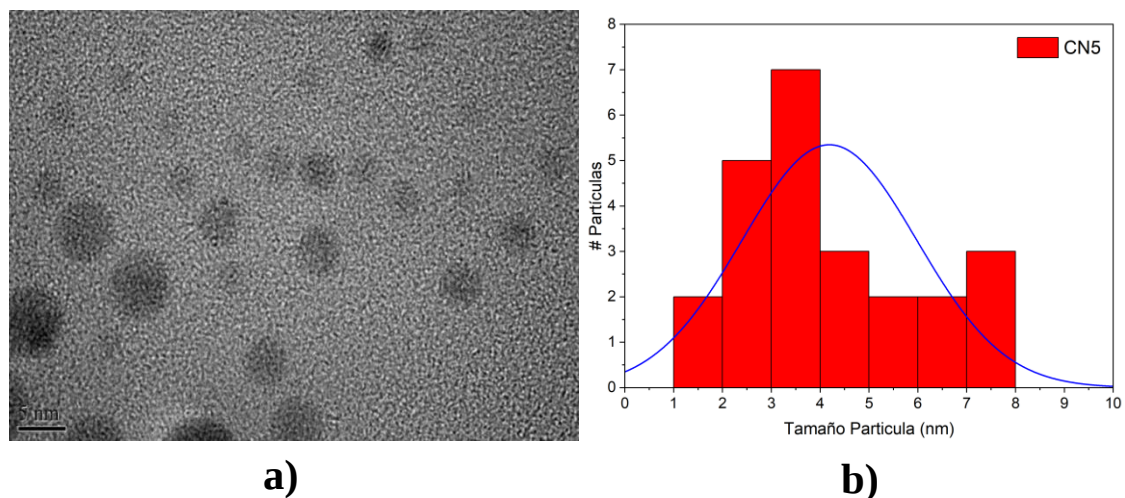


Figura 43. a) Imagen TEM y b) histograma de distribución de tamaño de partículas de los CQDs a partir de Carbon Negro (CN5) después de ultrasonido de 12 h.

6.6 Síntesis de GQDs utilizando como precursor Grafeno, mediante tratamiento de ultrasonido y su caracterización

En la figura 44 se muestran dos aspectos de los GQDs: en estado líquido, se observa una solución transparente bajo luz blanca, mientras que bajo irradiación UV (365nm) tienen una fluorescencia azul-verde, lo que confirma una de las características que es absorber y emitir energía en el rango visible.

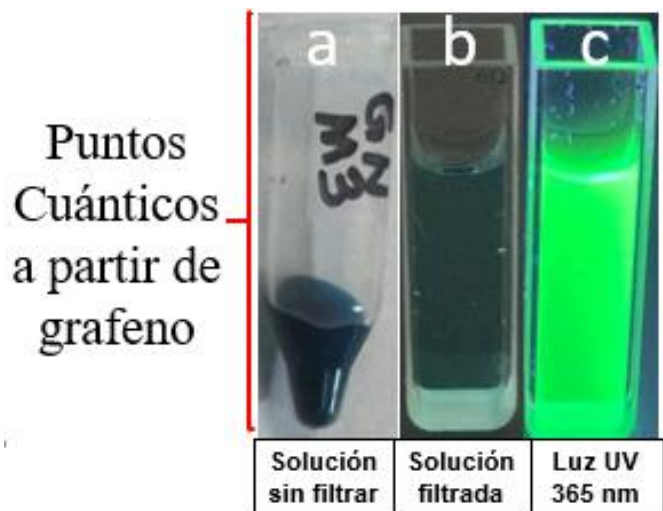


Figura 44. Obtención de puntos cuánticos a partir de grafeno (muestra GN9) tras 12 h de tratamiento ultrasónico: a) solución sin filtrar bajo luz blanca, b) solución filtrada bajo luz blanca, y c) emisión de fluorescencia bajo irradiación con luz UV (365 nm).

6.6.1 Caracterización mediante técnica de UV-Vis

En la figura 45 se muestran los espectros UV-Vis y en todos los casos, se observan dos bandas principales: una en un rango entre los **200 - 212 nm**, atribuida a transiciones $\pi - \pi^*$ de anillos aromáticos o dominios grafíticos, y otra entre los **300 - 320 nm**, correspondiente a transiciones $n - \pi^*$ asociadas a grupos funcionales oxigenados (como carbonilos o carboxilos) en la superficie de los CQDs. También, se identifica una banda de absorción en **620 - 660 nm**, la cual puede atribuirse a la banda Q de metales libres de ftalocianina correspondiente a la transición $\pi - \pi^*$ (Baker et al. 2010), esto puede ser por la acción combinada de los agentes reductores y el tiempo de ultrasonido.

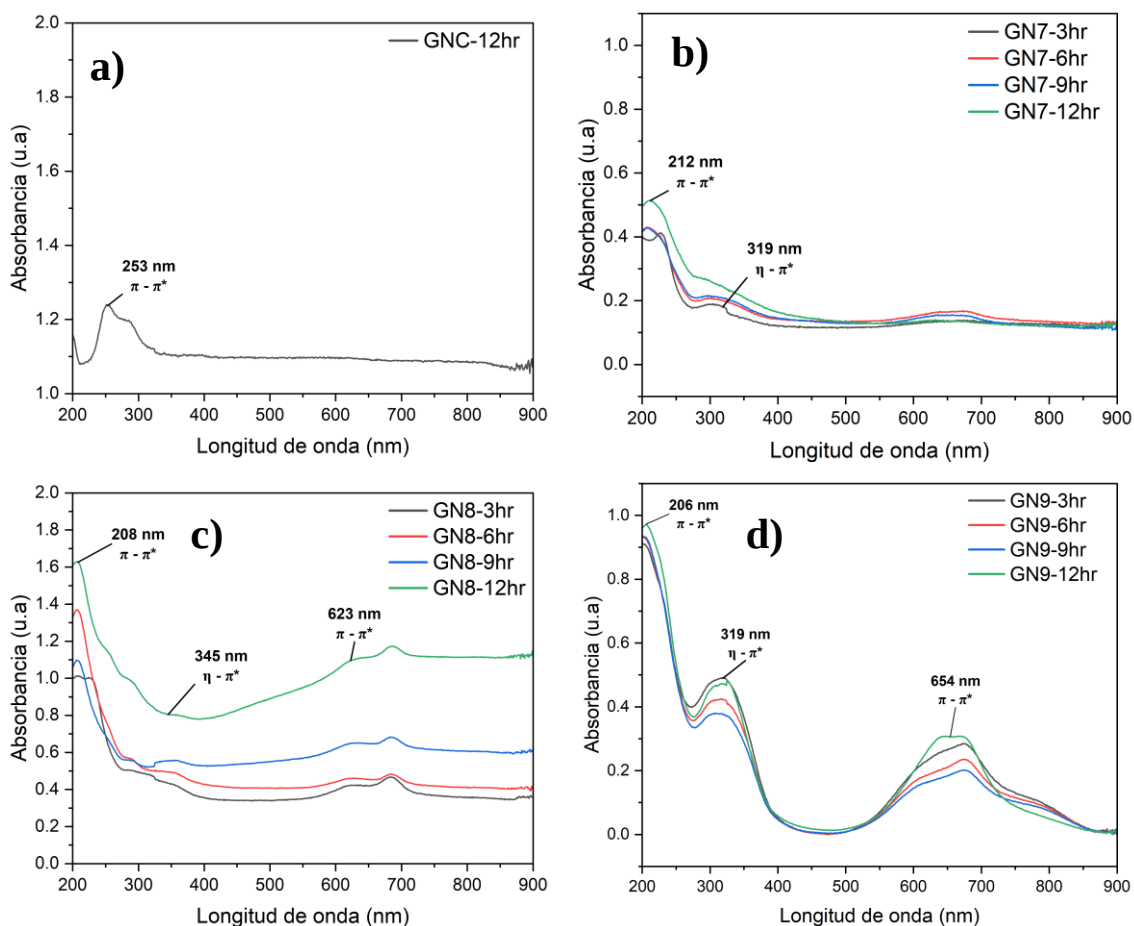


Figura 45. Espectro de absorción UV-Vis: a) muestra control (GNC); b–d) CQDs sintetizados a partir de diferentes concentraciones del precursor grafeno (GN7, GN8 y GN9), con tiempos de ultrasonido variables entre 3 y 12 horas.

6.6.2 Caracterización mediante espectroscopia de radiación infrarroja

La figura 46 presenta el espectro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se observa una banda ancha en la región de 3419 cm^{-1} , atribuida a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo (**O–H**), lo que indica la presencia de alcoholes, fenoles o agua adsorbida en la superficie de los GQDs.

Las señales en 2963 cm^{-1} , 2929 cm^{-1} y 2856 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento de enlaces **C–H**, típicas de grupos alquilo (**–CH₂–** y **–CH₃**), lo que sugiere la presencia de cadenas hidrocarbonadas o residuos orgánicos derivados de los agentes reductores.

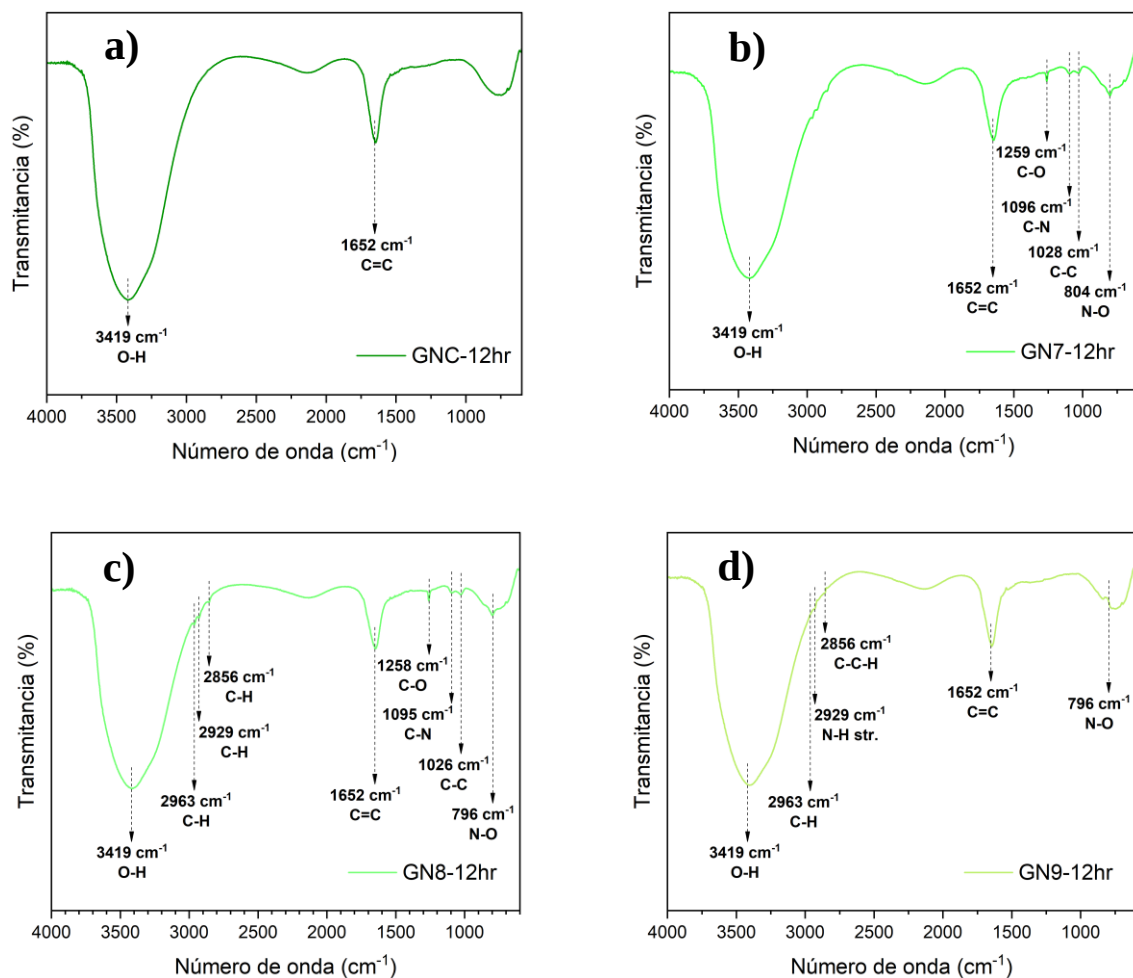


Figura 46. Espectros FT-IR: a) muestra control (GNC); b–d) CQDs sintetizados a partir de distintas concentraciones del precursor grafeno (GN7, GN8 y GN9).

