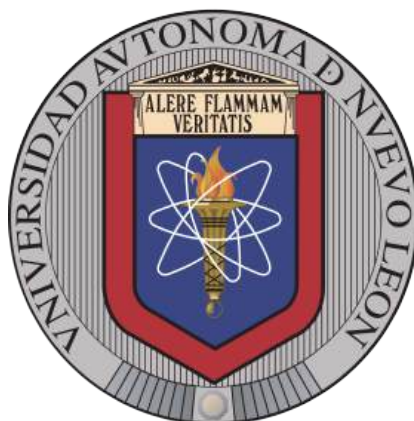


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

POSGRADO EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL



SÍNTESIS POR IRRADIACIÓN DE MICROONDAS Y
ULTRASONIDO DE PUNTOS CUÁNTICOS DE
CARBONO CON PROPIEDADES LUMINISCENTES

POR

LIC. DANIELA SARAHÍ ZÚÑIGA BUENO

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

JULIO 2026

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

POSGRADO EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL



SÍNTESIS POR IRRADIACIÓN DE MICROONDAS Y
ULTRASONIDO DE PUNTOS CUÁNTICOS DE
CARBONO CON PROPIEDADES LUMINISCENTES

POR

LIC. DANIELA SARAHÍ ZÚÑIGA BUENO

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

JULIO 2026

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
POSGRADO EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis **”Síntesis por irradiación de microondas y ultrasonido de puntos cuánticos de carbono con propiedades luminiscentes”**, realizada por la alumna Lic. Daniela Sarahí Zúñiga Bueno, con número de matrícula 1896411, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Física Industrial.

El Comité de Tesis

Dra. Oxana Vasilievna Kharissova
Asesor

Dr. Héctor Manuel Leija Gutiérrez
Co-asesor

Dr. José Rubén Morones Ibarra
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Álvaro Eduardo Cordero Franco
Subdirector de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, julio 2026

La presente investigación fue realizada con el apoyo de una beca otorgada por el Gobierno de México a través de la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI).

AGRADECIMIENTOS

Estoy profundamente agradecida con la Dra. Oxana Vasilievna Kharissova por la oportunidad de aprender bajo su tutela, por su paciencia y por el apoyo constante que me brindó durante el desarrollo de esta tesis. También agradezco que me haya brindado un espacio en su laboratorio de síntesis de nanoestructuras y nanomateriales y por los materiales otorgados para llevar a cabo este proyecto.

También agradezco al Dr. Héctor Manuel Leija Gutiérrez por sus consejos, por compartir sus conocimientos y brindarme apoyo necesario para completar mi proyecto.

Agradezco a mis compañeros de generación y laboratorio por su ayuda, consejos y amistad que me dieron durante este camino.

A la Dra. Idalia Gómez, a Patricia de León de la Facultad de Ciencias Químicas y al CIMAT, por su colaboración en los procesos de caracterización y análisis de las muestras empleadas en este trabajo.

Agradezco a la Ing. Karla Lizette Guerrero Valadez y a la Lic. Briseida Danae Jacinto Escobedo por su apoyo, orientación y disposición durante mi formación en la maestría, así como por su ayuda brindada en los diversos procesos administrativos y académicos.

DEDICATORIA

*A mis padres,
por el sacrificio que hicieron para que yo pudiera alcanzar mis metas;
a mis hermanas,
por hacerme reír cuando más lo necesitaba;
a mi pareja,
por motivarme todos los días a levantarme y superarme;
pero en especial a mis gatos,
por acompañarme en cada noche de desvelo,
protegiéndome como dos pequeños ángeles.*

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos	III
Dedicatoria	IV
Abreviaturas	xv
1. Planteamiento del problema	1
2. Introducción	2
2.1. Nanociencia y Nanotecnología	2
2.1.1. Historia de la nanotecnología	2
2.2. Puntos cuánticos	4
2.2.1. Descubrimiento y descripción	4
2.2.2. Tipos de puntos cuánticos	5
2.2.3. Rutas de síntesis	8
2.2.3.1. Enfoque top-down	9
2.2.3.2. Enfoque bottom-up	11
2.2.4. Propiedades ópticas	13
2.2.4.1. Absorción	13
2.2.4.2. Fluorescencia / Fotoluminiscencia	14

2.2.4.3.	Rendimiento cuántico	15
2.2.5.	Mecanismo de fotoluminiscencia	15
2.2.6.	Aplicaciones e impacto negativos	16
2.2.6.1.	LEDs emisores de luz	16
2.2.6.2.	Pantallas	17
2.2.6.3.	Sensores	17
2.2.6.4.	Biomedicina	17
2.2.6.5.	Daños ambientales y toxicidad	18
2.3.	Puntos cuánticos de carbono	21
2.3.1.	Carbono y sus formas alotrópicas	21
2.3.2.	Descubrimiento y descripción	22
2.3.3.	Tipos de puntos cuánticos de carbono	23
2.3.4.	Fundamentos físico-químicos de la síntesis de puntos cuánticos de carbono	24
2.3.4.1.	Procesos de oxidación-reducción en la formación de CQDs	25
2.3.4.2.	Autoensamblaje molecular y carbonización espontánea	25
2.3.4.3.	Influencia de fluoróforos moleculares en la síntesis de CQDs	26
2.3.4.4.	Dopaje con nitrógeno en CQDs	27
2.3.4.5.	Uso de compuestos aromáticos y metálicos en la síntesis	28

2.3.5. Propiedades ópticas	29
2.3.5.1. Absorbancia	29
2.3.5.2. Fluorescencia / Fotoluminiscencia	29
2.3.5.3. Rendimiento cuántico	30
2.3.6. Mecanismos de fotoluminiscencia	30
2.3.6.1. El efecto de conjugación	31
2.3.6.2. El estado superficial	31
2.3.6.3. El efecto sinérgico	33
2.3.6.4. El estado molecular	34
2.3.6.5. El efecto del medio ambiente	34
2.3.7. Aplicaciones	35
2.3.7.1. Biocompatibilidad y seguridad	35
2.3.7.2. Bioimagen	35
2.3.7.3. Administración dirigida de medicamentos	36
2.3.7.4. Biosensores	36
2.3.7.5. LED	37
3. Enfoque de la investigación	38
3.1. Justificación	38
3.2. Hipótesis	39
3.3. Objetivos del trabajo	39

3.3.1. General	39
3.3.2. Específicos	39
4. Procedimiento Experimental	41
4.1. Materiales y reactivos	41
4.2. Equipo de síntesis	41
4.3. Síntesis de las nanopartículas	42
4.3.1. Preparación de la solución precursora	42
4.3.2. Preparación de la solución precursora modificada	42
4.3.3. Síntesis asistida por ultrasonido y microondas	43
5. Técnicas de caracterización	45
5.1. Espectroscopia Ultravioleta-Visible	45
5.2. Espectroscopia de Fotoluminiscencia	45
5.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	46
5.4. Espectroscopía Raman	46
5.5. Medición del Potencial Zeta	47
5.6. Dispersión dinámica de luz (DLS)	47
5.7. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución	48
6. Resultados y discusión	49
6.1. Cambio visual de muestras	49

