

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS

**DESARROLLO DE UN SENSOR OPTOELECTRÓNICO
BASADO EN PUNTOS CUÁNTICOS DE GRAFENO PARA LA
DETECCIÓN DE NITRITOS EN AGUA DE POZOS SOMEROS**

**QUE PRESENTA
DAVID IBARRA LUNA**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON
ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

JUNIO 2025

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



UANL

DESARROLLO DE UN SENSOR OPTOELECTRÓNICO
BASADO EN PUNTOS CUÁNTICOS DE GRAFENO PARA LA
DETECCIÓN DE NITRITOS EN AGUA DE POZOS SOMEROS

POR:

DAVID IBARRA LUNA

Como requisito para obtener el grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS con
Orientación en Química de los Materiales.

Junio, 2025.

Desarrollo de un sensor optoelectrónico basado en puntos cuánticos de grafeno para la detección de nitritos en agua de pozos someros

Los miembros del comité de tesis aprueban la tesis realizada por el alumno **David Ibarra Luna** con matrícula **1687108**, como opción al grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

Aprobado: _____

Dra. María Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente

Asesora de tesis

Aprobado: _____

Dra. Oxana Vasilievna Kharissova

Coasesora de tesis

Aprobado: _____

Dr. Boris Ildusovich Kharissov

Evaluador

Aprobado: _____

Dr. Yolanda Peña Méndez

Evaluadora

Aprobado: _____

Dra. Adela Verónica González Pérez

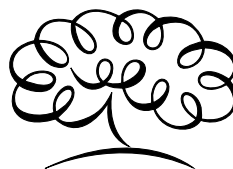
Evaluadora

DEDICATORIA

Dedicado a Dios, y a su lado, nuestro pedacito de cielo.

Dedicado a mis padres, a mis hermanos y a mi novia Silvia, mis sustanciales pilares.

Únicos testigos de mi intangible curva de aprendizaje, de los problemas y dolores ajenos al campo, pues ellos son mis ojos y fuerzas cuando mi perspectiva y motivación se desgastan.



AGRADECIMIENTOS

Primeramente, agradezco enormemente a Dios, a mi hermosa familia y novia por su constante impulso moral y espiritual.



Agradezco ampliamente a mis asesores por su disposición y apoyo en cada una de mis dudas durante este proyecto.



Agradezco afectuosamente al Dr. César Fernández-Sánchez, al Dr. Martí Gich García y a la Dra. Mabel Torrén del Valle por supervisar mi trabajo tan atentamente durante mi estadía en el Instituto de Microelectrónica de Barcelona y el Instituto de Ciencias de Materiales de Barcelona, así como a los respectivos institutos por recibirme cálidamente.



Finalmente, agradezco a la Facultad de Ciencias Químicas, a la Universidad Autónoma de Nuevo León y al SECIHTI por la beca y herramientas otorgadas en esta formación de posgrado.



Índice general

Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Crisis Hídrica y Contaminación por Nitritos: Un Desafío Global con Impacto Local	1
1.1.1 Lecciones de la Crisis Hídrica de 2022 en Nuevo León	2
1.2 Métodos Tradicionales para la Detección de Nitritos en Agua	3
1.2.1 Principios Químicos del Método de Griess en la Determinación de Nitritos	3
1.3 Sensores Optoelectrónicos	5
1.3.1 Fuentes de Luz	6
1.3.2 Detectores de Luz	7
1.3.3 Selectores de Longitud de Onda	8
1.4 Principios de Detección Optoelectrónica	9
1.4.1 Absorbancia y Reflectancia	9
1.4.2 Fluorescencia y Fosforescencia	10
1.5 Introducción a la Nanotecnología	11
1.5.1 Clasificación de los Nanomateriales	13
1.5.2 Nanomateriales a base de carbono	15
1.6 Puntos Cuánticos a Base de Carbono	18
1.7 Métodos de Síntesis	19
1.8 Medición por Extinción de Fluorescencia	20
1.9 Propuesta de Proyecto	22
Capítulo 2. Antecedentes	24
2.1 Síntesis de GQD	24
2.1.1 Aproximaciones <i>top-down</i>	24
2.1.2 Aproximaciones <i>bottom-up</i>	25
2.2 Aplicación de N-GQD como Sensor Optoelectrónico	25
2.3 N-GQD en detección de NO_2^- y similares	27
2.4 Análisis Crítico	28
2.5 Aportación científica	28
2.6 Hipótesis	28
2.7 Objetivos generales	29
2.8 Objetivos específicos	29
Capítulo 3. Materiales y Metodologías	30
3.1 Síntesis de N-GQD a Partir de Carbón Negro	30
3.2 Síntesis de N-GQD a Partir de Ácido Cítrico	30
3.3 Síntesis de N-GQD por Solución Química	31
3.4 Caracterización	32
3.4.1 Caracterización Inicial y Selección de Nanomaterial	33
3.4.2 Caracterización de N-GQD (CA)	33
3.5 Metodología para la Detección de Nitritos	34

3.6	Disposición de Residuos	34
Capítulo 4.	Resultados	35
4.1	Caracterización Comparativa y Selección de N-GQD	36
4.1.1	Caracterización vibracional	36
4.1.2	Microscopía por TEM	37
4.1.3	Caracterización Óptica	38
4.2	Caracterización Detallada de la Muestra N-GQD (CA)	39
4.2.1	Composición Elemental y Morfología por FE-SEM/EDX	40
4.2.2	Caracterización Óptica Complementaria	40
4.3	Evaluación del N-GQD (CA) como Sensor de Nitritos	43
4.3.1	Tiempos de Interacción	43
4.3.2	Interacción N-GQD (CA) con NO_2^-	44
4.3.3	Curva de Calibración y Sensibilidad del Sensor	45
Capítulo 5.	Discusión	48
5.1	Discusión de Caracterizaciones Óptico-Estructurales de N-GQD	48
5.1.1	Análisis de las Propiedades Fotoluminiscentes del N-GQD (CA)	49
5.2	Rendimiento y Mecanismo del Sensor de Nitritos	51
5.2.1	Evaluación Cuantitativa y Curvas de Calibración del Sensor	52
Capítulo 6.	Conclusiones y Recomendaciones	54
6.1	Conclusiones	54
6.2	Recomendaciones	55
6.2.1	Profundización en el Mecanismo de Detección y la Fotofísica	55
6.2.2	Optimización del Sensor y Validación en Entornos Reales	56
6.2.3	Desarrollo de una Plataforma de Sensado Optoelectrónica Portátil	56

Índice de figuras

Figura 1.1 –	Influencia de actividades antropogénicas en el ciclo bioquímico del nitrógeno. Extraído de Moloantoa et al. [5]	2
Figura 1.2 –	Reacción de Griess original. Utiliza ácido sulfanílico y α -naftilamina como componentes aromáticos y agentes acoplantes en medio ácido para formar un colorante azo.	4
Figura 1.3 –	Reacción de Griess modificada. Utiliza NED y sulfanilamida como componente aromático y agente acoplante en medio ácido respectivamente para formar un colorante diazónico.	4
Figura 1.4 –	Componentes típicos para el desarrollo de un sensor optoelectrónico. Adaptado de Moloantoa et al. [5].	5
Figura 1.5 –	Imágenes de fuentes de luz para sensores optoelectrónicos, se encuentran (a) lámparas de descarga de gas, (b) LEDs acopladas a fibras ópticas y (c) diodos láser.	7
Figura 1.6 –	Imágenes de los fotodetectores tipo (a) fotodiodos, (b) fotodiodos de avalancha y (c) fotomultiplicadores.	8
Figura 1.7 –	Imágenes de los selectores de onda donde (a) son los de filtro y (b) los monocromadores, a lado de este último un diagrama interno de sus componentes y funcionamiento.	9
Figura 1.8 –	Diagrama del fenómeno óptico de la interacción de luz con la materia. Adaptado de Martín et al. [25]	9
Figura 1.9 –	Diagrama de Jablonski utilizado para explicar los procesos de luminiscencia. Adaptado de Martín et al. [25]	10
Figura 1.10 –	Cambios en la señal eléctrica en relación al cambio de superficie/volumen.	12
Figura 1.11 –	Imagen representativa de apilamiento de átomos para formar clústers (nanopartículas).	12
Figura 1.12 –	Clasificación multifactorial de nanomateriales. La dimensionalidad (0D-3D) es particularmente relevante para aplicaciones en sensores optoelectrónicos.	14
Figura 1.13 –	Generación progresiva de nanomateriales rectangulares y curvilíneos según su dimensión.	15
Figura 1.14 –	Representación de algunos NM de carbono estructurados a partir del grafeno. Se representa el fullereno, nanotubos de carbono y puntos de carbono de izquierda a derecha, respectivamente.	16
Figura 1.15 –	Tipos de GQD modificados químicamente	19
Figura 1.16 –	Esquema de métodos <i>top-down</i> y <i>bottom-up</i> para generación de NM.	20
Figura 1.17 –	Ejemplo del gráfico de Stern-Volmer ideal suponiendo una constante de 5 M^{-1} .	22
Figura 3.1 –	Esquematación de metodología de síntesis para N-GQD a partir de carbón negro.	31

Figura 3.2 –	Esquematzación de metodología de síntesis para N-GQD a partir de CA.	31
Figura 3.3 –	Esquema de síntesis de N-GQD a partir de glucosa.	32
Figura 4.1 –	Espectros FT-IR comparativo de los productos N-GQD frente a sus precursores. El color de línea negro persiste para los diferentes tipos de N-GQD.	36
Figura 4.2 –	Espectros FT-IR de los N-GQD sintetizados con sus respectivos grupos funcionales marcados por color amarillo para aminas, aldehidos con azul, amidas con café y gris para alquenos o aromáticos.	37
Figura 4.3 –	Micrografías por TEM sobre rejillas de carbono agujeradas. Las imáge- nes de incisos a) y b) pertenecen a N-GQD (BC), seguido de c) y d) que pertenecen a N-GQD (CA)-L1 y e) y f) para N-GQD (Glu).	38
Figura 4.4 –	Patrones SAED de los N-GQD (BC), (CA)-L1 y (Glu) de izquierda a derecha, respectivamente.	38
Figura 4.5 –	Espectro de PL promediados de los diferentes tipos de N-GQD sintetiza- dos y, de manera sombreada, el error estándar de la media. Las imágenes incrustadas evidencian su fluorescencia a luz visibles al ser irradiados en rangos de luz ultravioleta. Los viales de izquierda a derecha son los nanomateriales N-GQD (BC), (CA)-L1 y (Glu) respectivamente.	39
Figura 4.6 –	Izquierda: Micrografía FE-SEM de N-GQD (CA)-L2. Derecha: Espectro EDS representativo, simulado a partir de los resultados cuantitativos.	40
Figura 4.7 –	Espectro UV-Vis de N-GQD (CA)-L2 en solución diluida, ajustado a la sensibilidad del equipo.	41
Figura 4.8 –	Gráfico de Tauc de la muestra N-GQD (CA)-L2.	41
Figura 4.9 –	Espectros promedio de PL de la muestra N-GQD (CA)-L2 a diferentes diluciones con error sombreado (izquierda) y gráfico de barras de la intensidad máxima de emisión (derecha). La imagen insertada muestra la fluorescencia de las muestras bajo irradiación UV (395 nm).	42
Figura 4.10 –	Espectros de PL de la muestra N-GQD (CA)-L2 a diferentes valores de pH (izquierda) y gráfico de barras de la intensidad máxima de emisión en función del pH (derecha).	42
Figura 4.11 –	Espectro de PL de la muestra N-GQD (CA)-L2 obtenidos a diferentes λ_{ex} , utilizando una solución diluida seriada de $1:10^4$	43
Figura 4.12 –	Espectro de PL de N-GQD (CA)-L3 en presencia de $100\ \mu\text{L}$ de solución $1\ \text{M}$ de NO_2^- con lecturas cada 30 s, adjunta la imagen de los viales de la solución N-GQD (CA) con y sin nitritos añadidos bajo una lámpara UV de 395 nm.	44
Figura 4.13 –	Espectros FT-IR comparativos del N-GQD (CA)-L3 en su estado ori- ginal (arriba), a pH 3 (centro), y en presencia de nitritos $1\ \text{M}$ a pH 3 (abajo), mostrando los cambios en los grupos funcionales durante la reacción de sensado.	45
Figura 4.14 –	Espectro de PL en la región de emisión de la muestra N-GQD (CA)- L3 dilución $1:10^4$ a una λ_{ex} de 380 nm, en presencia de diferentes concentraciones de NO_2^-	46
Figura 4.15 –	Curva de calibración simple de N-GQD (CA)-L3 $1:10^4$ en presencia de concentraciones de $0-100\ \mu\text{M}$ de NO_2^- y el ajuste lineal al modelo Stern-Volmer de izquierda a derecha, respectivamente.	46
Figura 4.16 –	Espectro de PL en la región de emisión de la muestra N-GQD (CA)- L3 dilución $1:8$ en presencia de diferentes concentraciones de NO_2^- , de manera sombreada se representa la desviación estándar de las mediciones.	47

Figura 4.17 – Curva de calibración simple de N-GQD (CA)-L3 1:8 en presencia de concentraciones de 0 - 100 μM de NO_2^- y el ajuste lineal al modelo Stern-Volmer de izquierda a derecha, respectivamente.	47
---	----

Índice de tablas

Tabla 1.1 –	Regulaciones mexicanas sobre concentración de nitritos en agua de consumo humano.	3
Tabla 1.2 –	Materiales emisores comunes en sensores optoelectrónicos	7
Tabla 1.3 –	Cálculo de la energía de enlace por átomo y separación atómica en algunas nanopartículas de aluminio en comparación con el aluminio a granel	12
Tabla 1.4 –	Número de átomos (números mágicos estructurales) en nanopartículas metálicas de estructura cúbica centrada en la cara (FCC)	13
Tabla 1.5 –	Ejemplos de hibridación en compuestos químicos con representaciones estructurales	15
Tabla 1.6 –	Clasificación de NM a base de carbono según sus propiedades.	17
Tabla 1.7 –	Métodos de síntesis de GQD.	21
Tabla 3.1 –	Disposición de residuos y sus respectivos colectores	34
Tabla 4.1 –	Etiqueta de los productos resultantes identificados a partir del precursor carbonoso.	35
Tabla 4.2 –	Nomenclatura de los diferentes lotes de N-GQD (CA) utilizados en este estudio y los análisis correspondientes.	35
Tabla 5.1 –	Comparación de parámetros de detección de nitritos: N-GQD (CA) (<i>in situ</i>) vs. sistemas reportados y la normativa mexicana.	53

Lista de abreviaciones

APD	Fotodiodo de Avalancha (<i>Avalanche Photodiode</i>)
ATR	Reflectancia Total Atenuada (<i>Attenuated Total Reflectance</i>)
ATP	Adenosín trifosfato
BC	Carbón Negro (utilizado en la etiqueta N-GQD (BC))
CA	Ácido Cítrico
CCD	Dispositivo de Carga Acoplada (<i>Charge-Coupled Device</i>)
CMAR	Carcinogénicos, Mutagénicos, Asmáticos y Tóxicos para la Reproducción
CNT	Nanotubos de Carbono (<i>Carbon Nanotubes</i>)
CQD	Puntos Cuánticos de Carbono (<i>Carbon Quantum Dots</i>)
CWL	Longitud de Onda Central (<i>Central Wavelength</i>)
DMF	N, N-dimetilformamida
EDA	Etilendiamina $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
EDX/EDAX	Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva
EtOH	Etanol
FCC	Cúbica Centrada en Caras (<i>Face-Centered Cubic</i>)
FE-SEM	Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo
FOCS	Sensor Químico de Fibra Óptica (<i>Fiber Optics Chemical Sensor</i>)
FRET	Transferencia Resonante de Energía (<i>Förster Resonance Energy Transfer</i>)
FT-IR	Infrarrojo por Transformada de Fourier
FWHM	Ancho a Media Altura (<i>Full-Width Half-Maximum</i>)
Glu	Glucosa (utilizado en la etiqueta N-GQD (Glu))
GO	Óxido de Grafeno
GQD	Puntos Cuánticos de Grafeno (<i>Graphene Quantum Dots</i>)
IL	Líquido Iónico

LD	Diodo Láser (<i>Laser Diode</i>)
LED	Diodo Emisor de Luz (<i>Light Emitting Diode</i>)
LOD	Límite de Detección (<i>Limit of Detection</i>)
NED/NEDA	N-(1-naftil)etilendiamina
N-GQD	Puntos Cuánticos de Grafeno dopados con Nitrógeno
NM	Nanomateriales
NOM	Norma Oficial Mexicana
PD	Fotodiodo (<i>Photodiode</i>)
PL	Fotoluminiscencia
PMT	Tubo Fotomultiplicador (<i>Photomultiplier Tube</i>)
rGQD	Puntos Cuánticos de Grafeno Reducido
SAED	Difracción de Electrones de Área Selectiva (<i>Selected Area Electron Diffraction</i>)
SNR	Relación Señal-Ruido (<i>Signal-to-Noise Ratio</i>)
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
UV-Vis	Espectroscopía de Ultravioleta-Visible
XPS	Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
ZMM	Zona Metropolitana de Monterrey

Capítulo 1

Introducción

1.1. Crisis Hídrica y Contaminación por Nitritos: Un Desafío Global con Impacto Local

Un elemento esencial para preservar la salud pública y asegurar el desarrollo sostenible de las comunidades es el aseguramiento de la calidad del agua, sin embargo, se estima que aproximadamente 2.2 mil millones de personas no cuentan con acceso gestionadas de manera segura a agua potable [1]. Esta problemática se intensifica en regiones áridas, como el norte de México, donde la escasez de agua se suma a los desafíos ambientales derivados de la contaminación. En estas zonas, el abastecimiento se efectúa a partir de diversas fuentes como ríos, arroyos, lagos o aguas subterráneas según su disponibilidad [1], [2].

Una fuente de agua que representa parte importante de las reservas de agua dulce a nivel global son las subterráneas, tanto para su almacenamiento como su abastecimiento. Su capacidad de recarga y almacenamiento las hacen vitales, especialmente en zonas áridas o en periodos de sequía, ya que actúan como amortiguadores frente a la variabilidad climática [2]. No obstante, precisamente estas características, como la lenta circulación de agua y su prolongado tiempo de residencia en el subsuelo, las vuelven particularmente vulnerables a la acumulación de contaminantes; más aún cuando las principales fuentes de dicha contaminación son actividades antropogénicas como la industria minera y, sobre todo, la agricultura [3].

Para entender el origen de estos contaminantes en dichas fuentes hídricas, es fundamental analizar el ciclo del nitrógeno (Figura 1.1). En ambientes oxigenados, como los ríos o las capas superiores del suelo, los compuestos de amonio (NH_4^+) provenientes de fertilizantes son convertidos eficientemente a nitratos (NO_3^-) mediante nitrificación biológica. Esto causa una acumulación de nitratos, que debido a su alta solubilidad, se infiltran fácilmente hacia los acuíferos [4].

En contraste, el entorno de las aguas subterráneas suele tener una cantidad limitada de oxígeno. En estas condiciones anóxicas, se favorece el proceso inverso: la reducción de los nitratos acumulados, lo que puede generar la aparición de nitritos (NO_2^-) como un producto intermedio [5], [6].

Aunque ambos iones son regulados, es el nitrito el que representa una amenaza toxicológica más directa y severa. La peligrosidad de los nitratos radica en su capacidad de ser convertidos a nitritos una vez ingeridos, especialmente en lactantes. Es el nitrito el agente causal directo de la metahemoglobinemia o “síndrome del bebé azul”, una grave condición que impide el

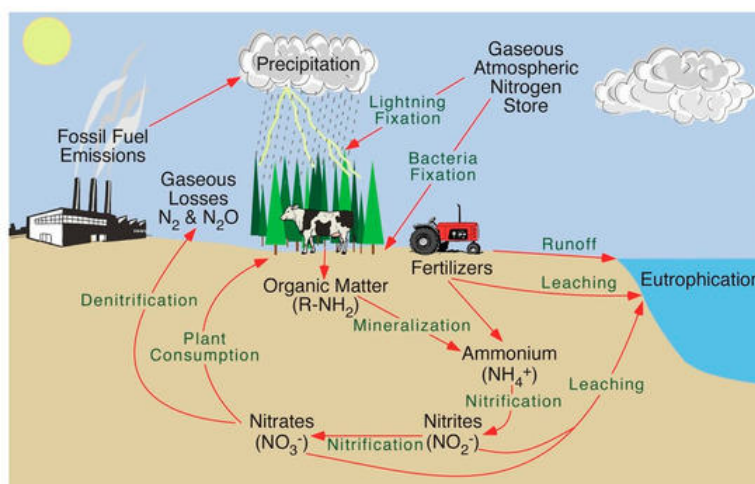


Figura 1.1: Influencia de actividades antropogénicas en el ciclo bioquímico del nitrógeno. Extraído de Moloantoa et al. [5]

transporte de oxígeno en la sangre [6], [7]. Por este motivo, la normativa mexicana, en línea con los estándares internacionales, establece un límite permisible para nitritos (0.90 mg/L) considerablemente más estricto que para los nitratos [8], [9] (más detalles sobre las normativas en la Sección 1.2). Dada la mayor toxicidad del nitrito y su formación en los propios acuíferos e *in vivo*, el desarrollo de métodos de detección rápidos y selectivos para este ion es de suma importancia.

1.1.1. Lecciones de la Crisis Hídrica de 2022 en Nuevo León

El estado de Nuevo León, ubicado al norte de México y reconocido por su dinamismo industrial, es uno de los más productivos del país [10]. El agua es también un recurso importante para la economía del estado; sin embargo, las condiciones climáticas e hidrográficas han generado una constante escasez del vital líquido [11]. Una muestra evidente fue la crisis hídrica de 2022, provocada por la falta de lluvias, durante la cual dos de las tres presas más importantes que abastecen a la Zona Metropolitana de Monterrey (ZMM), La Boca y Cerro Prieto, alcanzaron niveles críticos cercanos al 0 % de su capacidad en febrero [12]. Ante esta situación, el gobierno implementó el “Plan Maestro para garantizar el agua de Nuevo León hasta el 2050”, que incluyó acciones destacadas como la rehabilitación, incorporación y perforación de más de 100 pozos someros, la limpieza de la Presa de La Boca y el bombardeo de nubes con yoduro de plata, entre otras medidas [13].

Los pozos someros aportan aproximadamente el 32 % al suministro de agua subterránea en la Zona Metropolitana de Monterrey (ZMM) [14]. Aunque representan una opción accesible y asequible para la obtención de agua, dada la poca profundidad de excavación, su calidad puede fluctuar a causa de las actividades agrícolas e industriales predominantes en la región, como la producción citrícola y la industria manufacturera [4], [15]. Dado su papel crucial durante la sequía de 2022 y su relevancia actual como fuente de abastecimiento, monitorear periódicamente estos pozos es clave para evaluar su disponibilidad y calidad.

1.2. Métodos Tradicionales para la Detección de Nitritos en Agua

En México, los parámetros de calidad del agua destinada al consumo humano se encuentran estipulados en un conjunto de regulaciones técnicas conocidas como Normas Oficiales Mexicanas (NOM). Estos documentos no solo definen las concentraciones máximas permitidas de sustancias como los nitritos (NO_2^-), sino que también detallan los protocolos analíticos para su cuantificación. En el contexto específico de los nitritos, destacan tres regulaciones: la NOM-127-SSA1-2021 [16], la NOM-230-SSA1-2002 [8] y la NOM-AA-99-1987 [9], cuyos alcances se sintetizan en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1: Regulaciones mexicanas sobre concentración de nitritos en agua de consumo humano.

Norma	Objeto	Aspectos regulados
NOM-127-SSA1-2021	Requisitos de calidad para agua de consumo humano	Establece parámetros máximos permitidos para garantizar seguridad hídrica
NOM-230-SSA1-2002	Protocolos de muestreo en sistemas de abastecimiento	Especifica procedimientos para toma de muestras en redes de distribución
NOM-AA-99-1987	Metodología analítica para nitritos en agua	Describe técnicas para cuantificación en diferentes tipos de agua

La NOM-127-SSA1-2021 determina una concentración máxima de 0.90 mg/L para nitritos expresados como nitrógeno ($-\text{N}-\text{NO}_2^-$). Para su análisis, los métodos convencionales utilizan reacciones colorimétricas fundamentadas en el método de Griess, con detección espectrofotométrica. La cuantificación se basa en la intensidad del color desarrollado, medida a una longitud de onda de aproximadamente 540 nm en la región visible del espectro [16].

1.2.1. Principios Químicos del Método de Griess en la Determinación de Nitritos

El método de Griess constituye una técnica colorimétrica de referencia para la cuantificación de iones nitrito en medios acuosos. Su fundamento químico radica en la formación de un compuesto diazónico al hacer reaccionar los nitritos con ácido sulfanílico en condiciones ácidas. Este intermediario reactivo se combina posteriormente con α -naftilamina, generando un cromóforo azoico hidrosoluble con absorción máxima en la región visible (540 nm), caracterizado por su tonalidad magenta-azulada [17]. El mecanismo de esta reacción se representa esquemáticamente en la Figura 1.2.

En versiones más actuales de la reacción de Griess, el ácido sulfanílico y la α -naftilamina se sustituyen por sulfanilamida y *N*-(1-naftil)etilendiamina (NED o NEDA), respectivamente. La absorptividad molar del colorante azo formado en esta reacción es de aproximadamente $\epsilon = 47,500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 545 nm, donde el grupo azo ($-\text{N}=\text{N}-$) actúa como el cromóforo principal de la molécula. Esta variante, conocida como reacción de Griess modificada, se representa en la Figura 1.3.

La facilidad de ejecución y la sensibilidad de la reacción utilizando sulfanilamida y NED la convierten en el método preferido para este tipo de análisis. Este procedimiento se ha establecido

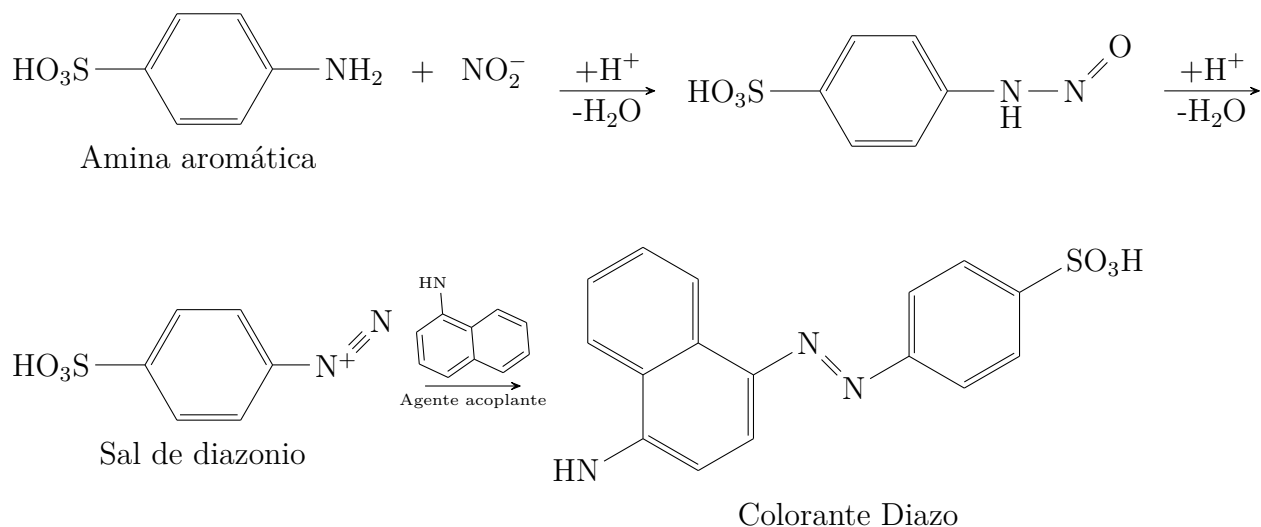


Figura 1.2: Reacción de Griess original. Utiliza ácido sulfanílico y α -naftilamina como componentes aromáticos y agentes acoplantes en medio ácido para formar un colorante azo.

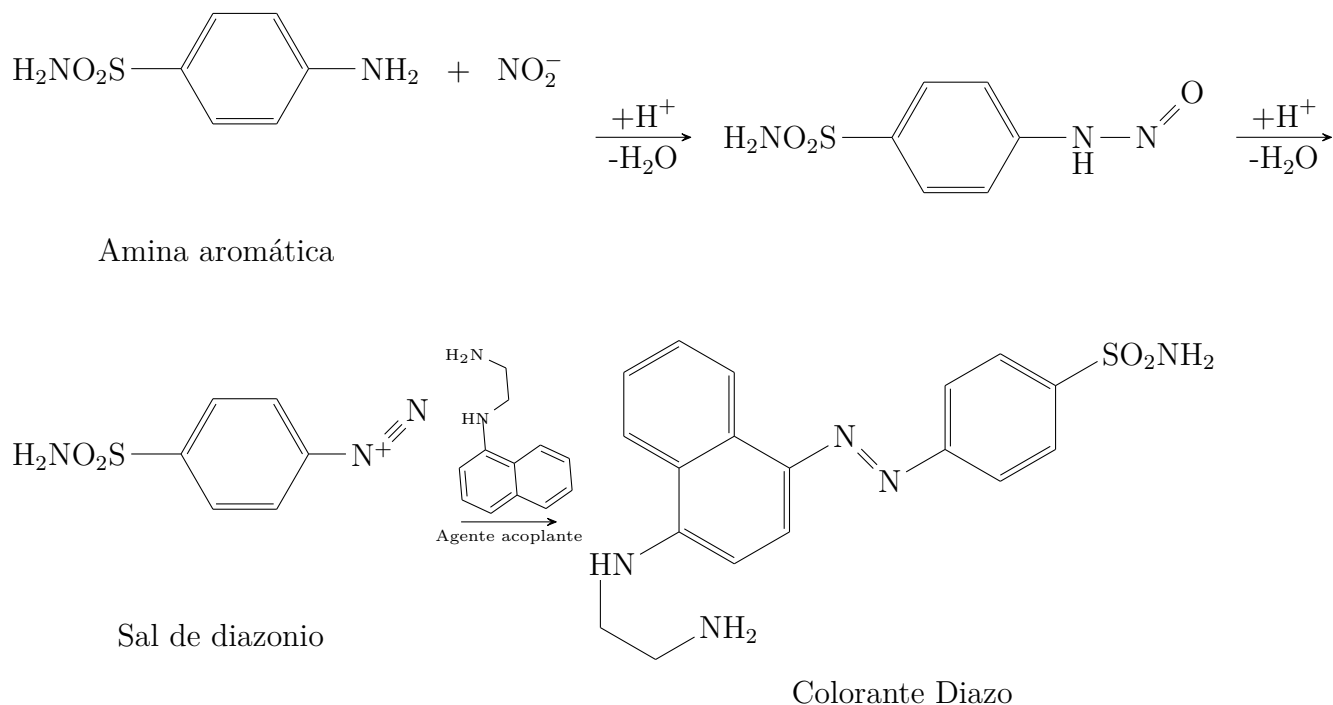


Figura 1.3: Reacción de Griess modificada. Utiliza NED y sulfanilamida como componente aromático y agente acoplante en medio ácido respectivamente para formar un colorante diazónico.

como norma estándar europea para la determinación de nitritos en agua (EN 26777) [18]. Sin embargo, presenta ciertas limitaciones, especialmente en el manejo y disposición de reactivos y residuos (aminas aromáticas y el colorante diazo), lo que puede restringir su aplicabilidad en algunos contextos [19], [20]. Estas limitaciones, resaltan la oportunidad de desarrollar nuevas tecnologías que complementen o sustituyan a los métodos tradicionales, y que incluso puedan mejorar aspectos como los tiempos de reacción y la necesidad de equipo especializado como el espectrofotómetro UV-Vis, sobretodo en el monitoreo descentralizado y en tiempo real como los pozos someros (*in situ*).