En la región de 1652 cm^{-1} se observa una banda atribuida a las vibraciones de estiramiento de enlaces dobles carbono-carbono (**C=C**), típicas de dominios aromáticos o grafiticos presentes en la estructura de los GQDs.

La banda observada en 1258 cm^{-1} se atribuye a enlaces simples de **C-O**. Por otro lado, la banda en 1095 cm^{-1} corresponde principalmente a enlaces simples **C-C**. Finalmente, la banda registrada en 796 cm^{-1} se asocia a las vibraciones fuera del plano de enlaces **N-O** en anillos aromáticos.

6.6.3 Caracterización mediante espectroscopia de fluorescencia (PL)

En la siguiente figura 47 las curvas corresponden a diferentes longitudes de onda de excitación, desde **280 nm hasta 390 nm**. El máximo de emisión más intenso se localiza en **432 nm** (región azul - verde del espectro visible) cuando la excitación es de **330 nm**, mientras que, para excitaciones menores, como **280 nm**, el máximo se desplaza hacia el azul, alrededor de **416 nm**.

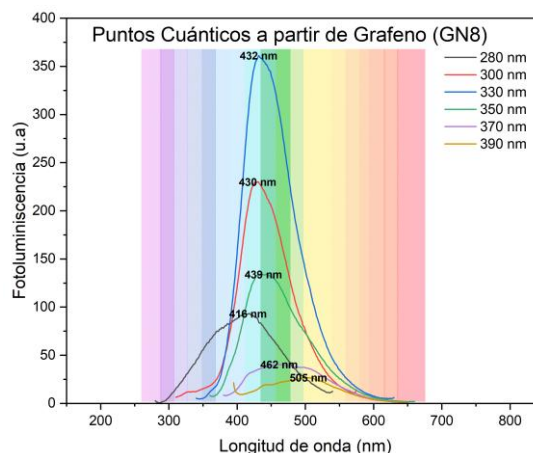


Figura 47. Espectroscopía de PL de CQDs obtenidos a partir de grafeno (GN8) tras 12 h de tratamiento ultrasónico, evaluados a diferentes longitudes de onda de excitación. Se utilizaron 3 mL de la solución para cada medición.

Es importante resaltar que, para una longitud de onda de excitación de **390 nm**, se tiene una emisión máxima de **505 nm**, el cual, no es muy intensa, pero nos da indicios de un corrimiento hacia el rojo visible. El fondo coloreado en la gráfica ayuda a visualizar cómo la emisión cubre desde la región azul hasta la amarilla del espectro visible.

6.6.4 Determinación de la Energía de Banda (Band Gap) mediante el Método de Tauc

La figura 48 muestra la gráfica de Tauc correspondiente a las muestras GN7, GN8 y GN9. En el espectro se identifican tres regiones con comportamiento lineal, las cuales fueron ajustadas mediante regresión lineal en los intervalos pertinentes. La extrapolación de estas líneas al eje de energía ($h\nu$) permitió determinar los valores de energía de banda prohibida, obteniéndose: a) $E_{g1}=1.02\text{eV}$ y $E_{g2}=2.63\text{eV}$; b) $E_{g1}=0.79\text{eV}$ y $E_{g2}=2.65\text{eV}$; y c) $E_{g1}=1.46\text{eV}$, $E_{g2}=2.74\text{eV}$ y $E_{g3}=3.48\text{eV}$. La presencia de múltiples valores de E_g sugiere una distribución heterogénea de

tamaños de QDs y/o la existencia de diferentes estados superficiales y defectos estructurales, resultado de la síntesis asistida por ultrasonido y la funcionalización con AA y TF.

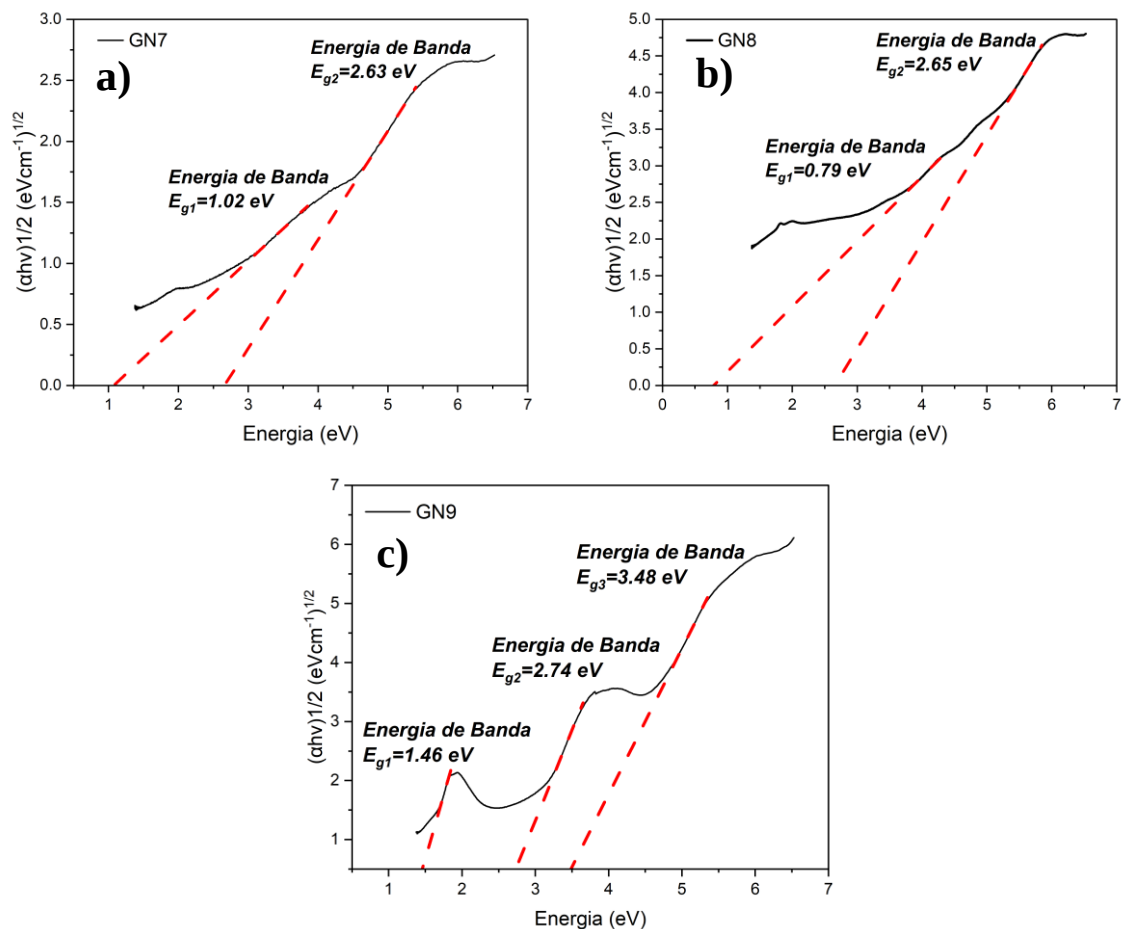


Figura 48. Energía de banda de GQDs obtenidos a partir de las muestras a) GN7, b) GN8 y c) GN9, tras 12 h de tratamiento con ultrasonido.

6.6.5 Caracterización mediante la técnica de potencial Z

La figura 49 muestra la distribución del potencial Z (zeta) de los GQDs obtenidos a partir de grafeno (muestra GN8), empleando AA y TF como agentes reductores mediante síntesis asistida por ultrasonido.

En el gráfico se observa que el valor promedio del potencial zeta es de **-27.5 mV**, con una desviación de **6.51 mV** y una conductividad de **0.0317 mS/cm**. Un potencial zeta negativo y de magnitud considerable (superior a **±25 mV**) indica que las partículas presentan una carga superficial significativa, lo que favorece la repulsión electrostática y, por tanto, una buena

estabilidad coloidal en medio acuoso.

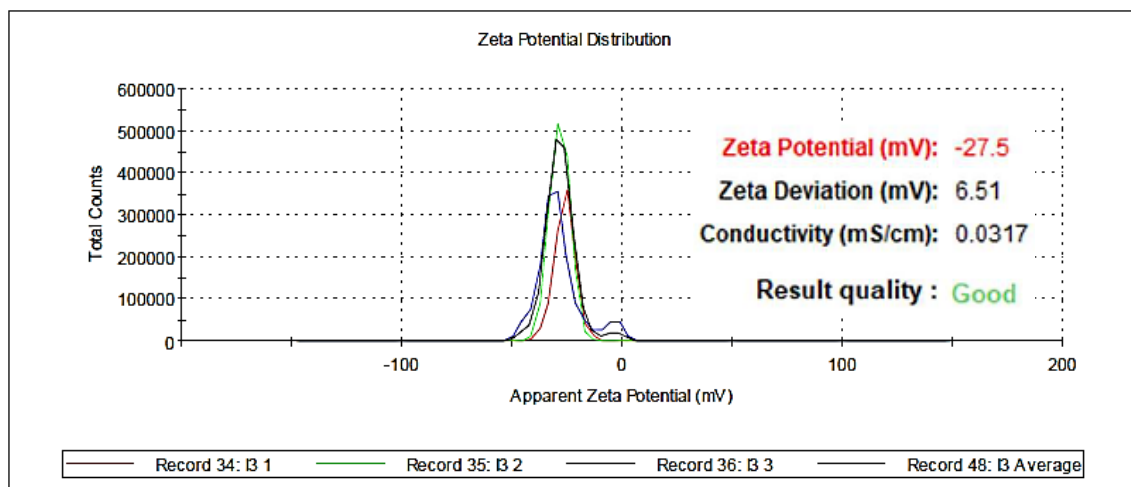


Figura 49. Potencial Z de punto cuántico a partir de carbon negro (GN8).

6.6.6 Caracterización mediante TEM

La figura 50 muestra una imagen obtenida mediante **TEM**, de GQDs sintetizados a partir de carbón negro, empleando AA y TF como agentes reductores. En ella se observa una distribución de nanopartículas de distintas formas, y contraste oscuro debido a zonas de alta densidad de átomos, características de los GQDs.

La barra de escala de **100 nm** permite estimar el tamaño de las partículas, observándose en el histograma una distribución de los GQDs en el rango de **1 a 10 nm** con un diámetro promedio de **4.52 nm ± 2.93**. La morfología observada puede atribuirse a la estabilización superficial proporcionada por los grupos funcionales introducidos durante la síntesis, principalmente derivados del AA y TF.