6.2. Propiedades ópticas y electrónicas	55
6.2.1. Espectros de absorción UV-Vis	55
6.2.2. Determinación del band gap	61
6.2.3. Espectros de fotoluminiscencia	62
6.3. Caracterización estructural y química	67
6.3.1. Espectros de absorbancia FT-IR	67
6.3.2. Espectros Raman	72
6.4. Propiedades fisicoquímicas	74
6.4.1. Potencial Zeta	75
6.4.2. Distribución de tamaño (DLS)	76
6.4.3. Micrografías por HRTEM	77
7. Conclusión	82
A. Artículo científico	85
B. Contribución a capítulo de libro	86
C. Divulgación científica	88

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1. Línea del tiempo del uso de la nanotecnología.	3
2.2. La longitud de onda depende del tamaño del QD.	5
2.3. Estructura de un QD.	6
2.4. Tipos de alineación de bandas en puntos cuánticos de núcleo-capa. A) Tipo I: tanto los electrones como los huecos se localizan en el núcleo. B) Tipo I inverso: los electrones y los huecos se encuentran confinados en la capa. C) Tipo II: los electrones se localizan en la capa y los huecos en el núcleo. D) Tipo II inverso: los electrones permanecen en el núcleo, mientras que los huecos se sitúan en la capa. E) Cuasi-tipo II: los huecos se localizan principalmente en el núcleo, mientras que los electrones presentan una distribución entre el núcleo y la capa. . .	8
2.5. Clasificación de los elementos de la tabla periódica utilizados para la síntesis de los QDs.	9
2.6. Enfoque bottom-up (izquierda) y top-down (derecha) para la síntesis de nanopartículas.	10
2.7. Moléculas de agua rotando tratando de alinearse al campo generado.	12
2.8. Efecto de cavitación del ultrasonido en líquidos.	13
2.9. Estructura molecular del varias formas alotrópicas del carbono. A) Fullereno, B) grafeno, C) diamante y D) nanotubo.	22

2.10. Estructura de los puntos de carbono: A) puntos cuánticos de grafeno, B) puntos cuánticos de carbono, C) nanopuntos de carbono, D) puntos de polímero carbonizado y E) nanocúmulos de carbono.	23
4.1. Estructuras moleculares de los precursores utilizados en la síntesis de puntos cuánticos de carbono.	43
4.2. Métodos implementados para la síntesis de los CQDs.	44
6.1. Cada precursor bajo luz UV (365 nm).	49
6.2. Muestra U20M20 del sistema TP + AA + CAF, se observa el cambio de fluorescencia inducida por el tratamiento.	50
6.3. Cambio visual de las muestras del sistema TP + AA.	51
6.4. Cambio visual de las muestras del sistema TF + AA + CAF.	52
6.5. Muestra U20 y su evolución de fluorescencia y luz visible.	53
6.6. Incremento de temperatura con ultrasonido.	54
6.7. Incremento de temperatura con microondas.	55
6.8. Espectros UV-Vis correspondientes a los diferentes precursores utilizados en la síntesis de los CQDs: A) ácido ascórbico, B) teraphtal y C) cafeína.	56
6.9. Espectros de absorción de las muestras del sistema TP + AA. A) Muestras: Control, U10 y U20. B) Muestras: Control, M10 y M20. C) Muestras: Control, U10M10 y U20M20. D) Muestras: Control, M10U10 y M20U20. Concentración de 1:25 (muestra:agua destilada).	57

6.10. Espectros de absorción UV-Vis de las muestras del sistema TP + AA + CAF. A) Muestras: Control, U10 y U20. B) Muestras: Control, M10 y M20. C) Muestras: Control, U10M10 y U20M20. D) Muestras: Control, M10U10 y M20U20. Concentración de 1:25 (muestra:agua destilada).	59
6.11. Gráfica de Tauc en función de la energía del fotón para el sistema TP + AA. Muestra M20.	61
6.12. Gráfica de Tauc en función de la energía del fotón para el sistema TP + AA + CAF. Muestra U20M20.	62
6.13. Espectros de fotoluminiscencia de muestras del sistema TP + AA obtenido a diferentes longitudes de onda de excitación. A) Muestra control, B) muestra U20, C) muestra M20, D) muestra U20M20 y E) muestra M20U20. Concentración de 1:3 (muestra:agua destilada). . .	63
6.14. Espectros de fotoluminiscencia de muestras del sistema TP + AA + CAF obtenido a diferentes longitudes de onda de excitación. A) Muestra control, B) muestra U20, C) muestra M20, D) muestra U20M20 y E) muestra M20U20. Concentración de 1:3 (muestra:agua destilada). . .	65
6.15. Muestras con más de un año de edad. A) Muestra U20 del sistema TP + AA, B) muestra M20 del sistema TP + AA y C) muestra U20M20 del sistema TP + AA + CAF.	67
6.16. Espectros de absorbancia FT-IR correspondientes a los diferentes precursores implementados en la síntesis de los CQDs.	68
6.17. Espectros de transmitancia FT-IR de diferentes muestras del sistema TP + AA.	70
6.18. Espectros de transmitancia FT-IR de diferentes muestras del sistema TP + AA + CAF.	71

6.19. Espectros Raman de las muestras del sistema TP + AA. A) Muestra control, B) muestra U20, C) muestra M20 y D) muestra U20M20. . .	73
6.20. Distribución del potencial zeta para diferentes muestras. A) Muestra U20 del sistema TP + AA, B) muestra M20 del sistema TP + AA y C) muestra U20M20 del sistema TP + AA + CAF.	75
6.21. Distribución de tamaño de partícula obtenida por DLS. A) Muestra U20 del sistema TP + AA, B) muestra M20 del sistema TP + AA y C) muestra U20M20 del sistema TP + AA + CAF.	77
6.22. Micrografía TEM e histograma de distribución de tamaño de la muestra U20 del sistema TP + AA.	78
6.23. Micrografía TEM e histograma de distribución de tamaño de la muestra M20 del sistema TP + AA.	79
6.24. Micrografía TEM e histograma de distribución de tamaño de la muestra U20M20 del sistema TP + AA + CAF.	80

ÍNDICE DE TABLAS

2.1. Toxicidad asociada a puntos cuánticos basados en cadmio.	19
4.1. Tratamientos aplicados a cada muestra.	43
6.1. Bandas de absorción UV-Vis del sistema TP + AA.	58
6.2. Bandas de absorción UV-Vis del sistema TP + AA + CAF.	60
6.3. Parámetros espectrales obtenidos de los espectros de emisión excita- dos a 160 nm del sistema TP + AA.	64
6.4. Parámetros espectrales obtenidos de los espectros de emisión excita- dos a 160 nm del sistema TP + AA + CAF.	66
6.5. Posición de las bandas D y G, y relación I_D/I_G de las muestras. . . .	74