1.3. Sensores Optoelectrónicos

Un sensor optoelectrónico es un dispositivo que convierte una propiedad de la luz (como su intensidad, longitud de onda o polarización) en una señal eléctrica medible. Aunque sus aplicaciones abarcan múltiples sectores como la industria y la medicina, su principio se puede enfatizar en el campo del análisis químico, donde se utiliza para cuantificar la concentración de un analito midiendo cómo este interactúa con un haz de luz. Esta técnica tiene una amplia aplicación en el monitoreo ambiental, ofreciendo como principal ventaja la capacidad de realizar lecturas rápidas, no invasivas y descentralizadas, lo cual es particularmente útil para redes de sensores en ambientes remotos [21], [22], [23].

La instrumentación para un sensor químico optoelectrónico se caracteriza por su modularidad. Utiliza componentes espectroscópicos convencionales y comercialmente asequibles, lo que permite diseñar un instrumento a medida que se ajuste a las necesidades específicas de cada aplicación en términos de características y costos [21], [24]. En esencia, un sistema de este tipo consta de cuatro bloques principales: (1) una fuente de luz, (2) un selector de longitud de onda, (3) un detector de luz (receptor) y (4) una unidad de procesamiento de señal, como se ilustra en la Figura 1.4.

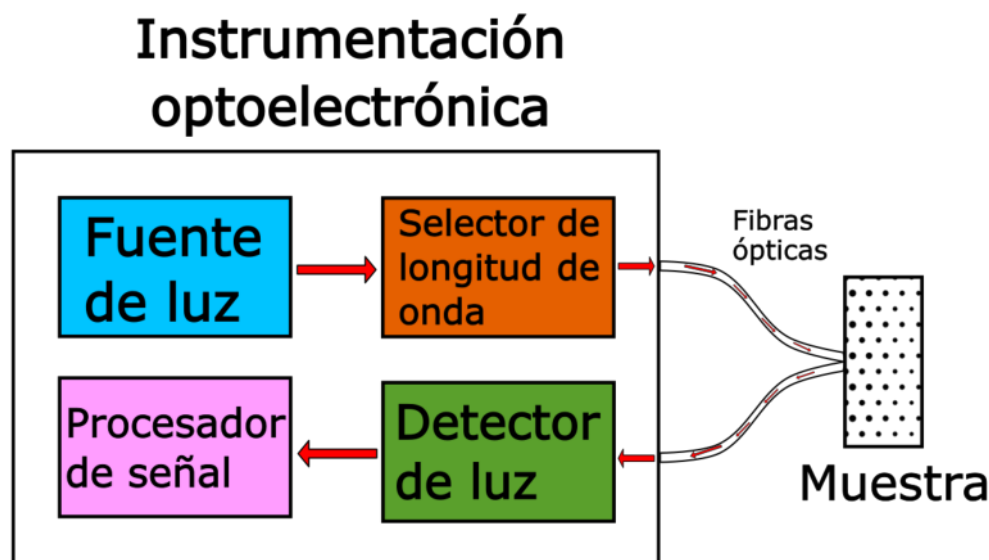


Figura 1.4: Componentes típicos para el desarrollo de un sensor optoelectrónico. Adaptado de Moloantoa et al. [5].

Para conectar estos componentes y aumentar la versatilidad del sistema, el uso de fibras ópticas es una práctica común en la literatura. Las fibras aseguran un sistema robusto con bajas pérdidas de señal y, gracias a su bajo costo, facilitan el desarrollo de sensores químicos de fibra óptica (FOCS, por sus siglas en inglés). Su principal ventaja es que permiten separar físicamente la electrónica del punto de medición, lo cual es ideal para el monitoreo en espacios confinados, ambientes hostiles o para la miniaturización de los dispositivos [25], [26].

Según la función de la fibra, estos sensores se clasifican en dos grandes grupos:

- **Sensores extrínsecos.** Utilizan la fibra óptica únicamente como un medio para guiar la luz desde la fuente hasta la región de sensado y desde allí hasta el fotodetector. En esta configuración, la fibra es un simple conductor de luz, no el elemento transductor.

-
- **Sensores intrínsecos.** En este caso, la propia fibra óptica actúa como el transductor. La magnitud a medir (ej. presión, temperatura) induce un cambio en las propiedades de la luz que viaja a través de la fibra, como su índice de refracción o coeficiente de absorción.

1.3.1. Fuentes de Luz

Los dispositivos emisores o fuentes de luz son un componente esencial, ya que se utilizan para excitar el elemento de sensado. Idealmente, estas fuentes deben cumplir con varios requisitos: su espectro de emisión debe acoplarse al espectro de absorción del sensibilizador, deben producir una radiación estable e intensa a lo largo del tiempo, y deben permitir un acoplamiento eficiente a la fibra óptica para minimizar pérdidas de señal [27].

Adicionalmente, para reducir el efecto de la luz ambiental y otras interferencias externas, se suele modular la fuente de luz a una frecuencia específica. Esta técnica permite aislar la señal de interés mediante un filtrado electrónico en el detector (conocido como detección síncrona o con amplificador *lock-in*), aceptando únicamente la señal que oscila a la frecuencia de la fuente. Las frecuencias de modulación se eligen típicamente en un rango de cientos de Hz hasta varios kilohercios (kHz). Este rango es lo suficientemente alto para evitar el ruido de baja frecuencia (ruido $1/f$) y las interferencias de la red eléctrica (50/60 Hz), pero no tan alto como para exceder la capacidad de respuesta de los fotodetectores estándar [24], [27].

Para la instrumentación optoelectrónica existen diversas opciones de fuentes de luz. Las lámparas de xenón emiten una luz blanca de alta temperatura (6000 K), similar a la luz solar, con un espectro continuo y amplio que abarca desde el UV hasta el IR (185-2000 nm), lo que las hace ideales para instrumentos fotométricos. Existen variantes como las lámparas de mercurio-xenón, que añaden líneas de emisión de mercurio para producir una radiación UV más intensa y definida, utilizadas en microscopía de fluorescencia y analizadores de sangre. Por otro lado, las lámparas de flash de xenón son fuentes de luz pulsada que generan picos de alta intensidad instantánea en un espectro continuo (UV-IR), empleadas en análisis químico e imagenología, aunque requieren fuentes de alimentación especiales [21], [26].

Sin embargo, el desarrollo de la optoelectrónica ha favorecido las fuentes de tipo semiconductor por su bajo costo, eficiencia y tamaño. Los diodos emisores de luz (LED) son compactos, de larga vida útil (100,000 h) y están disponibles en un amplio rango espectral (desde ~ 250 nm en el UV hasta $\sim 4.5 \mu\text{m}$ en el IR), con un ancho de banda (FWHM) de 10 a 100 nm y potencias ópticas de 1 a 170 mW. Su principal ventaja es la facilidad de modulación electrónica a altas frecuencias. En la Tabla 1.2 se detallan los materiales semiconductores comúnmente utilizados para fabricar LEDs en diferentes regiones del espectro [25], [28].

Por otro lado, los diodos láser (LD) representan una alternativa de mayor rendimiento, con potencias que pueden alcanzar hasta 3 W en un haz monocromático y coherente (400 a 2000 nm). Aunque su vida útil es mayor que la de los LED, su costo es considerablemente más elevado, superando los mil dólares para ciertas longitudes de onda en la región violeta-azul. Si bien pueden ser modulados, su curva de operación, que requiere una corriente umbral para el efecto láser, los hace menos idóneos para esta tarea en comparación con los LED [24], [25]. Las imágenes de las distintas fuentes de luz se encuentran representadas en la Figura 1.5.

Tabla 1.2: Materiales emisores comunes en sensores optoelectrónicos

Material	Espectro	Longitud de onda (nm)
AlGaIn	Ultravioleta (UV)	265-310
GaN	Ultravioleta (UV)	365-395
InGaIn	Visible (Azul)	450-470
AlInGaP	Visible (Rojo)	620-645
GaAs	Infrarrojo (IR)	850-940
InGaAs	Infrarrojo (IR)	1300-1550

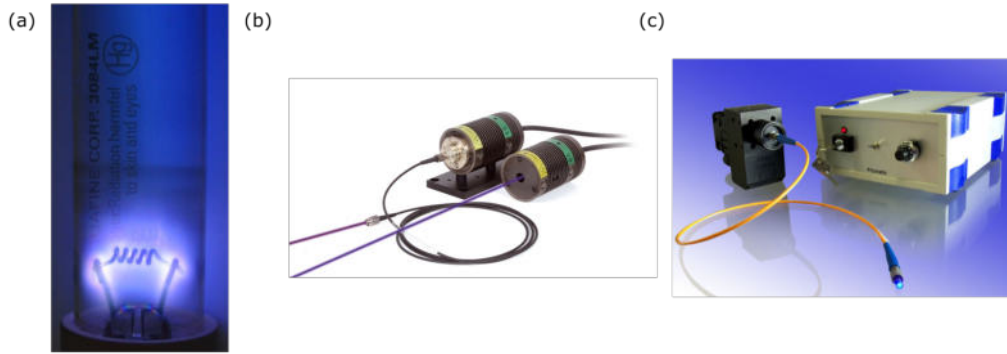


Figura 1.5: Imágenes de fuentes de luz para sensores optoelectrónicos, se encuentran (a) lámparas de descarga de gas, (b) LEDs acopladas a fibras ópticas y (c) diodos láser.

1.3.2. Detectores de Luz

Un fotodetector es el componente que transforma la señal óptica, producto de la interacción luz-materia, en una señal eléctrica medible. Para un funcionamiento óptimo, su respuesta espectral debe ser compatible con la emisión de luz del sistema, y debe poseer una alta sensibilidad para garantizar una buena relación señal-ruido (SNR, por sus siglas en inglés, *Signal/Noise Ratio*). Los tipos de detectores más empleados en instrumentación, mostrados en la Figura 1.6, son los fotodiodos (PD), los fotodiodos de avalancha (APD) y los tubos fotomultiplicadores (PMT) [27], [29].

Los fotodiodos (PD) son la opción preferida para instrumentación de bajo costo, ya que pueden operar con altos niveles de luz sin degradarse. Su respuesta espectral es amplia, abarcando desde 180 hasta 2600 nm dependiendo del material semiconductor con que estén fabricados. Son detectores rápidos, con un ancho de banda que puede alcanzar hasta 1 GHz, además de ser robustos y económicos. Sin embargo, su principal inconveniente es la falta de amplificación interna y sus niveles de ruido relativamente altos, lo que obliga a usar un amplificador externo que a su vez introduce ruido. Ejemplos de sus aplicaciones incluyen los fotodiodos de Silicio (Si) para espectrofotometría y los de InGaAs para la detección de luz en el infrarrojo cercano [29], [30].

Como una alternativa más avanzada, los fotodiodos de avalancha (APD) utilizan un alto voltaje inverso (entre 100 V y varios kV) para generar una amplificación de ganancia interna de entre 10 y 100 veces la de un PD convencional. Esto les confiere una mayor SNR, alta sensibilidad y una respuesta muy rápida, pudiendo operar a frecuencias de hasta 10 GHz en un rango espectral de 200 a 1150 nm. Aunque son más costosos y tienen más ruido interno que los PD, su capacidad para tolerar iluminación intensa y su sensibilidad, comparable a la de algunos PMT, los ha hecho cada vez más populares [31], [32].

Finalmente, los tubos fotomultiplicadores (PMT) son la mejor elección cuando la sensibilidad, la velocidad y un ruido mínimo son los requisitos críticos del sistema. Ofrecen una enorme amplificación interna, de hasta 10^6 o superior, y disponen de áreas de detección más grandes con un ruido significativamente menor que los dispositivos de estado sólido. Sus desventajas radican en la necesidad de una fuente de alto voltaje (600 a 1200 V), su fragilidad mecánica (al estar hechos de vidrio) y el riesgo de destrucción por sobreexposición a la luz. A pesar de su elevado costo, son el estándar en aplicaciones de alta sensibilidad como citómetros de flujo, monitores de higiene y sistemas de inspección de semiconductores [29], [33].



Figura 1.6: Imágenes de los fotodetectores tipo (a) fotodiodos, (b) fotodiodos de avalancha y (c) fotomultiplicadores.

1.3.3. Selectores de Longitud de Onda

Para aislar longitudes de onda específicas en un sistema optoelectrónico, se emplean principalmente dos tipos de dispositivos: filtros ópticos y monocromadores (Figura 1.7). El uso de un filtro es fundamental para reducir señales no deseadas, como la reflexión de la luz de excitación o interferencias lumínicas, al colocarlo estratégicamente antes del fotodetector. En aplicaciones espectroscópicas, se utilizan comúnmente filtros de tipo interferencial, los cuales emplean finas capas de materiales dieléctricos para generar interferencia constructiva y destructiva, permitiendo así el paso de un ancho de banda de luz muy estrecho. Los avances tecnológicos permiten fabricar filtros con un ancho de banda de 5 nm (FWHM), longitudes de onda centrales (CWL) entre 250 y 1500 nm, una transmisión superior al 90 % y una densidad óptica mayor a 4. Estos componentes se pueden adquirir de forma individual o ya integrados en fotodiodos [25], [34].

La segunda opción para la selección de longitud de onda son los monocromadores, aunque su complejidad y tamaño los limitan principalmente a instrumentación de laboratorio. Estos dispositivos utilizan una red de difracción para descomponer la luz policromática en su espectro de longitudes de onda. En las versiones modernas, basadas en arreglos de diodos o CCD, el espectro completo se proyecta sobre un conjunto lineal de fotodetectores, lo que permite un análisis simultáneo y una construcción más robusta y económica al carecer de partes móviles. La principal desventaja de estos sistemas de arreglo de diodos es que su resolución espectral, determinada por el tamaño del detector, es generalmente menor que la de los monocromadores de red de difracción tradicionales [25], [35], [36].

Finalmente, es importante mencionar que un sistema óptico completo a menudo requiere componentes adicionales como lentes y espejos para colimar y enfocar la luz, o acopladores y divisores de haz en sistemas con fibra óptica para gestionar eficientemente la transmisión y recepción de la señal [25], [35].

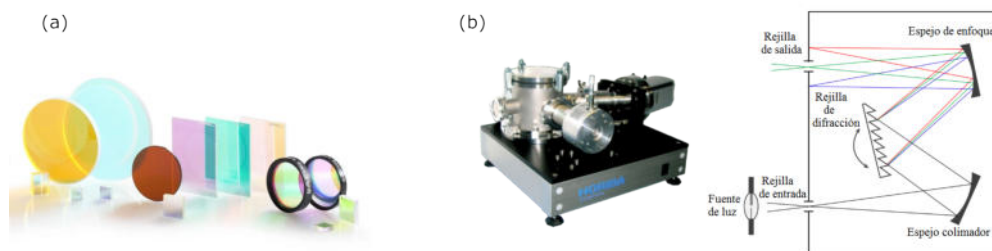


Figura 1.7: Imágenes de los selectores de onda donde (a) son los de filtro y (b) los monocromadores, a lado de este último un diagrama interno de sus componentes y funcionamiento.

1.4. Principios de Detección Optoelectrónica

Los principios de detección en sensores optoelectrónicos se basan en la interacción de la luz con la materia. Es importante destacar que el uso de fibras ópticas en estos sistemas abarcan longitudes de onda entre la región UV (arriba de 200 nm) y la región cercana al infrarrojo (debajo de 3 μm) [24], [27], [29], [37]. Los tipos de interacción de luz con la materia de mayor importancia, en este caso y de manera general, son la absorción, reflexión y la fluorescencia, como se muestra en la Figura 1.8.

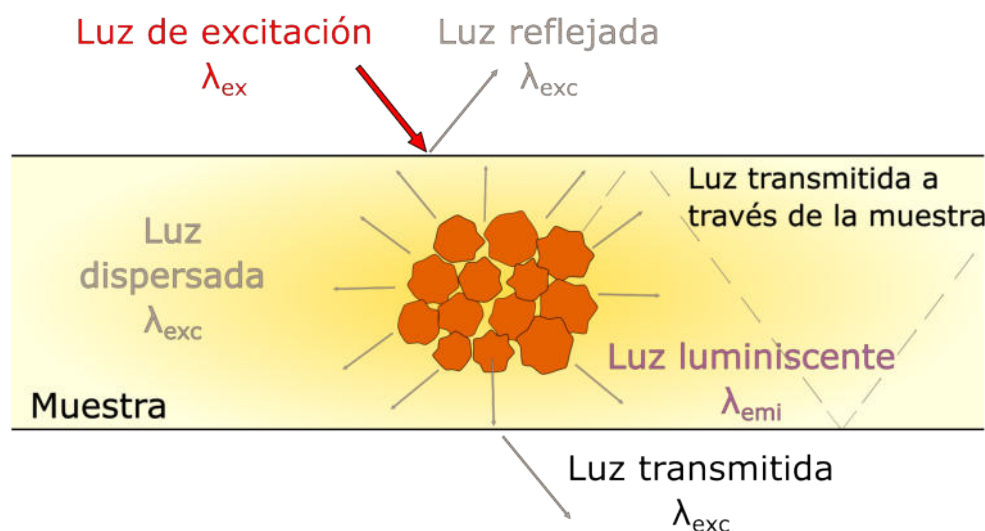


Figura 1.8: Diagrama del fenómeno óptico de la interacción de luz con la materia. Adaptado de Martín et al. [25]

1.4.1. Absorbancia y Reflectancia

La absorción de radiación en la región UV-visible es un método ampliamente utilizado en la química analítica convencional. Cuando un haz de luz de una longitud de onda e intensidad específicas (I_0) incide sobre una solución de un compuesto químico, una parte de esa radiación es absorbida (I_a), y la luz restante (I) atraviesa la solución para llegar al detector [25], [29]. La relación entre la luz incidente y la transmitida permite definir la absorbancia como:

$$A_\lambda = \log_{10}(I_0/I) \quad (1.1)$$

Adicionalmente, la Ley de Lambert-Beer establece una relación lineal entre la absorbancia y la concentración del analito (C , $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) en la solución:

$$A_\lambda = \log_{10}(I_0/I) = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (1.2)$$

Donde ϵ es el coeficiente de absorción molar ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y l es la longitud del camino óptico en la cubeta (cm). Es crucial señalar que esta ley solo es válida para luz monocromática, ya que el coeficiente de absorción molar es función de la longitud de onda. La identificación y cuantificación de una sustancia se realiza mediante el análisis de su espectro de absorción [25], [29], [32], [34].

1.4.2. Fluorescencia y Fosforescencia

La fluorescencia y la fosforescencia son dos fenómenos que involucran moléculas fotoluminiscentes y consisten en la emisión de luz desde estados electrónicos excitados. El diagrama de Jablonski (Figura 1.9) se utiliza comúnmente para ilustrar los procesos electrónicos involucrados [25].

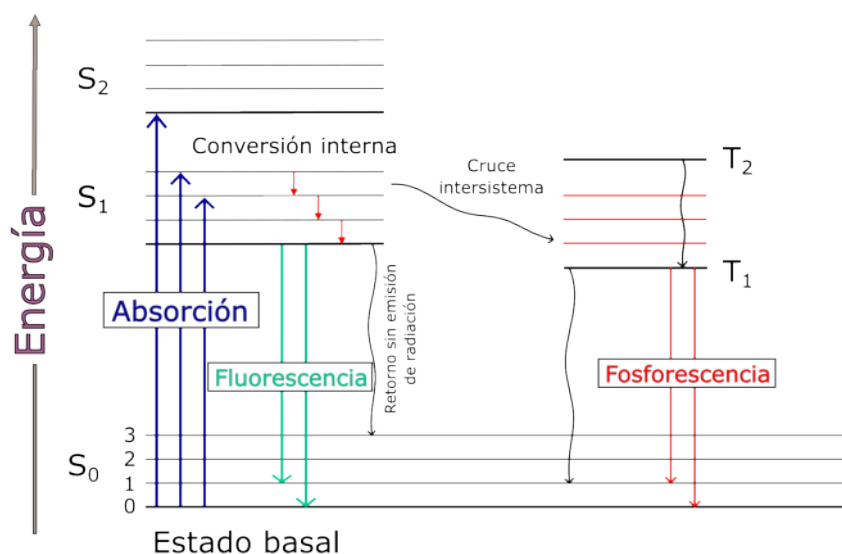


Figura 1.9: Diagrama de Jablonski utilizado para explicar los procesos de luminiscencia. Adaptado de Martín et al. [25]

Cuando una molécula absorbe radiación UV o visible, sus electrones pasan del estado fundamental singlete (S_0) a un estado vibracional de mayor energía (S_1 o S_2). Desde estos estados, las moléculas pueden regresar a su estado fundamental con o sin emisión de radiación. La emisión radiativa en este proceso se conoce como fluorescencia, y se caracteriza por ser muy rápida (en el orden de los nanosegundos) [35], [37].

Alternativamente, las moléculas pueden pasar a un estado electrónico triplete (T_1 o T_2) de menor energía a través de un proceso llamado cruce intersistema, que tiene una baja probabilidad de ocurrencia. Desde estos estados triplete, las moléculas pueden retornar al estado

fundamental emitiendo radiación, lo que se denomina fosforescencia. El fenómeno de fosforescencia implica duraciones mucho más largas (entre $1\ \mu\text{s}$ y $10\ \text{s}$) y una menor intensidad de radiación total en comparación con la fluorescencia. En ambos casos, debido a pérdidas de energía no radiativas, la luz emitida siempre tiene una longitud de onda mayor que la luz de excitación (desplazamiento de Stokes) [37], [38].

La alta sensibilidad inherente a las mediciones de fluorescencia la convierte en una técnica ideal para la detección de analitos a bajas concentraciones (mM o μM) [39], [40]. El éxito de este enfoque depende del rendimiento de la sonda fluorescente o “fluoróforo” utilizado. Históricamente, se han empleado colorantes orgánicos, pero estos a menudo sufren de fotodecoloración rápida (*photobleaching*) y presentan espectros de emisión anchos [41]. Para superar estas limitaciones, la nanotecnología ofrece una solución superior a través de materiales como los puntos cuánticos. Estas nanoestructuras semiconductoras exhiben propiedades fotofísicas extraordinarias: una alta estabilidad ante la luz, espectros de emisión estrechos y sintonizables con el tamaño, y rendimientos cuánticos elevados, posicionándolos como los bloques de construcción ideales para la próxima generación de sensores ópticos de alto rendimiento [38].

1.5. Introducción a la Nanotecnología

El término “nanómetro” ($1\ \text{nm} = 10^{-9}\ \text{m}$) fue propuesto inicialmente por Richard Zsigmondy, Premio Nobel de Química en 1925, por caracterizar el tamaño de partículas, como los coloides del oro, mediante técnicas de microscopía [42], [43]. Sin embargo, el marco conceptual moderno surge en 1959 con Richard Feynman y su icónica conferencia “*There’s Plenty of Room at the Bottom*”, donde introdujo la innovadora idea de manipular átomos y moléculas, abriendo nuevas posibilidades de investigación y estableciendo las bases de la nanotecnología moderna [42]. Este discurso seminal sentó las bases filosóficas para lo que en 1974 Norio Taniguchi denominaría formalmente “nanotecnología”, para describir procesos semiconductores a escala nanométrica, definiéndola como el procesamiento, separación, consolidación y deformación de materiales a nivel de átomos y moléculas [42], [44].

La definición actual de la Iniciativa Nanotecnológica Nacional (EE. UU.) establece que la nanotecnología estudia, diseña y manipula materiales en la escala de 1 a $100\ \text{nm}$, donde las propiedades cambian drásticamente respecto a escalas mayores [45]. En esta dimensión emergen dos fenómenos clave: los efectos cuánticos, que derivan del confinamiento de electrones en estructuras menores al recorrido libre promedio de aproximadamente $10\ \text{nm}$ en metales; y los efectos superficiales, resultado de un incremento en la proporción área superficial/volumen, que da protagonismo a los átomos superficiales con coordinaciones incompletas [46].

Estos fenómenos se ilustran en la Figura 1.10, donde la resistividad eléctrica de un metal aumenta al reducir su espesor a nanoescala, debido a la dispersión de electrones en superficies y defectos cristalinos [42].

La Tabla 1.3 evidencia cómo la energía de enlace atómico en clusters de Al_{13} difiere del material masivo, explicando su mayor reactividad química. Se ha observado que las nanopartículas compuestas por un número específico de átomos exhiben una estabilidad excepcionalmente alta. Por analogía con la física nuclear, a estas cifras se les conoce como “números mágicos”. En este contexto, un número mágico corresponde a la cantidad de átomos necesarios para formar una capa geométrica o electrónica cerrada y simétrica, lo que minimiza la energía superficial total del clúster. La Tabla 1.4 corresponde a configuraciones geométricamente estables en arreglos cúbicos centrados en las caras (FCC) [42], [44].

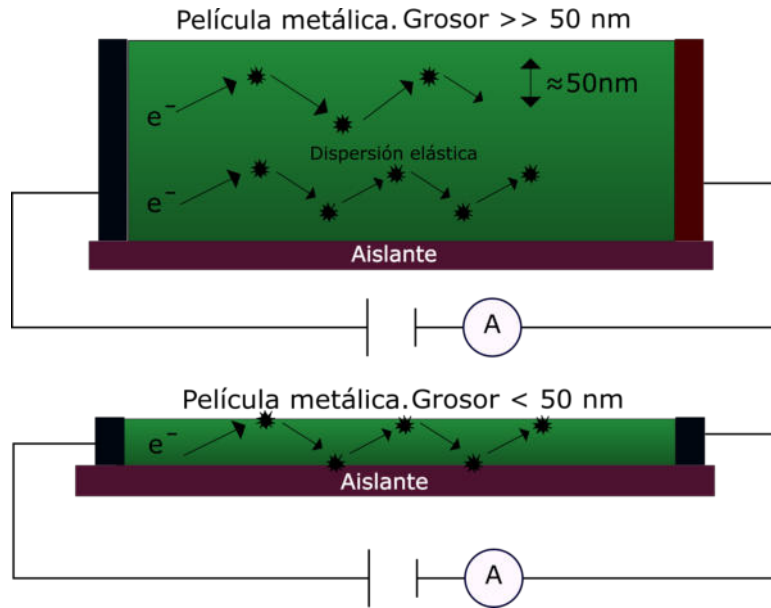


Figura 1.10: Cambios en la señal eléctrica en relación al cambio de superficie/volumen.

Tabla 1.3: Cálculo de la energía de enlace por átomo y separación atómica en algunas nanopartículas de aluminio en comparación con el aluminio a granel

Clúster	Energía de enlace (eV)	Separación (Å)
Al_{13}	2.77	2.814
Al_{13}^-	3.10	2.75
Al a granel	3.39	2.86

Este fenómeno demuestra que la estabilidad a nanoescala no es continua, sino cuantizada. Por ejemplo, clusters FCC de 13, 55 o 147 átomos presentan capas atómicas completas que minimizan la energía superficial, como muestra la Figura 1.11.

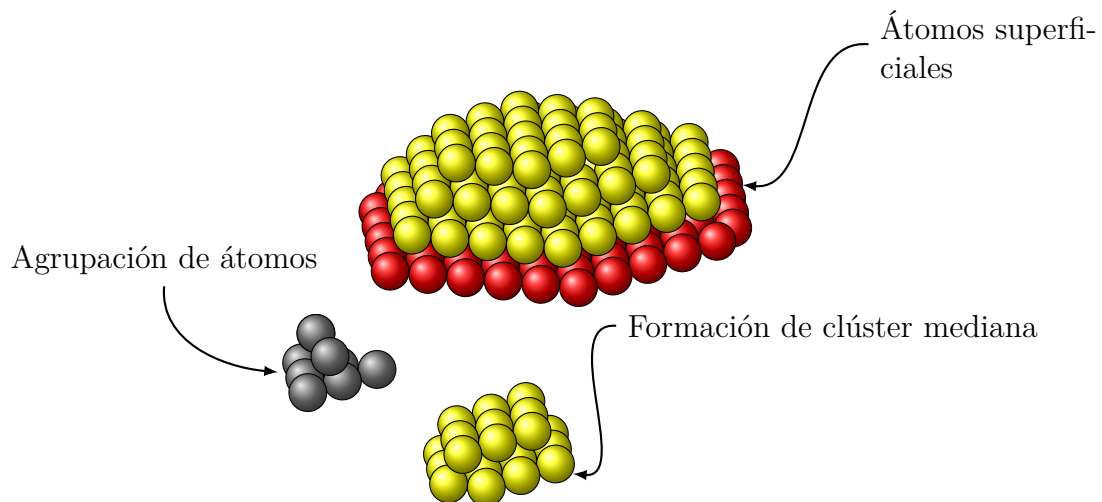


Figura 1.11: Imagen representativa de apilamiento de átomos para formar clústers (nanopartículas).

Estas propiedades únicas han catalizado aplicaciones revolucionarias: en medicina, nanopartículas de oro funcionalizadas permiten terapia fototérmica contra cáncer; en energía, puntos cuánticos de InGaAs mejoran la eficiencia de celdas solares; y en sensores, puntos cuánticos de

grafeno modificados detectan contaminantes mediante interacciones de transferencia electrónica, mientras que nanoestructuras plasmónicas de SiO₂ amplifican señales ópticas por resonancia localizada. Esta sinergia entre nanoingeniería y optoelectrónica permite desarrollar sensores selectivos donde los nanomateriales actúan como transductores, transformando interacciones moleculares en señales medibles [39], [44], [47].

Tabla 1.4: Número de átomos (números mágicos estructurales) en nanopartículas metálicas de estructura cúbica centrada en la cara (FCC)

Núm. de Capas	Diámetro	Número de átomos de nanopartículas FCC		
		Total	En superficie	% Superficie
1	1d	1	1	100
2	3d	13	12	92.3
3	5d	55	42	86.4
4	7d	147	92	62.4
5	9d	309	162	52.4
6	11d	561	252	44.9
7	13d	923	362	39.2
8	15d	1415	492	34.8
9	17d	2057	642	31.2
10	19d	2869	812	28.3
11	21d	3871	1002	25.9
12	23d	5083	1212	23.8
25	49d	4.90×10^4	5.76×10^3	11.7
50	99d	4.04×10^5	2.40×10^4	5.9
75	149d	1.38×10^6	5.48×10^4	4.0
100	199d	3.28×10^6	9.80×10^4	3.0

El diámetro d en nanómetros para una estructura FCC de Au es 0.288 nm.

1.5.1. Clasificación de los Nanomateriales

Los nanomateriales (NM) pueden ser clasificados en diferentes grupos basados en su tamaño, origen, configuración estructural, dimensión de poro y toxicidad potencial. Como se ilustra en la Figura 1.12, esta taxonomía multifacética refleja la complejidad y versatilidad de este campo emergente [46].

Como se discutió en la Sección 1.3, el desarrollo de sensores avanzados demanda materiales cada vez más precisos y con mayor capacidad de interacción con muestras de interés, donde la dimensionalidad determina propiedades emergentes [39]. La Figura 1.13 ilustra un esquema de la reducción progresiva de dimensiones que termina por transformar radicalmente el comportamiento de los materiales. En la escala macroscópica (3D), se encuentran sistemas como fullerenos aglomerados o aerogeles, donde las nanoestructuras carecen de orden espacial definido. Al reducir una dimensión, emergen sistemas 2D, conocidos como *pozos cuánticos*, como el grafeno: láminas atómicamente delgadas que confinan electrones en un plano bidimensional, permitiendo movilidad electrónica excepcional y transparencia óptica. Si dos dimensiones se restringen al dominio nano, surgen estructuras 1D, también llamadas *hilos cuánticos*, como nanotubos de carbono o nanohilos, donde el transporte de carga se limita a una sola dirección,

otorgando conductividades anisotrópicas y resistencia mecánica superior comparada con los sistemas bulk. Finalmente, cuando las tres dimensiones se reducen a escalas menores a 10 nm, se obtienen sistemas 0D, llamados *puntos cuánticos*, donde el confinamiento cuántico en todas las direcciones genera estados electrónicos discretos y fluorescencia ajustable. La palabra *cuántico* hace referencia a los cambios en las propiedades que surgen por fenómenos mecano cuánticos en su estructura de los dominios ultrapequeños [39], [42], [46], [47].