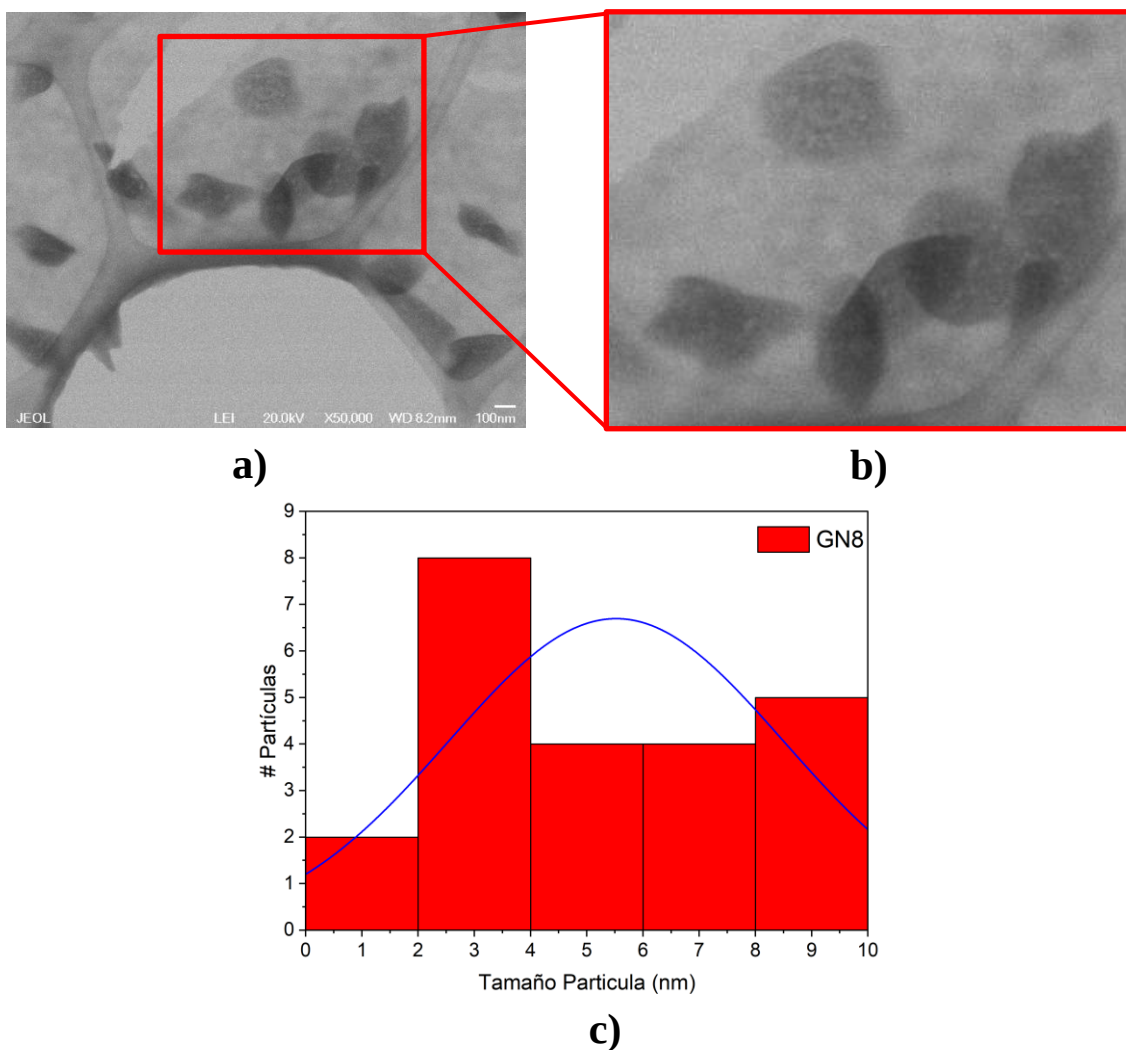


Figura 50. a) Imagen TEM, b) aumento de la región seleccionada, y c) histograma de distribución de tamaño de partículas de los GQDs a partir de Grafeno (GN8) después de ultrasonido de 12 h.

6.7 Síntesis de GoQDs utilizando como precursor Grafeno Oxidado, mediante tratamiento de ultrasonido y su caracterización

En la figura 51 se muestran dos aspectos de los GoQDs: en estado líquido, se observa una solución transparente bajo luz blanca, mientras que bajo irradiación UV (365nm) tienen una fluorescencia azul-verde, lo que confirma una de las características que es absorber y emitir energía en el rango visible.

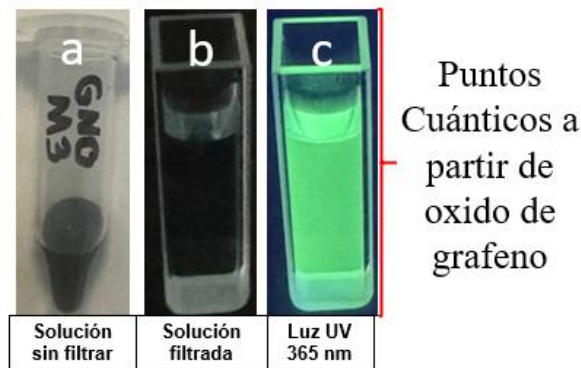
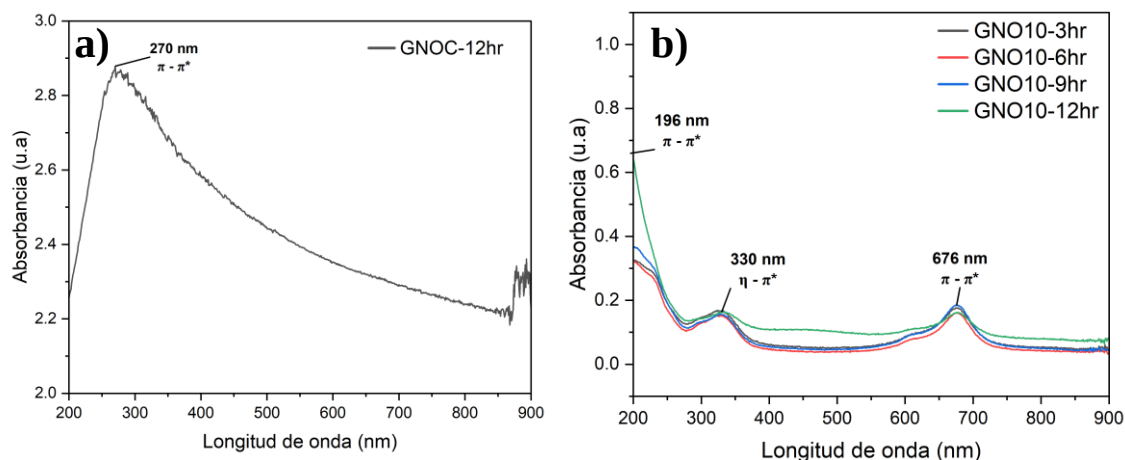


Figura 51. a) Muestra GNO10 sin filtrar; b) solución filtrada observada bajo luz blanca; y c) fluorescencia de puntos cuánticos derivados de grafeno oxidado bajo luz UV (365 nm), tras 12 h de tratamiento ultrasónico.

6.7.1 Caracterización mediante técnica de UV-Vis

En la figura 52 se muestran los espectros UV-Vis y en todos los casos, se observan dos bandas principales: una en un rango entre los **190 - 270 nm**, atribuida a transiciones $\pi - \pi^*$ de anillos aromáticos o dominios grafíticos, y otra entre los **300 - 330 nm**, correspondiente a transiciones $n - \pi^*$ asociadas a grupos funcionales oxigenados (como carbonilos o carboxilos) en la superficie de los GoQDs.

También, se identifica una banda de absorción en **670 - 680 nm**, la cual puede atribuirse a la banda Q de metales libres de ftalocianina correspondiente a la transición $\pi - \pi^*$ (Baker et al. 2010). E, esto puede ser por la acción combinada de los agentes reductores y el tiempo de ultrasonido.



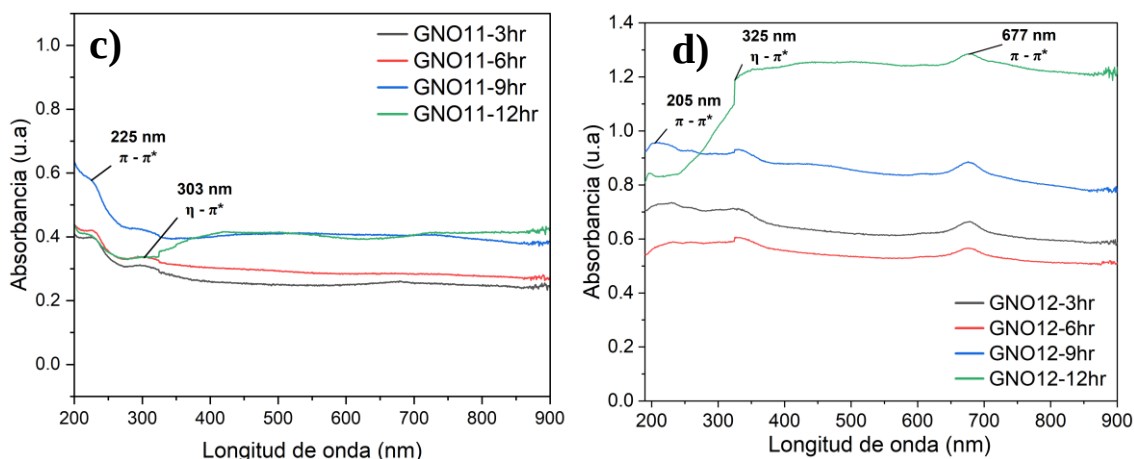


Figura 52. Espectros de absorción UV-Vis: a) muestra control (GNOC); b–d) GoQDs obtenidos a partir de diferentes concentraciones del precursor grafeno oxidado (GNO10, GNO11 y GNO12), tratados con ultrasonido durante intervalos de 3 a 12 h.

6.7.2 Caracterización mediante espectroscopia de radiación infrarroja

La figura 53 presenta el espectro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se observa una banda ancha en la región de $3405 - 3420 \text{ cm}^{-1}$, atribuida a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo (**O–H**), lo que indica la presencia de alcoholes, fenoles o agua adsorbida en la superficie de los GoQDs.

Las señales en 2963 cm^{-1} , 2929 cm^{-1} y 2856 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento de enlaces **C–H**, típicas de grupos alquilo (**–CH₂–** y **–CH₃**), lo que sugiere la presencia de cadenas hidrocarbonadas o residuos orgánicos derivados de los agentes reductores.

En la región de 1652 cm^{-1} se observa una banda atribuida a las vibraciones de estiramiento de enlaces dobles carbono-carbono (**C=C**), típicas de dominios aromáticos o grafiticos presentes en la estructura de los GQDs.

La banda observada en 1262 cm^{-1} se atribuye a enlaces simples de **C–O**. Por otro lado, la banda en 1098 cm^{-1} corresponde principalmente a enlaces simples **C–C**. Finalmente, la banda registrada en 801 cm^{-1} se asocia a las vibraciones fuera del plano de enlaces **N–O** en anillos aromáticos.

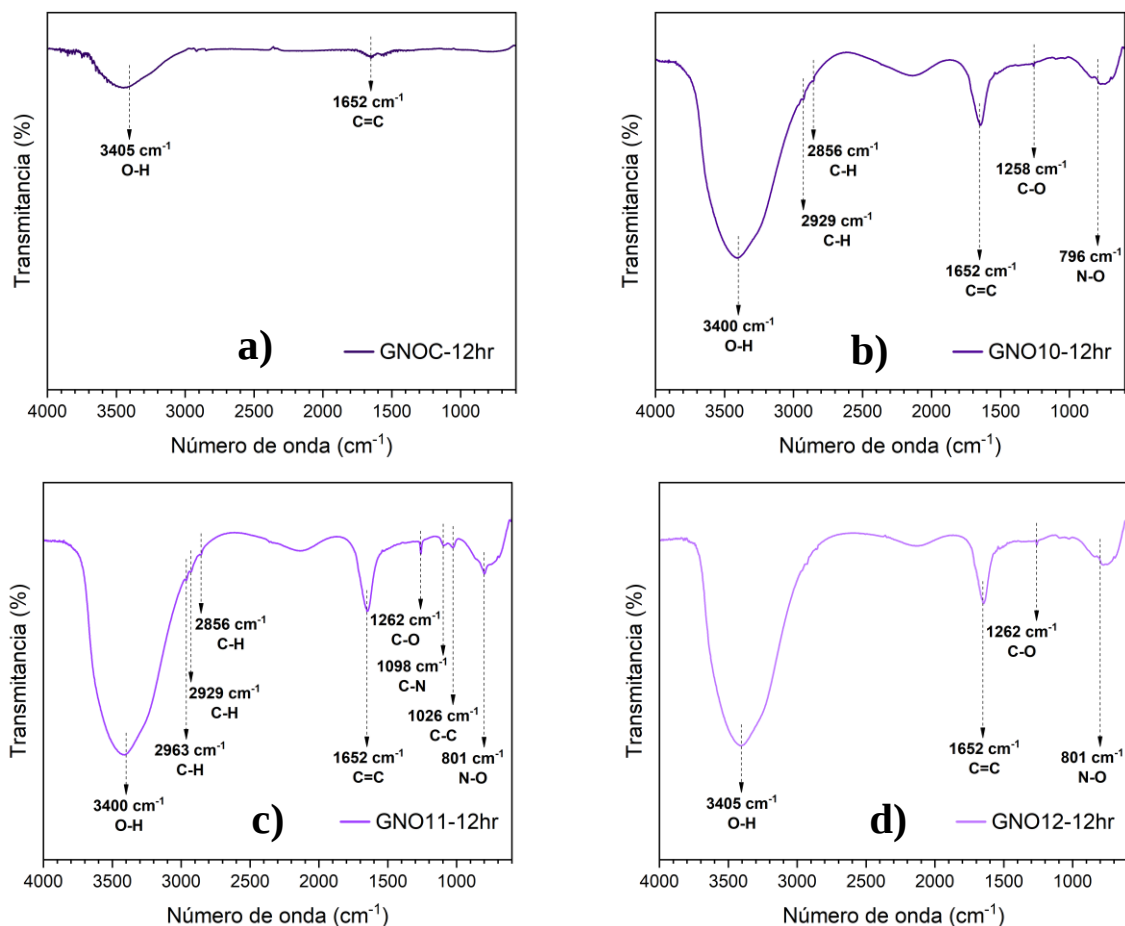


Figura 53. Espectros FTIR: a) muestra control (GNOC); y b–d) GoQDs obtenidos a partir de diferentes concentraciones del precursor de grafeno oxidado: b) GNO10, c) GNO11 y d) GNO12.