ABREVIATURAS

AA	Ácido ascórbico.	CQD	Punto cuántico de carbono
AD	Agua destilada.	CQDs	Puntos cuánticos de carbono
Ag	Plata.	CSQD	Punto cuántico núcleo-cap.
AQD	Punto cuántico aleado.	CTQD	Punto cuántico tipo núcleo.
As	Arsénico.	Cu	Cobre.
AV	Avidina.	DLS	Dispersión dinámica de luz.
C	Carbono.	EDA	Etilendiamina.
CA	Ácido cítrico.	EQE	Eficiencia cuántica externa.
CAF	Cafeína.	ETL	Capa de transporte de electrones.
Ca	Calcio.	FRET	Transferencia de energía resonante de fluorescencia.
Cd	Cadmio.	FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.
CD	Punto de carbono.	Ge	Germanio.
CDs	Puntos de carbono.	GQD	Punto cuántico de grafeno.
CNC	Nanocúmulo de carbono.	GQDs	Puntos cuánticos de grafeno.
CND	Nanopunto de carbono.	HBL	Capa de bloqueo de huecos.
CPD	Punto de polímero carbonizado.	HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

In	Indio.	QDs	Puntos cuánticos.
LED	Diodo emisor de luz.	QY	Rendimiento cuántico.
LCD	Pantalla de cristal líquido.	REDOX	Reacción de reducción-oxidación.
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía.	S	Azufre.
MW	Microondas.	Se	Selenio.
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple.	Si	Silicio.
Na	Sodio.	STM	Microscopio de efecto túnel.
ND	Nanodiamantes.	SWCNT	Nanotubos de carbono de pared simple.
NIR	Infrarrojo cercano.	Te	Telurio.
O	Oxígeno.	TNBC	Cáncer de mama triple negativo.
P	Fósforo.	TP	Teraphtal o teraftal.
PAMAM	Poli(amidoamina).	US	Ultrasonido.
Pb	Plomo.	UV	Ultravioleta.
PDI	Índice de polidispersidad.	UV-Vis	Espectroscopía ultravioleta-visible.
PL	Fotoluminiscencia.	Zn	Zinc.
PLA	Ablación láser pulsada.		
PLAL	Ablación láser pulsada en líquido.		
QCE	Efecto de confinamiento cuántico.		
QD	Punto cuántico.		

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Durante años, el desarrollo y la aplicación de la nanotecnología ha generado un gran impacto alrededor del mundo. Un claro ejemplo de esto fue después de que se descubrieran los puntos cuánticos (QDs por sus siglas en inglés) en 1981 [1]. A pesar de que en el momento no se generó de manera masiva la síntesis de estos nanomateriales, adquirió popularidad después de que se estudiaran sus propiedades ópticas y se mejorara sus métodos de síntesis, consiguiendo aplicaciones en bioimagen [2, 3], biodetección [4], optoelectrónica [5, 6], entre otros. Los QDs son nanopartículas hechas a partir de elementos inorgánicos, como ZnS, CdSe, CdTe, PbS, etc. [7]. Los métodos de síntesis de estos nanomateriales implican condiciones estrictas, como altas temperaturas y presiones elevadas. Además, varias técnicas son complejas y requieren de equipos sofisticados para lograr mantener las condiciones necesarias para su producción. Con todo esto aunado a que también podría dejarnos durante el proceso de su síntesis, desechos nocivos para el medio ambiente [8, 9], podría afectar a largo plazo su implementación en los seres vivos [10, 11] y también podría perjudicarnos financieramente, teniendo limitaciones para su producción, haciendo que solo personas o instituciones que cuenten con recursos puedan desarrollar este tipo de nanomateriales. Existe una alterna “verde”, que fue descubierta en 2004 [12], los puntos cuánticos de carbono (CQDs por sus siglas en inglés), nanopartículas basadas en carbono, las cuales tienen propiedades bastante similares que los QDs, utilizados ampliamente en bioimagen [13], biosensores [14], tratamiento contra el cáncer [15], administración de fármacos [16], entre otras aplicaciones. Su alta biocompatibilidad [17] los hace ideales para este tipo de aplicaciones, resolviendo un gran problema respecto a los QDs. Sin embargo, los procesos de síntesis, pueden ser igual respecto a los QDs, teniendo otra barrera para su producción, debido a la complejidad de sus procesos, por lo que se debería encontrar otras síntesis verdes alternas.

CAPÍTULO 2

INTRODUCCIÓN

2.1 NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA

Se define el prefijo nano, proveniente del griego *nannos*, que significa enano como la representación de una milmillonésima parte de algo, por ejemplo, la milmillonésima parte de un metro (10^{-9} m), el cual se denomina como un nanómetro.

Al hablar de nanociencia nos referimos al estudio de las estructuras y las moléculas a escalas nanométricas, que por lo regular, oscilan entre los 1-100 nm. Si nos queremos referir a la nanotecnología, hablamos de poder utilizar los conocimientos de la nanociencia para la manipulación, control y fabricación de materiales de escala nanométrica [18].

2.1.1 HISTORIA DE LA NANOTECNOLOGÍA

El uso de nanopartículas y nanoestructuras se remontan desde el siglo IV d. C. Por ejemplo, la copa de Licurgo, un objeto antiguo hecho de vidrio dicróico. El color del vidrio de la copa presenta dos colores distintos, cuando está expuesta a luz visible presenta un color verde, pero cuando la luz atraviesa el vidrio, se observa un color rojo-violeta [19].

Para explicar el por qué de esos colores, se realizaron estudios mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés), análisis de X-rayos y microscopía Mössbauer. Se concluyó que el dicróismo se debían a la presencia de nanopartículas entre 50–100 nm, tales nanopartículas son una aleación de plata (producen un color verde por la dispersión de la luz por las dispersiones coloidales) y oro (producen un color rojo debido a la absorción de la luz) en proporción 7:3, y contienen un 10 % de cobre [20, 21, 22].

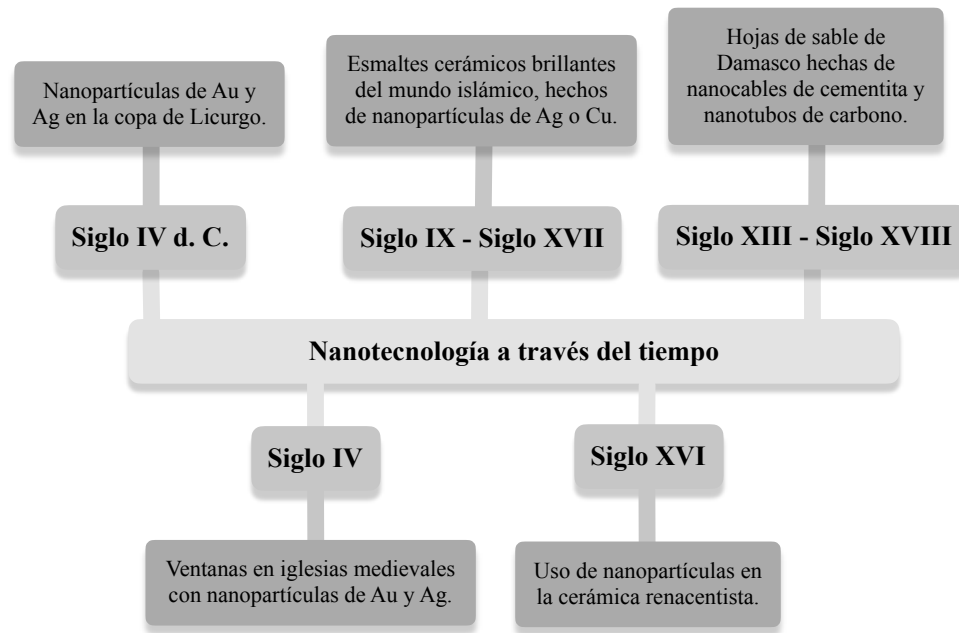


Figura 2.1: Línea del tiempo del uso de la nanotecnología.