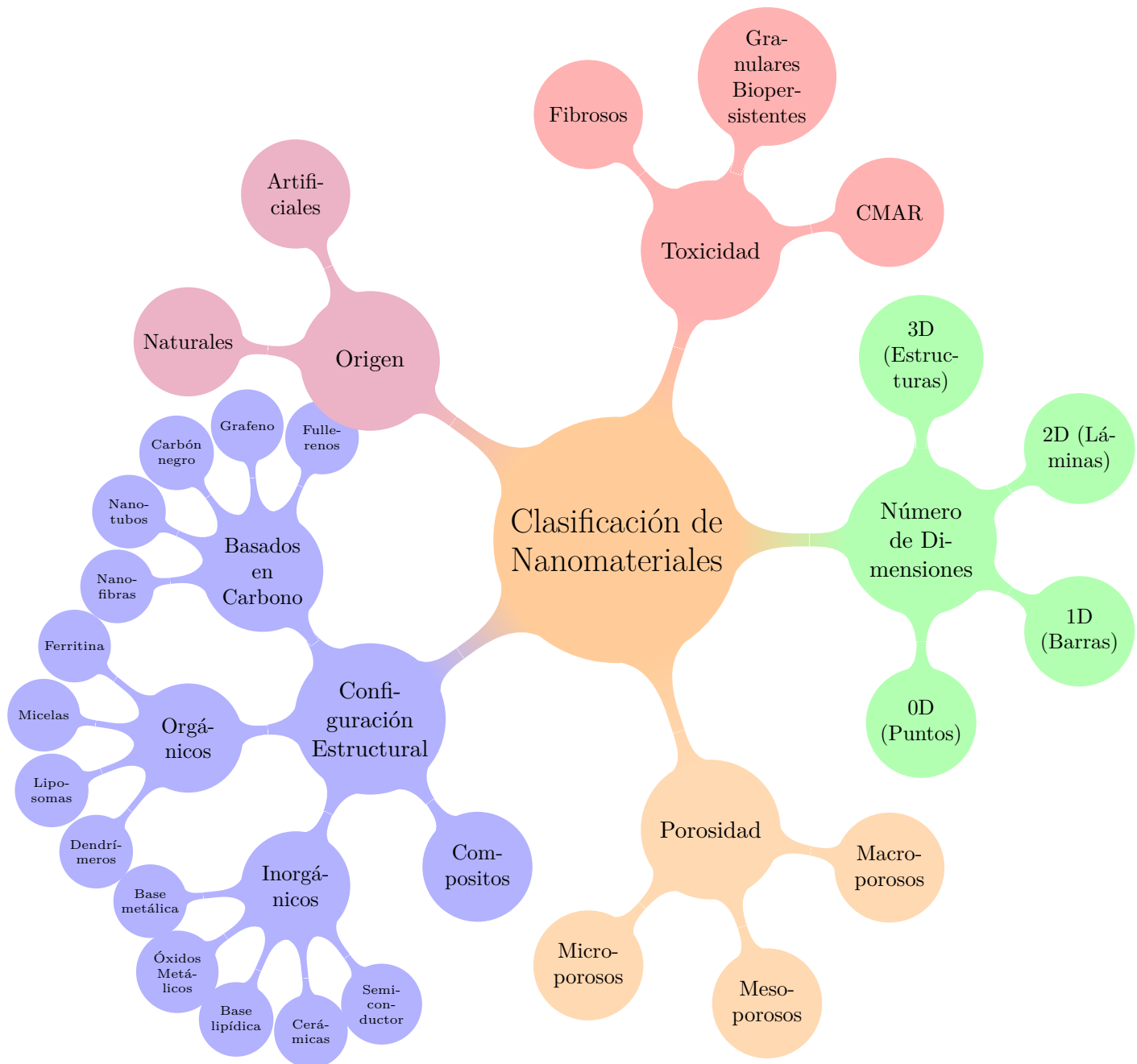


Figura 1.12: Clasificación multifactorial de nanomateriales. La dimensionalidad (0D-3D) es particularmente relevante para aplicaciones en sensores optoelectrónicos.

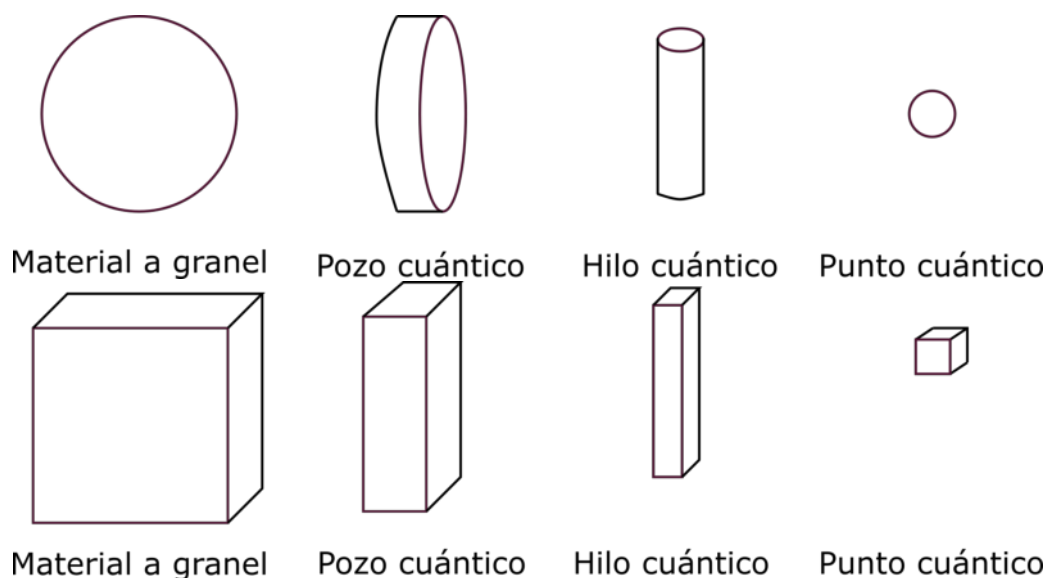


Figura 1.13: Generación progresiva de nanomateriales rectangulares y curvilíneos según su dimensión.

1.5.2. Nanomateriales a base de carbono

Para entender el potencial que el carbono tiene en el área de los nanomateriales, es necesario recordar la naturaleza de sus enlaces. Es un elemento no metálico del Grupo 14 de la tabla periódica, se encuentra altamente distribuido en la naturaleza y forma más compuestos que cualquier otro de los elementos combinados [48].

El carbono contiene seis electrones y se distribuyen en los siguientes orbitales: $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. El nivel más bajo no participa en la formación de enlaces. El arreglo de electrones y deformación de los orbitales para formar enlaces bajo determinados ángulos moleculares se lleva a cabo en el nivel de energía $N = 2$. A este proceso se le llama *hibridación*, pueden ser del tipo sp , sp^2 , sp^3 y se ejemplifica con algunas estructuras clásicas en la Tabla 1.5 [42], [49].

Tabla 1.5: Ejemplos de hibridación en compuestos químicos con representaciones estructurales

Tipo de hibridación	Lineal sp	Trigonal sp^2	Tetraédrico sp^3
Orbitales usados ($N = 2$)	s, p_x	s, p_x, p_y	s, p_x, p_y, p_z
Ejemplo	$\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$	$ \begin{array}{ccc} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \text{---} \text{C} \text{---} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $
Ángulo de enlace	Acetileno 180°	Etileno 120°	Metano 109.5°

Esta flexibilidad electrónica y ángulos de enlace permite no solo formar moléculas orgánicas, sino también diseñar NM con funcionalidades a medida para aplicaciones en sensórica. Por ejemplo, el grafito (sp^2), el carbón vegetal (sp^2) y el diamante (sp^3) son alótropos macroscópicos sujetas a hibridaciones, y por tanto a ángulos de enlace, que si generamos nanoestructuras reduciendo sus dimensionalidades obtenemos NM que manifiestan cambios en sus propiedades químicas y físicas, como la conductividad, propiedades mecánicas, estabilidad química, propiedades térmicas, entre otras. Esto da lugar a NM como el grafeno, puntos cuánticos de carbono y nanodiamantes [42], [47], [49].

Durante los últimos años se ha generado una importante cantidad de NM a base de carbono, la generación de estos novedosos NM se suele ilustrar como si partieran del grafeno, debido a su relación estructural, como se aprecia en la Figura 1.14 [42], [50].

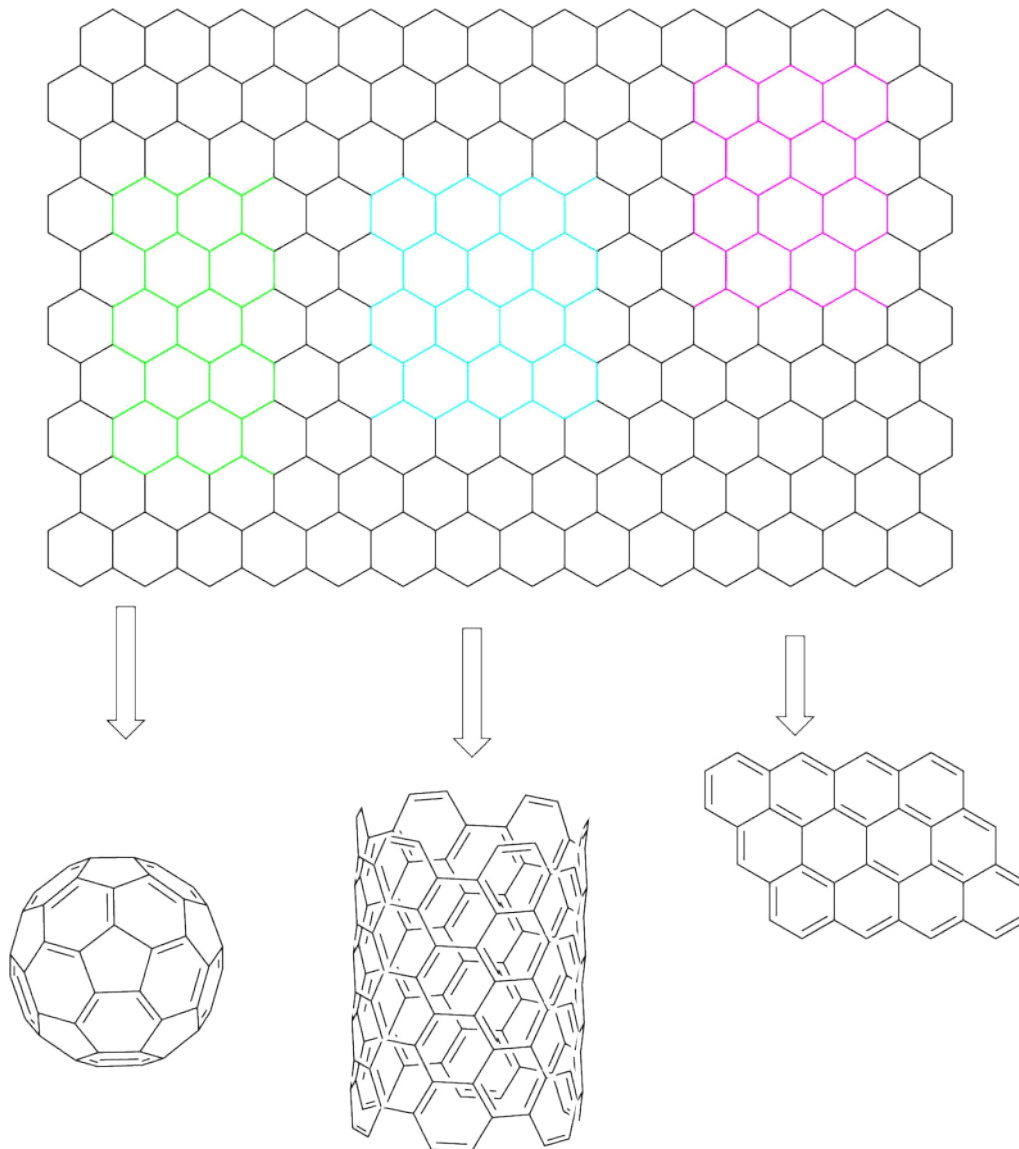


Figura 1.14: Representación de algunos NM de carbono estructurados a partir del grafeno. Se representa el fullereno, nanotubos de carbono y puntos de carbono de izquierda a derecha, respectivamente.

Desde un punto de vista estructural, los nanotubos de carbono destacan por su forma tubular y unidimensional, lo que les otorga una conductividad eléctrica excepcional y una relación superficie-volumen muy alta. Estas características son cruciales para aplicaciones como la bioimagen y la terapia tumoral, ya que permiten una interacción eficiente con moléculas o células, como la liberación de fármacos o la modificación de la superficie química. Además, su resistencia mecánica y estabilidad química los convierten en materiales ideales para soportar condiciones extremas en diversos entornos, aumentando su versatilidad en múltiples aplicaciones estructurales como el dopaje en cemento que aumenta su durabilidad [39], [50].

Por otro lado, las nanofibras de carbono poseen una estructura fibrosa y anisotrópica que les confiere una alta resistencia mecánica y una excelente conductividad eléctrica. Estas características las hacen adecuadas para aplicaciones en materiales flexibles e industriales, donde es

crucial que mantengan sus propiedades bajo deformación. Además, su respuesta a estímulos como la luz, la temperatura y el pH las posiciona como componentes clave en tecnologías que requieren materiales funcionales y duraderos. [39], [45], [51].

Finalmente, los puntos cuánticos a base de carbono, gracias a su estructura a nanoescala y a los efectos de confinamiento cuántico, presentan propiedades ópticas únicas, principalmente la fotoluminiscencia. Estas propiedades, junto con su biocompatibilidad y baja toxicidad, los hacen candidatos ideales para aplicaciones en biosensores y bioimagen, donde la interacción luminosa y la respuesta a estímulos son fundamentales. Adicionalmente, su capacidad para responder a estímulos como la luz y el pH los vuelve especialmente útiles en la liberación controlada de fármacos y en el diseño de agentes fotosensibilizadores.[39], [46], [50], [51]. Las propiedades de estos nanomateriales a base de carbono se resumen en la Tabla 1.6.

Tabla 1.6: Clasificación de NM a base de carbono según sus propiedades.

Tipo de NM	Propiedades Principales	Respuestas Estimulativas	Aplicaciones Destacadas
Nanotubos de carbono	Alta conductividad eléctrica, alta estabilidad química, estructura tubular única.	Responden a estímulos como temperatura, pH y fuerza mecánica.	Sondas, bioimagen, generación de H ₂ , refuerzo de materiales.
Puntos cuánticos a base de carbono	Propiedades ópticas y electrónicas únicas, fotoluminiscencia, biocompatibilidad, baja toxicidad.	Responden a estímulos como luz y pH.	Biosensores, liberación controlada de fármacos, bioimagen, agentes fotosensibilizadores, sensores optoelectrónicos.
Nanofibras de carbono	Alta resistencia mecánica, estructura fibrosa anisotrópica, buena conductividad.	Responden a estímulos como luz, temperatura y pH.	Aplicaciones industriales, materiales flexibles.

Hace algunos años, durante el constante desarrollo de los nanomateriales, se generó un intenso debate sobre su toxicidad. Esto se debe a que la toxicidad depende de factores como la composición, dosis, dimensiones y tiempo de exposición. Lo que a gran escala puede resultar inerte, en el ámbito nanométrico puede inducir la formación de tumores. Por ejemplo, se ha reportado que inhalar una baja dosis de 10 mg/m³ de nanopartículas de TiO₂ de 20 nm provocó una mayor incidencia de tumores pulmonares en comparación con la exposición a una dosis mayor mg/m³ de nanopartículas de TiO₂ de 300 nm [52], [53].

Ante esta situación, se discutió la necesidad de identificar nanomateriales con menor toxicidad o controlar de forma más precisa el tamaño de aquellas más peligrosas [47].

Aunque algunos nanomateriales a base de carbono, como los nanotubos de carbono (CNT), muestran una biocompatibilidad variable, esta depende en gran medida de su tipo (unicapa o multicapa), diámetro, y grupos funcionales. La toxicidad asociada a los CNT a menudo se atribuye a su morfología fibrosa y de alta relación de aspecto, la cual puede inducir respuestas inflamatorias por daño mecánico a las membranas celulares, un mecanismo similar al de las

fibras de asbesto. Además, las impurezas de catalizadores metálicos que quedan de su proceso de síntesis también pueden contribuir a su citotoxicidad [53], [54].

En contraparte, los puntos cuánticos de grafeno (GQD) suelen presentar un perfil de biocompatibilidad más favorable. Primero, su morfología 0D (cero-dimensional) y su tamaño nanométrico (generalmente < 10 nm) evitan los problemas de daño físico asociados con las fibras. Y segundo, su química de superficie, usualmente rica en grupos funcionales oxigenados (carboxilos, hidroxilos), les confiere una alta hidrofiliidad [53].

1.6. Puntos Cuánticos a Base de Carbono

En el campo de los nanomateriales a base de carbono se distinguen, entre otros, los puntos cuánticos de carbono (CQD) y los puntos cuánticos de grafeno (GQD). Mientras que los CQD pueden presentarse en estructuras menos ordenadas y con composiciones variadas, los GQD son esencialmente fragmentos de grafeno de bordes definidos y tamaños inferiores a 10 nm, lo que les confiere propiedades electrónicas y ópticas particulares [55], [56].

Los puntos cuánticos de grafeno (GQD) son un nanomaterial constituido por una porción de grafeno de tamaño nanométrico. Sin embargo, la mayoría de los GQD sintetizados contienen oxígeno e hidrógeno en sus carbonos terminales, lo que no necesariamente resulta en una desventaja [57]. Estos materiales destacan por sus propiedades electrónicas interesantes, al igual que otros nanomateriales a base de carbono, y poseen también notables características ópticas. Entre sus ventajas se encuentran la baja toxicidad, estabilidad, excelente capacidad de conducción eléctrica, gran superficie específica y biocompatibilidad, lo que los posiciona como excelentes candidatos para aplicaciones en sensores optoelectrónicos, biosensores y biosensores electroquímicos [58].

Tal como se ha descrito en la Sección 1.5.2 con el grafeno, los GQD pueden ser funcionalizados en su superficie química. La incorporación de diversos grupos funcionales permite que estos materiales exhiban fluorescencia. Los grupos funcionales presentes en la superficie de los GQD, junto con el tamaño lateral, la presencia de dopantes y dominios localizados, pueden alterar las transiciones electrónicas. Esto provoca cambios en la longitud de onda máxima de la fluorescencia, así como en el ancho y la posición del pico de emisión [59].

La banda prohibida de los GQD se genera a partir de la mezcla de átomos de carbono con hibridación sp^2 y sp^3 que resulta de la introducción de grupos funcionales en la estructura. Esta banda puede ser sintonizable, alcanzando valores que varían de 0 a 6 eV [60]. Además, la estructura de la banda electrónica se modula variando la proporción de carbonos sp^2/sp^3 [61], [62]. El dopaje, por su parte, afecta significativamente la emisión de fluorescencia. Por ejemplo, en los GQD dopados con nitrógeno (N-GQD), la fluorescencia se origina principalmente a partir de transiciones electrónicas entre $n \rightarrow \pi^*$ y de los anillos aromáticos integrados a la red conjugada del grafeno. Se ha reportado que un mayor porcentaje de dopaje provoca un desplazamiento de la emisión hacia el rojo y mejora la fotoestabilidad. Asimismo, modificaciones en los dominios localizados (confinamientos de electrones p en regiones sp^2) también influyen en el comportamiento fluorescente [54], [63].

Los GQD pueden presentar diversos grupos funcionales en su superficie, tales como grupos carboxilo (COOH), carbonilo (C=O), epoxi (C-O-C), amino (NH₂) o amida (CONH₂). Esta versatilidad funcional permite generar diferentes tipos de GQD modificados químicamente, como los puntos de óxido de grafeno (GO-dots), los GQD reducidos (rGQD) y los GQD dopados

con nitrógeno (N-GQD), cuyas estructuras representativas se ilustran en la Figura 1.15. La adición de estos grupos funcionales en la superficie de los GQD resulta en la emisión de múltiples picos de fluorescencia que, al excitarse simultáneamente, pueden solaparse y dar lugar a un único pico amplio de emisión [64].

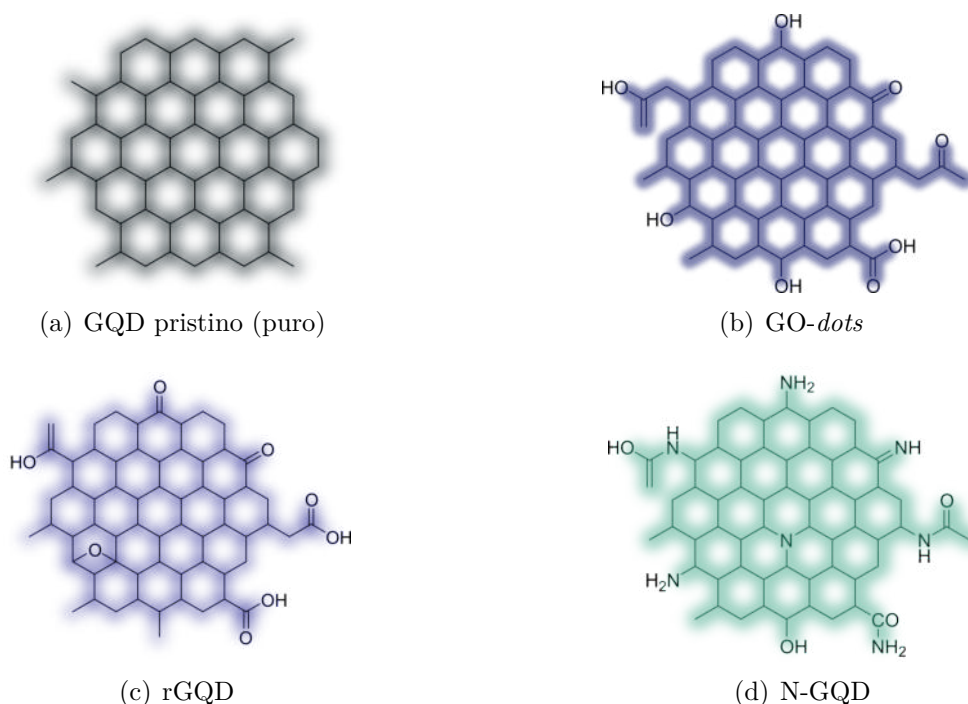


Figura 1.15: Ilustración de distintos tipos de GQD modificados químicamente.

Además, la capacidad de acoplamiento de los GQD con otros nanomateriales amplía su potencial aplicación en el área de la detección. Se ha demostrado que la combinación de GQD con nanopartículas metálicas potencia las propiedades electroquímicas y ópticas, facilitando la elaboración de sensores con mayor sensibilidad y selectividad. De igual forma, la integración con líquidos iónicos mejora la estabilidad y la dispersión en matrices polares, lo que resulta en sistemas híbridos de fácil y rápida síntesis. Los GQD han encontrado una amplia gama de aplicaciones en el campo de los sensores gracias a su propiedad de fluorescencia y la versatilidad en su síntesis; no solamente se utilizan como fluoróforo sintonizable, sino que su mecanismo de extinción de fluorescencia los hace selectivos para la detección de contaminantes específicos [62].

1.7. Métodos de Síntesis

Existen dos aproximaciones generales para sintetizar nanopartículas: *top-down* (arriba hacia abajo) y *bottom-up* (abajo hacia arriba), la primera implica la exfoliación y fragmentación de materiales a mayor escala, como el grafito, para obtener nanoestructuras; por otro lado, la segunda manera involucra la construcción de nanoestructuras por medio del acoplamiento de átomos y moléculas individuales. Estas metodologías se ilustran en la Figura 1.16 [42], [44], [51], [55].

Para la síntesis de GQD existe una gran variedad de metodologías que se han desarrollado con el paso de los años, estas se resumen en la Tabla 1.7 [46], [55], [56].

Al analizar la variedad de rutas sintéticas disponibles, es evidente que la elección de un método implica un compromiso entre el control de las propiedades del nanomaterial, la escalabilidad

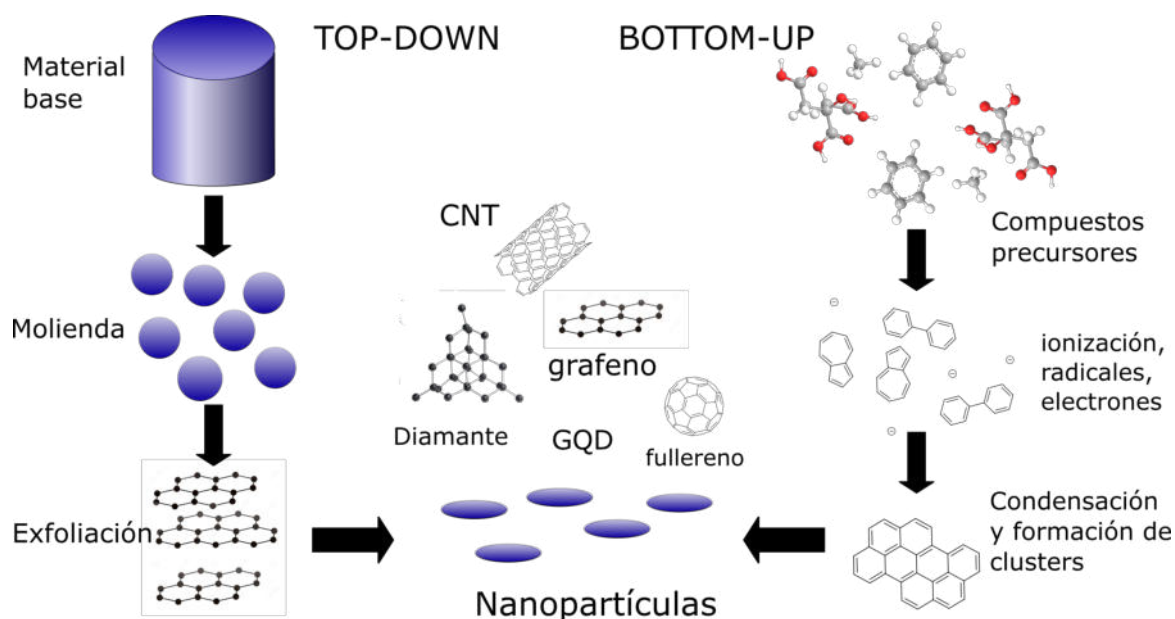


Figura 1.16: Esquema de métodos *top-down* y *bottom-up* para generación de NM.

del proceso y su simplicidad.

De entre las técnicas presentadas, la síntesis hidrotérmal (o solvotérmal) destaca por su excepcional versatilidad. Es una de las pocas metodologías que puede emplearse tanto en aproximaciones *top-down*, para la fragmentación de precursores de carbono a granel, como en rutas *bottom-up* para la polimerización y autoensamblaje de precursores moleculares. Esta flexibilidad, combinada con su relativa sencillez y rapidez, la ha posicionado como una de las técnicas más extendidas y estudiadas en el campo.

Asimismo, la Tabla 1.7 revela un dilema común en la síntesis de nanomateriales: mientras que métodos como la carbonización ofrecen una ruta ambientalmente amigable y sencilla, a menudo es a costa de un menor control sobre la uniformidad y el tamaño de los GQD obtenidos. En contraste, las síntesis orgánicas controladas pueden producir GQD con una morfología muy uniforme, pero generalmente requieren múltiples pasos y condiciones de reacción más complejas. En última instancia, es la ruta sintética seleccionada la que dictará en gran medida las propiedades finales y el potencial de aplicación de los puntos cuánticos de grafeno.

1.8. Medición por Extinción de Fluorescencia

La extinción de fluorescencia, conocida internacionalmente como *quenching*, es un proceso que resulta en la disminución de la intensidad de la fluorescencia de un fluoróforo. Este fenómeno es causado por la interacción del fluoróforo en su estado excitado con otra especie química presente en la solución, denominada agente extintor o *quencher*. Existen diversos mecanismos por los cuales puede ocurrir esta atenuación de la señal, entre los que se incluyen el *quenching* dinámico (colisional), el estático (por formación de un complejo no fluorescente en el estado fundamental) y la transferencia de energía de resonancia (FRET) [55]. Debido a su alta sensibilidad a la presencia de un quencher, este principio es ampliamente utilizado para el desarrollo de sensores químicos.

El modelo matemático que describe cuantitativamente el proceso de quenching dinámico fue desarrollado por Otto Stern y Max Volmer [25]. La ecuación de Stern-Volmer establece una

Tabla 1.7: Métodos de síntesis de GQD.

Categoría	Metodologías	Descripción	Ventajas	Desventajas
<i>Top-down</i>	Escisión oxidativa	Rompimiento de enlaces covalentes con tratamientos ácidos fuertes	Método simple, efectivo y escalable	Utiliza oxidantes fuertes y post-procesado complicado
	Hidrotermal/solvotermal	Rotura de enlaces mediante pretratamiento ácido y calor	Simple, rápido y de un solo paso	Requiere oxidación previa con ácidos fuertes
	Escisión asistida por microondas	Escisión de enlaces asistida por microondas/ultrasonido tras pretratamiento	Alto rendimiento y tiempos de reacción cortos	Costoso y poco escalable para producción masiva
	Oxidación electroquímica	Oxidación del grafeno seguida de separación en radicales	Distribución de tamaño controlada y alta estabilidad	Procesos largos de pre/post-tratamiento; no escalable
<i>Bottom-up</i>	Carbonización	Unión de moléculas orgánicas o polímeros mediante deshidratación	Sencillo y ambientalmente amigable	Control limitado de tamaño/distribución
	Síntesis controlable	Reacciones de unión en solventes orgánicos con compuestos fenilo	Tamaño y forma uniformes	Requiere múltiples pasos y reacciones complejas

relación lineal entre la concentración del quencher y la disminución de la fluorescencia:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{sv}[Q] \quad (1.3)$$

En esta ecuación, F_0 representa la intensidad de fluorescencia del fluoróforo en ausencia del quencher, mientras que F es la intensidad medida en presencia de este a una concentración molar específica $[Q]$. El término K_{sv} es la constante de apagamiento de Stern-Volmer ($L \cdot mol^{-1}$), la cual es una medida de la eficiencia del proceso [65].

La ecuación de Stern-Volmer sigue el modelo de una regresión lineal simple ($y = b + mx$), donde el cociente de intensidades (F_0/F) se grafica en función de la concentración del quencher ($[Q]$). En un escenario ideal, este “gráfico de Stern-Volmer” produce una línea recta con una ordenada al origen de 1 y una pendiente igual a la constante de apagamiento, K_{sv} (Figura 1.17). Esta relación lineal es la que permite utilizar el fenómeno para construir curvas de calibración y determinar concentraciones desconocidas de un analito [65], [66].

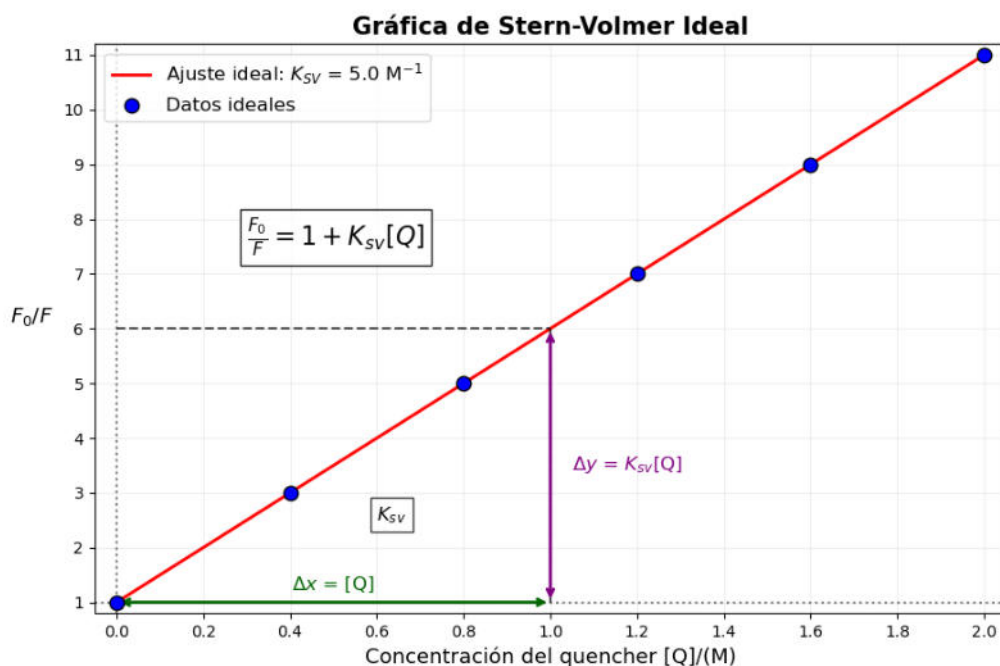


Figura 1.17: Ejemplo del gráfico de Stern-Volmer ideal suponiendo una constante de 5 M^{-1} .