6.7.3 Caracterización mediante espectroscopia de fluorescencia (PL)

En la siguiente figura 54 las curvas corresponden a diferentes longitudes de onda de excitación, desde **280 nm hasta 390 nm**. El máximo de emisión más intenso se localiza en **432 nm** (región azul - verde del espectro visible) cuando la excitación es de **330 nm**, mientras que, para excitaciones menores, como **280 nm**, el máximo se desplaza hacia el morado - azul, alrededor de **379 nm**.

El fondo coloreado en la gráfica ayuda a visualizar cómo la emisión cubre desde la región azul hasta la amarilla del espectro visible.

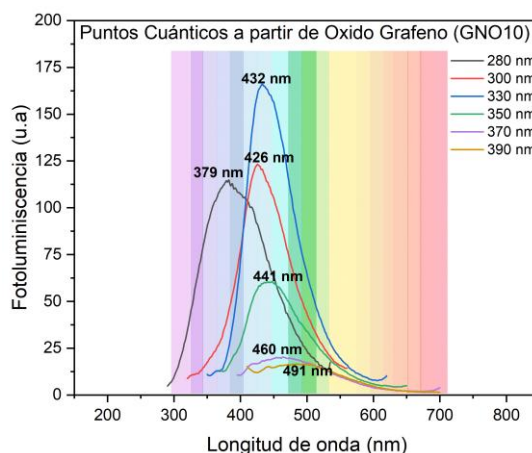


Figura 54. Espectros de PL de puntos cuánticos sintetizados a partir de grafeno oxidado (GNO10) tras 12 h de tratamiento con ultrasonido, evaluados a diferentes longitudes de onda de excitación (3 mL de solución).

6.7.4 Determinación de la Energía de Banda (Band Gap) mediante el Método de Tauc

La figura 55 muestra la gráfica de Tauc correspondiente a las muestras **GNO10**, **GNO11** y **GNO12**. En el espectro se identifican tres regiones con comportamiento lineal, las cuales fueron ajustadas mediante regresión lineal en los intervalos pertinentes. La extrapolación de estas líneas al eje de energía ($h\nu$) permitió determinar los valores de energía de banda prohibida, obteniéndose: **a) $E_{g1}=1.40\text{eV}$, $E_{g2}=2.02\text{eV}$ y $E_{g3}=3.65\text{eV}$; b) $E_{g1}=1.11\text{eV}$ y $E_{g2}=2.80\text{eV}$; y c) $E_{g1}=0.92\text{eV}$ y $E_{g2}=1.97\text{eV}$.** La presencia de múltiples valores de **E_g** sugiere una distribución heterogénea de tamaños de GoQDs y/o la existencia de diferentes estados superficiales y defectos estructurales, resultado de la síntesis asistida por ultrasonido y la funcionalización con AA y TF.

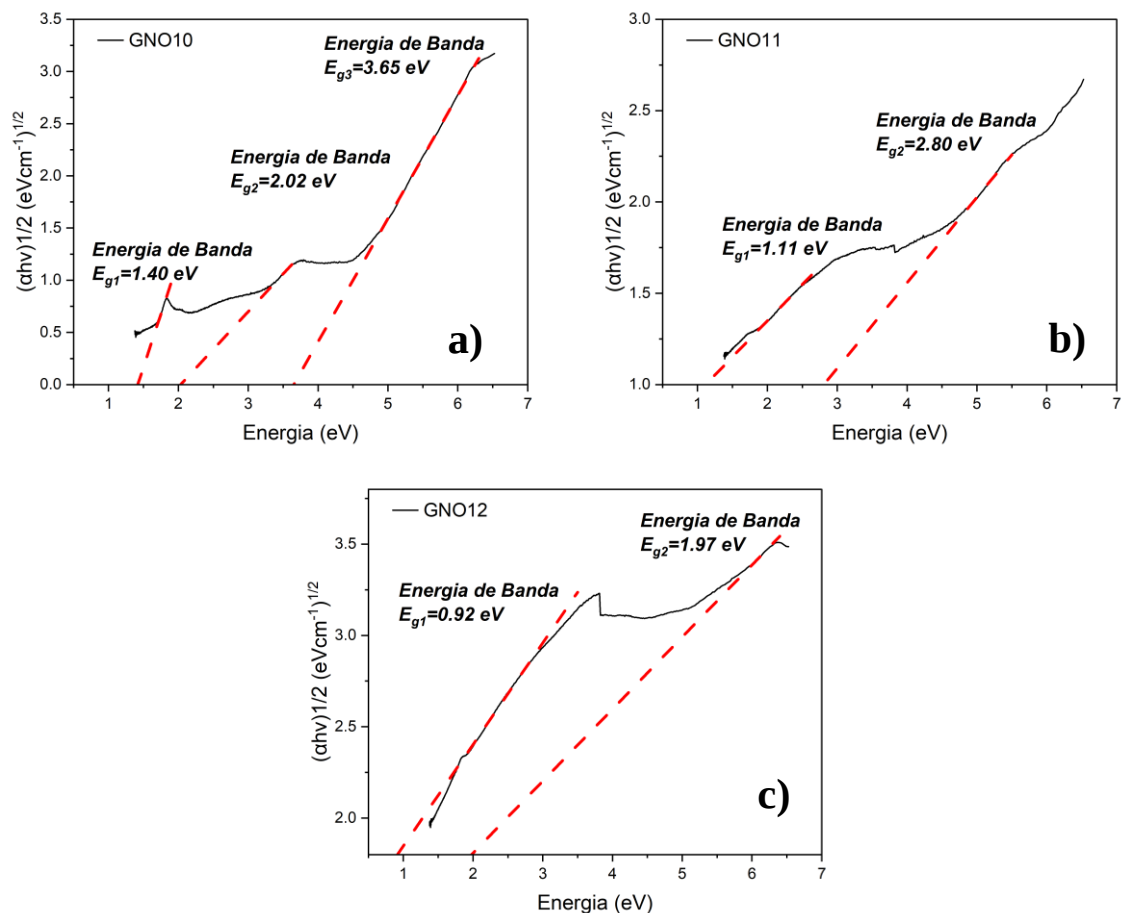


Figura 55. Energía de banda de GoQDs a partir de muestras de Grafeno Oxidado a) GNO10, b) GNO11, y c) GNO12, después de ultrasonido de 12 hrs.

6.7.5 Caracterización mediante la técnica de potencial Z

La figura 56 muestra la distribución del potencial Z (zeta) de los puntos cuánticos de grafeno (GoQDs) obtenidos a partir de grafeno (muestra GNO11), empleando AA y TF como agentes reductores mediante síntesis asistida por ultrasonido.

En el gráfico se observa que el valor promedio del potencial zeta es de **-18.7 mV**, con una desviación de **9.67 mV** y una conductividad de **0.0310 mS/cm**. Un potencial zeta negativo y de magnitud considerable (superior a **±25 mV**) indica que las partículas presentan una carga superficial significativa, lo que favorece la repulsión electrostática y, por tanto, una buena estabilidad coloidal en medio acuoso. En este caso es menor a **±25 mV**, por lo tanto, la muestra

tiene una estabilidad regular.

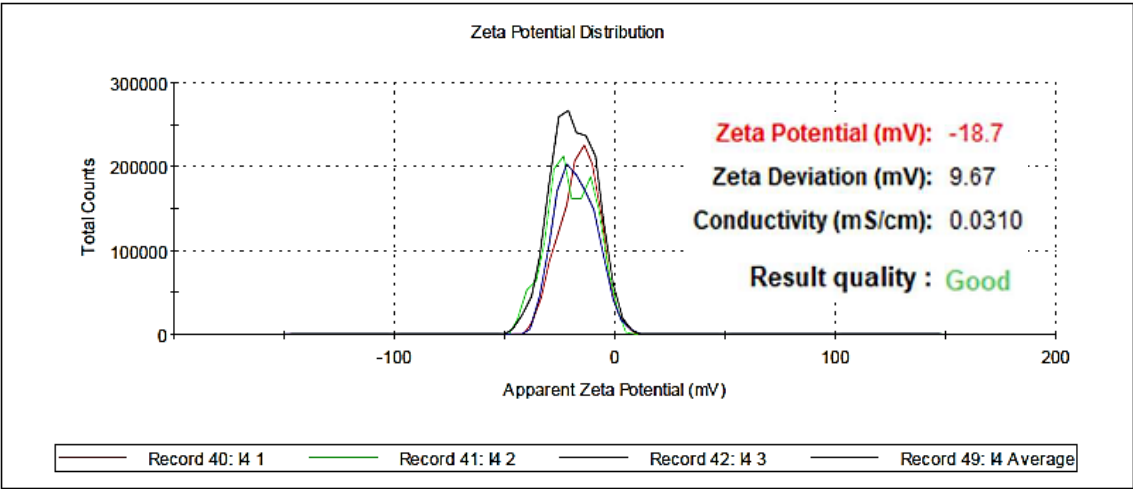


Figura 56. Potencial Z de puntos cuánticos a partir de carbon negro (GNO11).

CAPITULO 7: CONCLUSIONES

La presente investigación logró la síntesis por medio de una metodología “verde” de puntos cuánticos de carbono (CQDs) empleando ultrasonido como técnica principal, utilizando como precursores grafito, carbón negro, grafeno y óxido de grafeno. Los resultados obtenidos a partir de la caracterización óptica, estructural y morfológica de los CQDs permiten establecer una discusión integral sobre la influencia del precursor, las condiciones de síntesis y el comportamiento fotoluminiscente de los nanomateriales obtenidos.

Desde el punto de vista de la síntesis, la metodología basada en ultrasonido demostró ser eficiente y reproducible para la obtención de CQDs con tamaños nanométricos y buena dispersión, sin necesidad de emplear reactivos tóxicos ni condiciones extremas de temperatura o presión. La variación en la naturaleza del precursor de carbono influyó notablemente en las propiedades ópticas y estructurales de los CQDs. En particular, se observó que los CQDs derivados de carbón negro y grafeno mostraron una mayor uniformidad en tamaño. Además, el grafeno y el óxido de grafeno presentaron una intensidad de emisión más alta en comparación con los obtenidos a partir de carbón negro y grafito. Cabe mencionar que los resultados de emisión de fotoluminiscencia en estos dos últimos precursores (carbón negro y grafito) tienen un amplio rango de emisión de longitud de onda, que va desde los **420nm** hasta **510nm**. Esto sugiere que la estructura cristalina y el grado de grafitización del precursor juegan un papel determinante en la calidad final del nanomaterial.