Las personas utilizaban este tipo de nanopartículas para cerámica [23], decoraciones en ventanas de iglesias [24], etc. También se utilizaban otros tipos de nanoestructuras, como nanocables, nanotubos de carbono en diversos objetos [25]. Podemos observar **Figura 2.1** del uso de nanotecnología en la historia antigua.

Las ideas conceptuales primarias sobre nanotecnología fueron estipuladas por el físico estadounidense Richard P. Feynman en 1959 mientras daba una plática en Caltech titulada “There’s Plenty of Room at the Bottom”. Explica sobre la posibilidad de desarrollar herramientas que permitan ver y manipular átomos o estructuras de ese rango de tamaño para crear materiales o dispositivos [26].

La persona encargada de acuñar el término “nanotecnología” fue el profesor japonés Norio Taniguchi en 1974, definiéndolo como un proceso de separación, consolidación y deformación de materiales a través de un átomo o una molécula [27].

En 1981, el ingeniero estadounidense Eric Drexler propone que es posible diseñar y

construir sistemas de ingeniería a nivel molecular [28]. Al igual que Feymann, ambos veían las posibilidades de estos sistemas a estas escalas basándose o inspirándose en los sistemas biológicos. Drexler observó que la biología manipula átomos y moléculas, entonces podría la ingeniería crear máquinas que tengan la misma precisión, llamó a estas máquinas “ensambladores moleculares” [28]. Tiempo después, en 1986 publica su libro titulado “Engines of Creation”, donde expone sus ideas sobre las máquinas moleculares y nanorobots [29].

A su vez meses después, también en 1981, Gerd Binnig y Heinrich Rohrer desarrollaron el microscopio de efecto túnel (STM por sus siglas en inglés), con el cual podemos ver y manipular átomos individualmente [30], confirmando así la visión de Feymann y Drexler.

Tiempo después, diferentes científicos descubren estructuras a escalas nanométricas, como lo son los puntos cuánticos [1], los fullerenos [31] y los nanotubos de carbono [32].

2.2 PUNTOS CUÁNTICOS

2.2.1 DESCUBRIMIENTO Y DESCRIPCIÓN

Durante un experimento llevado a cabo por el físico ruso Alexei I. Ekimov y su colega A. A. Onushchenko en la década de los 80 [1] en el que se pensaba observar y estudiar los efectos ópticos de cristales dopados con átomos de cobre, se obtienen accidentalmente unos cristales microscópicos tridimensionales de CuCl. Estos cristales microscópicos compuestos de semiconductores, que se cultivaron en una matriz dieléctrica transparente bajo un tratamiento térmico, presentan efectos de tamaño. Al ajustar de manera correcta los parámetros de tiempo y temperatura, podremos obtener cristales microscópicos de distintos tamaños, de decenas hasta cientos de angstroms, inclusive más. El estudio indica que, a una mayor temperatura durante su tratamiento térmico con un mayor tiempo de exposición, se sintetizan cristales microscópicos de mayor radio promedio. También se comprende que a menor

radio promedio de los cristales, se consiguen espectros de absorción con picos entre 365 – 375 nm, mientras que a mayor radio promedio de los cristales se observan picos de absorción entre 375 – 380 nm y 385 – 387 nm.

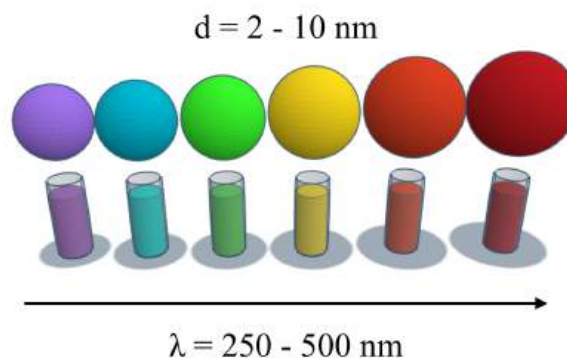


Figura 2.2: La longitud de onda depende del tamaño del QD.

Estos cristales microscópicos fluorescentes fueron nombrados como puntos cuánticos (QDs) en 1986 [33]. Pueden estar formados por materiales semiconductores, están compuestos aproximadamente de 100 – 10,000 átomos [5], con un diámetro promedio de 2 – 10 nm y tienen propiedades ópticas importantes, generalmente debidas a los efectos de confinamiento cuánticos [7], como se observaron en el descubrimiento de estos QD.

2.2.2 TIPOS DE PUNTOS CUÁNTICOS

Dependiendo de varios factores, se consiguen diferentes tipos de puntos cuánticos, los cuales se clasifican por su tamaño, por su estructura o por el material con el cual fueron sintetizados.

Por su tamaño. En esta clasificación se encuentran los QD grandes y QD pequeños. Los QD grandes tienen diámetros de 5 – 10 nm, emitiendo una longitud de onda del naranja al rojo. Mientras que los QD pequeños tienen diámetros de 2 – 4 nm, con emisiones de longitudes de onda cortas, yendo del azul al verde (ver **Figura 2.2**) [7].

Por su estructura. Los QD pueden clasificarse en: a) Core-Type QD (CTQD), el

cual consiste en un QD hecho puramente del material semiconductor; b) Core-Shell QD (CSQD), donde ahora el material semiconductor está siendo recubierto por otro material semiconductor (ver **Figura 2.3**), se representa como: Core@Shell (ejemplo: CdSe@ZnS); y c) Alloyed QD (AQD), donde el núcleo (core) puede ser una aleación de más de dos materiales semiconductores que también pueden tener un recubrimiento como los CSQD.