En la práctica, la medición por extinción de fluorescencia implica la preparación de una solución de GQD cuya intensidad de fluorescencia se registra como línea base. Posteriormente, al adicionar el analito de interés, se monitorea la reducción de la emisión lumínica. La variación en la intensidad se correlaciona cuantitativamente con la concentración del contaminante, lo que posibilita el desarrollo de curvas de calibración y la determinación precisa del analito en condiciones experimentales controladas [62], [67].

Factores como la naturaleza de los grupos funcionales en la superficie de los GQD, su tamaño, la presencia de dopantes y la interacción con otros nanomateriales pueden influir en la eficiencia del quenching. Por ello, optimizar las condiciones experimentales, incluyendo el pH, la temperatura y la intensidad de excitación, es crucial para lograr una respuesta sensorial óptima. Asimismo, el uso de sistemas híbridos, por ejemplo, la integración con nanopartículas metálicas o líquidos iónicos, puede mejorar la selectividad y sensibilidad del sensor al modular tanto la intensidad inicial de fluorescencia como el comportamiento del quenching [46], [55], [67].

La versatilidad de este método permite su aplicación en el monitoreo ambiental, en el diagnóstico biomédico y en la detección de compuestos orgánicos e inorgánicos. Además, su rapidez y la facilidad de implementación hacen de la extinción de fluorescencia una herramienta prometedora para el desarrollo de dispositivos portátiles y de bajo costo para análisis *in situ* [40], [68].

1.9. Propuesta de Proyecto

Con base en la problemática expuesta, este proyecto propone el desarrollo y la validación de un sensor optoelectrónico para la detección selectiva y sensible de iones nitrito en muestras de agua, con un enfoque en su potencial aplicación para el monitoreo de pozos someros.

La estrategia se fundamenta en el uso de puntos cuánticos de grafeno dopados con nitrógeno (N-GQD) como el elemento transductor. El principio de detección se basa en el fenómeno de extinción de fluorescencia (quenching), donde la intensidad de la luz emitida por los N-GQD disminuye en presencia del ion nitrito. Se postula que este quenching ocurre a través de una interacción específica, análoga a la reacción de Griess, en la cual los grupos amino presentes en la superficie de los N-GQD reaccionan con los iones nitrito en un medio ácido, alterando las propiedades electrónicas del nanomaterial y suprimiendo su capacidad de emitir luz. Para cuantificar esta relación, se aplicará el modelo matemático de Stern-Volmer.

Parte fundamental de este trabajo es la conceptualización de un sistema de sensado simple y de bajo costo, ensamblado a partir de componentes optoelectrónicos convencionales, como un diodo emisor de luz (LED) como fuente de excitación y un fotodiodo como detector. El objetivo final es establecer las bases para una plataforma de detección que ofrezca una alternativa rápida, eficiente y potencialmente portátil a los métodos analíticos tradicionales, que son dependientes del laboratorio.

Capítulo 2

Antecedentes

Los puntos cuánticos de grafeno (GQD) representan un avance significativo en el diseño de nanomateriales para sensores optoelectrónicos. Estas nanoestructuras 0D, derivadas del confinamiento de láminas de grafeno a escalas inferiores a 10 nm, exhiben propiedades emergentes como fluorescencia estable y banda prohibida ajustable (1.8 - 4.5 eV), atribuidas a efectos cuánticos de borde y discretización de niveles energéticos [69]. Estudios recientes demuestran que su biocompatibilidad, baja toxicidad y capacidad de funcionalización superficial los convierten en candidatos ideales para aplicaciones en detección ambiental, particularmente en sistemas acuosos donde la solubilidad y estabilidad coloidal son críticas [70].

Una variante prometedora son los GQD nitrogenados (N-GQD), cuyas propiedades mejoran mediante la incorporación de grupos amino y piridínicos en su estructura. Este dopaje no solo incrementa la densidad de sitios activos superficiales, sino que también modula su respuesta óptica mediante mecanismos de transferencia resonante de energía (FRET), permitiendo la detección selectiva de iones nitrito en rangos ambientalmente relevantes (0.1 - 100 μM) [71]. A pesar de estos avances, en revisiones sistemáticas recientes [72], [73] se identifican desafíos pendientes. Primero, la gran variedad de métodos para sintetizar N-GQD dificulta la estandarización y la obtención de resultados reproducibles. Segundo, existe una brecha importante entre la prueba de concepto en el laboratorio y la integración de estos nanomateriales en dispositivos funcionales para la detección *in situ*.

En este contexto, el presente trabajo aborda estas brechas mediante dos contribuciones principales. Primero, se exploran diferentes métodos de síntesis *top-down* y *bottom-up* para producir N-GQD con morfología uniforme y funcionalización superficial específica para la detección de NO_2^- . Y segundo, se sugiere una configuración que sienta las bases para un futuro prototipo de sensor. Los Capítulos 3 y 4 detallan este proceso con un enfoque multidisciplinario, buscando ofrecer ventajas en costo y simplicidad operativa frente a las técnicas de detección tradicionales.

2.1. Síntesis de GQD

2.1.1. Aproximaciones *top-down*

Lu et al. [74] desarrollaron en 2017 un método hidrotermal rápido con escisión oxidativa en un solo paso (90 min a 180 °C) utilizando carbón negro y H_2O_2 , obteniendo GQD oxidados (“GO-dots”) de 3.0-4.5 nm con fluorescencia estable ($\lambda_{em} = 460 \text{ nm}$). Su biocompatibilidad se

validó en células HeLa, mostrando potencial para bioimagenología *in vitro*.

En 2020, Su et al. [75] sintetizaron N-GQD mediante tratamiento hidrotermal (200 °C por 3 h) de óxido de grafeno (GO) con etilendiamina (EDA), logrando nanopartículas de 1.84 ± 0.28 nm con fluorescencia azul ($\lambda_{em} = 405$ nm, $\tau = 7.20$ ns) y rendimiento cuántico del 46 %. Este trabajo destacó la correlación entre grupos amino superficiales y estabilidad coloidal. Similarmente, se evalúa su citotoxicidad con células HeLa utilizando un recuento celular kit-8, mostrando potencial como biomarcador.

En trabajos más recientes, en 2023, Sun et al. [76] empleó exfoliación ácida (H_2SO_4/HNO_3) por 20 min, seguida de escisión oxidativa con H_2O_2 y tratamiento térmico (125-200 °C) por 25 h. Los GQD resultantes (1.4-4.2 nm) mostraron alta estabilidad de fotoluminiscencia ($\lambda_{em} \sim 500$ nm), integrándose exitosamente en fotodetectores UV con relación ON/OFF del 400 % (detección de luz UV en relación a la oscuridad).

Por otro lado, en 2024, Azimi et al. [77] exploraron la síntesis de GQD a partir de grafito mediante técnicas de exfoliación mecánica, como el ultrasonido y la molienda de bolas (ball milling) obteniendo tamaños de partícula promedio de 41 nm y máxima señal de fluorescencia aproximadamente a 610 nm. Su estudio se enfocó en optimizar estos procesos para obtener GQD de manera eficiente y con un menor impacto ambiental en comparación con los métodos que requieren agentes oxidantes fuertes.

2.1.2. Aproximaciones *bottom-up*

Qu et al. [78] establecieron, en 2014, un protocolo hidrotermal (160°C/4 h) usando ácido cítrico y aminas a 160 °C por 4 h, donde la etilendiamina produjo N-GQD de 2.30 ± 0.31 nm con rendimiento cuántico del 94 %, vinculado al mejoramiento del rendimiento cuántico a la formación de estructuras pirrólicas reportando extensamente su caracterización.

En 2019, Lee et al. [79] lograron GQD hexagonales cristalinos (5-70 nm), dependiendo del solvente) mediante deshidrolisis catalítica de monosacáridos, aminas, solvente oxigenado y ácido débil, donde destaca la configuración de D-glucosa, 1-hexadecilamina, metanol y ácido acético. Su fluorescencia azul altamente pura ($\lambda_{em} = 440$ nm) permitió fabricar LEDs, demostrando el impacto de la naturaleza anfífila y el solvente en las propiedades ópticas.

Más recientemente, Wang et al. [80], en 2024, reportaron la síntesis de N-GQD mediante un tratamiento hidrotermal utilizando ácido cítrico y etilendiamina como fuentes de carbono y nitrógeno, respectivamente, variando parámetros como la temperatura y el tiempo (160 °C -6 h, 180 °C -6 h, 200 °C -6 h, 180 °C -4 h, 180 °C -8 h, y 180 °C -12 h), las condiciones de 180 °C por 6 horas exhiben el tamaño más uniforme, con un promedio de diámetro aproximado de 3.48 nm, y un grosor de 5-6 capas de grafeno con un alto contenido de oxígeno y grupos funcionales de nitrógeno en la estructura.

2.2. Aplicación de N-GQD como Sensor Optoelectrónico

En 2019, Wang et al. [81] reporta la modificación de un electrodo de carbono vítreo con N-GQD para la detección de dopamina. El nanomaterial se obtiene por metodología hidrotermal a 200 °C con ácido cítrico y urea como precursores mostrando un tamaño de partícula entre 4.3 nm y 9.8 nm. El mecanismo consiste en absorber energía de radiación UV, generando radicales

fotoactivos que oxidan de manera selectiva a los grupos -OH de la dopamina, esta respuesta fotoelectroquímica permite detectar concentraciones ultra-bajas de DA (límite de detección de $0,03 \mu\text{M}$) y manejar un amplio rango de concentraciones ($0.03\text{-}450$ y $450\text{-}9680 \mu\text{M}$), lo que se traduce en una respuesta rápida y estable, además de una excelente selectividad frente a posibles interferentes.

En 2020, Nair et al. [82] desarrollaron N-GQD-Mn a partir de lignina por metodología hidrotermal con ácido nítrico (HNO_3), logrando detección de Hg_2^+ por extinción fluorescente ($\text{LOD} = 0.56 \text{ nM}$, $\text{QY} = 31.6 \%$, $\lambda_{em} = 420 \text{ nm}$) en un rango de detección aproximado de 0 a $1000 \mu\text{M}$.

En paralelo, Huang et al. [83] desarrollaron un sensor basado en un compuesto de GQD/nanotubos de carbono multicapas para la detección electroquímica de dopamina realizado en células vivas. Mencionan que en óptimas condiciones se obtiene una buena linealidad en un rango de detección de 0.005 a $100.0 \mu\text{M}$ con un límite de detección de 0.87 nM (3S/N). Además, fue aplicado exitosamente para la detección de dopamina en suero humano, ya que presenta un excelente selectividad aún con otros interferentes bioanalíticos.

En 2021, Qiu et al. [84] presentaron un método para la detección fluorescente de iones de sulfuro basado en un nanocompuesto de puntos cuánticos de grafeno modificados con líquido iónico (IL-GQDs). El nanocompuesto se sintetizó mediante una fusión molecular de un solo paso de un precursor de carbono y una modificación *in situ* de la superficie de los GQDs por IL bajo condiciones hidrotérmicas. El nanocompuesto mostró una alta fluorescencia verde y una capacidad de intercambio aniónico debido al IL. Los iones de sulfuro pudieron apagar fuerte y selectivamente la fluorescencia del nanocompuesto, lo que permitió una detección directa y sensible de sulfuro ($\text{LOD} = 23 \text{ nM}$). La detección se aplicó también a la detección de sulfuro en muestras reales de agua.

En 2022, Kurniawan et al. [71] reportaron un diseño de sensores de pH basados en puntos cuánticos de grafeno dopados con nitrógeno (NGQD) mediante la ingeniería de la estructura de bandas habilitada por microplasma, el cual produce un sistema coloidal estable de N-GQD dispersados en una solución de 10 mg/mL de concentración y una durabilidad de 100 detecciones de pH, se aplicaron como nanosondas ambientales para la monitorización y purificación del agua. Los N-GQD, sintetizados a partir de un precursor de biomasa de quitosano, mostraron una emisión sintonizable, una respuesta rápida y estable a los iones frente a los cambios de pH en los rangos de 1.8 a 13.6 . El mecanismo de detección se relacionó con la protonación/desprotonación del grupo -OH de los NGQD, que afectaba al desplazamiento del pico de luminiscencia y al ancho de banda prohibida [85].

En 2023, Zhang et al. [67] desarrollaron un sensor fluorescente basado en puntos cuánticos de grafeno dopados con nitrógeno (N-GQD) para la detección selectiva de adenosín trifosfato (ATP) y Fe^{3+} en matrices biológicas. Los N-GQD, preparados por escisión oxidativa e hidrotermal de óxido de grafeno (GO) con *N, N*-dimetilformamida (DMF) como solvente, mostraron una emisión cian y un efecto de apagamiento sinérgico por Fe^{3+} . Con la introducción de ATP, el Fe^{3+} formó un complejo más estable con ATP, restaurando la fluorescencia de los N-GQD. El sensor se aplicó para la monitorización de Fe^{3+} y ATP en suero y orina de ratón, en imagen citoplasmática de células 4T1 y en la imagen *in vivo* de camarones de agua dulce. Además, se demostró una puerta lógica “Y” (en lógica, es de dos entradas, con señales de fluorescencia, que produce una sola salida para la presencia de 1 o 2 analitos). Basada en el cambio de color y fluorescencia de la solución. Finalmente, se construyó un sistema completo de detección combinando los N-GQD con kits de hidrogel y películas flexibles fluorescentes.

Balakrishnan et al. [86], en 2024, demostraron una estrategia innovadora al inmovilizar N-GQD (con un tamaño promedio de 4.85 nm) en una matriz de una estructura metal-orgánica (MOF), específicamente ZIF-8. Este nanocomposito (nGQD@ZIF-8) no solo mejoró la estabilidad de los N-GQD, sino que también aumentó la sensibilidad en la detección del nitrobenzono en fase gaseosa operando mediante el apagamiento de la fluorescencia azul de los N-GQD (emisión a 465 nm bajo excitación de 365 nm) gracias a que la matriz porosa de ZIF-8 aumenta el área de contacto y facilita la adsorción del analito. Notablemente, el sensor compuesto exhibió un límite de detección (LOD) de 0.44 ppm y un amplio rango de detección lineal de 8 a 320 ppm.

2.3. N-GQD en detección de NO_2^- y similares

En 2017, Li et al. [87] reportaron el desarrollo de un sensor electroquímico para la detección de nitritos basado en un compuesto de puntos cuánticos de grafeno dopados con nitrógeno decorados con nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno (NGQDs@NCNFs). El nanocomposito se preparó mediante una combinación de electrohilado, carbonización y un método hidrotermal de un solo paso. El sensor mostró una alta sensibilidad, selectividad, reproducibilidad y estabilidad para la determinación de nitrito en muestras de alimentos y agua para un rango de 5 a 300 μM con $R^2 = 0.999$ y 400 a 3000 μM con $R^2 = 0.997$, y un LOD de 3 μM . Los autores sugirieron que los grupos N-pirrolíticos del nanocomposito NGQDs@NCNFs podrían mejorar la movilidad de carga y la capacidad de donador-aceptor para el sentido de nitritos.

Por otro lado, una detección más recientes de nitritos con GQD, reportado en 2020 por Li et al. [88] que desarrollaron un nanosensor fluorescente para la detección de este ion basado en puntos cuánticos de carbono (PA-CDs) fabricados por una ruta hidrotérmica de un solo paso a partir de *m*-fenilendiamina. El nanosensor mostró una alta fluorescencia verde y un rendimiento cuántico del 20.1 % en agua. Además, el nanosensor poseía dos rangos lineales amplios: 0.05-1.0 μM y 1.0-50 μM con un límite de detección de 7.1 nM. El nanosensor se basó en una reacción de diazotización clásica por aminas primarias aromáticas, que le otorgó una alta sensibilidad y selectividad específica hacia el nitrito. El nanosensor pudo detectar el nitrito en muestras de agua ambiental y suero con altas recuperaciones de fluorescencia, demostrando su factibilidad en aplicaciones prácticas.

En 2021, Qiu et al. [84] presentaron un método para la detección fluorescente de iones de sulfuro basado en un nanocompuesto de puntos cuánticos de grafeno modificados con líquido iónico (IL-GQDs). El nanocompuesto se sintetizó mediante una fusión molecular de un solo paso de un precursor de carbono y una modificación *in situ* de la superficie de los GQDs por IL bajo condiciones hidrotérmicas. El nanocompuesto mostró una alta fluorescencia verde (QY 18.2 %) y una capacidad de intercambio aniónico debido al IL. Los iones de sulfuro pudieron apagar fuerte y selectivamente la fluorescencia del nanocompuesto, lo que permitió una detección directa y sensible de sulfuro con un límite de detección de 23 nM y un rango de detección de 100nm-10 μM y 10 μM -0.2mM. El método propuesto se aplicó también a la detección de sulfuro en muestras reales de agua ambiental. Este trabajo demostró el potencial del nanocompuesto IL-GQDs como sonda fluorescente para el monitoreo ambiental y el diagnóstico clínico.

Tao et al. [89], en 2022, desarrolla un sistema de puntos de carbono con Rodamina B (BCD/RhB) para la alta selectividad de nitritos. Esta sonda muestra el cambio de color del azul (por parte de BCD, $\lambda_{em} = 466\text{nm}$) al naranja (por parte de RhB, $\lambda_{em} = 580\text{nm}$) bajo radiación UV, con un límite de detección de 67 nM y un rango de detección de 0 a 40 μM ,

se lleva a cabo por el mecanismo de extinción de fluorescencia. La síntesis de BCD se lleva a cabo por metodología hidrotermal con ácido cítrico y *o*-fenilendiamina a 185 °C por 4 h y mencionan un apagamiento relacionado a una reacción de Griess con los grupos amino de BCD. Sin embargo, no mencionan precisamente la concentración de BCD a utilizar detalladamente y muestran una dependencia de RhB como señal de fondo para su uso como sensor.

2.4. Análisis Crítico

La revisión de la literatura evidencia avances notables en la síntesis y aplicación de GQD y N-GQD, aunque persisten desafíos que requieren análisis crítico. Si bien los métodos *top-down* y *bottom-up* permiten la obtención de nanomateriales con propiedades fluorescentes y tamaños controlados, se observa una alta variabilidad en la morfología y funcionalización superficial, lo que puede comprometer la reproducibilidad y la integración en dispositivos prácticos [85]. Es importante mencionar la diversidad de precursores y condiciones de reacción, como la elección del agente dopante o la combinación de solventes, afecta directamente el rendimiento cuántico y la estabilidad coloidal, elementos críticos para aplicaciones en sensores ambientales. Sin embargo, existe suficiente información literaria para plantear el desarrollo de un sensor optoelectrónico para la detección de NO_2^- a base de N-GQD y su uso en un área local, además de que resalta la actual atención que se le da a la detección de contaminantes con estos nanomateriales.

2.5. Aportación científica

La presente investigación se orienta a abordar las brechas identificadas en la síntesis y aplicación de N-GQD para la detección de NO_2^- . Entre las principales aportaciones se destacan:

- **Optimización de la síntesis:** Se propone la integración y comparación de métodos *top-down* y *bottom-up* para obtener N-GQD con morfología uniforme y funcionalización específica, que permitan obtener el mejor rendimiento cuántico posible y una selectividad adecuada al contaminante.
- **Desarrollo de un prototipo de sensor:** Se sugiere un sistema de detección *in situ* que aproveche las propiedades ópticas de los N-GQD para la detección selectiva de NO_2^- en medios acuosos, superando limitaciones de sensibilidad y selectividad presentes en técnicas convencionales.
- **Enfoque multidisciplinario:** La investigación integra conocimientos de química de nanomateriales, ingeniería de sensores y análisis de sistemas ambientales, lo que propicia el desarrollo de dispositivos con potencial de aplicación en el monitoreo en tiempo real de contaminantes.

2.6. Hipótesis

Se plantea que la modificación controlada de la superficie de GQD mediante dopaje con nitrógeno y la optimización de las condiciones de síntesis (tanto *top-down* como *bottom-up*) resultan en la obtención de N-GQD con propiedades ópticas y coloidales mejoradas. Esto,

a su vez, permitirá desarrollar un sensor optoelectrónico de bajo costo con alta sensibilidad y selectividad para la detección *in situ* de NO_2^- en soluciones acuosas. La hipótesis se fundamenta en la premisa de que la sintonización de grupos funcionales específicos en la superficie de los GQD potencia los mecanismos de interacción con el analito, facilitando una respuesta rápida y reproducible ante la presencia del mismo.

2.7. Objetivos generales

1. **Optimizar métodos de síntesis:** Desarrollar y contrastar protocolos *top-down* y *bottom-up* para la producción de N-GQD, enfocados en la obtención de una morfología uniforme y una funcionalización superficial que maximice el rendimiento cuántico y la estabilidad coloidal.
2. **Diseñar un sensor optoelectrónico:** Proponer e implementar una configuración de sensor que integre los N-GQD optimizados, permitiendo la detección *in situ* de NO_2^- con alta sensibilidad, selectividad y reproducibilidad.
3. **Validar el desempeño del sensor:** Evaluar la respuesta del sensor mediante pruebas en condiciones reales, estableciendo rangos de detección, límites de sensibilidad y la robustez operativa en muestras ambientales y biológicas.

2.8. Objetivos específicos

1. Determinar y comparar las condiciones óptimas de síntesis para la obtención de N-GQD mediante métodos *top-down* y *bottom-up*, evaluando parámetros como metodología, tiempo, temperatura, precursores y dopantes.
2. Caracterizar las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de los N-GQD obtenidos, utilizando técnicas como TEM, FTIR, espectroscopía UV-Vis y mediciones de fluorescencia.
3. Realizar estudios de calibración y validación del sistema N-GQD/ NO_2^- en condiciones controladas (concentración, pH, tiempos de interacción, etc.) y en muestras reales (en la medida de lo posible), determinando rangos de detección, límites de sensibilidad y selectividad frente a interferentes.
4. Diseñar una configuración prototipo de sensor optoelectrónico que integre los N-GQD, optimizando la interacción entre el nanomaterial y el analito NO_2^- .

Capítulo 3

Materiales y Metodologías

A continuación, se describe una serie de procedimientos para sintetizar variantes de N-GQD según la literatura y trabajo previos. Se asignaron etiquetas para cada uno de ellos y, finalmente, se caracterizaron sus propiedades estructurales y ópticas para discernir su aplicación en sensores.

3.1. Síntesis de N-GQD a Partir de Carbón Negro

La síntesis se llevó a cabo por metodología hidrotermal en un solo paso, procedimiento optimizado a un trabajo previo [90]. Primeramente, se pesaron 0.0300 g de carbón negro (BC) en la balanza analítica y se vertieron en un vaso de precipitados. Después, se añadieron cuidadosamente 7.5 mL de etilendiamina (EDA) al 99.99 % y 6.5 mL de H_2O_2 al 30 %. La solución se llevó al reactor hidrotermal revestido de teflón y se sometió a calentamiento en un horno a 180 °C por 6 h. Al terminar, el producto, previamente enfriado a temperatura ambiente, se llevó a rotaevaporar para eliminar el exceso de amoníaco que pudiera haberse formado, durante 10 min, a 80 RPM y 40 °C. Posteriormente, se aplicó ultrasonido durante 20 minutos para asegurar la homogeneización. Por último, la solución de N-GQD se filtró a través de un filtro de película de nylon de 0.22 μm y se le añadieron 5 mL de agua ultrapura para dispersar el producto, con lo que se obtuvo una solución café-amarillenta que se almacenó bajo refrigeración a 4 °C. El procedimiento se ilustra en la Figura 3.1.

3.2. Síntesis de N-GQD a Partir de Ácido Cítrico

Siguiendo un procedimiento similar a trabajos anteriormente reportados [67], [78], [84], [89], se pesaron 0.21 g (1 mmol) de Ácido Cítrico (CA) como precursor carbonoso y 0.18 g (3 mmol) de etilendiamina (EDA) como fuente de nitrógeno. La mezcla precursora se vertió en un reactor hidrotermal con revestimiento de teflón y se calentó en un horno a 190 °C durante 4 h. El producto obtenido se redispersó en aproximadamente 20 mL de etanol (EtOH) y se filtró a través de un filtro de película de nylon de 0.22 μm . Posteriormente, la solución se centrifugó a 5000 RPM durante 5 minutos, procedimiento que se repitió para asegurar una completa precipitación. Finalmente, el solvente se evaporó mediante un rotavapor o en un horno de calentamiento a 60 °C. El sólido resultante se almacenó opcionalmente a 4 °C para su posterior redispersión en agua ultrapura. La Figura 3.2 ilustra este procedimiento.

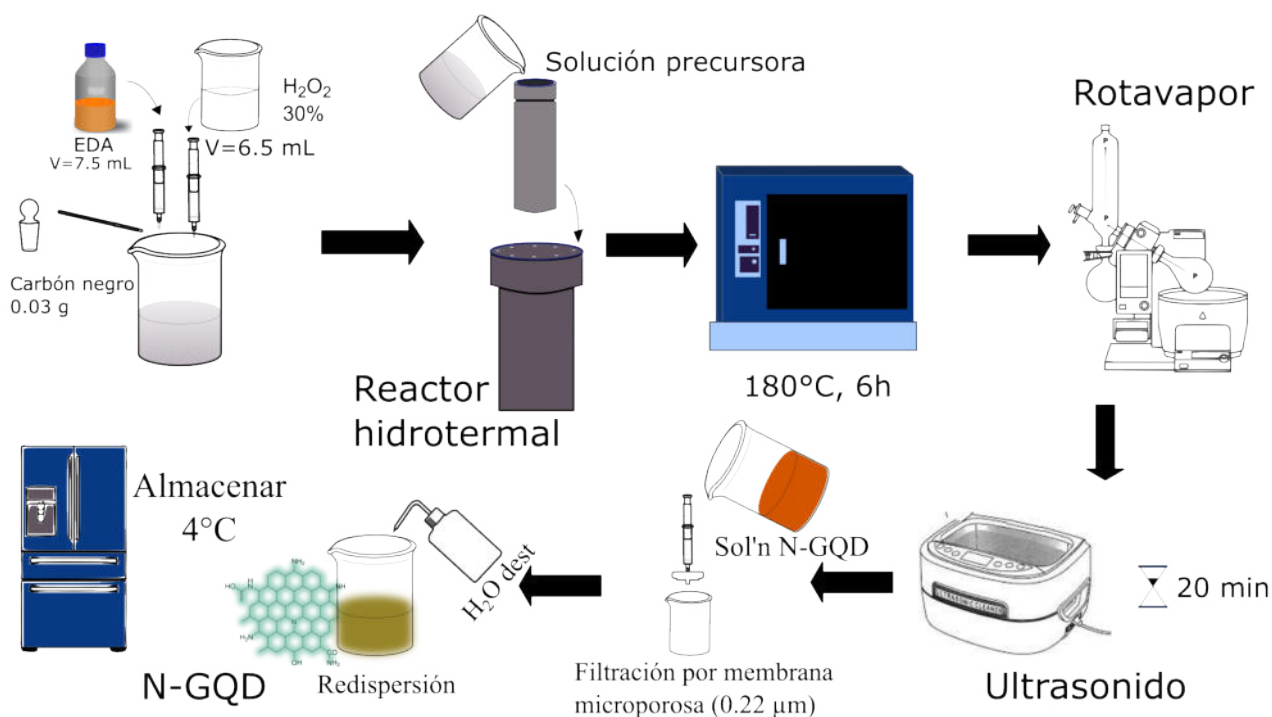


Figura 3.1: Esquematización de metodología de síntesis para N-GQD a partir de carbón negro.

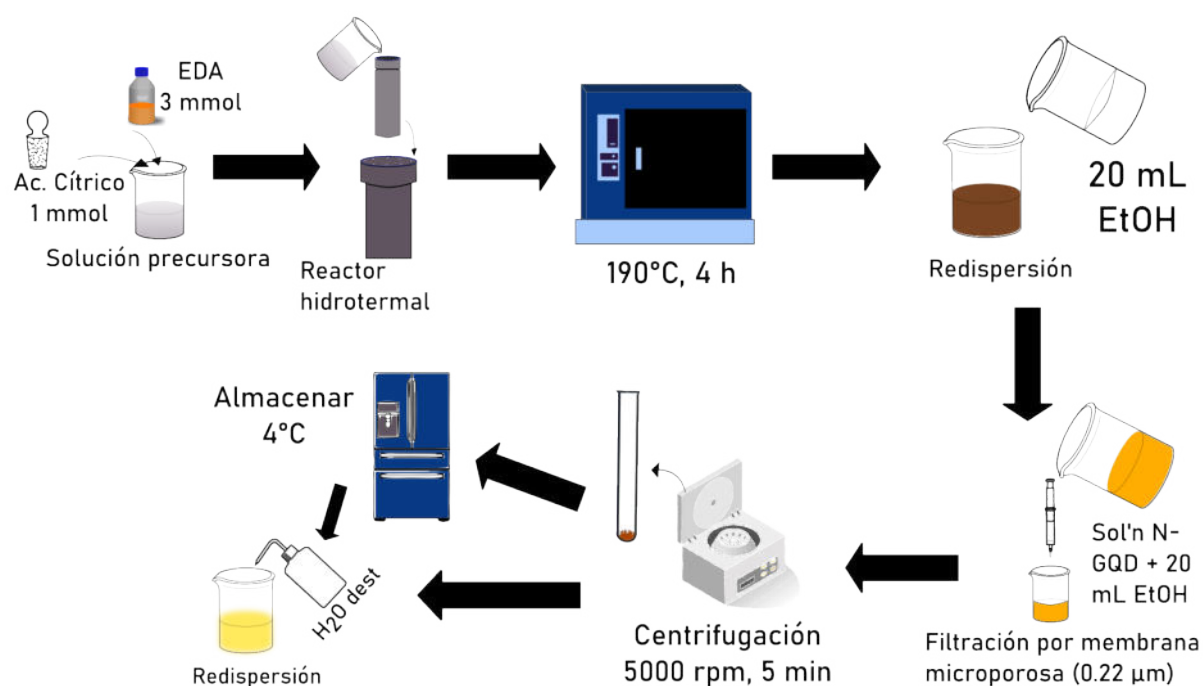


Figura 3.2: Esquematización de metodología de síntesis para N-GQD a partir de CA.

3.3. Síntesis de N-GQD por Solución Química

Esta ruta de síntesis por solución química se basó en el trabajo de Lee et al. [79]. En un matraz bola de tres bocas de 25 mL se vertieron 10 mL de 1-hexanol (solvente orgánico) con un agitador magnético y se burbujó una atmósfera de nitrógeno al 99.9% a un flujo de 80 cc/min durante 1 h . Posteriormente, se añadió al matraz 1 mL del monosacárido D-glucosa

(fuente carbonosa) y 200 μL de ácido acético, y se encendió la agitación y el calentamiento a 80 °C durante 1 h en un sistema cerrado.

Luego, se añadieron 800 mg de la amina 1-hexadecilamina, se encendió nuevamente el flujo de nitrógeno y se aplicó una temperatura de 150 °C por 1 h, con lo cual inició la condensación para formar los N-GQD. Para detener la reacción, se añadieron 290 mL de metanol inmediatamente al terminar el tratamiento térmico, y se aplicó ultrasonido durante 1 h para dispersar la solución. La mezcla se sometió a un enfriamiento entre -25 a -35 °C por 3 h para inducir la precipitación de las aminas alifáticas.

Finalmente, el precipitado se descartó mediante filtración a través de una membrana microporosa de 0.45 μm y el filtrado se llevó a sequedad para eliminar el solvente. El sólido resultante se guardó bajo refrigeración para su posterior uso. El procedimiento se detalla en la Figura 3.3.