Los espectros de absorción UV-Vis y de fotoluminiscencia (PL) evidenciaron que los CQDs presentan una fuerte dependencia de sus propiedades ópticas respecto al precursor y al tiempo de sonicación. Se identificó un corrimiento en la longitud de onda de emisión máxima conforme se modificaba la longitud de onda de excitación, fenómeno característico de los CQDs y atribuido a la presencia de diferentes estados superficiales y dominios de conjugación $\pi - \pi^*$ y $\eta - \pi^*$. Todos los CQDs sintetizados mostraron máximos de emisión en la región azul-verde del espectro visible, con intensidades superiores y mayor estabilidad frente a la variación de la excitación, lo que los posiciona como candidatos atractivos para aplicaciones optoelectrónicas y de bioimagen.

El análisis por espectroscopía infrarroja (FTIR) confirmó la presencia de grupos funcionales oxigenados e hidroxilados en la superficie de los CQDs, resultado de la interacción con los agentes reductores y el medio acuoso durante la síntesis. Estos grupos funcionales no solo favorecen la dispersión coloidal y la estabilidad en solución, sino que también contribuyen a la modulación de los estados electrónicos superficiales responsables de la fotoluminiscencia. La presencia de defectos superficiales y la posibilidad de dopaje con heteroátomos abren la puerta a la ingeniería de propiedades ópticas a medida, ajustando la emisión y la eficiencia cuántica según las necesidades de la aplicación.

La caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) reveló que los CQDs obtenidos presentan tamaños promedio entre 2 y 6 nm, con distribuciones relativamente estrechas y morfologías esféricas. Se observó que el tiempo de sonicación y la concentración del precursor influyen directamente en el tamaño final de los CQDs, en concordancia con el efecto de confinamiento cuántico reportado en la literatura. Además, el análisis de potencial Z indicó una buena estabilidad coloidal, lo que es fundamental para aplicaciones en medios acuosos y biológicos.

En términos de discusión, los resultados obtenidos confirman que la síntesis usando una metodología “verde” por ultrasonido es una alternativa viable y sostenible para la producción de CQDs, permitiendo el control de parámetros estructurales y ópticos mediante la selección adecuada de precursores y condiciones de síntesis. La comparación entre los diferentes precursores evidencia que la estructura inicial del carbono y su grado de orden afectan directamente la eficiencia de conversión y las propiedades finales de los CQDs. Los materiales derivados de grafito y grafeno, con mayor orden estructural, favorecen la formación de dominios π -conjugados extensos, lo que se traduce en una mayor intensidad de emisión y estabilidad óptica.

Finalmente, se concluye que los CQDs obtenidos en este trabajo presentan características ópticas y estructurales comparables a los reportados en la literatura, con la ventaja adicional de haber sido sintetizados mediante un proceso ambientalmente amigable. La versatilidad en la modulación de sus propiedades, junto con su baja toxicidad y alta estabilidad, los posiciona como materiales prometedores para aplicaciones en sensores, dispositivos optoelectrónicos y bioimagen. Se recomienda continuar explorando la funcionalización superficial y el dopaje controlado como estrategias para optimizar aún más el desempeño de los CQDs en aplicaciones específicas.

CAPITULO 8: RECOMENDACIONES

A partir de los resultados obtenidos en este estudio, se proponen las siguientes líneas de investigación futura, orientadas a perfeccionar los sistemas desarrollados y ampliar su aplicabilidad:

1. Optimización de parámetros de síntesis

Se recomienda llevar a cabo estudios sistemáticos para optimizar las condiciones de síntesis (como temperatura, tiempo de reacción y proporciones molares), con el objetivo de maximizar la eficiencia cuántica y la estabilidad óptica de los CQDs. Para ello, herramientas estadísticas como la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR) podrían emplearse eficazmente para identificar las condiciones experimentales más favorables.

2. Funcionalización superficial dirigida

Profundizar en la modificación química de la superficie de los CQDs mediante la introducción controlada de grupos funcionales (como $-NH_2$, $-COOH$ o PEG) permitiría mejorar su dispersión en medios biológicos, su biocompatibilidad y su potencial de direccionamiento específico, ampliando sus aplicaciones en biomedicina.

3. Exploración de precursores alternativos

Se sugiere investigar la síntesis de CQDs a partir de recursos naturales y renovables, como extractos vegetales, lo cual podría conferir nuevas propiedades ópticas y mejorar la sostenibilidad del proceso.

4. Modelado computacional complementario

La incorporación de simulaciones computacionales permitiría entender con mayor profundidad la relación entre estructura y fotoluminiscencia en los CQDs, facilitando el diseño racional de nuevas estructuras con propiedades ópticas ajustadas a aplicaciones específicas.

5. Aplicaciones

Se sugiere avanzar hacia la evaluación funcional de los CQDs obtenidos en esta tesis en

contextos reales, explorando su desempeño en aplicaciones específicas en ramas de la industria y biomedicina.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Emsley, *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*, ISBN: 978-0199605637. 2011.
- [2] Mario Quintili, 'Cuadernos del Centro de Estudios en Diseño y Comunicación. Ensayos', 1853-3523 (versión On-line), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, 2012.
- [3] N. Taniguchi, 'On the basic concept of nano-technology', in *Proceedings of the International Conference on Production Engineering*, Tokyo: Japan Society of Precision Engineering, 1974.
- [4] Richard P. Feynman, '[3]1960Bottom', *Engineering and Science*, vol. 23, pp. 22–36, 1960.
- [5] K. E. Drexler, *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*. New York: Anchor Books, 1986.
- [6] M. C. , B. W. S. Roco, *Converging Technologies for Improving Human Performance*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2003. doi: 10.1007/978-94-017-0359-8.
- [7] G. M. Whitesides and J. C. Love, 'The Art of Building Small', *Sci Am*, vol. 285, no. 3, pp. 38–47, Sep. 2001, doi: 10.1038/scientificamerican0901-38.
- [8] A. Hirsch, 'The era of carbon allotropes', *Nat Mater*, vol. 9, no. 11, pp. 868–871, Nov. 2010, doi: 10.1038/nmat2885.
- [9] S. Iijima, 'Helical microtubules of graphitic carbon', *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, Nov. 1991, doi: 10.1038/354056a0.
- [10] K. S. Novoselov *et al.*, 'Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films', *Science* (1979), vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [11] E. Zinner, S. Amari, B. Wopenka, and R. S. Lewis, 'Interstellar graphite in meteorites: Isotopic compositions and structural properties of single graphite grains from Murchison', *Meteoritics*, vol. 30, no. 2, pp. 209–226, Mar. 1995, doi: 10.1111/j.1945-5100.1995.tb01115.x.
- [12] W. A. Deer, R. A. Howie, and J. Zussman, *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*, 3rd ed. Mineralogical Society, 2013.
- [13] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, 'Intercalation compounds of graphite', *Adv Phys*, vol. 51, no. 1, pp. 1–186, Jan. 2002, doi: 10.1080/00018730110113644.
- [14] T. Brandes, *Quantum Transport: An Introduction to Nanoscience*. Cambridge University Press, 2005.
- [15] B. (Ed.) Bhushan, *Springer Handbook of Nanotechnology*, 4th Edition. Springer, 2017.
- [16] James E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook* . Springer, 2007.

- [17] N. Mounet and N. Marzari, ‘High-accuracy first-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamical properties of diamond, graphite, and derivatives’, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 71, no. 20, Dec. 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.71.205214.
- [18] F. Lavini, M. Rejhon, and E. Riedo, ‘Two-dimensional diamonds from sp²-to-sp³ phase transitions’, *Nature Reviews Materials* 2022 7:10, vol. 7, no. 10, pp. 814–832, Jun. 2022, doi: 10.1038/s41578-022-00451-y.
- [19] F. P. BUNDY, H. T. HALL, H. M. STRONG, and R. H. WENTORFJUN., ‘Man-Made Diamonds’, *Nature*, vol. 176, no. 4471, pp. 51–55, Jul. 1955, doi: 10.1038/176051a0.
- [20] T. Stachel and J. W. Harris, ‘The origin of cratonic diamonds — Constraints from mineral inclusions’, *Ore Geol Rev*, vol. 34, no. 1–2, pp. 5–32, Sep. 2008, doi: 10.1016/J.OREGEOREV.2007.05.002.
- [21] S. E. Haggerty, ‘A diamond trilogy: Superplumes, supercontinents, and supernovae’, *Science* (1979), vol. 285, no. 5429, pp. 851–860, Aug. 1999, doi: 10.1126/SCIENCE.285.5429.851,.
- [22] H. Sumiya and S. Satoh, ‘High-pressure synthesis of high-purity diamond crystal’, *Diam Relat Mater*, vol. 5, no. 11, pp. 1359–1365, Nov. 1996, doi: 10.1016/0925-9635(96)00559-6.
- [23] J. Achard, A. Tallaire, R. Sussmann, F. Silva, and A. Gicquel, ‘The control of growth parameters in the synthesis of high-quality single crystalline diamond by CVD’, *J Cryst Growth*, vol. 284, no. 3–4, pp. 396–405, Nov. 2005, doi: 10.1016/J.JCRYSGRO.2005.07.046.
- [24] Y. Einaga, ‘Diamond Electrodes: Fundamentals and Applications’, *Diamond Electrodes: Fundamentals and Applications*, pp. 1–248, Jan. 2022, doi: 10.1007/978-981-16-7834-9/COVER.
- [25] G. Zhao, N. Yang, and C. A. Martínez-Huitle, ‘Editorial overview: Diamond electrochemistry current advances, challenges and opportunities in diamond electrochemistry’, *Curr Opin Electrochem*, vol. 36, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.coelec.2022.101135.
- [26] S. Yamasaki, E. Gheeraert, and Y. Koide, ‘Doping and interface of homoepitaxial diamond for electronic applications’, *MRS Bull*, vol. 39, no. 6, pp. 499–503, Jun. 2014, doi: 10.1557/MRS.2014.100/METRICS.
- [27] D. H. Jariwala, D. Patel, and S. Wairkar, ‘Surface functionalization of nanodiamonds for biomedical applications’, *Materials Science and Engineering: C*, vol. 113, p. 110996, Aug.