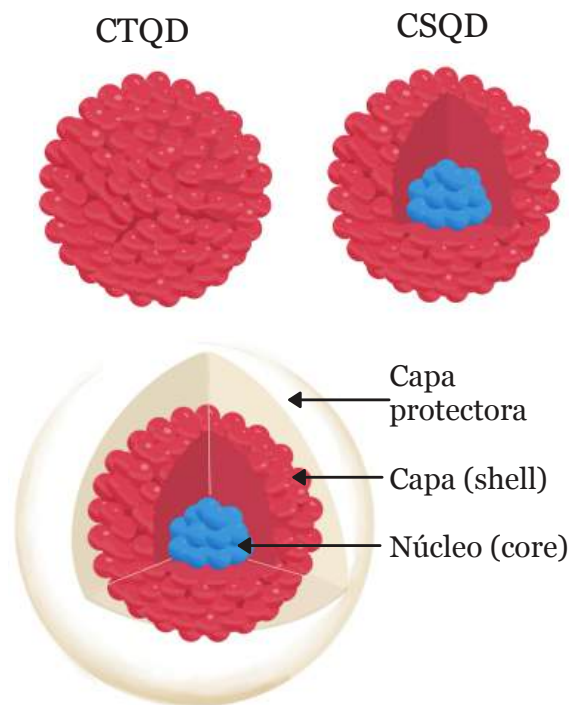


Figura 2.3: Estructura de un QD.

En la **Figura 2.3**, se nos presenta un ejemplo de la forma que podría representarse el interior de los CSQD, que es forma esférica, pero existen diferentes tipos de formas: hexagonal, con múltiples núcleos con una sola capa, núcleo con múltiples capas y núcleo móvil dentro de capa hueca.

Dentro de los CSQD existe su clasificación: a) basado en la alineación de bandas; b) basado en la fuerza de confinamiento [34].

- Alineación de bandas: En la **Figura 2.4** se representan las alineaciones de banda de los CSQD que los dividen en tres tipos diferentes.

- Tipo I. El núcleo y la capa compuestos por materiales semiconductores con diferentes tamaños de intervalos de banda, es decir, un material tiene la banda de valencia más alta y la banda de conducción más baja que el otro material.
 - Tipo II. Presentan una alineación de bandas escalonada (staggered), en la que tanto la banda de conducción como la banda de valencia de un material se encuentran energéticamente por encima de las del otro. Esto provoca una separación espacial de los portadores de carga: los electrones se localizan preferentemente en uno de los materiales y los huecos en él.
 - Cuasi-tipo II. Ambos materiales presentan bandas de conducción o de valencia con energías similares, lo que permite que uno de los portadores de carga quede confinado mientras que el otro se distribuye entre el núcleo y la capa.
- Fuerza de confinamiento: El potencial de escalón que es la diferencia entre las bandas de energía de los materiales del núcleo y la capa afecta cómo se comportan los portadores de carga en el QD.
- CSQD con un confinamiento fuerte. El material del núcleo tiene una banda de energía pequeña y está rodeado por un material de capa con una banda de energía mucho mayor, por lo que los electrones y huecos quedan atrapados demasiado cerca del núcleo.
 - CSQD con un confinamiento débil. El material del núcleo tiene una banda de energía más grande y la capa tienen una banda de energía solo un poco más amplia, haciendo que los portadores estén menos confinados y puedan moverse libremente [34].

Por su composición. Tenemos los puntos cuánticos semiconductores, los cuales se componen de elementos semiconductores inorgánicos, típicamente combinaciones de elementos de los grupos II-VI (CdTe, CdSe, CdS, ZnS, ZnSe o ZnTe), III-V (InP o InAs), I-III-VI₂ (CuInS₂ o AgInS₂) y IV-VI (PbSe, PbS o PbTe) (véase **Figura 2.5**).

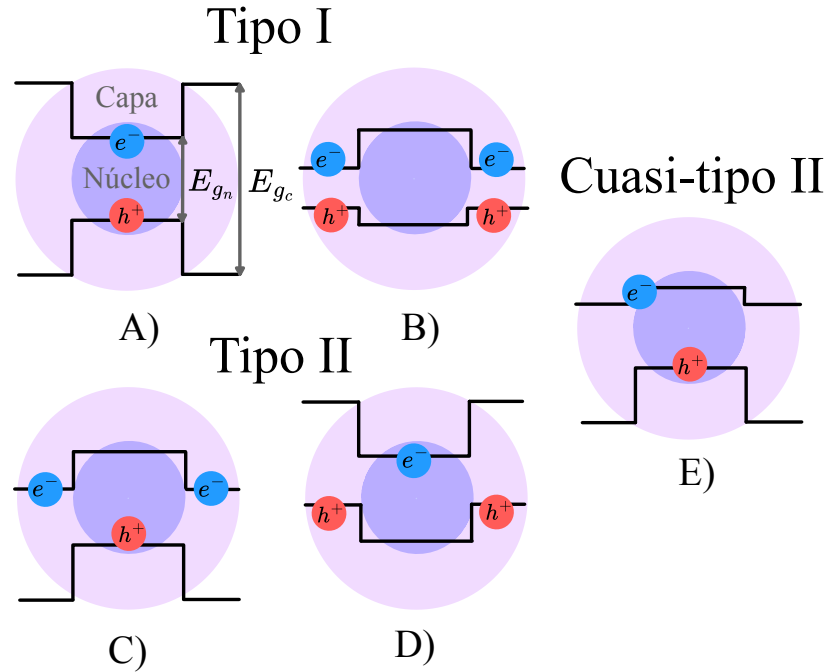


Figura 2.4: Tipos de alineación de bandas en puntos cuánticos de núcleo-capa. A) Tipo I: tanto los electrones como los huecos se localizan en el núcleo. B) Tipo I inverso: los electrones y los huecos se encuentran confinados en la capa. C) Tipo II: los electrones se localizan en la capa y los huecos en el núcleo. D) Tipo II inverso: los electrones permanecen en el núcleo, mientras que los huecos se sitúan en la capa. E) Cuasi-tipo II: los huecos se localizan principalmente en el núcleo, mientras que los electrones presentan una distribución entre el núcleo y la capa.

A diferencia de los puntos cuánticos de carbono o puntos de carbono (CQDs), los cuales están basados como lo indica su nombre, en carbono, de los cuales hablaremos más a profundidad sobre ellos en la sección 2.3. Estos presentan una baja toxicidad y son muy útiles en el campo de la medicina.[7].

2.2.3 RUTAS DE SÍNTESIS

La mayoría de los nanomateriales (incluidos los QDs) se pueden obtener mediante dos enfoques: (a) enfoque top-down, el cual consiste en la destrucción o deterioro un material de macroescala en estructuras y partículas de tamaño nanométrico;

Grupo 1												Grupo I B		Grupo IV A												18	
Periodo													Grupo II B		Grupo V A												
1	H	2																									He
2	Li	Be																									Ne
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	B	C	N	O	F	Ar									
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Al	Si	P	S	Cl	Kr									
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe									
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn									
7	Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og									

Figura 2.5: Clasificación de los elementos de la tabla periódica utilizados para la síntesis de los QDs.

mientras que el (b) enfoque bottom-up, implica una acumulación de un material desde abajo, es decir, reunir grupo por grupo, molécula por molécula, o átomo por átomo (ver **Figura 2.6**) [35].