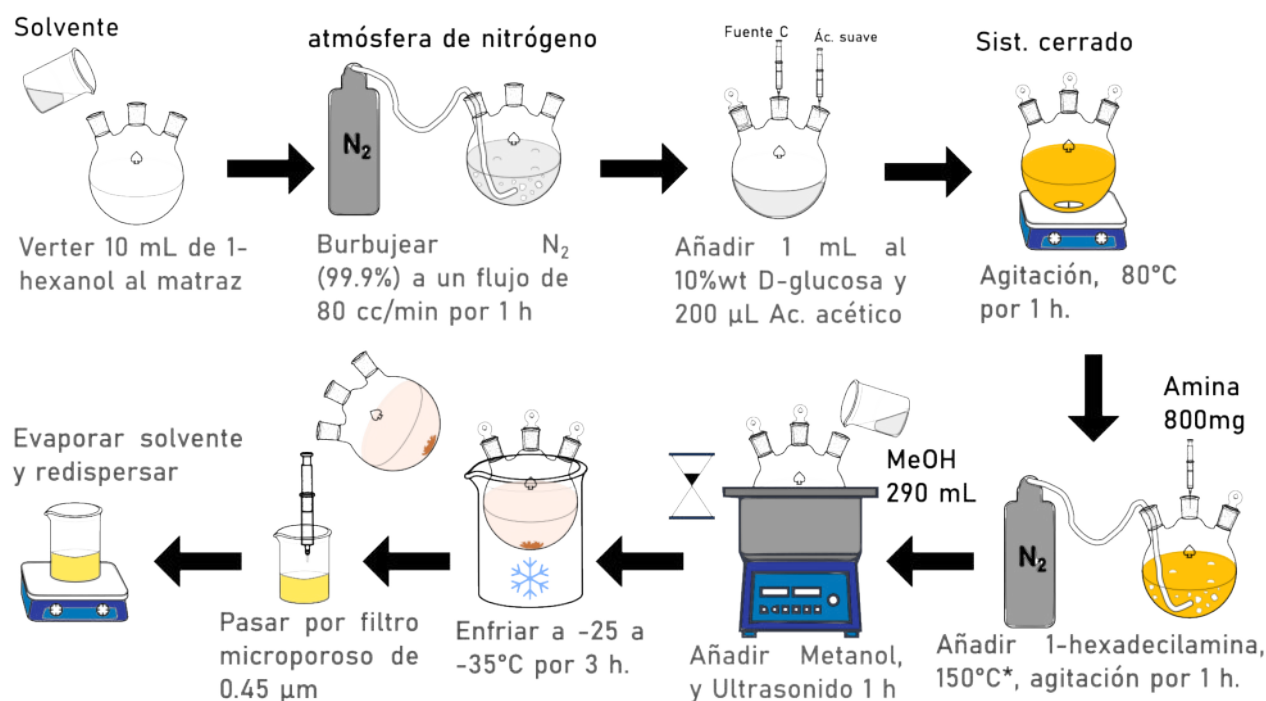


Figura 3.3: Esquema de síntesis de N-GQD a partir de glucosa.

3.4. Caracterización

La caracterización de los nanomateriales se dividió en etapas. Primero, se realizó una caracterización comparativa de los tres tipos de N-GQD. Posteriormente, se seleccionó el material más prometedor para un análisis detallado y para las pruebas de detección.

Es importante señalar que para asegurar el estado óptimo de las muestras y la validez de los análisis críticos, los estudios de caracterización detallada y las pruebas de sensado (Subsección 3.4.2) se realizaron sobre lotes nuevos, preparados específicamente para cada etapa. Es una característica conocida de la síntesis coloidal de GQD que puedan existir ligeras variaciones entre lotes, lo cual puede manifestarse en pequeños desplazamientos en sus propiedades ópticas. Por ello, cada lote se identifica en este trabajo con una nomenclatura específica (ej. N-GQD (CA)-L1, -L2, etc.).

3.4.1. Caracterización Inicial y Selección de Nanomaterial

Tras la síntesis, los tres tipos de N-GQD, obtenidos a partir de carbón negro (BC), ácido cítrico (CA) y glucosa (Glu), fueron sometidos a una caracterización preeliminar comparativa para identificar el candidato idóneo para los estudios de detección de nitritos.

La caracterización vibracional, morfológica y de fotoluminiscencia se llevó a cabo para cada material. Para el análisis por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), las muestras sólidas se analizaron directamente en un equipo JASCO Europe modelo FTIR-4700 con un aditamento de reflectancia total atenuada (ATR). Para la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de electrones de área selectiva (SAED), se prepararon muestras dispersando y secando los N-GQD sobre rejillas de carbono en el equipo JEOL modelo JEM 1010.

La caracterización óptica comparativa se centró en la fotoluminiscencia (PL) de los materiales en solución acuosa. Para este cribado inicial, se utilizó una configuración experimental desarrollada *in situ*, la cual consistió en una fuente LED UV (ThorLabs CS2010, 365 nm), un portamuestras para celdas de 1 cm³ dispuesto a 90 °C respecto al haz de excitación, y un detector óptico (Ocean Optics QE65000). Para cada tipo de N-GQD, se analizaron bajo una concentración aproximada de 20 mg/L, el espectro final se obtuvo promediando 5 mediciones consecutivas con un tiempo de integración de 15 s por espectro. Adicionalmente, se aplicó un filtro de promedio móvil a los datos crudos para suavizar el ruido de alta frecuencia.

El nanomaterial para los estudios de detección subsecuentes se seleccionó con base en dos criterios principales derivados de esta caracterización inicial: 1) la mayor intensidad de fotoluminiscencia, y 2) una morfología homogénea con un tamaño de partícula pequeño y uniforme, observada mediante TEM.

Basado en la caracterización preliminar, la muestra N-GQD (CA) exhibió la mayor intensidad de fotoluminiscencia y una morfología más homogénea y de menor tamaño (ver Sección 4.1). Por estas razones, y considerando las limitaciones de tiempo y disponibilidad de los equipos, se seleccionó este material como el candidato más prometedor para los estudios subsecuentes de detección.

3.4.2. Caracterización de N-GQD (CA)

Una vez seleccionado el N-GQD (CA), se procedió a una caracterización más exhaustiva de sus propiedades morfológicas, elementales y ópticas.

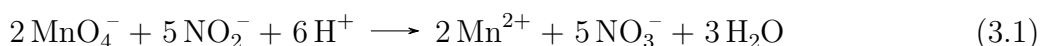
Se realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) en un equipo Zeiss Sigma 300 VP para obtener imágenes de alta resolución de la morfología del material. En este mismo equipo, se determinó su composición elemental mediante espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX).

Adicionalmente, se estudió en profundidad el comportamiento óptico del N-GQD (CA). Se obtuvieron sus espectros de absorción en un espectrofotómetro UV-Vis (Shimadzu UV-1800). Los estudios detallados de fotoluminiscencia se realizaron en dos equipos distintos para evaluar diferentes dependencias: la influencia de la concentración del N-GQD se analizó con el sistema *in situ*, mientras que la dependencia con el pH y con la longitud de onda de excitación (λ_{ex}) se determinó en el espectrofotómetro Perkin Elmer LS 55.

3.5. Metodología para la Detección de Nitritos

Se realizaron dos series experimentales para establecer la curva de calibración de la respuesta de los N-GQD a diferentes concentraciones de nitrito.

En la primera lectura, se inició con una solución concentrada de N-GQD a 10.3 mg/mL, la cual se diluyó de manera seriada hasta obtener una dilución final de 1:10⁴ que contenía un buffer Britton-Robinson a pH 3, previamente preparado. Las soluciones resultantes se midieron en el espectrofotómetro de fotoluminiscencia Perkin Elmer LS 55. Paralelamente, se preparó una solución madre (stock) de nitritos a partir de nitrito de sodio (NaNO₂), teóricamente 1 M. La concentración exacta de esta solución fue verificada mediante una titulación redox con una solución estandarizada de permanganato de potasio (KMnO₄) en medio ácido, según la siguiente reacción:



Una vez confirmada la concentración, esta solución se diluyó hasta alcanzar 200 μM , a partir de la cual se prepararon soluciones de nitritos con concentraciones de 0, 5, 10, 15, 30, 50 y 100 μM en viales de 1 mL.

En la segunda serie experimental, se partió de una solución de N-GQD a 0.05 mg/mL, la cual fue diluida de forma consecutiva hasta obtener una dilución 1:8 en un solvente que contenía un buffer Britton-Robinson a pH 3, previamente preparado. Estos viales se analizaron en el sistema de fotoluminiscencia *in situ*, utilizando el sistema conformado por la Fuente LED UV ThorLabs CS2010, el portamuestras a 90° y el detector Ocean Optics QE65000. Se prepararon soluciones de nitritos a partir de una solución 1 M (cuya concentración se confirmó mediante KMnO₄, ecuación 3.1) siguiendo un protocolo de dilución adecuado para obtener las concentraciones de 0, 5, 10, 15, 30, 50 y 100 μM .

3.6. Disposición de Residuos

La disposición de residuos se llevó a cabo conforme al reglamento de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Esta información se encuentra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Disposición de residuos y sus respectivos colectores

Residuo	Colector
Solución buffer + N-GQD, soluciones diluidas de nitrito, Buffer Britton-Robinson, solución de KMnO ₄ post-titulación	A: Soluciones salinas (pH 6-8), ácidos y bases orgánicas
Ácido cítrico, D-glucosa	B: Sólidos inorgánicos, sales inorgánicas.
Etanol, metanol, 1-hexanol, etilendiamina	D: Solventes orgánicos no halogenados
ácido cítrico, D-glucosa, carbón negro	F: Sólidos orgánicos

Capítulo 4

Resultados

Los productos resultantes se etiquetan en la Tabla 4.1 para mayor facilidad de referencia.

Tabla 4.1: Etiqueta de los productos resultantes identificados a partir del precursor carbonoso.

Precursor	Etiqueta
Carbón negro	N-GQD (BC)
Ácido cítrico	N-GQD (CA)
Glucosa	N-GQD (Glu)

Adicionalmente, debido a que los estudios se realizaron en diferentes etapas, se prepararon lotes específicos del N-GQD (CA) para cada fase experimental tal como se especifica en la Subsección 3.4.2, asegurando la estabilidad y consistencia de las muestras para cada análisis. La nomenclatura utilizada para diferenciar estos lotes y los análisis correspondientes se resumen en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: Nomenclatura de los diferentes lotes de N-GQD (CA) utilizados en este estudio y los análisis correspondientes.

Etiqueta del Lote	Análisis Realizados
N-GQD (CA)-L1	Caracterización inicial comparativa: FT-IR, TEM, SAED y PL vs. otros N-GQD.
N-GQD (CA)-L2	Caracterización complementaria: UV-Vis (para Tauc Plot), FE-SEM/EDX, dependencia de la PL con las diluciones, el pH y con la longitud de onda de excitación (λ_{ex}).
N-GQD (CA)-L3	Evaluación como sensor: Estudio del mecanismo de interacción por FT-IR, optimización del tiempo de respuesta y curvas de calibración para la detección de nitritos.

4.1. Caracterización Comparativa y Selección de N-GQD

4.1.1. Caracterización vibracional

Para verificar la transformación química de los precursores en los N-GQD, se utilizó la espectroscopía FT-IR. El análisis consistió en comparar los espectros vibracionales de los materiales de partida con los de los productos finales, con el fin de identificar la desaparición de bandas características de los reactivos y la aparición de nuevas señales atribuibles a la estructura de los puntos cuánticos. En la Figura 4.1 se presentan los espectros obtenidos para cada sistema. Del análisis comparativo, para el sistema N-GQD (CA)-L1 se evidenció la formación de nuevos grupos funcionales, con la aparición de bandas anchas en la región de $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ (características de tensiones N-H y O-H) y señales en el rango de $1650-1100\text{ cm}^{-1}$ atribuibles a flexiones de aminas y a la formación de un esqueleto con carácter aromático. En contraste, el cambio principal para los N-GQD (BC) fue la desaparición de la señal en 1750 cm^{-1} correspondiente a la tensión del grupo C=O del precursor. Finalmente, el sistema N-GQD (Glu) mostró un comportamiento diferente, con una notable disminución en la intensidad de las bandas de estiramiento C-H ($2900-2950\text{ cm}^{-1}$) y flexión -OH ($\sim 1650\text{ cm}^{-1}$) de la glucosa, aunque sin la aparición clara de las bandas N-H esperadas alrededor de 3200 cm^{-1} .

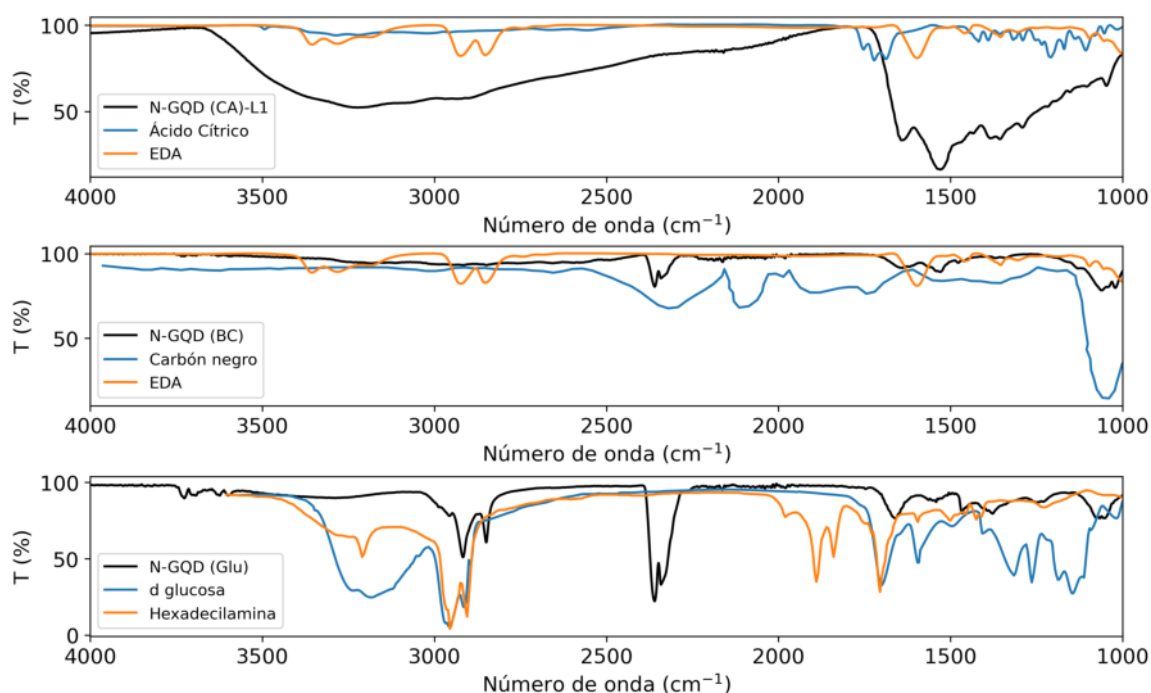


Figura 4.1: Espectros FT-IR comparativo de los productos N-GQD frente a sus precursores. El color de línea negro persiste para los diferentes tipos de N-GQD.

Los análisis por FT-IR en la Figura 4.2 muestran señales para grupos funcionales similares para los tres tipos de N-GQD, como amino (-NH) para el número de onda en 1650 cm^{-1} y $\sim 1290\text{ cm}^{-1}$ que son vibraciones de estiramiento para este grupo funcional. También tienen en común grupos funcionales como amidas (-CONH₂) y aldehídos en los número de onda de 1500 cm^{-1} y 1060 cm^{-1} respectivamente. Hasta ahora estas señales mencionadas aparecen de forma e intensidad similar, pero luego se tienen señales de diferentes amplitudes, formas e intensidades en la zona de huella dactilar entre $700-500\text{ cm}^{-1}$ que indican la presencia de alquenos o aromáticos, añadiendo una señal más de estos grupos para el nanomaterial N-GQD (Glu) [49], [78], [89].

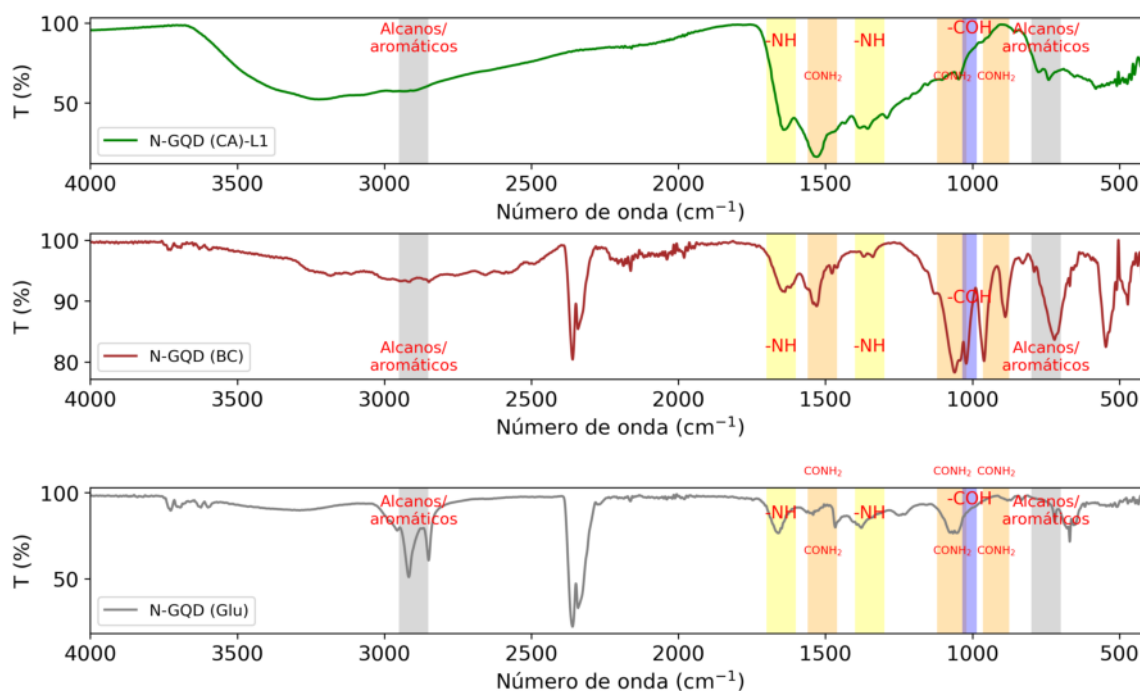


Figura 4.2: Espectros FT-IR de los N-GQD sintetizados con sus respectivos grupos funcionales marcados por color amarillo para aminas, aldehydos con azul, amidas con café y gris para alquenos o aromáticos.

4.1.2. Microscopía por TEM

Las micrografías de TEM se obtuvieron sobre rejillas de carbono perforadas. En estas, se observa un material depositado, ajeno a la rejilla, que forma una membrana delgada y semi-transparente al haz de electrones. Sobre o dentro de dicha membrana, se distinguen partículas de alto contraste, cuyos tamaños varían según el método de síntesis empleado, correspondientes a los N-GQD.

Las Figuras 4.3a) y b), correspondientes a los N-GQD (BC), muestran partículas con tamaños aproximados de 20-30 nm y presentan una distribución de tamaños heterogénea. En contraste, las Figuras c) y d), pertenecientes a los N-GQD (CA)-L1, evidencian un mejor control morfológico, con tamaños de partícula consistentes en el rango de 3-5 nm. Finalmente, las Figuras e) y f) de los N-GQD (Glu) muestran una aglomeración significativa de las partículas, la cual dificulta la diferenciación y el análisis preciso de sus tamaños individuales en esta etapa.

Es relevante señalar que el grado de aglomeración observado también depende críticamente del número de capas presentes por partícula depositada sobre la membrana, complicando su evaluación.

Se realizó adicionalmente un análisis mediante difracción de electrones de área selectiva (SAED) para evaluar la estructura cristalina de los materiales. Los patrones de SAED de los tres tipos de N-GQD, presentados en la Figura 4.4, exhiben anillos de difracción difusos, característicos de una naturaleza policristalina o parcialmente amorfa. El análisis de estos anillos permitió determinar distancias interplanares específicas. Se identificó un espaciado predominante de aproximadamente 0.34 nm, que concuerda con el plano (002) del carbono grafitico. Asimismo, se observó un segundo anillo correspondiente a un espaciado de ~ 0.21 nm, atribuible al plano (100) del grafeno. Resulta relevante que el espaciado del plano (002) coincide con valores reportados para nanoestructuras lamelares como el nitruro de carbono grafitico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$),

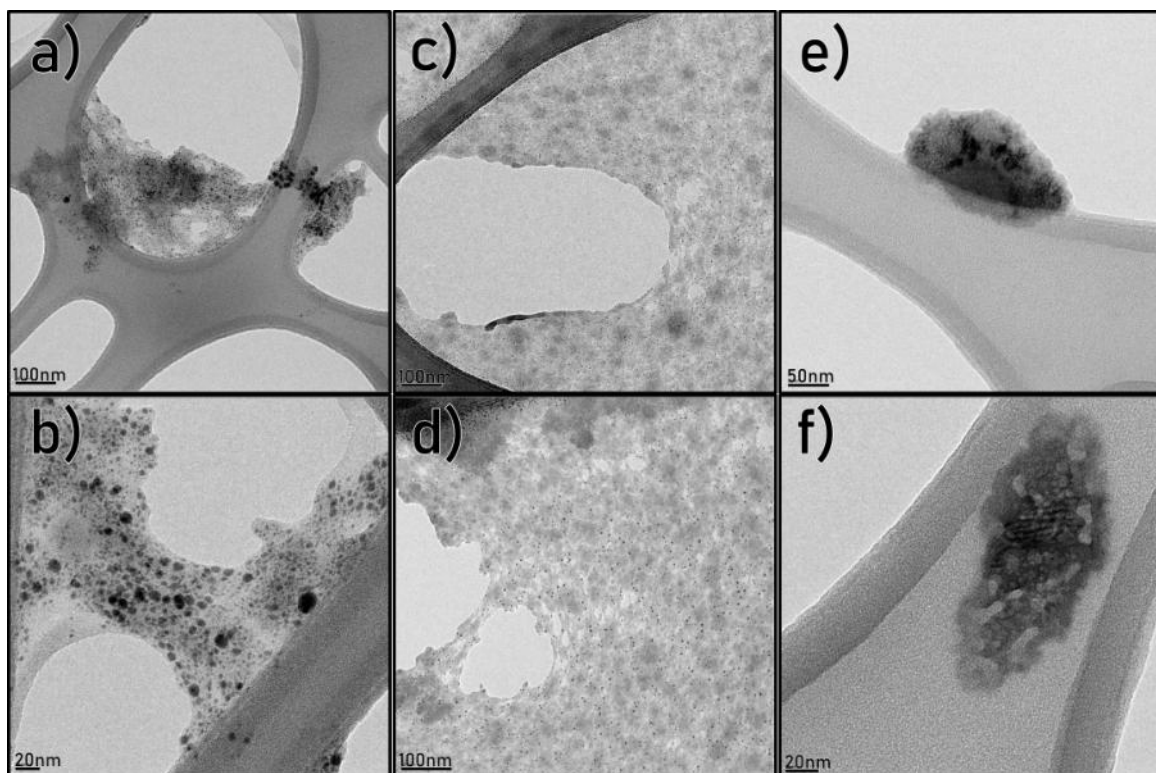


Figura 4.3: Micrografías por TEM sobre rejillas de carbono agujeradas. Las imágenes de incisos a) y b) pertenecen a N-GQD (BC), seguido de c) y d) que pertenecen a N-GQD (CA)-L1 y e) y f) para N-GQD (Glu).

el cual presenta un espaciado interlaminar de ~ 0.33 nm. Esta similitud sugiere una estructura de apilamiento análoga en los N-GQD.

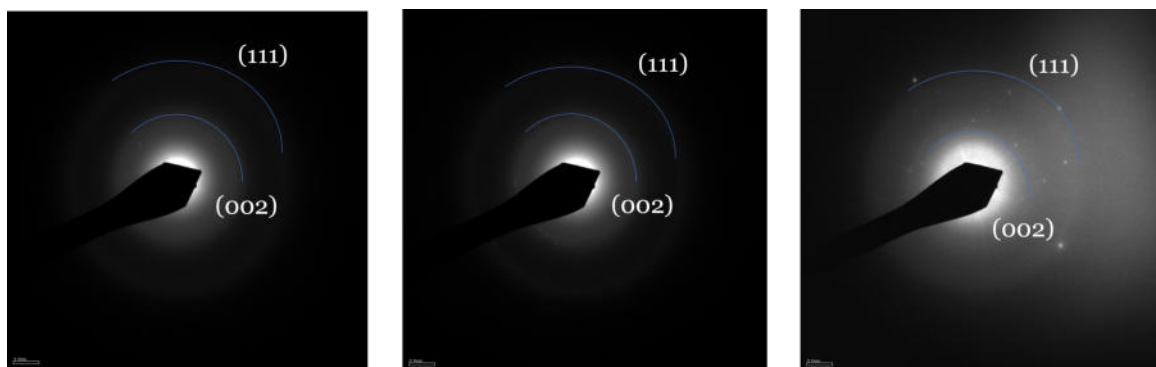


Figura 4.4: Patrones SAED de los N-GQD (BC), (CA)-L1 y (Glu) de izquierda a derecha, respectivamente.

4.1.3. Caracterización Óptica

Se realizó una caracterización óptica inicial de los tres tipos de N-GQD para comparar su rendimiento fotoluminiscente. Para ello, se utilizó el sistema de medición *in situ* con una fuente de excitación de 365 nm, y se registraron los espectros en un rango de 300 - 700 nm. Los resultados comparativos se muestran en la Figura 4.5.

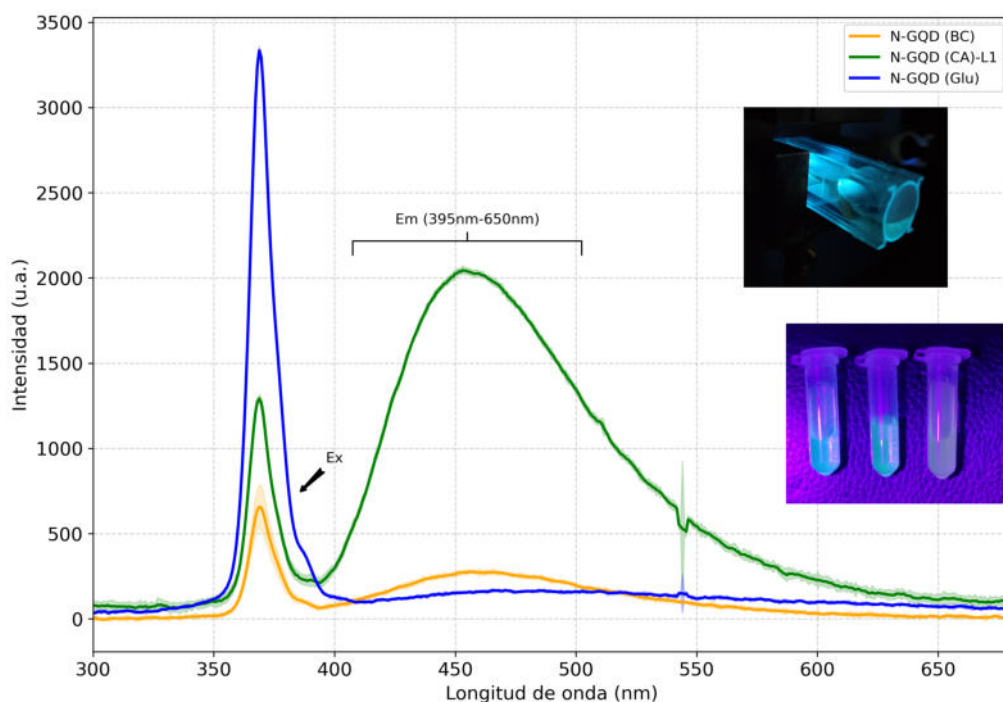


Figura 4.5: Espectro de PL promediados de los diferentes tipos de N-GQD sintetizados y, de manera sombreada, el error estándar de la media. Las imágenes incrustadas evidencian su fluorescencia a luz visibles al ser irradiados en rangos de luz ultravioleta. Los viales de izquierda a derecha son los nanomateriales N-GQD (BC), (CA)-L1 y (Glu) respectivamente.

Los espectros obtenidos presentan dos características principales. La primera es una señal aguda y estrecha a 365 nm, que corresponde al esparcimiento Rayleigh de la luz de la fuente de excitación al interactuar con la muestra. La segunda, es una banda de emisión ancha en el rango de 395-650 nm, la cual corresponde a la fotoluminiscencia (PL) de los N-GQD.

Del análisis de la emisión de fluorescencia, se observaron diferencias notables en el rendimiento de los materiales. Las muestras N-GQD (CA)-L1 y N-GQD (BC) mostraron una clara emisión en la región visible, siendo la del N-GQD (CA)-L1 la más intensa a 460 nm. En contraste, la muestra N-GQD (Glu) presentó una señal de fluorescencia casi nula, lo que sugiere un rendimiento cuántico muy bajo en estas condiciones de síntesis.

Con base en estos resultados, y considerando que una mayor intensidad de fluorescencia es deseable para una mayor sensibilidad y control en aplicaciones de sensado, se seleccionó la síntesis de la muestra N-GQD (CA) como el candidato más prometedor para las caracterizaciones subsecuentes y los experimentos de detección.

4.2. Caracterización Detallada de la Muestra N-GQD (CA)

A fin de obtener mayor información sobre las propiedades de los N-GQD (CA), se realizaron análisis de caracterización complementarios, tanto estructurales como ópticos.

4.2.1. Composición Elemental y Morfología por FE-SEM/EDX

Mediante microscopía electrónica de barrido (FE-SEM), se obtuvieron imágenes de alta resolución de la morfología del material. Adicionalmente, se determinó su composición elemental en el área seleccionada mediante espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX). El análisis cuantitativo reveló la presencia de carbono (C), nitrógeno (N) y oxígeno (O) en proporciones atómicas de 40.70 %, 32.18 % y 27.13 %, respectivamente.

Debido a que el espectro original presentaba bajo contraste, se muestra una simulación del mismo (Figura 4.6), reconstruido a partir de los datos cuantitativos y las energías de emisión de rayos X características para cada elemento (línea K_{α} : 0.28 keV para C, 0.39 keV para N, y 0.53 keV para O).

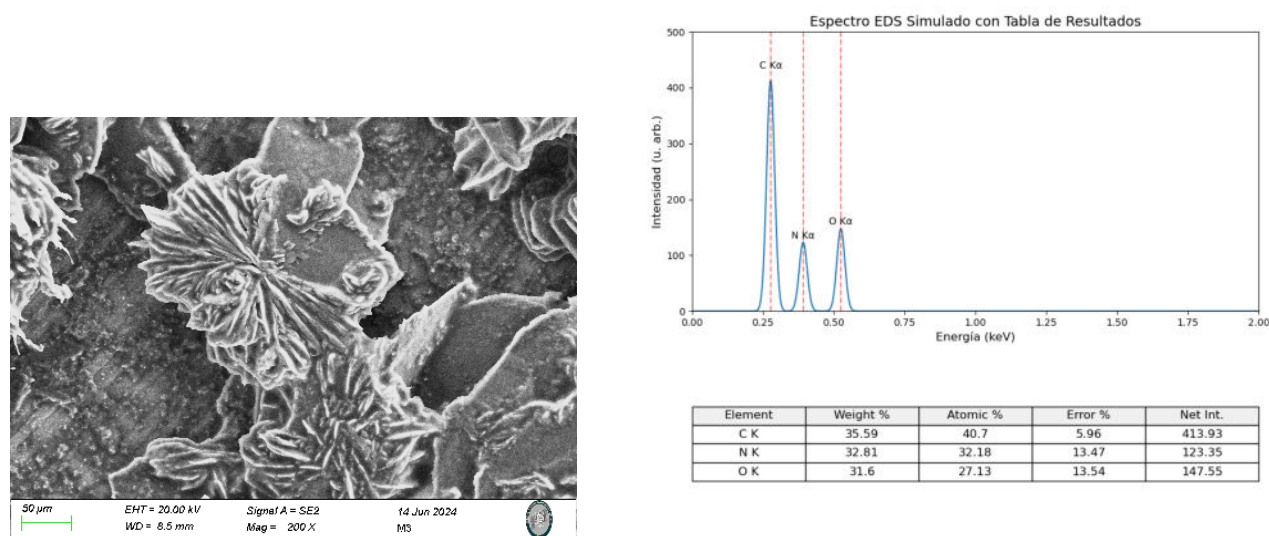


Figura 4.6: Izquierda: Micrografía FE-SEM de N-GQD (CA)-L2. Derecha: Espectro EDS representativo, simulado a partir de los resultados cuantitativos.