- 2020, doi: 10.1016/J.MSEC.2020.110996.
- [28] S. Yu, S. Liu, X. Jiang, and N. Yang, 'Recent advances on electrochemistry of diamond related materials', *Carbon N Y*, vol. 200, pp. 517–542, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.CARBON.2022.09.044.
 - [29] J. X. Qin *et al.*, 'Nanodiamonds: Synthesis, properties, and applications in nanomedicine', *Mater Des*, vol. 210, p. 110091, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.MATDES.2021.110091.
 - [30] S. Rathinavel, K. Priyadharshini, and D. Panda, 'A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application', *Materials Science and Engineering: B*, vol. 268, p. 115095, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.MSEB.2021.115095.
 - [31] B. Vidya *et al.*, 'Biomedical applications of carbon nanotubes', *Fiber and Textile Engineering in Drug Delivery Systems*, pp. 127–167, Jan. 2023, doi: 10.1016/B978-0-323-96117-2.00015-7.
 - [32] C. K. Thakur *et al.*, 'Microwave-Assisted Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes for Biosensor and Drug Delivery Applications', *Pharmaceutics*, vol. 15, no. 2, Feb. 2023, doi: 10.3390/PHARMACEUTICS15020335,.
 - [33] M. Erkens, S. Cambré, E. Flahaut, F. Fossard, A. Loiseau, and W. Wenseleers, 'Ultrasonication-induced extraction of inner shells from double-wall carbon nanotubes characterized via in situ spectroscopy after density gradient ultracentrifugation', *Carbon N Y*, vol. 185, pp. 113–125, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.CARBON.2021.07.075.
 - [34] R. Dubey, D. Dutta, A. Sarkar, and P. Chattopadhyay, 'Functionalized carbon nanotubes: synthesis, properties and applications in water purification, drug delivery, and material and biomedical sciences', *Nanoscale Adv*, vol. 3, no. 20, pp. 5722–5744, Oct. 2021, doi: 10.1039/D1NA00293G.
 - [35] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, 'C60: Buckminsterfullerene', *Nature*, vol. 318, no. 6042, pp. 162–163, Nov. 1985, doi: 10.1038/318162A0;KWRD=SCIENCE.
 - [36] L. Becker, T. E. Bunch, and L. J. Allamandola, 'Higher fullerenes in the Allende meteorite [7]', *Nature*, vol. 400, no. 6741, pp. 227–228, Jul. 1999, doi: 10.1038/22250;KWRD=SCIENCE.
 - [37] A. Kumar, 'Superconductivity of Fullerenes: A Review'.
 - [38] A. K. Geim and K. S. Novoselov, 'The rise of graphene', *Nat Mater*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, Mar. 2007, doi: 10.1038/nmat1849.
 - [39] C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, 'Production, properties and potential of

- graphene', *Carbon N Y*, vol. 48, no. 8, pp. 2127–2150, Jul. 2010, doi: 10.1016/J.CARBON.2010.01.058.
- [40] M. D. Stoller, S. Park, Z. Yanwu, J. An, and R. S. Ruoff, 'Graphene-Based ultracapacitors', *Nano Lett*, vol. 8, no. 10, pp. 3498–3502, Oct. 2008, doi: 10.1021/NL802558Y,.
- [41] A. A. Balandin, 'Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials', *Nature Materials* 2011 10:8, vol. 10, no. 8, pp. 569–581, Jul. 2011, doi: 10.1038/nmat3064.
- [42] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, 'Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene', *Science (1979)*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, Jul. 2008, doi: 10.1126/SCIENCE.1157996,.
- [43] P. Mukhopadhyay and R. K. Gupta, 'Trends and Frontiers in Graphene-Based Polymer Nanocomposites', *Plastics Engineering*, vol. 67, no. 1, pp. 32–42, Jan. 2011, doi: 10.1002/J.1941-9635.2011.TB00669.X.
- [44] Y. Liu, B. Xie, Z. Zhang, Q. Zheng, and Z. Xu, 'Mechanical properties of graphene papers', *J Mech Phys Solids*, vol. 60, no. 4, pp. 591–605, Apr. 2012, doi: 10.1016/J.JMPS.2012.01.002.
- [45] C. A. Marianetti and H. G. Yevick, 'Failure mechanisms of graphene under tension', *Phys Rev Lett*, vol. 105, no. 24, Apr. 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.105.245502.
- [46] M. H. M. Facure, R. Schneider, J. B. S. Lima, L. A. Mercante, and D. S. Correa, 'Graphene Quantum Dots-Based Nanocomposites Applied in Electrochemical Sensors: A Recent Survey', 2021, doi: 10.3390/electrochem2030032.
- [47] Y. Li *et al.*, 'Nitrogen-doped graphene quantum dots with oxygen-rich functional groups', *J Am Chem Soc*, vol. 134, no. 1, pp. 15–18, Jan. 2012, doi: 10.1021/JA206030C/SUPPL_FILE/JA206030C_SI_001.PDF.
- [48] H. Cho, G. Bae, and B. H. Hong, 'Engineering functionalization and properties of graphene quantum dots (GQDs) with controllable synthesis for energy and display applications', *Nanoscale*, vol. 16, no. 7, pp. 3347–3378, Feb. 2024, doi: 10.1039/D3NR05842E.
- [49] S. Arora and S. P. Das, 'Graphene quantum dots: Synthesis and applications', *E3S Web of Conferences*, vol. 509, p. 01012, Apr. 2024, doi: 10.1051/e3sconf/202450901012.
- [50] K. S. Novoselov *et al.*, 'Electric field in atomically thin carbon films', *Science (1979)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004, doi: 10.1126/SCIENCE.1102896,.
- [51] M. Batzill, 'The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects', *Surf Sci Rep*, vol. 67, no. 3–4, pp. 83–115, Mar. 2012, doi: 10.1016/J.SURFREP.2011.12.001.
- [52] A. Reina *et al.*, 'Growth of large-area single- and Bi-layer graphene by controlled carbon

- precipitation on polycrystalline Ni surfaces', *Nano Res*, vol. 2, no. 6, pp. 509–516, Jun. 2009, doi: 10.1007/S12274-009-9059-Y/METRICS.
- [53] P. R. Somani, S. P. Somani, and M. Umeno, 'Planer nano-graphenes from camphor by CVD', *Chem Phys Lett*, vol. 430, no. 1–3, pp. 56–59, Oct. 2006, doi: 10.1016/J.CPLETT.2006.06.081.
 - [54] Z. Y. Juang *et al.*, 'Graphene synthesis by chemical vapor deposition and transfer by a roll-to-roll process', *Carbon N Y*, vol. 48, no. 11, pp. 3169–3174, Sep. 2010, doi: 10.1016/J.CARBON.2010.05.001.
 - [55] C. Mattevi, H. Kim, and M. Chhowalla, 'A review of chemical vapour deposition of graphene on copper', *J Mater Chem*, vol. 21, no. 10, pp. 3324–3334, Feb. 2011, doi: 10.1039/C0JM02126A.
 - [56] W. S. Hummers and R. E. Offeman, 'Preparation of Graphitic Oxide', *J Am Chem Soc*, vol. 80, no. 6, p. 1339, Mar. 1958, doi: 10.1021/JA01539A017/ASSET/JA01539A017.FP.PNG_V03.
 - [57] Y. Hernandez *et al.*, 'High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite', *Nat Nanotechnol*, vol. 3, no. 9, pp. 563–568, Sep. 2008, doi: 10.1038/NNANO.2008.215;KWRD=MATERIALS+SCIENCE.
 - [58] H. Xu, L. Ma, and Z. Jin, 'Nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterizations and energy applications', *Journal of Energy Chemistry*, vol. 27, no. 1, pp. 146–160, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.JECHEM.2017.12.006.
 - [59] Y. Li *et al.*, 'Nitrogen-doped graphene quantum dots with oxygen-rich functional groups', *J Am Chem Soc*, vol. 134, no. 1, pp. 15–18, Jan. 2012, doi: 10.1021/JA206030C/SUPPL_FILE/JA206030C_SI_001.PDF.
 - [60] Y. Wu *et al.*, 'Efficient and large-scale synthesis of few-layered graphene using an arc-discharge method and conductivity studies of the resulting films', *Nano Res*, vol. 3, no. 9, pp. 661–669, Sep. 2010, doi: 10.1007/S12274-010-0027-3/METRICS.
 - [61] C. Wu, G. Dong, and L. Guan, 'Production of graphene sheets by a simple helium arc-discharge', *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 42, no. 5, pp. 1267–1271, Mar. 2010, doi: 10.1016/J.PHYSE.2009.10.054.
 - [62] O. Cebadero-Domínguez, B. Ferrández-Gómez, S. Sánchez-Ballester, J. Moreno, A. Jos, and A. M. Cameán, 'In vitro toxicity evaluation of graphene oxide and reduced graphene oxide on Caco-2 cells', *Toxicol Rep*, vol. 9, pp. 1130–1138, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.TOXREP.2022.05.010.
 - [63] V. Dhand, K. Y. Rhee, H. Ju Kim, and D. Ho Jung, 'A comprehensive review of graphene

- nanocomposites: Research status and trends', *J Nanomater*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/763953.
- [64] P. Alivisatos, 'The use of nanocrystals in biological detection', *Nat Biotechnol*, vol. 22, no. 1, pp. 47–52, Jan. 2004, doi: 10.1038/NBT927;KWRD=LIFE+SCIENCES.
- [65] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos, 'Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels', *Science (1979)*, vol. 281, no. 5385, pp. 2013–2016, Sep. 1998, doi: 10.1126/SCIENCE.281.5385.2013,.
- [66] G. Oberdörster, E. Oberdörster, and J. Oberdörster, 'Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles', *Environ Health Perspect*, vol. 113, no. 7, pp. 823–839, Jul. 2005, doi: 10.1289/EHP.7339,.
- [67] X. Xu *et al.*, 'Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments', *J Am Chem Soc*, vol. 126, no. 40, pp. 12736–12737, Oct. 2004, doi: 10.1021/JA040082H,.
- [68] H. L. Yang *et al.*, 'Carbon quantum dots: Preparation, optical properties, and biomedical applications', *Mater Today Adv*, vol. 18, p. 100376, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.MTADV.2023.100376.
- [69] S. Y. Lim, W. Shen, and Z. Gao, 'Carbon quantum dots and their applications', *Chem Soc Rev*, vol. 44, no. 1, pp. 362–381, Dec. 2014, doi: 10.1039/C4CS00269E.
- [70] H. H. Song *et al.*, 'Nitrogen-doped carbon quantum dot regulates cell proliferation and differentiation by endoplasmic reticulum stress', *Anim Cells Syst (Seoul)*, vol. 28, no. 1, pp. 481–494, Dec. 2024, doi: 10.1080/19768354.2024.2409452.
- [71] Y. Wang and A. Hu, 'Carbon quantum dots: Synthesis, properties and applications', *J Mater Chem C Mater*, vol. 2, no. 34, pp. 6921–6939, Sep. 2014, doi: 10.1039/C4TC00988F.
- [72] L. Cui, X. Ren, M. Sun, H. Liu, and L. Xia, 'Carbon Dots: Synthesis, Properties and Applications', *Nanomaterials*, vol. 11, no. 12, p. 3419, Dec. 2021, doi: 10.3390/NANO11123419.
- [73] S. Zhu *et al.*, 'Photoluminescence mechanism in graphene quantum dots: Quantum confinement effect and surface/edge state', *Nano Today*, vol. 13, pp. 10–14, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.NANTOD.2016.12.006.
- [74] J. Zhou *et al.*, 'An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)', *J Am Chem Soc*, vol. 129, no. 4, pp. 744–745, Jan. 2007, doi: 10.1021/JA0669070,.
- [75] D. Rocco, V. G. Moldoveanu, M. Feroci, M. Bortolami, and F. Vetica, 'Electrochemical

- Synthesis of Carbon Quantum Dots’, *ChemElectroChem*, vol. 10, no. 3, p. e202201104, Feb. 2023, doi: 10.1002/CELC.202201104;JOURNAL:JOURNAL:21960216;PAGE:STRING:ARTICLE/CHAPTER.
- [76] V. Manikandan and N. Y. Lee, ‘Green synthesis of carbon quantum dots and their environmental applications’, *Environ Res*, vol. 212, p. 113283, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.ENVRES.2022.113283.
 - [77] Á. J. García-Salcedo, L. Á. Giraldo-Pinto, D. J. Márquez-Castro, and L. Tirado-Mejía, ‘Influence of synthesis parameters on the optical properties of carbon dots’, *Carbon Trends*, vol. 17, p. 100403, Dec. 2024, doi: 10.1016/J.CARTRE.2024.100403.
 - [78] Q. Li, S. Zhang, L. Dai, and L. S. Li, ‘Nitrogen-doped colloidal graphene quantum dots and their size-dependent electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction’, *J Am Chem Soc*, vol. 134, no. 46, pp. 18932–18935, Nov. 2012, doi: 10.1021/JA309270H/SUPPL_FILE/JA309270H_SI_001.PDF.
 - [79] J. Zhang, Y. Yuan, G. Liang, and S. H. Yu, ‘Scale-Up Synthesis of Fragrant Nitrogen-Doped Carbon Dots from Bee Pollens for Bioimaging and Catalysis’, *Advanced Science*, vol. 2, no. 4, p. 1500002, Apr. 2015, doi: 10.1002/ADVS.201500002.
 - [80] L. Morbiato, L. Cardo, E. Sturabotti, P. Gobbo, G. Filippini, and M. Prato, ‘Structure Matters: Tailored Graphitization of Carbon Dots Enhances Photocatalytic Performance’, *ACS Nano*, Feb. 2025, doi: 10.1021/ACSNANO.4C16538/ASSET/IMAGES/LARGE/NN4C16538_0008.JPEG.
 - [81] Y. Zhou *et al.*, ‘A fluorescent probe based on carbon quantum dots with spectral selectivity for sensitive detection of Cr(VI) and Hg(II) in environmental waters’, *Dyes and Pigments*, vol. 222, p. 111845, Mar. 2024, doi: 10.1016/J.DYEPIG.2023.111845.
 - [82] A. B. Bourlinos, R. Zbořil, J. Petr, A. Bakandritsos, M. Krysmann, and E. P. Giannelis, ‘Luminescent surface quaternized carbon dots’, *Chemistry of Materials*, vol. 24, no. 1, pp. 6–8, Jan. 2012, doi: 10.1021/CM2026637/SUPPL_FILE/CM2026637_SI_001.PDF.
 - [83] B. Bin Chen, M. L. Liu, C. M. Li, and C. Z. Huang, ‘Fluorescent carbon dots functionalization’, *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 270, pp. 165–190, Aug. 2019, doi: 10.1016/J.CIS.2019.06.008.
 - [84] T. S. and R. S. D., ‘Green synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from sugarcane bagasse pulp’, *Appl Surf Sci*, vol. 390, pp. 435–443, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.APSUSC.2016.08.106.
 - [85] L. Bao *et al.*, ‘Electrochemical Tuning of Luminescent Carbon Nanodots: From