2.2.3.1 ENFOQUE TOP-DOWN

- Ablación láser pulsada. La ablación láser pulsada (PLA) se realiza dirigiendo un láser pulsado de alta energía sobre el material sólido para la obtención de nanopartículas. El láser provoca la evaporación del material para posteriormente en su condensación se forman las nanopartículas (QDs). Se han sintetizado QDs de sulfuro de cadmio (CdSQDs) mediante una variante de PLA, que es la ablación de láser pulsada en líquido (PLAL), que se realiza en un medio líquido [36].
- Molienda en bolas (Ball Mill). Se introduce el material a granel en un recipiente, dentro del recipiente se tienen pequeñas bolas de acero, las cuales exfolian el material debido a que el recipiente se somete a cierta velocidad de rotación, así obteniendo nanopartículas pero con baja uniformidad de tamaño [37].
- Exfoliación electroquímica. En este método se pueden utilizar dos varillas de gra-

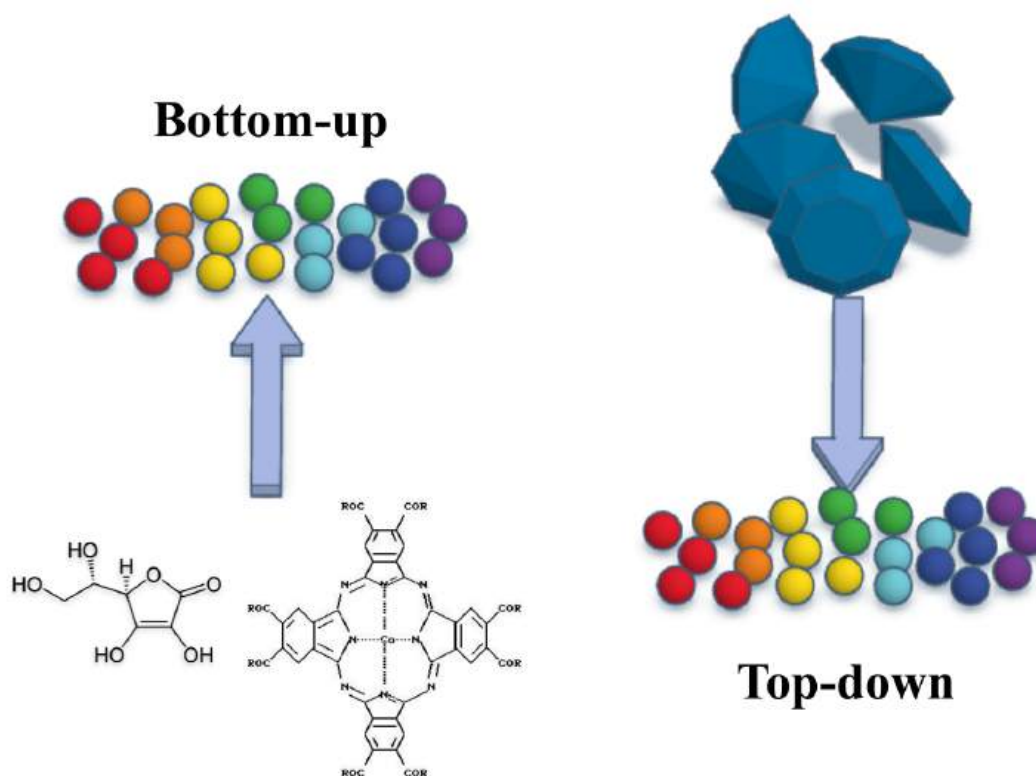


Figura 2.6: Enfoque bottom-up (izquierda) y top-down (derecha) para la síntesis de nanopartículas.

fito como electrodos que previamente fueron calentados a altas temperaturas para crear defectos superficiales. Se ha utilizado como electrolito una combinación de ácido cítrico y NaOH en agua, donde se sumergirán los electrodos aplicándoles un potencial. Al aplicar el potencial, los iones OH^- se intercalan entre las capas del grafito y se oxidan en los sitios defectuosos, generando oxígeno y provocando la exfoliación de las capas. Este proceso, junto con la ruptura de enlaces C–C inducida por el campo eléctrico, conduce a la formación de GQDs o GOQDs dependiendo de las condiciones de reacción [38].

- Asistido por ultrasonido. Este método busca la degradación del material de gran escala mediante sonicación, donde se dispersa el precursor en un solvente y se somete a sonicación. La energía ultrasónica induce la exfoliación y fragmentación del material, así se genera nanoestructuras de grafeno [39].

2.2.3.2 ENFOQUE BOTTOM-UP

- Síntesis coloidal (hot injection). Se utiliza un precursor metálico que es disuelto en un disolvente orgánico de coordinación. Seguido de esto, se inyecta una solución orgánica la cual contiene una fuente de aniones, para después ser sometido a un calentamiento durante un determinado tiempo [40]. Como se espera, un mayor tiempo de calentamiento, se obtienen QDs de mayor tamaño [1]. La obtención de estos QDs conlleva a un gran costo debido al uso de solventes orgánicos costosos, ya que son de alta pureza. La síntesis como tal es de extremo cuidado, debido a ajustes precisos de calentamiento. Además, los reactivos que se utilizan son sensibles al aire, por lo que se realiza bajo flujo de argón [40].
- Síntesis hidrotermal. En este método, se somete una mezcla de precursores químicos (pueden ser orgánicos o inorgánicos), como cloruro de cadmio y óxido de selenio, a altas temperaturas y altas presiones en un reactor cerrado (autoclave de teflón-acero) durante horas, donde el precursor se descompone parcialmente y se forman nanonúcleos de carbono que crecen hasta estabilizarse en 2 – 10 nm [41].
- CVD (Chemical Vapor Deposition). Aquí el precursor debe estar en fase gaseosa, el cual se transporta con un gas inerte, se lleva a altas temperaturas, donde el precursor se descompone en átomos. Después se forman los nanoclusters el cual su tamaño depende tanto de la temperatura, como de la presión, tiempo y concentración de los precursores, para finalmente su condensación y su recolección de QDs [42].
- Asistido por microondas. La irradiación de microondas hacia medios acuosos genera un calentamiento desencadenado por la rotación de las moléculas de agua (que tienen dipolos eléctricos) que tratan de alinearse con el campo eléctrico oscilante de las microondas generadas (ver **Figura 2.7**). Dicha rotación nos conlleva a fricción molecular, esta energía se convierte posteriormente en calor mediante colisiones e interacciones intermoleculares [43].

El empleo de estas microondas nos ayuda a conseguir CQDs de tamaños variados.