4.2.2. Caracterización Óptica Complementaria

Se estudió en detalle el comportamiento óptico del N-GQD (CA)-L2 mediante espectroscopía de absorción UV-Vis. El espectro obtenido en la Figura 4.7 revela dos características principales: una banda de absorción tipo hombro en la región del UV profundo, cerca de los 240 nm, que se atribuye a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los dominios grafiticos sp^2 ; y una segunda banda de absorción más ancha y de menor energía, centrada alrededor de los 350 nm. Esta última corresponde a la transición $n \rightarrow \pi^*$, originada por los electrones no enlazantes de los grupos funcionales con nitrógeno y oxígeno (como $-NH_2$, pirroles y $-COOH$) presentes en la superficie de los N-GQD.

A partir de estos datos de absorción, se procedió a calcular la energía de la banda prohibida óptica (E_g) mediante un gráfico de Tauc, presentado en la Figura 4.8. Este análisis se basa en la relación de Tauc, $(ah\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$, donde $h\nu$ es la energía del fotón, B es una constante y E_g es el valor de la banda prohibida. Este valor representa la energía mínima necesaria para excitar un electrón en el material, y por tanto, para inducir la fluorescencia. Mediante la extrapolación lineal de la región del borde de absorción, se determinó un valor para la banda prohibida óptica de 3.20 eV.

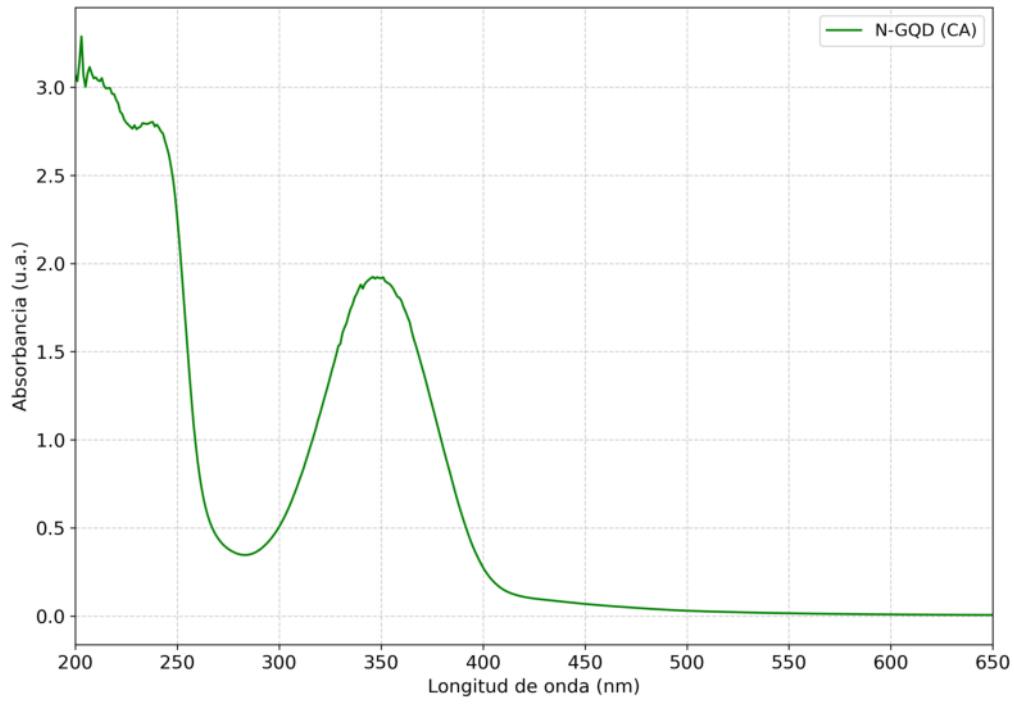


Figura 4.7: Espectro UV-Vis de N-GQD (CA)-L2 en solución diluida, ajustado a la sensibilidad del equipo.

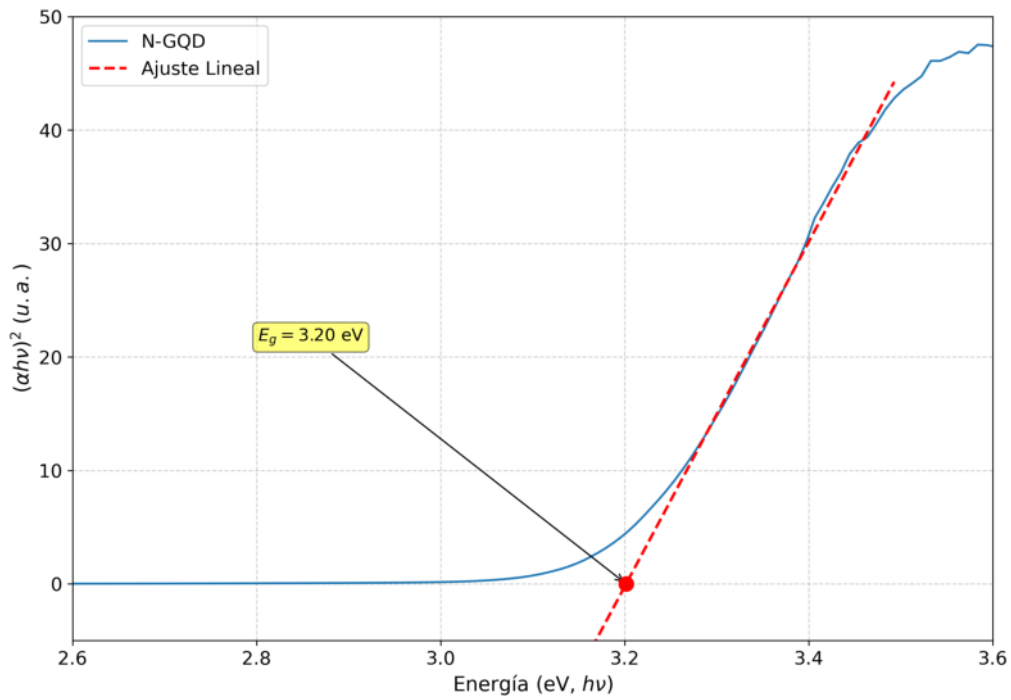


Figura 4.8: Gráfico de Tauc de la muestra N-GQD (CA)-L2.

Comenzando con los análisis complementarios en la fluorescencia, se evaluó en el espectrofotómetro *in situ* la influencia de la concentración según se describe en la Sección 3.4.2 realizando diluciones consecutivas de la muestra N-GQD (CA)-L2 concentrada. En el espectro de la Figura 4.9 evidencia alcanzar una intensidad máxima de emisión para la dilución 1 : 8 a 460 nm y mantiene un rango de emisión de 390-650 nm. A concentraciones más altas, la intensidad decae, un comportamiento atribuible a efectos de apantallamiento o *quenching* por concentración.

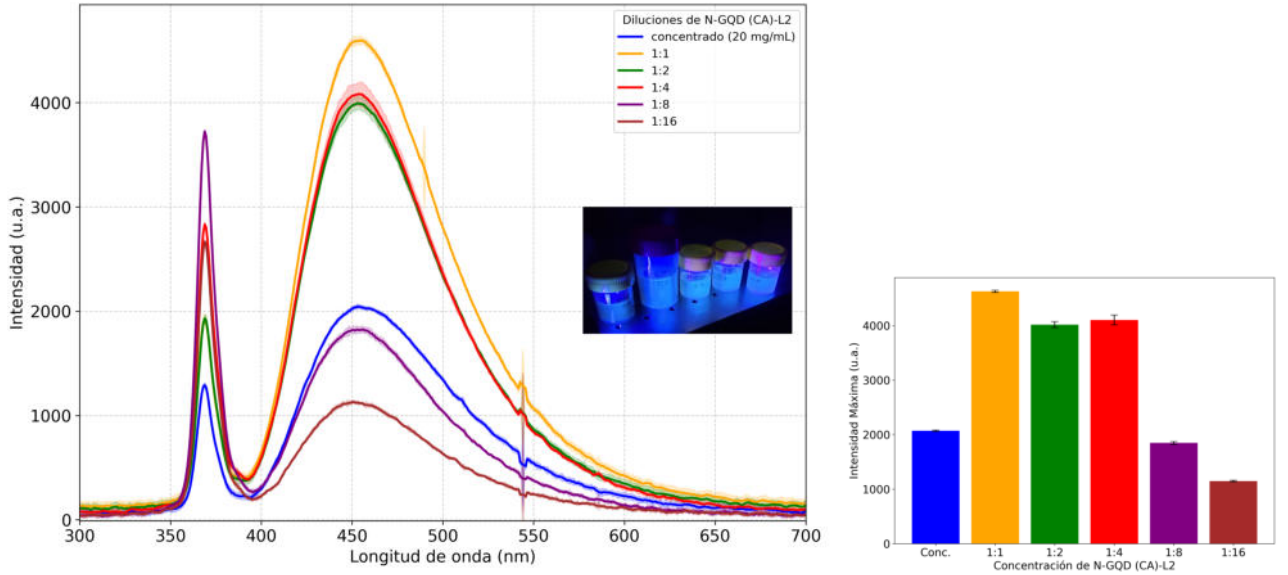


Figura 4.9: Espectros promedio de PL de la muestra N-GQD (CA)-L2 a diferentes diluciones con error sombreado (izquierda) y gráfico de barras de la intensidad máxima de emisión (derecha). La imagen insertada muestra la fluorescencia de las muestras bajo irradiación UV (395 nm).

Posteriormente, se evaluó la estabilidad de la fotoluminiscencia de los N-GQD (CA)-L2 en un rango de pH de 2 - 10, utilizando el espectrofotómetro Perkin Elmer LS55. Los resultados (Figura 4.10) indican una intensidad de emisión máxima a pH 2 a una $\lambda_{em} = 510$ nm, manteniéndose para pH 3 con una menor intensidad. Es al llegar a un pH 4 cuando el rango de emisión (390 - 700 nm) comienza a cambiar ensanchando la señal y desplazando la λ_{em} máxima entre 490 - 500 nm. Sin embargo, el mecanismo de emisión fundamental no se altera al no modificar el rango de emisión y un desplazamiento de λ_{em} máximo no muy grande dentro del espectro visible.

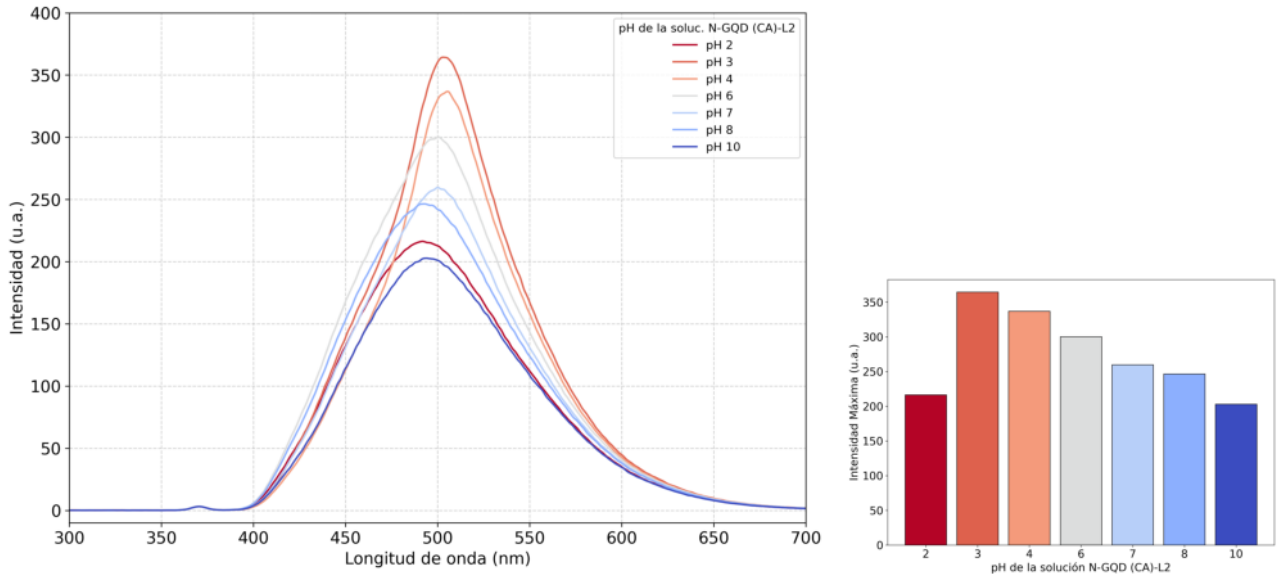


Figura 4.10: Espectros de PL de la muestra N-GQD (CA)-L2 a diferentes valores de pH (izquierda) y gráfico de barras de la intensidad máxima de emisión en función del pH (derecha).

Finalmente, se estudió cómo la longitud de onda de excitación (λ_{ex}) afecta el espectro de emisión de los N-GQD (CA)-L2. Para ello, se registraron espectros de emisión mientras se variaba la excitación en un rango de 350 - 425 nm. Como se observa en la Figura 4.11, la λ_{em}

se mantuvo constante en 510 nm, independientemente de la longitud de onda de excitación utilizada, sin embargo, el rango de emisión se modifica ligeramente a 425-700 nm. Este comportamiento se conoce como independencia de la emisión respecto a la excitación y es una característica muy deseable en un fluoróforo, ya que indica la presencia de un estado emisivo principal y uniforme. Si bien la λ_{em} fue estable, se obtuvo una mayor intensidad de fluorescencia a una $\lambda_{ex} = 425$.

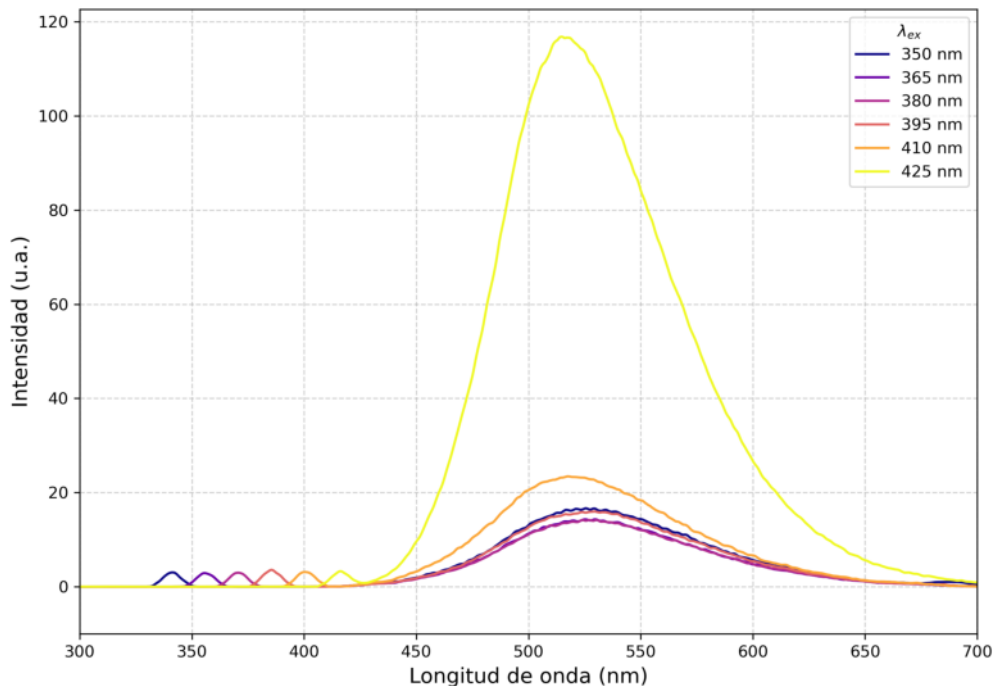


Figura 4.11: Espectro de PL de la muestra N-GQD (CA)-L2 obtenidos a diferentes λ_{ex} , utilizando una solución diluida seriada de $1:10^4$.

4.3. Evaluación del N-GQD (CA) como Sensor de Nitritos

Una vez caracterizado los N-GQD (CA), se procedió a evaluar su rendimiento como sonda fluorescente para la detección de iones nitrito en solución acuosa. El análisis se centró en dos aspectos clave: la velocidad de la respuesta y la sensibilidad del sensor en función de la concentración del analito.

4.3.1. Tiempos de Interacción

Se monitorizó la intensidad de la fluorescencia en tiempo real en el espectrofotómetro *in situ* tras la adición de una alta concentración de nitrito (100 μ L de una solución 1 M) a la solución de N-GQD (CA)-L3 a pH 3, realizando lecturas cada 30 segundos (tiempo de integración = 15 s) con $\lambda_{ex} = 365$ nm. Como se observa en la Figura 4.12, el efecto de extinción de la fluorescencia

es sumamente rápido, alcanzando su máximo efecto (una supresión casi total de la señal) en los primeros 30 s de la medición.

Con base en este resultado, se estableció un tiempo de incubación de 2 minutos para todos los experimentos subsecuentes, garantizando así que la reacción de *quenching* se completara totalmente antes de cada medición.

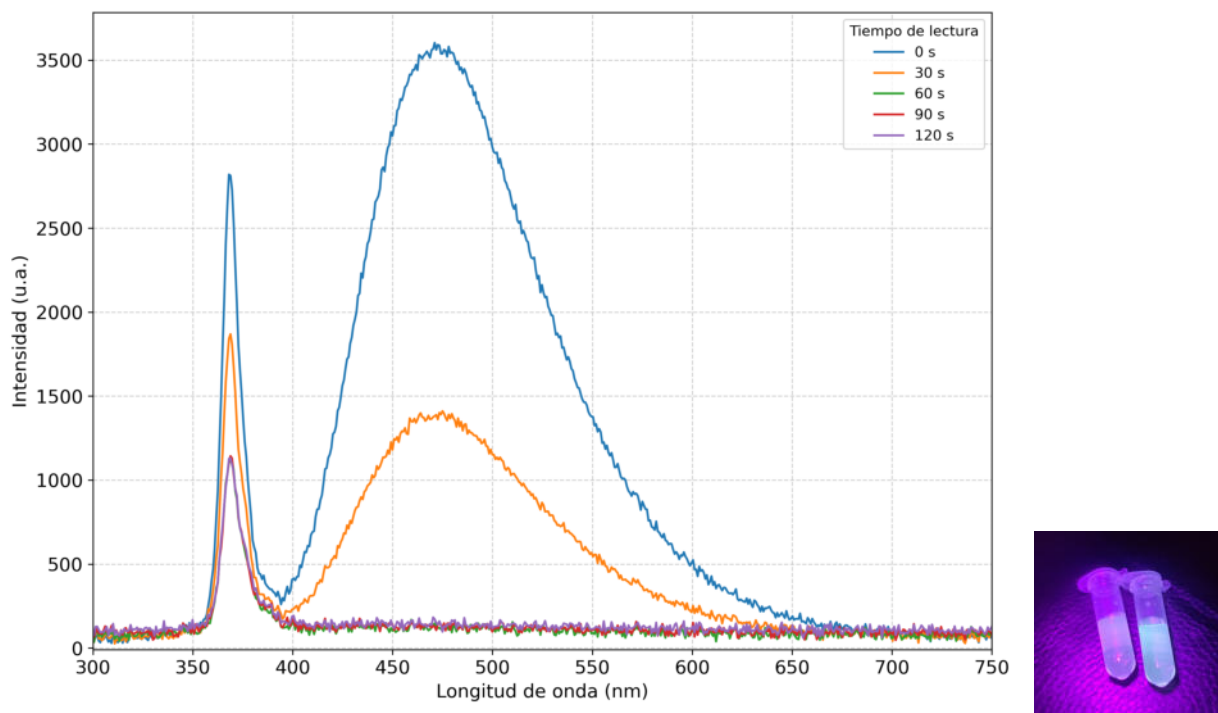


Figura 4.12: Espectro de PL de N-GQD (CA)-L3 en presencia de 100 μL de solución 1 M de NO_2^- con lecturas cada 30 s, adjunta la imagen de los viales de la solución N-GQD (CA) con y sin nitritos añadidos bajo una lámpara UV de 395 nm.

4.3.2. Interacción N-GQD (CA) con NO_2^-

Para investigar el mecanismo de interacción entre el sensor y el analito, se realizó un análisis por espectroscopía FT-IR en tres condiciones: los N-GQD (CA)-L3 en su estado original, tras ser acidificados a pH 3, y finalmente, en presencia de una alta concentración de nitritos (1 M) a pH 3. Los espectros comparativos se muestran en la Figura 4.13.

El análisis revela cambios significativos en la estructura superficial de los N-GQD en cada etapa. Primero, al acidificar la solución (espectro a pH 3), se observa la desaparición de la banda en 1530 cm^{-1} , lo que sugiere la protonación de grupos funcionales en la superficie, posiblemente aminas o amidas.

El cambio más drástico ocurre tras la adición de nitritos. Se observa una disminución notable en la intensidad de la banda a 1648 cm^{-1} (asociada a la flexión N-H), y, de manera muy significativa, la aparición de nuevas bandas bien definidas en 1345 cm^{-1} y 1245 cm^{-1} . Estos cambios no ocurren solo con el ácido, lo que indica que son producto de una reacción directa con el ion nitrito. Adicionalmente, se aprecian claras modificaciones en la región de la huella dactilar (por debajo de 1200 cm^{-1}), donde aparecen y desaparecen diferentes señales en cada condición.

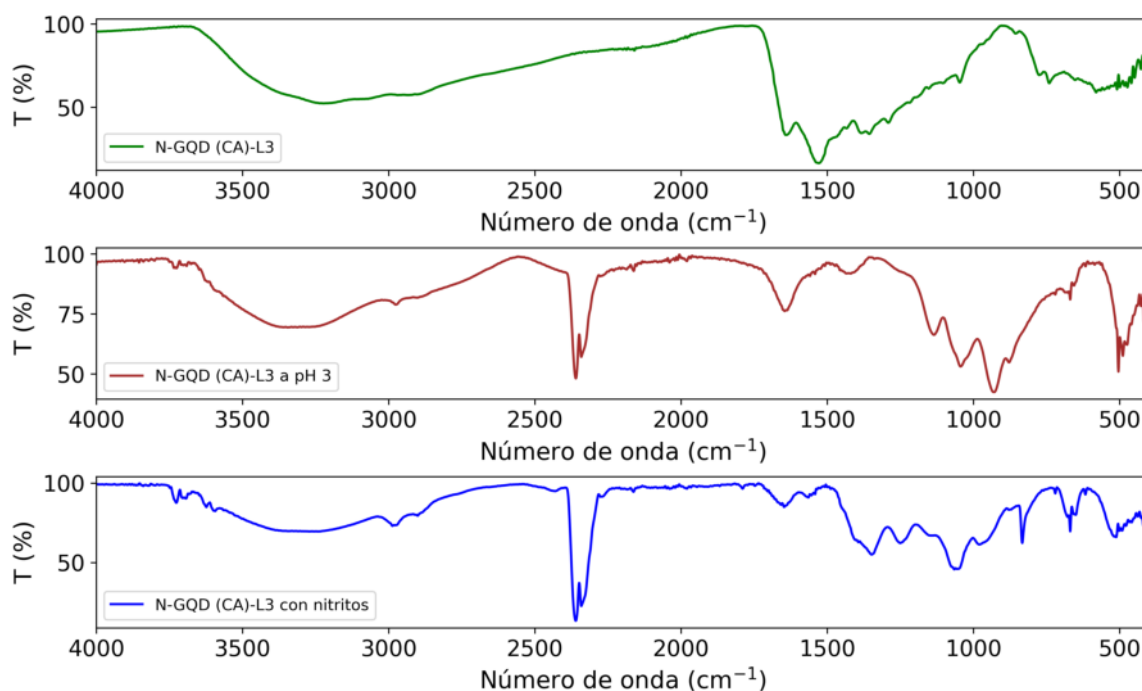


Figura 4.13: Espectros FT-IR comparativos del N-GQD (CA)-L3 en su estado original (arriba), a pH 3 (centro), y en presencia de nitritos 1 M a pH 3 (abajo), mostrando los cambios en los grupos funcionales durante la reacción de sensado.

4.3.3. Curva de Calibración y Sensibilidad del Sensor

Para validar el principio de sensado en condiciones ideales, se evaluó primero la respuesta del N-GQD (CA) utilizando un espectrofotómetro de alta sensibilidad (Perkin Elmer).

En la Figura 4.14 se muestran los espectros de fotoluminiscencia ($\lambda_{ex} = 380nm$) obtenidos al variar la concentración de nitrito. Se observa una clara y sistemática disminución en la intensidad de emisión cerca de 450 nm a medida que aumenta la concentración del analito, lo que confirma visualmente el efecto de *quenching*. Es importante añadir que la deformación de la señal en el rango de emisión (390-650 nm) es debido a la baja intensidad de fluorescencia, producto de los altos grados de dilución en la muestra.

El análisis cuantitativo de estos espectros se resume en la Figura 4.15. El gráfico de la curva de calibración (Fig. 4.15, izquierda) muestra una respuesta lineal en el rango de 0-50 μM con una correlación lineal de $R^2 = 0.9335$. Para analizar el mecanismo, los datos se ajustaron al modelo de Stern-Volmer (Fig. 4.15, derecha), obteniéndose una tendencia linealidad ($R^2 = 0.9929$) y una constante de apagamiento (K_{sv}) de 0.0164 L/ μmol . Estos resultados establecen una prueba de concepto sólida en condiciones de laboratorio controladas.

Posteriormente, para evaluar el rendimiento en una configuración más representativa de un sensor de campo, se repitió el análisis utilizando el sistema de bajo costo ensamblado *in situ*.

Los espectros de emisión promediados ($\lambda_{ex} = 365$ nm, $n = 5$) de N-GQD (CA)-L3 en presencia de diferentes concentraciones de NO_2^- , presentados en la Figura 4.16, muestran igualmente un claro apagamiento de la fluorescencia de forma sistemática y definida. Se presenta una breve desviación en los espectros a concentraciones de 50 y 30 μM debido a errores aleatorios de instrumentación. La banda sombreada representa la desviación estándar de las mediciones, evidenciando la alta reproducibilidad y estabilidad de la señal en este sistema.

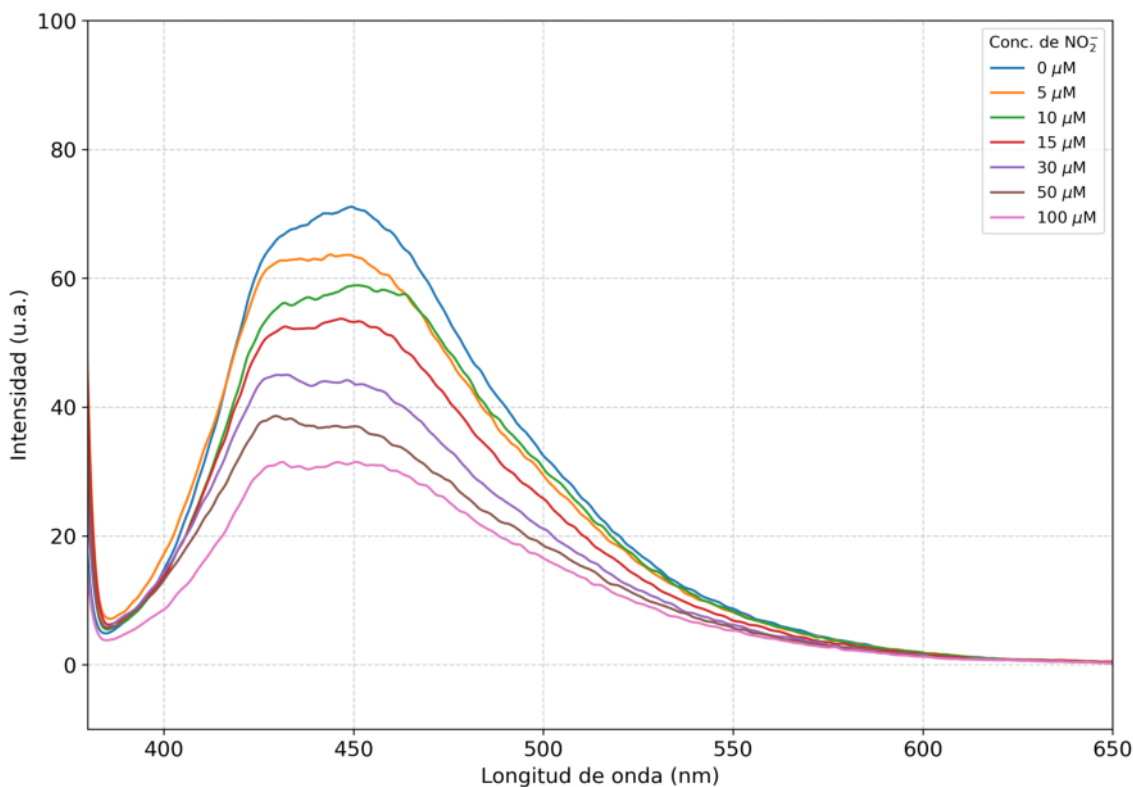


Figura 4.14: Espectro de PL en la región de emisión de la muestra N-GQD (CA)-L3 dilución $1:10^4$ a una λ_{ex} de 380 nm, en presencia de diferentes concentraciones de NO_2^- .

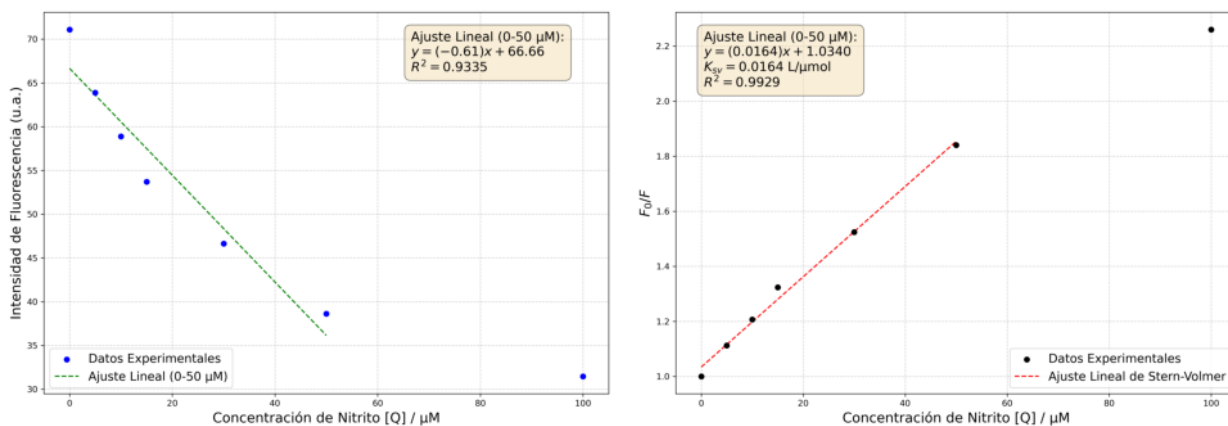


Figura 4.15: Curva de calibración simple de N-GQD (CA)-L3 $1:10^4$ en presencia de concentraciones de 0-100 μM de NO_2^- y el ajuste lineal al modelo Stern-Volmer de izquierda a derecha, respectivamente.

El análisis cuantitativo correspondiente (Figura 4.17, izquierda) confirma la viabilidad de la plataforma. A pesar de ser un sistema más simple, se obtuvo una buena linealidad en todo el rango de concentración estudiado (0-100 μM), dando como resultado una R^2 de 0.9399. El ajuste de los datos al modelo de Stern-Volmer (Fig. 4.17, derecha) arrojó un valor de K_{sv} de 0.0103 $\text{L}/\mu\text{mol}$ y una R^2 de 0.9871. Más importante aún, la alta reproducibilidad de las mediciones del blanco permitió calcular un Límite de Detección (LOD) de 10.83 μM .