- Preparation to Luminescence Mechanism', *Advanced Materials*, vol. 23, no. 48, pp. 5801–5806, Dec. 2011, doi: 10.1002/ADMA.201102866.
- [86] X. T. Zheng, A. Ananthanarayanan, K. Q. Luo, and P. Chen, 'Glowing graphene quantum dots and carbon dots: Properties, syntheses, and biological applications', *Small*, vol. 11, no. 14, pp. 1620–1636, Apr. 2015, doi: 10.1002/SMLL.201402648,.
- [87] H. Sun, L. Wu, N. Gao, J. Ren, and X. Qu, 'Improvement of photoluminescence of graphene quantum dots with a biocompatible photochemical reduction pathway and its bioimaging application', *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 5, no. 3, pp. 1174–1179, Feb. 2013, doi: 10.1021/AM3030849,.
- [88] J. Schneider *et al.*, 'Molecular fluorescence in citric acid-based carbon dots', *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 3, pp. 2014–2022, Jan. 2017, doi: 10.1021/ACS.JPCC.6B12519/SUPPL_FILE/JP6B12519_SI_001.PDF.
- [89] S. Zhu *et al.*, 'Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging', *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 52, no. 14, pp. 3953–3957, Apr. 2013, doi: 10.1002/ANIE.201300519;PAGEGROUP:STRING:PUBLICATION.
- [90] L. Ansari, S. Hallaj, T. Hallaj, and M. Amjadi, 'Doped-carbon dots: Recent advances in their biosensing, bioimaging and therapy applications', *Colloids Surf B Biointerfaces*, vol. 203, p. 111743, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.COLLSURFB.2021.111743.
- [91] M. L. Liu, B. Bin Chen, C. M. Li, and C. Z. Huang, 'Carbon dots: synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications', *Green Chemistry*, vol. 21, no. 3, pp. 449–471, Feb. 2019, doi: 10.1039/C8GC02736F.
- [92] N. Nesakumar, S. Srinivasan, and S. Alwarappan, 'Graphene quantum dots: synthesis, properties, and applications to the development of optical and electrochemical sensors for chemical sensing', *Microchimica Acta 2022 189:7*, vol. 189, no. 7, pp. 1–36, Jun. 2022, doi: 10.1007/S00604-022-05353-Y.
- [93] S. Kim *et al.*, 'Anomalous behaviors of visible luminescence from graphene quantum dots: Interplay between size and shape', *ACS Nano*, vol. 6, no. 9, pp. 8203–8208, Sep. 2012, doi: 10.1021/NN302878R/SUPPL_FILE/NN302878R_SI_001.PDF.
- [94] J. Peng *et al.*, 'Graphene quantum dots derived from carbon fibers', *Nano Lett*, vol. 12, no. 2, pp. 844–849, Feb. 2012, doi: 10.1021/NL2038979/SUPPL_FILE/NL2038979_SI_001.PDF.
- [95] Z. Liu *et al.*, 'Size Effect of Graphene Quantum Dots on Photoluminescence', *Molecules*, vol. 26, no. 13, p. 3922, Jul. 2021, doi: 10.3390/MOLECULES26133922.
- [96] A. Gomez, D. Gopalakrishnan, L. Echegoyen, and S. Sreenivasan, 'Synthesis,

- characterization, and applications of graphene quantum dots', *Handbook of Carbon-Based Nanomaterials*, pp. 247–297, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-821996-6.00010-5.
- [97] Y. Chong *et al.*, 'The in vitro and in vivo toxicity of graphene quantum dots', *Biomaterials*, vol. 35, no. 19, pp. 5041–5048, 2014, doi: 10.1016/j.biomaterials.2014.03.021.
- [98] S. Zhang, W. Xu, and F. M. Peeters, 'Transmission of Terahertz Acoustic Waves through Graphene-Semiconductor Layered Structures', *Graphene*, vol. 03, no. 04, pp. 60–70, 2014, doi: 10.4236/GRAPHENE.2014.34009.
- [99] J. Zhang *et al.*, 'Effect of conjugation length on fluorescence characteristics of carbon dots', *RSC Adv*, vol. 13, no. 40, pp. 27714–27721, Sep. 2023, doi: 10.1039/D3RA05031A.
- [100] L. Ai *et al.*, 'Insights into photoluminescence mechanisms of carbon dots: advances and perspectives', Apr. 30, 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.scib.2020.12.015.
- [101] J. D. Stachowska *et al.*, 'A rich gallery of carbon dots based photoluminescent suspensions and powders derived by citric acid/urea', *Sci Rep*, vol. 11, no. 1, pp. 1–14, Dec. 2021, doi: 10.1038/S41598-021-89984-W;SUBJMETA=301,639,925;KWRD=MATERIALS+SCIENCE,NANOSCIENCE+AND+TECHNOLOGY.
- [102] H. Ding, S. B. Yu, J. S. Wei, and H. M. Xiong, 'Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism', *ACS Nano*, vol. 10, no. 1, pp. 484–491, Jan. 2016, doi: 10.1021/ACS.NANO.5B05406.
- [103] L. Bao *et al.*, 'Electrochemical tuning of luminescent carbon nanodots: From preparation to luminescence mechanism', *Advanced Materials*, vol. 23, no. 48, pp. 5801–5806, Dec. 2011, doi: 10.1002/adma.201102866.
- [104] D. Rocco, V. G. Moldoveanu, M. Feroci, M. Bortolami, and F. Vetica, 'Electrochemical Synthesis of Carbon Quantum Dots', *ChemElectroChem*, vol. 10, no. 3, p. e202201104, Feb. 2023, doi: 10.1002/CELC.202201104;JOURNAL:JOURNAL:21960216;PAGE:STRING:ARTICLE/CHAPTER.
- [105] Q. Yang *et al.*, 'Resculpting carbon dots via electrochemical etching', *Sci Rep*, vol. 13, no. 1, pp. 1–8, Dec. 2023, doi: 10.1038/S41598-023-30547-6;SUBJMETA=301,354,357,639;KWRD=NANOPARTICLES,NANOSCALE+MATERIALS.
- [106] Y. Pan, 'Insights of the pH-dependent emission of carbon dots: A density functional theory study', *J Phys Conf Ser*, vol. 2587, no. 1, 2023, doi: 10.1088/1742-6596/2587/1/012045.
- [107] H. Bao, Y. Liu, H. Li, W. Qi, and K. Sun, 'Luminescence of carbon quantum dots and their

- application in biochemistry', *Heliyon*, vol. 9, no. 10, p. e20317, Oct. 2023, doi: 10.1016/J.HELIYON.2023.E20317.
- [108] W. Kwon, S. Do, J. H. Kim, M. S. Jeong, and S. W. Rhee, 'Control of Photoluminescence of Carbon Nanodots via Surface Functionalization using Para-substituted Anilines', *Scientific Reports* 2015 5:1, vol. 5, no. 1, pp. 1–10, Jul. 2015, doi: 10.1038/srep12604.
- [109] M. W. Nugraha, N. S. Sambudi, L. D. Kasmiarno, and N. A. Kamal, 'The effect of amino-functionalization on photoluminescence properties of sugarcane bagasse-derived carbon quantum dots', *ASEAN Journal of Chemical Engineering*, vol. 21, no. 1, pp. 62–72, 2021, doi: 10.22146/AJCHE.61234.
- [110] Y. Dong *et al.*, 'Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission', *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 52, no. 30, pp. 7800–7804, Jul. 2013, doi: 10.1002/ANIE.201301114;JOURNAL:JOURNAL:15213773A;WGROU:STRING:PU
BLICATION.
- [111] S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang, and B. Yang, 'The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective', *Nano Research* 2014 8:2, vol. 8, no. 2, pp. 355–381, Feb. 2015, doi: 10.1007/S12274-014-0644-3.
- [112] X. Wang, K. Qu, B. Xu, J. Ren, and X. Qu, 'Microwave assisted one-step green synthesis of cell-permeable multicolor photoluminescent carbon dots without surface passivation reagents', *J Mater Chem*, vol. 21, no. 8, pp. 2445–2450, Feb. 2011, doi: 10.1039/C0JM02963G/.
- [113] Y. Q. Zhang *et al.*, 'One-pot synthesis of N-doped carbon dots with tunable luminescence properties', *J Mater Chem*, vol. 22, no. 33, pp. 16714–16718, Jul. 2012, doi: 10.1039/C2JM32973E.
- [114] E. V. Kundelev *et al.*, 'Amino Functionalization of Carbon Dots Leads to Red Emission Enhancement', *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 10, no. 17, pp. 5111–5116, Sep. 2019, doi: 10.1021/ACS.JPCLETT.9B01724,.
- [115] S. Qu, X. Wang, Q. Lu, X. Liu, and L. Wang, 'A biocompatible fluorescent ink based on water-soluble luminescent carbon nanodots', *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 51, no. 49, pp. 12215–12218, Dec. 2012, doi: 10.1002/ANIE.201206791;SUBPAGE:STRING:FULL.
- [116] S. N. Baker and G. A. Baker, 'Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights', Sep. 10, 2010. doi: 10.1002/anie.200906623.

- [117] D. A. , H. F. J. , & C. S. R. Skoog, *Principles of Instrumental Analysis (7th ed.)*. 2018.
- [118] S. Pasiieczna-Patkowska, M. Cichy, and J. Flieger, ‘Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in Characterization of Green Synthesized Nanoparticles’, Feb. 01, 2025, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/molecules30030684.
- [119] David B. Williams C. Barry Carter, ‘Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science’, 2009.
- [120] L. Zhang *et al.*, ‘Impact of ultrasonic power on evolution mechanism of cavitation effect in water-bearing coal pores microstructure’, *Environ Earth Sci*, vol. 83, no. 19, pp. 1–14, Oct. 2024, doi: 10.1007/S12665-024-11867-W/METRICS.
- [121] L. Bai, W. Xu, J. Deng, C. Li, D. Xu, and Y. Gao, ‘Generation and control of acoustic cavitation structure’, *J Ultrason Sonochem*, vol. 21, no. 5, pp. 1696–1706, 2014, doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.02.027.
- [122] X.-H. Hu and X. An, ‘Green synthesis of fluorescent carbon dots from ascorbic acid and their application in sensing and biological imaging’, *Next Materials*, vol. 4, p. 100226, Jul. 2024, doi: 10.1016/J.NXMATE.2024.100226.
- [123] B. Han *et al.*, ‘Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks with Cobalt(II)-Phthalocyanine Sites for Efficient Electrocatalytic Carbon Dioxide Reduction’, *J Am Chem Soc*, vol. 143, no. 18, pp. 7104–7113, May 2021, doi: 10.1021/JACS.1C02145,.
- [124] U. K. Ghorai *et al.*, ‘Scalable Production of Cobalt Phthalocyanine Nanotubes: Efficient and Robust Hollow Electrocatalyst for Ammonia Synthesis at Room Temperature’, *ACS Nano*, vol. 15, no. 3, pp. 5230–5239, Mar. 2021, doi: 10.1021/ACSNANO.0C10596,.
- [125] P. Kumar, A. Kumar, B. Sreedhar, B. Sain, S. S. Ray, and S. L. Jain, ‘Cobalt phthalocyanine immobilized on graphene oxide: An efficient visible-active catalyst for the photoreduction of carbon dioxide’, *Chemistry - A European Journal*, vol. 20, no. 20, pp. 6154–6161, May 2014, doi: 10.1002/CHEM.201304189,.