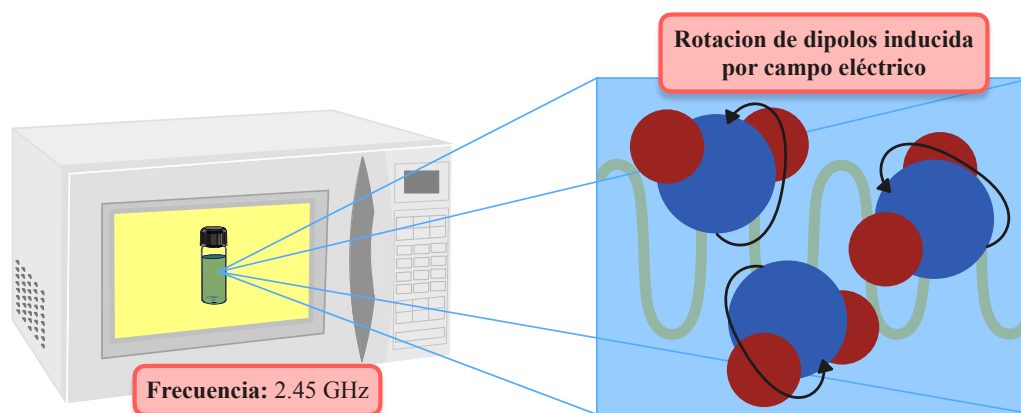


Figura 2.7: Moléculas de agua rotando tratando de alinearse al campo generado.

En un estudio se aplican microondas de 5 a 10 minutos para sintetizar CQDs a partir de carbón activado derivado de café molido arábico. Los tamaños promedios de estas nanopartículas fueron de 10.12 nm [44].

Se han sintetizado CQDs a partir de hojas de *Calotropis gigantea*, las cuales fueron trituradas y disueltas en agua destilada, utilizando un horno de microondas de 900 W para su calentamiento, para así obtener CQDs de tamaño promedio de menos de 10 nm [45]. También se ha obtenido CQDs utilizando cenizas de membrana de cáscara de huevo disueltos en una solución de NaOH, después se le irradió en un horno de microondas (560 W), variando el tiempo (20 seg, 1 min, 2 min), consiguiendo CQDs de morfología esférica con alrededor de 3.88 nm de diámetro [46].

- Asistido por ultrasonido. El método de síntesis por ultrasonido también es propio del enfoque bottom-up, ya que se utiliza por su efecto de cavitación. El uso de ultrasonido intenso propicia al daño químico mediante este fenómeno. Las burbujas que se forman por la cavitación comenzarán a expandirse hasta colapsar por la influencia del campo acústico (ver **Figura 2.8**). Dependiendo del tiempo, se genera un ciclo donde continuamente se están creando y colapsando estas burbujas, puede ser sinusoidal. El colapso de estas mismas producen altas temperaturas y presiones instantáneas [47]. En condiciones extremas, se puede dar lugar a muchas reacciones

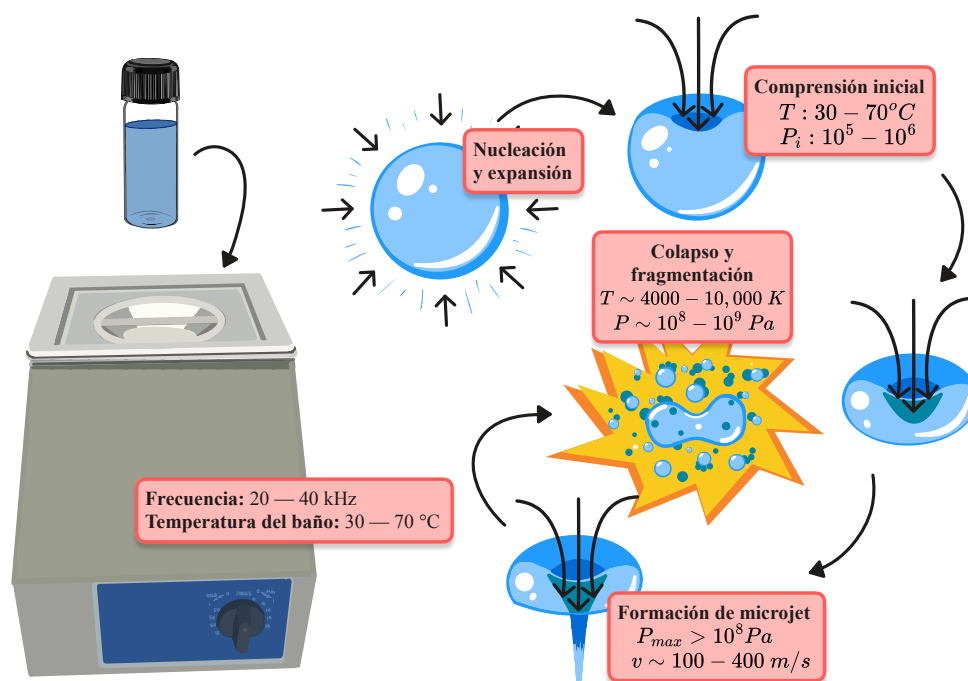


Figura 2.8: Efecto de cavitación del ultrasonido en líquidos.

químicas.

Este método de síntesis frecuentemente se lleva a cabo en condiciones suaves, es decir, a temperatura ambiente y presión normal. En la mayoría de casos se utiliza agua como disolvente, para evitar el uso de disolventes tóxicos y peligrosos donde regularmente son empleados en otros métodos, como la síntesis solvotérmica o la reacción de inyección caliente. El uso de ultrasonido aumenta la velocidad de reacción, así se evita la adición de un catalizador. Es por esto que este tipo de métodos cumplen con los criterios de la “química verde” [48].

2.2.4 PROPIEDADES ÓPTICAS

2.2.4.1 ABSORCIÓN

La absorbancia se define, según IUPAC, como la razón logarítmica entre la intensidad de la luz incidente y transmitida a través de una muestra. En nanomateriales como los puntos cuánticos, este concepto se adapta para describir los espectros

discretos de absorción resultantes del confinamiento cuántico, donde el borde de absorción y los picos excitónicos dependen directamente del tamaño, composición y superficie de los nanocristales [49, 50]

Los puntos cuánticos dependiendo de su configuración experimental empleada, el material o el tamaño, puede cambiar la absorbancia medida. Se ha reportado que los QDs de CdSe tienen hombros en 390 – 420 nm [51], característicos de la primera y segunda transición excitónica, estos picos se pueden desplazar hacia el azul o hacia el rojo, esto depende del tamaño de la partícula. Recordando que cuando los QDs son más pequeños, presentan absorción a menores longitudes de onda, en contrario con los QDs son grandes, su absorción se desplaza hacia longitudes de onda mayores.

Además, se han podido observar picos excitónicos, que suelen estar intensamente por debajo de los 300 nm, que se les atribuye tanto a transiciones de alta energía del material como la contribución de defectos superficiales o incluso impurezas en el medio de la síntesis [52].

2.2.4.2 FLUORESCENCIA / FOTOLUMINISCENCIA

La fluorescencia de los QDs se origina cuando los electrones excitados por absorción de un fotón retornan al estado fundamental mediante procesos de recombinación radiativa, emitiendo un fotón de menor energía. Como los QDs se les puede ajustar su tamaño (dependiendo de la síntesis), la emisión es sintonizable [53, 50].

La fluorescencia se manifiesta como un pico estrecho de emisión, cuya posición ya depende del tamaño del QD, en algunos casos por emisiones secundarias asociadas a defectos superficiales o estados trampa, que generan bandas más anchas y desplazadas al rojo [54, 52].