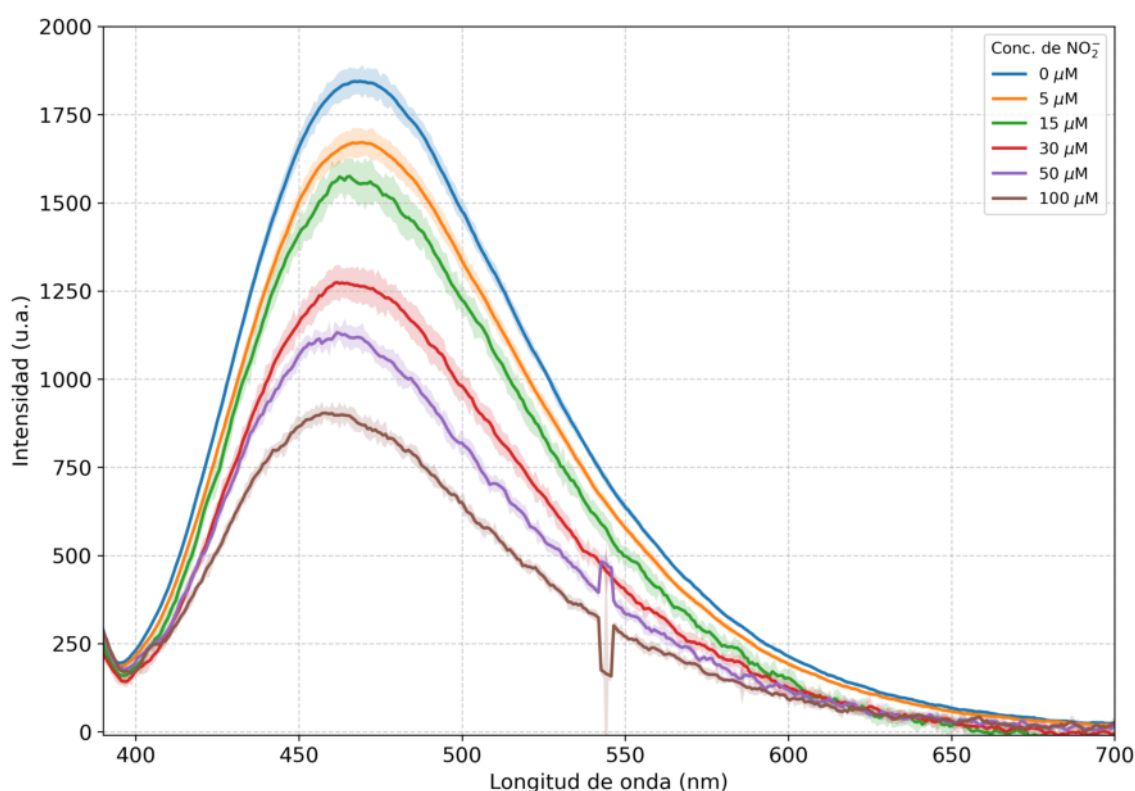


Figura 4.16: Espectro de PL en la región de emisión de la muestra N-GQD (CA)-L3 dilución 1 : 8 en presencia de diferentes concentraciones de NO_2^- , de manera sombreada se representa la desviación estándar de las mediciones.

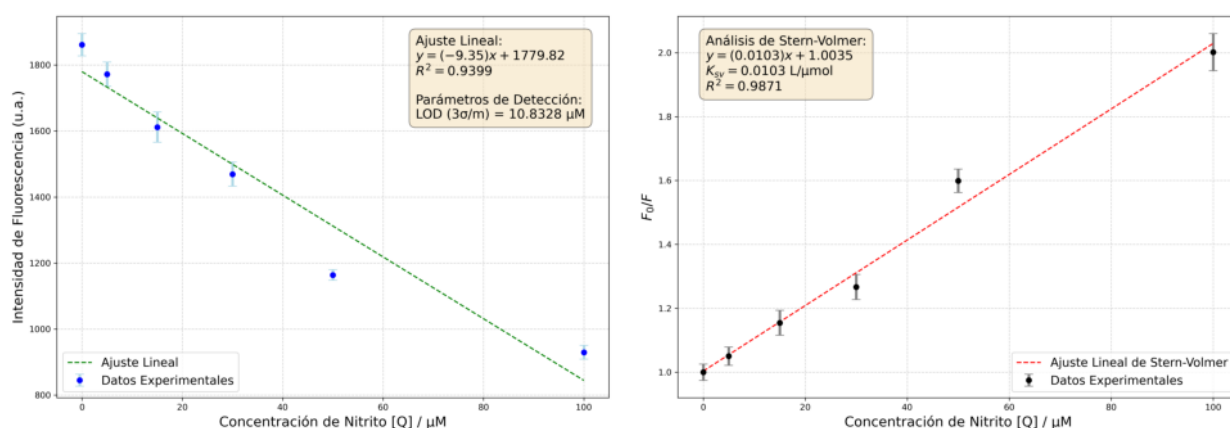


Figura 4.17: Curva de calibración simple de N-GQD (CA)-L3 1 : 8 en presencia de concentraciones de 0 - 100 μM de NO_2^- y el ajuste lineal al modelo Stern-Volmer de izquierda a derecha, respectivamente.

Capítulo 5

Discusión

El presente capítulo aborda el análisis crítico de los resultados obtenidos en el Capítulo 4, estableciendo correlaciones con la literatura científica y destacando las implicaciones de las propiedades sintetizadas de los N-GQD para su aplicación en un sensor de nitritos. Se enfatiza la relación entre la metodología de síntesis, las características estructurales y ópticas de los N-GQD, y su desempeño como fluoróforos en el mecanismo de extinción de fluorescencia.

5.1. Discusión de Caracterizaciones Óptico-Estructurales de N-GQD

La interpretación conjunta de los resultados de caracterización es fundamental para validar la naturaleza de los materiales sintetizados. El análisis comparativo de los N-GQD obtenidos de distintos precursores (BC, CA y Glu) confirma la obtención de puntos cuánticos de grafeno dopados con nitrógeno y, a su vez, subraya la influencia crítica de la ruta de síntesis en las propiedades finales del nanomaterial.

La evidencia de la nanoestructura se estableció mediante microscopía TEM (Figura 4.3). Todas las muestras presentaron tamaños de partícula inferiores a 100 nm, un requisito fundamental para ser considerados nanomateriales. Específicamente, el N-GQD (CA) mostró partículas homogéneas de 3-5 nm, mientras que el N-GQD (BC) arrojó tamaños mayores (20-30 nm) y el N-GQD (Glu) una fuerte tendencia a la aglomeración. Estos tamaños son consistentes con los reportados en la literatura para rutas de síntesis análogas [67], [78], [79], [84], [90]. La estructura gráfica de estos nanomateriales se corroboró mediante SAED (Figura 4.4). Los anillos de difracción difusos son característicos de una naturaleza policristalina, y el espaciado interplanar predominante de ~ 0.34 nm corresponde al plano (002) del carbono gráfico apilado, similar al de otras estructuras lamelares como el nitruro de carbono gráfico ($g-C_3N_4$) [78], [91], [92].

Por su parte, el análisis FT-IR (Figura 4.2) confirmó la funcionalización de la superficie y el dopaje con nitrógeno en los tres materiales. La presencia de bandas de vibración comunes, como las atribuidas a la flexión de grupos amino a 1650 cm^{-1} y 1290 cm^{-1} , así como a grupos amida a 1500 cm^{-1} , sustenta la incorporación de nitrógeno en la estructura de todos los productos finales. Sin embargo, las diferencias observadas, particularmente en la región de la huella dactilar (por debajo de 1200 cm^{-1}), sugieren que cada precursor conduce a una química de superficie única. Por ejemplo, el N-GQD (Glu) mostró señales adicionales y más intensas en la región de $700-500\text{ cm}^{-1}$ en comparación con los otros dos, indicando una mayor presencia

de sistemas aromáticos. Esta diferencia estructural es una explicación plausible para su distinto comportamiento óptico, y refuerza la idea de que la ruta de síntesis tiene un impacto directo en las propiedades finales del nanomaterial.

Finalmente, la fotoluminiscencia (PL) observada en los tres materiales es el indicador definitivo de que se trata de puntos cuánticos, ya que este fenómeno surge de una compleja interacción entre dos mecanismos principales: el confinamiento cuántico y los estados de superficie. Por un lado, el confinamiento cuántico, que ocurre al reducir el tamaño de los dominios de grafeno sp^2 a menos de 10 nm, induce la apertura de una banda prohibida (E_g), una propiedad ausente en el grafeno. Esta banda prohibida intrínseca es la que permite la absorción de fotones de alta energía. En el caso del N-GQD (CA)-L2, el valor de esta banda prohibida óptica, determinado experimentalmente mediante el gráfico de Tauc (Figura 4.8), fue de 3.20 eV. Esta energía representa el umbral mínimo para la absorción de un fotón, resultando en la creación de un par electrón-hueco, también conocido como excitón, que origina la fluorescencia.

Sin embargo, la intensa fluorescencia visible observada en los GQD rara vez proviene de la recombinación directa de este excitón a través del band gap intrínseco. En su lugar, el comportamiento óptico está predominantemente modulado por los estados de superficie: niveles de energía localizados que surgen de la química de los bordes del punto cuántico. Estos incluyen los grupos funcionales (como -COOH y -NH₂), los defectos cristalinos y los efectos de borde. Estos estados superficiales actúan como “trampas” de baja energía para los excitones, facilitando vías de relajación radiativa que resultan en la intensa fluorescencia visible que se mide experimentalmente. Por ejemplo, se ha reportado que la presencia de nitrógeno pirrólico y grafítico mejora significativamente la actividad fotocatalítica debido al aumento de la movilidad de los electrones fotogenerados [93], [94].

La marcada superioridad del N-GQD (CA) en términos de intensidad de fluorescencia, como se mostró en la caracterización preliminar (Figura 4.5), puede atribuirse a una sinergia de estos efectos. Su tamaño de partícula más pequeño y homogéneo (3-5 nm), observado por TEM, sugiere un confinamiento cuántico más consistente [94]. No obstante, la razón principal de su alto rendimiento probablemente radica en una funcionalización superficial más favorable. La ruta de síntesis desde ácido cítrico y etilendiamina parece ser más eficiente en la creación de una alta densidad de estados superficiales emisivos relacionados con el nitrógeno, hecho que se ve respaldado por el análisis EDX (Sección 4.2.1), el cual confirmó una alta proporción atómica de nitrógeno (32.18 %) y oxígeno (27.13 % at.) en la estructura. En conjunto, una estructura central bien definida y una superficie químicamente optimizada y rica en nitrógeno explican el mayor rendimiento cuántico y, por tanto, la mayor intensidad de PL de esta muestra [86], [94], [95], similarmente a como reporta Qu et al. [78] destacando que el nitrógeno se incorpora en la estructura pirrólica y grafítica, lo que facilita la recombinación radiativa y suprime las vías no radiativas. Este hallazgo se refuerza con otros estudios que también emplean ácido cítrico como precursor de carbono y etilendiamina como fuente de nitrógeno, logrando N-GQDs con altos rendimientos cuánticos y propiedades ópticas sobresalientes.

5.1.1. Análisis de las Propiedades Fotoluminiscentes del N-GQD (CA)

Una vez seleccionado el N-GQD (CA) como el material más prometedor, se procedió a un estudio detallado de sus propiedades de fotoluminiscencia para comprender los factores que la gobiernan. El análisis de la dependencia con la concentración (Figura 4.9) reveló un comportamiento característico de los fluoróforos, donde la intensidad de emisión aumenta hasta

un punto óptimo (dilución 1:8) para luego decaer. Este fenómeno de *quenching* por concentración se atribuye a interacciones intermoleculares y efectos de apantallamiento que ocurren a altas concentraciones, lo que subraya la importancia de la optimización de la dilución para aplicaciones de sensado.

El estudio de la influencia del pH (Figura 4.10) aportó información valiosa sobre la química de superficie. Aunque la intensidad de la fluorescencia varió con el pH, lo cual es esperable debido a la protonación y desprotonación de los grupos funcionales superficiales (como $-\text{NH}_2$ y $-\text{COOH}$), la posición del máximo de emisión se mantuvo notablemente estable en todo el rango estudiado. Esta robustez sugiere que el estado electrónico emisivo principal del N-GQD es intrínseco a su estructura y no se ve drásticamente alterado por el entorno iónico.

Esta idea se ve reforzada por el estudio de la dependencia con la longitud de onda de excitación (Figura 4.11), que demostró una clara independencia de la emisión respecto a la excitación. A pesar de que la máxima intensidad se obtuvo excitando a 425 nm, la λ_{em} se mantuvo fija en ~ 510 nm. Este comportamiento indica la presencia de un estado emisivo principal y uniforme, una propiedad muy deseable que simplifica la instrumentación de un sensor. La compleja fotofísica de los GQD, con sus múltiples estados superficiales, explica por qué la máxima absorción no conduce necesariamente a la máxima emisión. Un análisis más profundo, como una deconvolución matemática del máximo de emisión, podría revelar la contribución de los diferentes estados superficiales, aunque dicho análisis queda fuera del alcance de este trabajo.

Por último, es crucial destacar el gran desplazamiento de Stokes observado para este material. La diferencia entre la máxima de absorción para una λ_{ex} en el rango UV (350-395 nm) y el máximo de emisión (~ 510 nm) es de aproximadamente 160 nm. Un desplazamiento de esta magnitud es extremadamente favorable, ya que minimiza el solapamiento espectral entre la excitación y la emisión, eliminando así la posibilidad de errores en la medición por reabsorción de la luz emitida. Debido a la estabilidad, favorece la oportunidad de seleccionar una λ_{ex} a la hora de diseñar la construcción de un sensor con los datos recavados hasta el momento.

Es importante destacar que la variabilidad en la λ_{em} entre los diferentes lotes es un fenómeno bien conocido y reportado en la síntesis de GQD coloidales. Las propiedades fotoluminiscentes de estos nanomateriales son extremadamente sensibles a fluctuaciones sutiles en las condiciones de reacción. Pequeñas variaciones en parámetros como la rampa de calentamiento, la temperatura final o el tiempo de reacción en el proceso hidrotermal pueden alterar el grado de carbonización y, por ende, el tamaño promedio de los núcleos de grafeno. Más importante aún, estas fluctuaciones influyen directamente en la química de superficie, modificando la densidad y el tipo de grupos funcionales nitrogenados y oxigenados que se forman. Son precisamente estas diferencias en el tamaño y, sobre todo, en los estados superficiales, las que explican los desplazamientos observados en la emisión de fluorescencia entre un lote y otro.

Este comportamiento de emisión, independiente de la longitud de onda de excitación y con un máximo bien definido, se alinea consistentemente con reportes previos para puntos cuánticos de grafeno dopados con nitrógeno. Por ejemplo, Qu et al. [78] reportaron N-GQD derivados de ácido cítrico y etilendiamina con una emisión azul a 450 nm que era notablemente independiente de la excitación, logrando un elevado rendimiento cuántico del 94 %. De manera similar, Wang et al. [91] demostraron GQD cian-fluorescentes con un máximo de emisión en 475 nm, cuya naturaleza era prácticamente insensible a la longitud de onda de excitación empleada. La consistencia entre estos estudios y los hallazgos del presente trabajo, donde la emisión se mantuvo estable en el rango de 460-510 nm según el lote, subraya la robustez del estado emisivo principal de los N-GQD. Esta propiedad es fundamental para el diseño de sensores

optoelectrónicos fiables, ya que garantiza una señal de respuesta predecible.

5.2. Rendimiento y Mecanismo del Sensor de Nitritos

La evaluación del N-GQD (CA) como sensor para nitritos se centró en la dinámica de la interacción, el mecanismo químico subyacente y la justificación de los parámetros experimentales críticos.

Se observó que el efecto de extinción de la fluorescencia (*quenching*) es sumamente rápido, alcanzando una supresión casi total de la señal en los primeros 30 segundos, como se ilustra en la Figura 4.12. Es importante notar que esta prueba se realizó con una concentración de nitrito muy elevada (1 M) para maximizar y observar claramente la velocidad del efecto. Esta celeridad en la respuesta representa una ventaja significativa frente a los métodos colorimétricos tradicionales, que suelen requerir tiempos de reacción más prolongados. Con base en esta observación, se estableció un tiempo de reacción estandarizado de 2 minutos para todos los experimentos de calibración, garantizando así la completa reacción y la reproducibilidad de las mediciones.

El mecanismo propuesto para la interacción entre los N-GQD (CA) y los nitritos se fundamenta en una reacción tipo Griess. Los resultados de la espectroscopía FT-IR (Figura 4.13) evidenciaron cambios significativos en los grupos funcionales superficiales del nanomaterial en presencia de nitritos a pH 3. Específicamente, la desaparición de la banda en 1530 cm^{-1} al acidificar sugiere la protonación de grupos amina o amida, presentes y confirmados por FT-IR a 1650 cm^{-1} y $\sim 1290\text{ cm}^{-1}$. La adición de nitritos provocó una notable disminución en la intensidad de la banda a 1648 cm^{-1} (flexión N-H) y la aparición de nuevas señales bien definidas en 1345 cm^{-1} y 1245 cm^{-1} . Estos cambios, que no se observan únicamente por acidificación, son consistentes con la formación de un enlace diazo o azo (-N=N-) y/o la modificación de otros grupos funcionales nitrogenados y oxigenados en la superficie del N-GQD, tal como se describe en la reacción de Griess modificada, donde el grupo azo es el *quencher* principal. Este planteamiento se ve reforzado por estudios previos. Por ejemplo, Tao et al. [89] propusieron un mecanismo similar de extinción de fluorescencia para puntos de carbono (BCD) con nitrito, atribuido a una reacción tipo Griess entre grupos amino en la superficie del BCD y NO_2^- bajo condiciones ácidas, resultando en la formación de un compuesto de diazonio y posterior agregación. Es importante señalar que, aunque los resultados de FT-IR son altamente indicativos, un análisis complementario mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) o Raman sería beneficioso para confirmar de manera más concluyente la formación de nuevos enlaces C-N y N=N, así como las configuraciones de dopaje de nitrógeno (pirrólico, grafítico) que influyen en las propiedades electrónicas de los N-GQD [78], [93], [94].

La elección del pH 3 para los experimentos de detección se fundamenta en la optimización de la respuesta fluorescente del N-GQD (CA) y en los requisitos de la reacción tipo Griess. Los análisis de PL indicaron que la muestra N-GQD (CA) exhibe una intensidad de emisión máxima a pH 2 y se mantiene robusto a pH 3, con una λ_{em} de 510 nm. Además, la literatura establece que las reacciones tipo Griess para la detección de nitritos requieren un entorno ácido para la formación efectiva del compuesto de diazonio, precursor del cromóforo azoico [96], [97].

Por otro lado, la selección de la longitud de onda de excitación (λ_{ex}) a 380 nm para los análisis en el espectrofotómetro Perkin Elmer LS 55 se basó en la estabilidad de la emisión del N-GQD (CA) y su rendimiento óptico, tratando de cubrir su baja intensidad debido a efectos de concentración. A pesar de que la máxima intensidad se obtuvo excitando a 425 nm, la λ_{em} se

mantuvo fija en ~ 510 nm en un amplio rango de excitación (350–425 nm), como se evidencia en la Figura 4.11. La intensidad de emisión sigue siendo considerablemente alta a 380 nm, lo que, combinado con la independencia de la emisión, la convierte en una elección óptima para garantizar una señal robusta y estable en las mediciones, para las aplicaciones de conversión UV a visible que se busca desarrollar en la detección de nitritos.

5.2.1. Evaluación Cuantitativa y Curvas de Calibración del Sensor

El rendimiento del sensor N-GQD (CA) para la detección de nitritos se evaluó cuantitativamente mediante la construcción de curvas de calibración en dos sistemas instrumentales distintos: un espectrofotómetro de laboratorio (Perkin Elmer LS 55) para establecer una prueba de concepto en condiciones ideales, y un sistema ensamblado *in situ* para evaluar su viabilidad en una plataforma más representativa de un sensor de campo.

En las mediciones realizadas con el equipo Perkin Elmer LS 55, en el rango de concentraciones de 0-50 μM de nitrito, la curva de calibración simple (intensidad de fluorescencia vs. concentración) exhibió una relación lineal descrita por la ecuación $y = -0.61x + 66.66$, con un coeficiente de determinación $R^2 = 0.9355$ (Figura 4.15, izquierda). Es importante señalar que el punto correspondiente a 100 μM fue descartado para optimizar el ajuste lineal en este rango. Un análisis más profundo, fundamentado en la fotofísica del proceso de *quenching* de fluorescencia, se llevó a cabo mediante el modelo de Stern-Volmer. Este modelo, que relaciona la relación de intensidad de fluorescencia en ausencia y presencia del *quencher* (F_0/F) con la concentración del analito, mostró una linealidad superior con la ecuación $y = 0.0164x + 1.0304$ y un coeficiente $R^2 = 0.9929$ (Figura 4.15, derecha). La constante de Stern-Volmer (K_{sv}) obtenida fue de 0.0164 L/ μmol . La preferencia por la regresión de Stern-Volmer se justifica por su fundamento físico en los mecanismos de *quenching* (dinámico o estático) [65], [66], lo que proporciona una interpretación más robusta del proceso de interacción entre el N-GQD y los nitritos, y un ajuste lineal significativamente mejor a los datos experimentales.

Para la evaluación en el sistema *in situ*, que opera en un rango más amplio de concentraciones de 0-100 μM de nitrito. La curva de calibración directa (Intensidad vs. Concentración), mostrada en la Figura 4.17 (izquierda), se ajustó a la ecuación $y = -9.35x + 1779.82$, con un $R^2 = 0.9399$. A partir de la pendiente de este ajuste ($m = 9.35$) y la desviación estándar de las cinco mediciones del blanco (σ_{blanco}), se calculó un Límite de Detección (LOD) de 10.83 μM . Este valor es de particular relevancia, ya que la normativa mexicana NOM-127-SSA1-2021 establece un límite permisible para nitritos en agua potable de 0.90 mg/L de N-NO₂⁻ [16], lo que equivale aproximadamente a 64.3 μM . La capacidad de nuestro sensor para detectar nitritos en un rango significativamente inferior a este límite regulatorio (10.83 μM vs 64.3 μM) subraya su potencial para aplicaciones de monitoreo ambiental.

De manera similar al experimento en condiciones óptimas, los datos se ajustaron al modelo de Stern-Volmer (Figura 4.17, derecha). Este modelo describió el comportamiento del sensor con una precisión aún mayor con una ecuación $y = 0.0103x + 1.0035$ y un $R^2 = 0.9871$. La constante K_{sv} determinada en este sistema fue de 0.0103 L/ μmol .

La superioridad de la regresión de Stern-Volmer no se limita a un mejor ajuste matemático (R^2 más cercano a 1), sino que también proporciona una interpretación física coherente del mecanismo de *quenching*. En el contexto de los N-GQD y los nitritos, el comportamiento lineal en el gráfico de Stern-Volmer es indicativo de un mecanismo de apagamiento predominante. Aunque para diferenciar de manera concluyente entre un proceso dinámico (colisional) y uno estático (formación de complejo) se requerirían estudios de tiempo de vida de la fluorescencia

o de dependencia con la temperatura, los resultados de la espectroscopía FT-IR (Sección 4.3.2) apoyan fuertemente un mecanismo de *quenching* estático. La aparición de nuevas bandas vibracionales al añadir nitrito sugiere la formación de un nuevo complejo en estado fundamental, análogo a un compuesto azoico, que es inherentemente no fluorescente o menos fluorescente que los N-GQD originales. Este modelo permite una caracterización más precisa de la eficiencia del sensor y de su sensibilidad intrínseca al analito [65], [66].

A continuación, se presenta una tabla comparativa que posiciona los resultados obtenidos en el presente trabajo frente a otros sistemas de detección de nitritos reportados en la literatura, incluyendo el límite normativo mexicano:

Tabla 5.1: Comparación de parámetros de detección de nitritos: N-GQD (CA) (*in situ*) vs. sistemas reportados y la normativa mexicana.

Estudio/Sensor	Material	Mecanismo	LOD (μM)	Rango Lineal (μM)
Presente Trabajo (<i>in situ</i>)	N-GQD (CA)	<i>Quenching</i> de Fluorescencia (Tipo Griess)	10.83	0 - 100
Tao et al. [89]	BCD/Rhodamina B	<i>Quenching</i> por intensidad ratiométrica de fluorescencia (Tipo Griess)	0.067	0 - 40
Li et al. [96]	PA-CDs	<i>Quenching</i> de Fluorescencia (Diazotización)	0.0071	0.05 - 50

Estándar de referencia - **NOM-127-SSA1-2021**. Límite máximo permisible en agua potable: **64.3 μM** [8]

Capítulo 6

Conclusiones y Recomendaciones

6.1. Conclusiones

Frente a los métodos de laboratorio establecidos, la presente investigación abordó la necesidad de una plataforma para la detección de nitritos que fuera rápida y apta para su uso en campo, orientada a problemáticas locales como la verificación de la calidad del agua en pozos someros. Para este fin, se desarrolló y validó exitosamente un sensor optoelectrónico basado en puntos cuánticos de grafeno dopados con nitrógeno (N-GQD), demostrando ser una alternativa de vanguardia con ventajas clave como la rapidez en la detección, la simplicidad en la síntesis del nanomaterial y su potencial para un bajo costo operativo.

Se demostró de manera concluyente la viabilidad de síntesis de N-GQD a partir de diversos precursores mediante aproximaciones *top-down* y *bottom-up*, validada por la observación de nanoestructuras con tamaños inferiores a 50 nm mediante TEM y por patrones de difracción SEAD revelaron espaciados interplanares de 0.34 nm y 0.21 nm, coherentes con los planos (002) y (100) del carbono grafitico, respectivamente, similar a estructuras laminares como el nitruro de carbono grafitico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$). Particularmente, la ruta de síntesis utilizando en ácido cítrico (N-GQD (CA)) ha evidenciado consistentemente la formación de nanoestructuras homogéneas con tamaños de partícula en el rango de 3-5 nm, según se corroboró mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), y a una funcionalización superficial efectiva, evidenciada por una alta proporción atómica de nitrógeno del 32.18 % según el análisis EDX. La espectroscopía FT-IR confirmó la incorporación exitosa de grupos funcionales nitrogenados, como aminas ($\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1290 \text{ cm}^{-1}$) y amidas ($\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$), que contribuyen a las propiedades fotoluminiscentes del nanomaterial.

La caracterización óptica detallada del N-GQD (CA) reveló una banda prohibida óptica de 3.20 eV, la cual origina una intensa fotoluminiscencia. Se determinó que este material es un fluoróforo robusto, con una emisión que es independiente de la longitud de onda de excitación, aunque se identificó una variabilidad en la longitud de onda de emisión máxima entre los diferentes lotes sintetizados (entre 490 nm y 510 nm), un hallazgo clave sobre la reproducibilidad de la síntesis. Se requieren de análisis más especializados como XPS y Raman para explorar efectos de variabilidad de composición en su rendimiento como sensor de nitritos.

En lo que respecta al rendimiento del sensor, se ha validado que el N-GQD (CA) actúa como una sonda fluorescente altamente eficiente para la detección de iones nitrito. La interacción entre el nanomaterial y el analito se traduce en un efecto de *quenching* excepcionalmente rápido, alcanzando una supresión casi total de la señal de PL en tan solo 30 segundos bajo condiciones

de alta concentración de nitrito (1 M). Este mecanismo se ha elucidado como una reacción tipo Griess, donde la protonación de los grupos amino/amida superficiales en un medio ácido y la subsiguiente formación de enlaces diazo/azo provocan la atenuación de la fluorescencia, un hallazgo respaldado por los cambios vibracionales observados en la espectroscopía FT-IR (disminución de la banda a 1648 cm^{-1} y aparición de nuevas señales a 1345 cm^{-1} y 1245 cm^{-1}).

La evaluación cuantitativa del sensor en un sistema *in situ* de bajo costo demostró una linealidad robusta en el rango de 0-100 μM de nitrito, con un coeficiente de correlación lineal de $R^2 = 0.9399$ para la curva de calibración simple y un $R^2 = 0.9912$ para el ajuste del modelo de Stern-Volmer (constante de apagamiento, K_{sv} , de $0.0931\text{ L}/\mu\text{mol}$). El límite de detección (LOD) calculado para este sistema fue de $10.83\text{ }\mu\text{M}$. Es crucial destacar que este LOD se encuentra significativamente por debajo del límite permisible establecido por la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021 para nitritos en agua potable, el cual es de 0.90 mg/L de N-NO_2^- (equivalente a $64.3\text{ }\mu\text{M}$). Si bien la sensibilidad de este sistema *in situ* es menor en comparación con algunos métodos de laboratorio altamente especializados reportados en la literatura ($0.0071\text{ }\mu\text{M}$ o $0.067\text{ }\mu\text{M}$), la sencillez, bajo costo y rapidez de respuesta del prototipo conceptual lo posicionan como una alternativa prometedora para el monitoreo descentralizado y en tiempo real en pozos someros. Este trabajo sienta las bases para el desarrollo de una plataforma de detección optoelectrónica portátil, que ofrece ventajas sustanciales frente a las técnicas analíticas tradicionales, que son dependientes de infraestructura de laboratorio.

Finalmente, los resultados de la caracterización óptica obtenidos en este estudio permiten discernir y proponer los componentes específicos para el ensamblaje de un prototipo de sensor optoelectrónico de bajo costo. La banda de absorción del N-GQD (CA) en el UV cercano ($\sim 350\text{ nm}$) valida el uso de un diodo emisor de luz (LED) UV de alta eficiencia (ej. $365\text{ - }380\text{ nm}$) como fuente de excitación económica y de bajo consumo. A su vez, la intensa emisión de fluorescencia en la región visible del espectro ($\sim 460\text{ - }525\text{ nm}$) confirma que un fotodetector simple de Silicio, que posee una alta sensibilidad en este rango, es suficiente para la detección, evitando la necesidad de costosos fotomultiplicadores. La viabilidad de este sistema se fundamenta en el gran desplazamiento de Stokes, que simplifica la instrumentación óptica al facilitar la discriminación de la señal de excitación de la de emisión mediante el uso de filtros ópticos de bajo costo.

6.2. Recomendaciones

6.2.1. Profundización en el Mecanismo de Detección y la Fotofísica

Si bien la espectroscopía FT-IR ha ofrecido indicios valiosos sobre los cambios superficiales en los N-GQD durante la interacción con nitritos, es fundamental complementar estos hallazgos con técnicas que proporcionen una caracterización elemental y estructural más profunda del nanomaterial antes y después de la interacción. Se recomienda encarecidamente la realización de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Esta técnica permitirá no solo confirmar la proporción atómica de los elementos dopantes (nitrógeno y oxígeno), sino, crucialmente, identificar y cuantificar los diferentes estados de hibridación del nitrógeno (pirrólico, grafitico, piridínico) y carbono (sp^2 , sp^3), así como la formación de nuevos enlaces C-N y N=N (grupos diazo/azo), particularmente en las señales N 1s y C 1s. La elucidación precisa de estas especies es vital para comprender cómo influyen directamente en las propiedades electrónicas y fotoluminiscentes del N-GQD.

Adicionalmente, la espectroscopía Raman se presenta como una herramienta indispensable.

Permite caracterizar las modas vibracionales del esqueleto grafénico (bandas G y D) y evaluar el grado de desorden o los defectos estructurales introducidos por el dopaje con nitrógeno. Los cambios en la intensidad relativa y la posición de estas bandas tras la interacción con nitritos podrían corroborar las modificaciones estructurales asociadas al mecanismo de *quenching* propuesto, ofreciendo una perspectiva complementaria a la información vibracional obtenida por FT-IR.