ANEXOS

La etapa de maestría representó un entorno propicio para integrarme a distintas iniciativas vinculadas con la investigación, el intercambio académico y la promoción del conocimiento. Estas experiencias fueron determinantes en la construcción de esta tesis y en el fortalecimiento de mis capacidades en el campo científico.

1. Publicación Científica

Pérez, I.A.T., de la Cruz Martínez, B.I., Bueno, D.S.Z. et al. Green synthesis and study of the luminescent properties of graphene quantum dots. MRS Advances (2025). <https://doi.org/10.1557/s43580-025-01133-x>

MRS Advances
<https://doi.org/10.1557/s43580-025-01133-x>

ORIGINAL PAPER

Check for updates

Green synthesis and study of the luminescent properties of graphene quantum dots

Isauro Alejandro Treviño Pérez¹ · Brayan Ivan de la Cruz Martínez¹ · Daniela Sarahi Zúñiga Bueno¹ · Oxana V. Kharissova¹ · Dalmy Lucia Ochoa Gamboa² · Idalia Gómez de la Fuente² · Boris I. Kharissov² 

Received: 16 September 2024 / Accepted: 9 January 2025
© The Author(s), under exclusive licence to The Materials Research Society 2025

Abstract

Quantum dots (QDs) have a high light conversion coefficient, and the light they re-emit tends to have a very narrow spectrum. Graphene is considered one of the leading candidates for its application as a future element in nanoelectronics. Pure graphene is of interest as a highly durable membrane or a highly efficient sensor, while graphene quantum dots (GQDs) with a modified surface can be used in semiconductor electronics as a basis for organic diodes, light emitters, biosensors, and chemical sensors. The methods for producing graphene quantum dots involve the use of toxic compounds such as acids (HNO₃, H₂SO₄), KMnO₄, sodium borohydride, hydrazine hydrate, and dimethylhydrazine. The aim of this research is to carry out the "greener" synthesis of graphene quantum dots (GQDs). Ultrasound was applied for 12 h to black carbon and graphite precursors with reducing agents. The obtained nanoparticles were characterized by FTIR spectroscopy and UV–Vis spectroscopy.

Introduction

Quantum dots are related to nanoparticles with diameters smaller than 10 nm. They are composed of metals and non-metals (from group 15 or 16), which gives them distinct optical properties. Since their discovery, quantum dots have had a significant impact on the scientific community, leading their discoverers to win the Nobel Prize in Chemistry in 2023. The diversity of these materials is remarkable, as they can be based on different types of elements. An interesting example occurred in 2004 [1], when nanoparticles resembling quantum dots were accidentally discovered while attempting to purify multi-walled nanotubes. In the early years after their discovery, researchers called these nanoparticles "carbon quantum dots," thinking they were analogous to semiconductor-based quantum dots. However, over time, it was found that this new type of nanoparticle was more complex to study and understand. Currently, they promise to be an alternative to semiconductor-based quantum dots due to their low toxicity, and various electro-optical applications are being explored, such as photovoltaic devices, light-emitting diodes, photodetection, photocatalysis, and bioimaging, offering a new approach to traditional staining techniques used in fluorescence microscopy [2–5].

Ascorbic acid (AA) or vitamin C, which has the formula C₆H₈O₆, is primarily known and celebrated for its beneficial antioxidant effects. It is present in high quantities in fruits and vegetables, for example: citrus fruits like oranges and grapefruits, along with their juices, red and green peppers, and kiwis, all of which have high vitamin C content. Other fruits and vegetables like broccoli, strawberries, melon, baked potatoes, and tomatoes also contain it. It is universally recognized for its ability to neutralize free radicals and other reactive oxygen species (ROS), which are associated with tissue damage, diseases, and aging. On the other hand, the non-toxic well water-soluble heptasodium salt of cobalt(II) 2,3,9,10,16,17,23,24-octacarboxy-phthalocyanine, better known as Theraphthal (TP), has the formula C₄₀H₉CoN₈Na₇O₁₆ and it is used in catalytic cancer therapy,

 Boris I. Kharissov
bkharris@gmail.com; boris.kharissov@uanl.edu.mx

Isauro Alejandro Treviño Pérez
isauro.trevinoprz@uanl.edu.mx

Brayan Ivan de la Cruz Martínez
brayan.delacruz.mnz@uanl.edu.mx

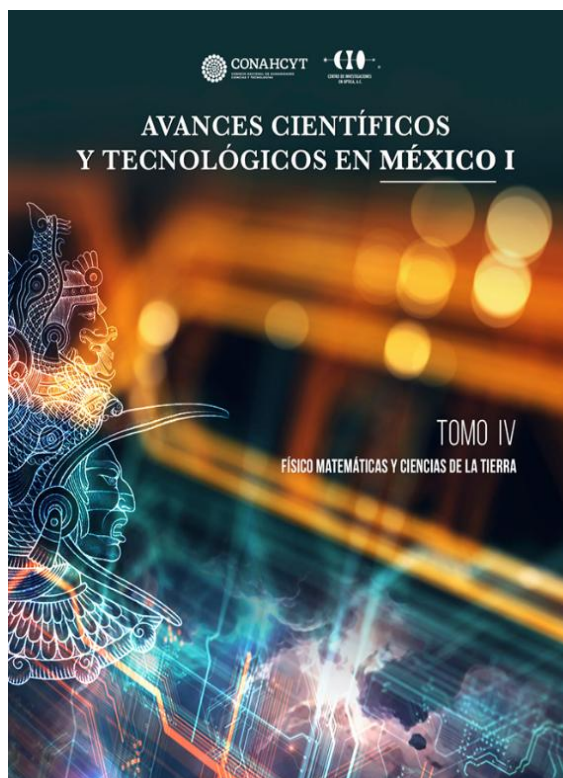
Oxana V. Kharissova
oxana.kharissova@uanl.edu.mx

¹ Physico-Mathematics, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, Mexico

² Chemistry, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, Mexico

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

Kharissova, O. V., Treviño Pérez, I. A., & de la Cruz Martínez, B. I. (2024). Síntesis “verde” y estudio de las propiedades luminiscentes de los puntos cuánticos de grafeno. En Avances científicos y tecnológicos en México I (Tomo 4, pp. 192–198). Centro de Investigaciones en Óptica, A. C. https://cio.mx/archivos/avances_cient%C3%ADficos_tecnologicos_24/tomo_4.pdf



AVANCES CIENTÍFICOS Y TECNOLÓGICOS EN MÉXICO I CENTRO DE INVESTIGACIONES EN ÓPTICA, A. C.

SÍNTESIS “VERDE” Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES LUMINISCENTES DE LOS PUNTOS CUÁNTICOS DE GRAFENO

Oxana Vasilevna Kharissova, Isauro Alejandro Treviño Pérez, Brayan Iván de la Cruz Martínez

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Universidad Autónoma de Nuevo León
oxana.kharissova@uanl.edu.mx, isauro.trevinopr@uanl.edu.mx,
brayan.delacruz.mnz@uanl.edu.mx

RESUMEN

Los puntos cuánticos (QDs) tienen un alto coeficiente de conversión de luz y la luz que vuelven a emitir tiende a tener espectro muy estrecho. Los físicos están atraídos principalmente por las características electrónicas del grafeno asociadas con la dispersión lineal de los portadores de carga. Hasta la fecha, el grafeno está considerado como uno de los principales candidatos para su aplicación como elemento de la nanoelectrónica del futuro. El interés en estas estructuras se debe principalmente a su pequeño tamaño y sus interesantes propiedades electrónicas, luminiscentes y mecánicas. El grafeno puro es de interés como membrana muy duradera o como sensor muy eficiente, mientras que puntos cuánticos de grafeno (GQD) con una superficie modificada se puede utilizar en la electrónica de semiconductores como base para diodos orgánicos, emisores de luz, biosensores y sensores químicos. Algunas de sus ventajas son su alta luminosidad, buena biocompatibilidad y su baja toxicidad, hasta día de hoy, el mecanismo real de luminosidad de objetos que contienen carbono nanoestructurado permanece abierto y discutible. Los métodos de producción de los puntos cuánticos de grafeno implican el uso de compuestos tóxicos, tales como: ácidos (HNO_3 , H_2SO_4), KMnO_4 , borohidruro de sodio, hidrato de hidracina y dimetilhidracina. El uso de métodos basados en ellos está asociado con riesgos para el medio ambiente y para la salud humana. El objetivo de esta investigación es la síntesis “verde” de puntos cuánticos de grafeno (GQD). Durante el experimento se aplicó ultrasonido por 12 horas a los precursores carbón negro y grafito con agentes reductoras (teraphthal y ácido ascórbico). Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas mediante espectroscopia de FTIR, espectroscopia de UV-vis Fluorescencia.

INTRODUCCIÓN

Los “puntos cuánticos” están relacionado con nanopartículas de diámetros menores a 10 nm. Constituidos a bases de metales y no metales (grupo 15 o 16), lo cual hace que tengan características ópticas distintas. Desde su descubrimiento, los puntos cuánticos han tenido un gran impacto en la comunidad científica, llegando a que sus descubridores ganaran el Premio Nobel de Química en 2023. La diversidad de estos materiales es notable, ya que se pueden basar en distintos tipos de elementos. Un ejemplo interesante ocurrió en 2004 [1], cuando se descubrieron accidentalmente nanopartículas semejantes a los puntos cuánticos mientras se intentaba purificar nanotubos multicapa. En los primeros años tras su descubrimiento, los investigadores denominaron a estas nanopartículas “puntos cuánticos de carbono”, pensando que serían análogas a los puntos cuánticos basados en materiales semiconductores. Sin embargo, con el tiempo, se descubrió que este nuevo tipo de nanopartícula era más complejo de estudiar y entender. Actualmente prometen ser una alternativa a los basados en materiales semiconductores, gracias a su baja toxicidad, se están explorando diversas aplicaciones electroópticas, tales como dispositivos fotovoltaicos, diodos emisores de luz, fotodetección, fotocatalisis y bioimagenología, como una nueva vía a las técnicas de coloración tradicionales utilizadas en microscopia fluorescente [2].

El ácido ascórbico (AA) o vitamina C la cual posee la fórmula $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ es conocido y celebrado principalmente por sus efectos beneficiosos como antioxidante. Está presente en altas cantidades en frutas y verduras como, por ejemplo: cítricos como naranjas y pomelos, además de sus jugos, pimientos rojos y verdes, junto con kiwis, todos con alto contenido de vitamina C. Varias frutas y verduras como brócoli, fresas, melón, papas asadas y tomates también la contienen. Además, se reconoce universalmente por su capacidad para neutralizar radicales libres y otras especies reactivas de oxígeno (ROS), las cuales están asociadas con daños tisulares, enfermedades y el proceso de envejecimiento, por otro lado, la sal heptasódica de cobalto(II) 2,3,9,10,16,17,23,24-octacarboxy-

TOMO IV FÍSICO MATEMÁTICAS Y CIENCIAS DE LA TIERRA

PÁGINA 192

3. Divulgación Científica

a) XXI Encuentro de Participación de la Mujer en la Ciencia – León, México



b) IMRC 2024 – Cancún, México



c) XXII Encuentro de Participación de la Mujer en la Ciencia – León, México



4. 5ª Edición del “Premio a la Innovación Social Hambre Cero Nuevo León”



FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

Otorga al:

M.A. Isauro Alejandro Treviño Pérez

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 Flammam Veritalis”

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