Para una comprensión exhaustiva de la fotofísica de los N-GQD, se plantea la necesidad de realizar estudios de tiempo de vida de la fluorescencia, rendimiento cuántico y deconvoluciones espectrales del máximo de emisión. Esto permitirá diferenciar concluyentemente entre mecanismos de *quenching* dinámico y estático, además de revelar la contribución de los distintos estados de superficie a la emisión total. Una deconvolución matemática de la longitud de onda máxima de emisión de fotoluminiscencia, como se sugiere en la tesis actual, podría desglosar las contribuciones de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del núcleo grafítico y las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos funcionales superficiales, aportando claridad sobre el origen específico de la robusta emisión observada a ~ 510 nm.

6.2.2. Optimización del Sensor y Validación en Entornos Reales

La validación de un sensor para aplicaciones prácticas exige una evaluación rigurosa de su desempeño en condiciones más allá del laboratorio. Un paso crítico es la realización de pruebas de selectividad. Aunque el mecanismo tipo Griess sugiere una selectividad intrínseca hacia los nitritos en medio ácido, es imperativo evaluar la interferencia de iones comúnmente presentes en matrices acuosas (e.g., nitratos, sulfatos, cloruros, fosfatos, iones metálicos como Fe_3^+ , Cu_2^+ , etc.) y compuestos orgánicos que podrían coexistir en pozos someros. Esto permitirá identificar potenciales interferentes y, en su caso, desarrollar estrategias de mitigación o pre-tratamiento de la muestra, tal como se hace en otros estudios de detección de iones.

Asimismo, se requiere una validación en muestras de agua reales de diversas fuentes, no solo de pozos someros sino también de agua potable y residual, para evaluar el rendimiento del sensor en presencia de matrices complejas. Los estudios de recuperación en muestras fortificadas serán esenciales para cuantificar la exactitud del sensor en entornos no ideales, en línea con los procedimientos descritos en la Norma Oficial Mexicana (NOM-127-SSA1) para la validación de métodos analíticos en agua. Adicionalmente, la estabilidad a largo plazo del N-GQD como sonda fluorescente es un factor crucial para un dispositivo de monitoreo continuo. Se deben realizar experimentos para evaluar la estabilidad de la fotoluminiscencia y la capacidad de sensado del nanomaterial bajo diferentes condiciones de almacenamiento y ciclos de uso y reuso.

6.2.3. Desarrollo de una Plataforma de Sensado Optoelectrónica Portátil

La visión a futuro de este proyecto se centra en la construcción de un prototipo de sensor optoelectrónico portátil y de bajo costo para el monitoreo *in situ* de nitritos, superando las limitaciones de los métodos tradicionales dependientes de laboratorio (espectrofotometría de PL). Para ello, la integración de los N-GQD en un sistema de microfluídica representa una vía altamente prometedora.

Un sistema de microfluídica permitiría la miniaturización del sensor, la reducción del consumo de reactivos, la automatización del proceso de muestreo y mezcla, y una mejora significativa

en los tiempos de respuesta al optimizar el contacto entre el N-GQD y el analito. La concepción de esta plataforma se basaría en la configuración modular, empleando:

- **Diodos emisores de luz (LEDs) como fuente de excitación:** Como se ha demostrado, los LEDs son compactos, de larga vida útil y su modulación a alta frecuencia minimiza el ruido ambiental, lo cual es ideal para el sistema propuesto. La elección de una λ_{ex} óptima (por ejemplo, 365 nm o 380 nm, según lo investigado).
- **Filtros de longitud de onda:** Esenciales para aislar la señal de emisión del N-GQD (490-510 nm) y rechazar la luz de excitación (365-380 nm) y otras interferencias, maximizando la relación señal-ruido. Estos filtros podrían integrarse directamente en la trayectoria óptica miniaturizada.
- **Fotodiodos como detectores:** Su bajo costo, robustez y amplio rango espectral los hacen idóneos para la implementación en un dispositivo de campo.
- **Fibras ópticas para la transmisión de señal:** Facilitarían la separación física de la electrónica del punto de medición y permitirán el diseño de un sistema compacto y adaptable a diferentes escenarios de muestreo, como los pozos someros. La implementación de microfluidos directamente en la punta de una fibra óptica, con los N-GQD inmovilizados, podría ofrecer un sensor *in situ* de respuesta instantánea y bajo mantenimiento, un área activa de investigación para GQD en sensores.
- **Consideraciones para la inmovilización:** Explorar métodos de inmovilización de los N-GQD dentro de los canales microfluídicos (por ejemplo, mediante encapsulación en geles poliméricos o anclaje covalente a las paredes del canal) para asegurar la estabilidad a largo plazo del elemento sensible y evitar el arrastre del nanomaterial, lo cual es fundamental para el reuso del sensor.

Este enfoque no solo optimizaría la operación del sensor, sino que también abriría la puerta a la implementación de sistemas de monitoreo en red, descentralizados y en tiempo real, transformando la gestión de la calidad del agua en diversas aplicaciones, desde la seguridad hídrica hasta el control de procesos industriales. La integración de los N-GQD en una plataforma optoelectrónica microfluídica representa un avance significativo hacia soluciones analíticas más accesibles, eficientes y sostenibles.

Bibliografía

- [1] *Progress on Household Drinking Water, Sanitation and Hygiene 2000-2020, Five Years into the SDGs*, 1st ed. Geneva: World Health Organization, **2021**, 1164 págs., Description based on publisher supplied metadata and other sources., ISBN: 9789240030848.
- [2] Y. Wada, L. P. Van Beek, C. M. Van Kempen, J. W. Reckman, S. Vasak y M. F. Bierkens, “Global depletion of groundwater resources,” *Geophysical research letters*, vol. 37, n.º 20, **2010**.
- [3] J. Pérez Villarreal, J. A. Ávila Olivera, I. Israde Alcántara y O. Buenrostro Delgado, “Nitrate as a parameter for differentiating groundwater flow systems in urban and agricultural areas: the case of Morelia-Capula area, Mexico,” *Hydrogeology Journal*, vol. 27, n.º 5, págs. 1767-1778, **mar. de 2019**, ISSN: 1435-0157. DOI: 10.1007/s10040-019-01933-0.
- [4] R. F. Spalding y M. E. Exner, “Occurrence of Nitrate in Groundwater—A Review,” *Journal of Environmental Quality*, vol. 22, n.º 3, págs. 392-402, **jul. de 1993**, ISSN: 1537-2537. DOI: 10.2134/jeq1993.00472425002200030002x.
- [5] K. M. Moloantoa, Z. P. Khetsha, E. van Heerden, J. C. Castillo y E. D. Cason, “Nitrate Water Contamination from Industrial Activities and Complete Denitrification as a Remediation Option,” *Water*, vol. 14, n.º 5, pág. 799, **mar. de 2022**, ISSN: 2073-4441. DOI: 10.3390/w14050799.
- [6] N. Troudi, F. Hamzaoui-Azaza, O. Tzoraki, F. Melki y M. Zammouri, “Assessment of groundwater quality for drinking purpose with special emphasis on salinity and nitrate contamination in the shallow aquifer of Guenniche (Northern Tunisia),” *Environmental Monitoring & Assessment*, vol. 192, n.º 10, **sep. de 2020**, ISSN: 1573-2959. DOI: 10.1007/s10661-020-08584-9.
- [7] B. T. Nolan y K. J. Hitt, “Vulnerability of Shallow Groundwater and Drinking-Water Wells to Nitrate in the United States,” *Environmental Science & Technology*, vol. 40, n.º 24, págs. 7834-7840, **oct. de 2006**, ISSN: 1520-5851. DOI: 10.1021/es060911u.
- [8] N. O. Mexicana, “NOM-230-SSA1-2002, Salud Ambiental,” *Agua para uso y consumo humano, requisitos sanitarios que se deben cumplir en los sistemas de abastecimiento públicos y privados durante el manejo del agua. Procedimientos sanitarios para el muestreo*, **2002**.
- [9] N. O. Mexicana, *NOM-AA-99-1987 NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-AA-99-1987 PROTECCIÓN AL AMBIENTE - CALIDAD DEL AGUA- DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO DE*, **1987**. dirección: <http://legismex.mty.itesm.mx/normas/aa/aa099.pdf>.
- [10] I. N. de Estadística y Geografía (INEGI), *Producto Interno Bruto por Entidad Federativa (PIBE), Nuevo León, 2023, preliminar*, **2024**. dirección: https://www.inegi.org.mx/contenidos/saladeprensa/boletines/2024/PIBEF/PIBEF2023_NL.pdf.

-
- [11] D. Ortega-Gaucin, *Diagnóstico sobre la Gestión y el Uso del Agua en el sector Agropecuario de Nuevo León*. Instituto del Agua de NL, **2011**.
 - [12] Subsecretaría de Regulación y Fomento Sanitario, *Recomendaciones ante la emergencia por sequía*, Accessed: 12 March 2025, **2025**. dirección: <https://saludnl.gob.mx/regulacion-sanitaria/index.php/recomendaciones-ante-la-emergencia-por-sequia>.
 - [13] G. de Nuevo León, *Plan Maestro para garantizar el agua de Nuevo León hasta el 2050*, Accessed: 16 March 2025, **2025**. dirección: <https://historico.nl.gob.mx/planmaestro-agua>.
 - [14] F. d. A. M. de Monterrey, “Plan Hídrico Nuevo León 2050,” *Recuperado de: http://famm.mx/wp-content/uploads/2018/10/Plan-Hi%CC%81drico-NL-2050.pdf*, **2018**.
 - [15] R. Bain, R. Johnston, F. Mitis, C. Chatterley y T. Slaymaker, “Establishing Sustainable Development Goal Baselines for Household Drinking Water, Sanitation and Hygiene Services,” *Water*, vol. 10, n.º 12, pág. 1711, **nov. de 2018**, ISSN: 2073-4441. DOI: 10.3390/w10121711.
 - [16] S. de Salud, “Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021, Agua Para Uso y Consumo Humano, Límites Permisibles de la Calidad del Agua,” **2021**.
 - [17] D. Tsikas, “Analysis of nitrite and nitrate in biological fluids by assays based on the Griess reaction: Appraisal of the Griess reaction in the l-arginine/nitric oxide area of research,” *Journal of Chromatography B*, vol. 851, n.º 1–2, págs. 51-70, **mayo de 2007**, ISSN: 1570-0232. DOI: 10.1016/j.jchromb.2006.07.054.
 - [18] Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), *Calidad del agua. Determinación de nitrito. Método de espectrofotometría de absorción molecular*. Madrid: AENOR, **1994**, (ISO 6777:1984). Versión oficial EN 26777:1993.
 - [19] N. I. Vargas-Maya et al., “Refinement of the Griess method for measuring nitrite in biological samples,” *Journal of Microbiological Methods*, vol. 187, pág. 106 260, **ago. de 2021**, ISSN: 0167-7012. DOI: 10.1016/j.mimet.2021.106260.
 - [20] L. Váradi, M. Breedon, F. F. Chen, A. Trinchi, I. S. Cole y G. Wei, “Evaluation of novel Griess-reagent candidates for nitrite sensing in aqueous media identified via molecular fingerprint searching,” *RSC Advances*, vol. 9, n.º 7, págs. 3994-4000, **2019**, ISSN: 2046-2069. DOI: 10.1039/c8ra07656a.
 - [21] D. Decoster y J. Harari, eds., *Optoelectronic sensors*. London: ISTE, **2009**, 1274 págs., Translated from the French, ISBN: 9780470394281.
 - [22] Z. Bielecki, T. Stacewicz, J. Wojtas, J. Mikołajczyk, D. Szabra y A. Prokopiuk, “Selected optoelectronic sensors in medical applications,” *Opto-Electronics Review*, vol. 26, n.º 2, págs. 122-133, **mayo de 2018**, ISSN: 1230-3402. DOI: 10.1016/j.opelre.2018.02.007.
 - [23] S. Y. Yurish, “Smart optoelectronic sensors and intelligent sensor systems,” *Sensors & Transducers*, vol. 14, n.º 1, pág. 18, **2012**.
 - [24] J. Fraden, *Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications*. Springer International Publishing, **2016**, ISBN: 9783319193038. DOI: 10.1007/978-3-319-19303-8.
 - [25] F. F. Martín et al., “Optoelectronic Instrumentation and Measurement Strategies for Optical Chemical (Bio)Sensing,” *Applied Sciences*, vol. 11, n.º 17, pág. 7849, **ago. de 2021**, ISSN: 2076-3417. DOI: 10.3390/app11177849.

-
- [26] J. Qin et al., "Metasurface Micro/Nano-Optical Sensors: Principles and Applications," *ACS Nano*, vol. 16, n.º 8, págs. 11 598-11 618, **ago. de 2022**, ISSN: 1936-086X. DOI: 10.1021/acsnano.2c03310.
- [27] A. Dybko, "FUNDAMENTALS OF OPTOELECTRONICS," en *Optical Chemical Sensors*. Springer Netherlands, **2006**, págs. 47-58, ISBN: 9781402046117. DOI: 10.1007/1-4020-4611-1_3.
- [28] P. Yeh, N. Yeh, C.-H. Lee y T.-J. Ding, "Applications of LEDs in optical sensors and chemical sensing device for detection of biochemicals, heavy metals, and environmental nutrients," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 75, págs. 461-468, **ago. de 2017**, ISSN: 1364-0321. DOI: 10.1016/j.rser.2016.11.011.
- [29] A. Tajani, A. Cutolo y G. C. Righini, eds., *An introduction to optoelectronic sensors* (Series in optics and photonics v. 7). Singapore: World Scientific Pub. Co, **2009**, 1570 págs., Includes bibliographical references and index, ISBN: 9789812834133.
- [30] J. R. Askim, M. Mahmoudi y K. S. Suslick, "Optical sensor arrays for chemical sensing: the optoelectronic nose," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, n.º 22, págs. 8649, **2013**, ISSN: 1460-4744. DOI: 10.1039/c3cs60179j.
- [31] J. N. Jeber y N. S. Turkey, "An optoelectronic flow-through detectors for active ingredients determination in the pharmaceutical formulations," *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 201, págs. 114 128, **jul. de 2021**, ISSN: 0731-7085. DOI: 10.1016/j.jpba.2021.114128.
- [32] A. Lay-Ekuakille, A. Massaro, S. P. Singh, I. Jablonski, M. Z. U. Rahman y F. Spano, "Optoelectronic and Nanosensors Detection Systems: A Review," *IEEE Sensors Journal*, vol. 21, n.º 11, págs. 12 645-12 653, **jun. de 2021**, ISSN: 2379-9153. DOI: 10.1109/jsen.2021.3055750.
- [33] M. Prosa et al., "Nanostructured Organic/Hybrid Materials and Components in Miniaturized Optical and Chemical Sensors," *Nanomaterials*, vol. 10, n.º 3, págs. 480, **mar. de 2020**, ISSN: 2079-4991. DOI: 10.3390/nano10030480.
- [34] M. Puyol, M. del Valle, I. Garcés, F. Villuendas, C. Domínguez y J. Alonso, "Integrated Waveguide Absorbance Optode for Chemical Sensing," *Analytical Chemistry*, vol. 71, n.º 22, págs. 5037-5044, **oct. de 1999**, ISSN: 1520-6882. DOI: 10.1021/ac9901561.
- [35] Z. Li, J. R. Askim y K. S. Suslick, "The Optoelectronic Nose: Colorimetric and Fluorometric Sensor Arrays," *Chemical Reviews*, vol. 119, n.º 1, págs. 231-292, **sep. de 2018**, ISSN: 1520-6890. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00226.
- [36] W. Wang, ed., *Advances in Chemical Sensors*. [Erscheinungsort nicht ermittelbar]: IntechOpen, **2012**, 1360 págs., ISBN: 9789535143772.
- [37] *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer US, **2006**, ISBN: 9780387463124. DOI: 10.1007/978-0-387-46312-4.
- [38] A. P. Alivisatos, W. Gu y C. Larabell, "Quantum Dots as Cellular Probes," *Annual Review of Biomedical Engineering*, vol. 7, n.º 1, págs. 55-76, **ago. de 2005**, ISSN: 1545-4274. DOI: 10.1146/annurev.bioeng.7.060804.100432.
- [39] D. Rohilla, S. Chaudhary y A. Umar, "An Overview of Advanced Nanomaterials for Sensor Applications," *Engineered Science*, **2021**, ISSN: 2576-9898. DOI: 10.30919/es8d552.
- [40] D. Ghosh, K. Sarkar, P. Devi, K.-H. Kim y P. Kumar, "Current and future perspectives of carbon and graphene quantum dots: From synthesis to strategy for building optoelectronic and energy devices," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 135, págs. 110 391, **ene. de 2021**, ISSN: 1364-0321. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110391.

-
- [41] U. Resch-Genger, M. Grabolle, S. Cavaliere-Jaricot, R. Nitschke y T. Nann, "Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels," *Nature Methods*, vol. 5, n.º 9, págs. 763-775, **ago. de 2008**, ISSN: 1548-7105. DOI: 10.1038/nmeth.1248.
- [42] C. P. Poole y F. J. Owens, *Introduction to nanotechnology*. New York [u.a.]: Wiley-Interscience, **2003**, 388 págs., Includes bibliographical references and index, ISBN: 0471079359.
- [43] T. Sumitomo, H. Kakisawa e Y. Kagawa, "Nanoscale structure and mechanical behavior of growth lines in shell of abalone *Haliotis gigantea*," *Journal of Structural Biology*, vol. 174, n.º 1, págs. 31-36, **abr. de 2011**, ISSN: 1047-8477. DOI: 10.1016/j.jsb.2011.01.001.
- [44] S. K. Kulkarni, *Nanotechnology: Principles and Practices*. Springer International Publishing, **2015**, ISBN: 9783319091716. DOI: 10.1007/978-3-319-09171-6.
- [45] National Nanotechnology Initiative, *About Nanotechnology*, Accedido el 29 de marzo de 2025, **2025**. dirección: <https://www.nano.gov/about-nanotechnology>.
- [46] B. Mekuye y B. Abera, "Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications," *Nano Select*, vol. 4, n.º 8, págs. 486-501, **jun. de 2023**, ISSN: 2688-4011. DOI: 10.1002/nano.202300038.
- [47] T. A. Saleh, "Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities," *Environmental Technology & Innovation*, vol. 20, págs. 101067, **nov. de 2020**, ISSN: 2352-1864. DOI: 10.1016/j.eti.2020.101067.
- [48] L. D. Field, H. L. Li y A. M. Magill, *Organic Structures from Spectra*. John Wiley y Sons Ltd, **mayo de 2020**, 560 págs., ISBN: 1119524806. dirección: https://www.ebook.de/de/product/38581263/l_d_field_h_l_li_a_m_magill_organic_structures_from_spectra.html.
- [49] Y. Bruice, *Química orgánica*. Pearson Educación, **2008**, ISBN: 9789702607915. dirección: <https://books.google.com.mx/books?id=pDH-PAAACAAJ>.
- [50] Z. H. Khan, *Recent Trends in Nanomaterials, Synthesis and Properties* (Advanced Structured Materials Ser. v.83). Singapore: Springer Singapore Pte. Limited, **2017**, 1315 págs., Description based on publisher supplied metadata and other sources., ISBN: 9789811038426.
- [51] S. F. Ahmed et al., "Carbon-based nanomaterials: Characteristics, dimensions, advances and challenges in enhancing photocatalytic hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 52, págs. 424-442, **ene. de 2024**, ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.03.185.
- [52] P. H. Hoet, I. Bröske-Hohlfeld y O. V. Salata, "Nanoparticles – known and unknown health risks," *Journal of Nanobiotechnology*, vol. 2, n.º 1, págs. 12, **2004**. DOI: 10.1186/1477-3155-2-12.
- [53] Y. Chong et al., "The *in vitro* and *in vivo* toxicity of graphene quantum dots," *Biomaterials*, vol. 35, n.º 19, págs. 5041-5048, **jun. de 2014**. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2014.03.021.
- [54] X. Sun et al., "Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery," *Nano Research*, vol. 1, n.º 3, págs. 203-212, **ago. de 2008**. DOI: 10.1007/s12274-008-8021-8.
- [55] A. Kaur, K. Pandey, R. Kaur, N. Vashishat y M. Kaur, "Nanocomposites of Carbon Quantum Dots and Graphene Quantum Dots: Environmental Applications as Sensors," *Chemosensors*, vol. 10, n.º 9, págs. 367, **sep. de 2022**, ISSN: 2227-9040. DOI: 10.3390/chemosensors10090367.
- [56] S. Sikiru et al., "Advance and prospect of carbon quantum dots synthesis for energy conversion and storage application: A comprehensive review," *Journal of Energy Storage*, vol. 60, págs. 106556, **abr. de 2023**, ISSN: 2352-152X. DOI: 10.1016/j.est.2022.106556.

-
- [57] W. Chen, G. Lv, W. Hu, D. Li, S. Chen y Z. Dai, "Synthesis and applications of graphene quantum dots: a review," *Nanotechnology Reviews*, vol. 7, n.º 2, págs. 157-185, **ene. de 2018**. DOI: 10.1515/ntrev-2017-0199.
- [58] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks y M. C. Hersam, "Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, n.º 7, págs. 2824-2860, **2013**. DOI: 10.1039/c2cs35335k.
- [59] L. He, J. Li y J. H. Xin, "A novel graphene oxide-based fluorescent nanosensor for selective detection of Fe^{3+} with a wide linear concentration and its application in logic gate," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 70, págs. 69-73, **ago. de 2015**. DOI: 10.1016/j.bios.2015.01.075.
- [60] X. Yan, B. Li, X. Cui, Q. Wei, K. Tajima y L.-s. Li, "Independent Tuning of the Band Gap and Redox Potential of Graphene Quantum Dots," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2, n.º 10, págs. 1119-1124, **abr. de 2011**. DOI: 10.1021/jz200450r.
- [61] A. K. Geim, "Graphene: Status and Prospects," *Science*, vol. 324, n.º 5934, págs. 1530-1534, **jun. de 2009**. DOI: 10.1126/science.1158877.
- [62] P. Zheng y N. Wu, "Fluorescence and Sensing Applications of Graphene Oxide and Graphene Quantum Dots: A Review," *Chemistry – An Asian Journal*, vol. 12, n.º 18, págs. 2343-2353, **ago. de 2017**. DOI: 10.1002/asia.201700814.
- [63] S. K. Das et al., "Size and Dopant Dependent Single Particle Fluorescence Properties of Graphene Quantum Dots," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, n.º 31, págs. 17988-17994, **jul. de 2015**. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b05969.
- [64] S. Campuzano, P. Yáñez-Sedeño y J. M. Pingarrón, "Carbon Dots and Graphene Quantum Dots in Electrochemical Biosensing," *Nanomaterials*, vol. 9, n.º 4, pág. 634, **abr. de 2019**. DOI: 10.3390/nano9040634.
- [65] M. H. Gehlen, "The centenary of the Stern-Volmer equation of fluorescence quenching: From the single line plot to the SV quenching map," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 42, pág. 100338, **mar. de 2020**, ISSN: 1389-5567. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2019.100338.
- [66] N. J. B. Green, S. M. Pimblott y M. Tachiya, "Generalizations of the Stern-Volmer relation," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, n.º 1, págs. 196-202, **ene. de 1993**, ISSN: 1541-5740. DOI: 10.1021/j100103a034.
- [67] H. Zhang et al., "Nitrogen-doped graphene quantum dot-based portable fluorescent sensors for the sensitive detection of Fe^{3+} and ATP with logic gate operation," *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 11, n.º 26, págs. 6082-6094, **2023**. DOI: 10.1039/d3tb00327b.
- [68] V. Dananjaya, S. Marimuthu, R. (Yang, A. N. Grace y C. Abeykoon, "Synthesis, properties, applications, 3D printing and machine learning of graphene quantum dots in polymer nanocomposites," *Progress in Materials Science*, vol. 144, pág. 101282, **ago. de 2024**, ISSN: 0079-6425. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2024.101282.
- [69] J. A. C. Aparicio, H. Ponce y C. Rudamas, "Interlayer transition in graphene carbon quantum dots," *MRS Advances*, vol. 5, n.º 63, págs. 3345-3352, **dic. de 2020**. DOI: 10.1557/adv.2020.410.
- [70] H. Yoon, M. Park, J. Kim, T. G. Novak, S. Lee y S. Jeon, "Toward highly efficient luminescence in graphene quantum dots for optoelectronic applications," *Chemical Physics Reviews*, vol. 2, n.º 3, **jul. de 2021**. DOI: 10.1063/5.0049183.

-
- [71] D. Kurniawan, B. A. Anjali, O. Setiawan, K. K. Ostrikov, Y. G. Chung y W.-H. Chiang, "Microplasma Band Structure Engineering in Graphene Quantum Dots for Sensitive and Wide-Range pH Sensing," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 14, n.º 1, págs. 1670-1683, **nov. de 2021**. DOI: 10.1021/acsami.1c18440.
- [72] A. Ghaffarkhah et al., "Synthesis, Applications, and Prospects of Graphene Quantum Dots: A Comprehensive Review," *Small*, vol. 18, n.º 2, **sep. de 2021**. DOI: 10.1002/smll.202102683.
- [73] N. Nesakumar, S. Srinivasan y S. Alwarappan, "Graphene quantum dots: synthesis, properties, and applications to the development of optical and electrochemical sensors for chemical sensing," *Microchimica Acta*, vol. 189, n.º 7, **jun. de 2022**. DOI: 10.1007/s00604-022-05353-y.
- [74] Q. Lu et al., "A facile and simple method for synthesis of graphene oxide quantum dots from black carbon," *Green Chemistry*, vol. 19, n.º 4, págs. 900-904, **2017**, ISSN: 1463-9270. DOI: 10.1039/c6gc03092k.
- [75] J. Su et al., "Preparation of graphene quantum dots with high quantum yield by a facile one-step method and applications for cell imaging," *Materials Letters*, vol. 271, pág. 127806, **jul. de 2020**, ISSN: 0167-577X. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.127806.
- [76] F. Sun, H. Ghosh, Z. Tan y S. Sivonththaman, "Top-down synthesis and enhancing device adaptability of graphene quantum dots," *Nanotechnology*, vol. 34, n.º 18, pág. 185601, **feb. de 2023**, ISSN: 1361-6528. DOI: 10.1088/1361-6528/acb7fb.
- [77] Z. Azimi, M. Alimohammadian y B. Sohrabi, "Graphene Quantum Dots Based on Mechanical Exfoliation Methods: A Simple and Eco-Friendly Technique," *ACS Omega*, vol. 9, n.º 29, págs. 31427-31437, **jul. de 2024**, ISSN: 2470-1343. DOI: 10.1021/acsomega.4c00453.
- [78] D. Qu et al., "Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots," *Scientific Reports*, vol. 4, n.º 1, **jun. de 2014**, ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/srep05294.
- [79] S. H. Lee et al., "Synthesis of Single-Crystalline Hexagonal Graphene Quantum Dots from Solution Chemistry," *Nano Letters*, vol. 19, n.º 8, págs. 5437-5442, **jul. de 2019**, ISSN: 1530-6992. DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b01940.
- [80] Y. Wang et al., "Study on the Synthesis and Electrochemical Properties of Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots," *Materials*, vol. 17, n.º 24, pág. 6163, **dic. de 2024**, ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma17246163.
- [81] J. Wang et al., "Simply synthesized nitrogen-doped graphene quantum dot (NGQD)-modified electrode for the ultrasensitive photoelectrochemical detection of dopamine," *Nanophotonics*, vol. 9, n.º 12, págs. 3831-3839, **nov. de 2019**, ISSN: 2192-8606. DOI: 10.1515/nanoph-2019-0418.
- [82] A. N. Nair, V. S. Chava, S. Bose, T. Zheng, S. Pilla y S. T. Sreenivasan, "In Situ Doping-Enabled Metal and Nonmetal Codoping in Graphene Quantum Dots: Synthesis and Application for Contaminant Sensing," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 8, n.º 44, págs. 16565-16576, **oct. de 2020**, ISSN: 2168-0485. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c05789.
- [83] Q. Huang, X. Lin, L. Tong y Q.-X. Tong, "Graphene Quantum Dots/Multiwalled Carbon Nanotubes Composite-Based Electrochemical Sensor for Detecting Dopamine Release from Living Cells," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 8, n.º 3, págs. 1644-1650, **ene. de 2020**. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b06623.

-
- [84] G. Qiu et al., “Sensitive Detection of Sulfide Ion Based on Fluorescent Ionic Liquid–Graphene Quantum Dots Nanocomposite,” *Frontiers in Chemistry*, vol. 9, **abr. de 2021**. DOI: 10.3389/fchem.2021.658045.
- [85] N. Baig, I. Kammakakam y W. Falath, “Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges,” *Materials Advances*, vol. 2, n.º 6, págs. 1821-1871, **2021**, ISSN: 2633-5409. DOI: 10.1039/d0ma00807a.
- [86] T. Balakrishnan, W. L. Ang y E. Mahmoudi, “Highly sensitive fluorescent nitrobenzene gas sensing by nitrogen-doped graphene quantum dots embedded in ZIF-8 nanocomposite,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 304, págs. 117377, **jun. de 2024**, ISSN: 0921-5107. DOI: 10.1016/j.mseb.2024.117377.
- [87] L. Li, D. Liu, K. Wang, H. Mao y T. You, “Quantitative detection of nitrite with N-doped graphene quantum dots decorated N-doped carbon nanofibers composite-based electrochemical sensor,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 252, págs. 17-23, **nov. de 2017**. DOI: 10.1016/j.snb.2017.05.155.
- [88] W. Li et al., “Fluorescent recognition and selective detection of nitrite ions with carbon quantum dots,” *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 412, n.º 4, págs. 993-1002, **ene. de 2020**. DOI: 10.1007/s00216-019-02325-9.
- [89] H. Tao et al., “Ratiometric fluorescent sensors for nitrite detection in the environment based on carbon dot/Rhodamine B systems,” *RSC Advances*, vol. 12, n.º 20, págs. 12655-12662, **2022**, ISSN: 2046-2069. DOI: 10.1039/d2ra00973k.
- [90] D. Ibarra, O. Kharissova e I. Gomez, “Synthesis of Graphene Quantum Dots Coupled to Au Nanoparticles: A Facile and Versatile Route Using Different Carbon Sources,” *C*, vol. 9, n.º 2, págs. 45, **abr. de 2023**. DOI: 10.3390/c9020045.
- [91] L. Wang et al., “Gram-scale synthesis of single-crystalline graphene quantum dots with superior optical properties,” *Nature Communications*, vol. 5, n.º 1, **oct. de 2014**, ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/ncomms6357.
- [92] Q. Yao et al., “One-pot synthesis of fluorescent nitrogen-doped graphene quantum dots for portable detection of iron ion,” *Current Applied Physics*, vol. 41, págs. 191-199, **sep. de 2022**, ISSN: 1567-1739. DOI: 10.1016/j.cap.2022.05.016.
- [93] J. Ju y W. Chen, “Graphene Quantum Dots as Fluorescence Probes for Sensing Metal Ions: Synthesis and Applications,” *Current Organic Chemistry*, vol. 19, n.º 12, págs. 1150-1162, **jun. de 2015**, ISSN: 1385-2728. DOI: 10.2174/1385272819666150318222547.
- [94] M. A. Sk, A. Ananthanarayanan, L. Huang, K. H. Lim y P. Chen, “Revealing the tunable photoluminescence properties of graphene quantum dots,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, n.º 34, págs. 6954-6960, **2014**, ISSN: 2050-7534. DOI: 10.1039/c4tc01191k.
- [95] Y. Cui et al., “A Review of Advances in Graphene Quantum Dots: From Preparation and Modification Methods to Application,” *C*, vol. 10, n.º 1, págs. 7, **ene. de 2024**, ISSN: 2311-5629. DOI: 10.3390/c10010007.
- [96] D. Li, Y. Ma, H. Duan, W. Deng y D. Li, “Griess reaction-based paper strip for colorimetric/fluorescent/SERS triple sensing of nitrite,” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 99, págs. 389-398, **ene. de 2018**, ISSN: 0956-5663. DOI: 10.1016/j.bios.2017.08.008.
- [97] B. Hoysrijan y A. Sirikulajorn, “Colorimetric and fluorogenic detection of nitrite anion in water and food based on Griess reaction of fluorene derivatives,” *Journal of Food Composition and Analysis*, vol. 117, págs. 105123, **abr. de 2023**, ISSN: 0889-1575. DOI: 10.1016/j.jfca.2022.105123.