2.2.4.3 RENDIMIENTO CUÁNTICO

En los puntos cuánticos semiconductores, el rendimiento cuántico de fluorescencia (QY) se define como la fracción de fotones emitidos radiativamente respecto al número total de fotones absorbidos. Este parámetro refleja la competencia entre procesos radiativos y no radiativos, siendo particularmente sensible a los defectos superficiales y a la calidad cristalina del nanocrystal [53, 50]. Los QDs de CdSe en configuración *core-only* presentan valores bajos de QY ($< 10\%$) debido a la alta densidad de estados de superficie que actúan como centros de recombinación no radiativa. No obstante, mediante la estrategia de recubrimiento *core-shell*, por ejemplo en CdSe/ZnS, es posible alcanzar eficiencias superiores al 70–90 %, gracias a la pasivación de defectos superficiales y a la mejora de la estabilidad coloidal [54, 52]. De manera similar, QDs libres de cadmio como InP han mostrado un incremento significativo en su QY (hasta 60–80 %) al optimizar las condiciones de crecimiento y emplear recubrimientos adecuados, lo que los posiciona como una alternativa prometedora frente a materiales basados en Cd [55].

2.2.5 MECANISMO DE FOTOLUMINISCENCIA

Como ya fue mencionado, el tamaño del QD y la composición implica diferentes propiedades ópticas. El término efecto de confinamiento cuántico (QCE) es muy utilizado para explicación de la fotoluminiscencia de los QD. Cuando un fotón con energía suficiente incide contra el QD, este puede excitar un electrón desde su banda de valencia hasta su banda de conducción, dejando un hueco en su lugar; esto es conocido como electrón-hueco (excitón). El tamaño del excitón de un QD es menor al tamaño del QD en cuestión, lo que provoca una energía de confinamiento a medida que el excitón se comprime en el material. Dicha energía de confinamiento se puede modelar como una partícula en una caja descrita en la **Ecuación 2.1**.

$$E_{\text{confinamiento}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2a^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2} \quad (2.1)$$

Donde la m_e es la masa efectiva del electrón, m_h es la masa efectiva del hueco, μ es la masa reducida del sistema de excitones y a es el radio del QD. Si el radio del QD está en el mismo orden de magnitud que el radio de Bohr del excitón (a_b^* que se puede calcular con la ecuación 2.2), entonces está en el “régimen de confinamiento débil”, donde los efectos cuánticos no son dominantes. Cuando el radio del QD es más pequeño que el radio de Bohr del excitón, predominan los efectos cuánticos y el confinamiento espacial restringe significativamente al excitón, produciendo una mayor separación entre los niveles de energía, las propiedades ópticas se pueden controlar más fácil.

$$a_b^* = a_b \epsilon_r \left(\frac{m_e}{\mu} \right) \quad (2.2)$$

Donde a_b^* es el radio del excitón de Bohr, a_b es el radio de Bohr y ϵ_r es la constante dieléctrica del semiconductor [56].

2.2.6 APLICACIONES E IMPACTO NEGATIVOS

2.2.6.1 LEDs EMISORES DE LUZ

En un estudio sobre QD-LEDs dopados, se demostró que al dispersar los puntos cuánticos en una matriz polimérica dentro de la capa emisora, se lograba un balance más adecuado entre electrones y huecos. Adicionalmente, la introducción de una capa de bloqueo de huecos (HBL) con un nivel LUMO (orbital molecular desocupado más bajo) apropiado permitió suprimir la emisión no deseada de la capa de transporte de electrones (ETL). Con esta estrategia, se obtuvo una eficiencia cuántica externa (EQE) de hasta 4,7%, mostrando que la manipulación del balance de cargas es fundamental para mejorar el rendimiento de los QD-LEDs [57].

2.2.6.2 PANTALLAS

Un estudio muy representativo de las aplicaciones de los QDs fue el que llevó a cabo [58] donde se usó QDs como convertidores de color en pantallas de cristal líquido (LCDs), donde la luz azul de un LED excita QDs rojos y verdes, que emiten con una gran pureza espectral. La combinación de azul (LED), verde (QD) y rojo (QD) pudo lograr una retroiluminación blanca de amplio rango de colores.

2.2.6.3 SENSORES

El uso de puntos cuánticos como sensores se ha explorado extensamente en el área biomédica y ambiental. Una de las aproximaciones más destacadas fue reportada por [59], quienes demostraron que los QDs pueden funcionalizarse químicamente con biomoléculas (proteínas, anticuerpos, aptámeros) para reconocer de manera específica analitos de interés. El mecanismo de detección se basa en cambios en la fluorescencia intrínseca de los QDs, incluyendo variaciones en la intensidad, desplazamientos espectrales y fenómenos de apagado (*quenching*). Asimismo, se exploran procesos de transferencia de energía por resonancia de Förster (FRET), donde los QDs actúan como donadores o aceptores de energía, permitiendo la detección de biomoléculas con alta sensibilidad. Este trabajo abrió el camino al desarrollo de nanosensores de QDs para la detección de iones metálicos, glucosa y pH intracelular, mostrando ventajas significativas sobre fluoróforos orgánicos en términos de estabilidad, resistencia al fotoblanqueo y señal óptica controlable [59].

2.2.6.4 BIOMEDICINA

Las propiedades ópticas de los QDs nos son útiles para la aplicación a imágenes. Con los QDs podemos obtener imágenes celulares in vivo, imágenes de tumores, de tejidos, etc. [7]. Una síntesis que utiliza a los QDs como nanohíbridos emisores duales,

es decir, se emplean como sensores fluorescentes para la detección de avidina (AV) en la superficie celular, permitiendo diferenciar distintos tipos de células y su fase del ciclo celular, se usan QDs verdes (gQD) de LnP/ZnS, QDs rojos (rQD) de CdSe/ZnS como sensor, a una baja concentración de avidina (AV), el color es rojo, mientras aumenta la AV, el color cambia de amarillo a verde, siendo útil para diagnóstico de cáncer [60]. También se hace uso de QDs para la detección, un experimento desarrolló un aptasensor óptico simple que utiliza un QDs y una nanopartícula de oro como par donante-extintor basado en transferencia de energía resonante de fluorescencia (FRET) para la detección de iones de calcio (Ca^{2+}) [61], donde una mayor producción de estos iones puede provocar enfermedades como Alzheimer, VIH o la esquizofrenia [62].

Los QDs también tiene la capacidad de entregar una amplia variedad de sustancias, incluyendo el ARN interferente pequeño (siRNA), similar a los medicamentos de moléculas pequeñas. Los QDs pueden entregar eficazmente siRNA a células HeLa, manteniendo al mismo tiempo la especificidad del objetivo. Los nanocompuestos que incluyen QDs pueden servir también como materiales fluorescentes, permitiendo el seguimiento y la eliminación de los QDs durante el proceso de liberación y transfección [63].

2.2.6.5 DAÑOS AMBIENTALES Y TOXICIDAD

A pesar de que se ha utilizado los QDs en la biomedicina, existen varios factores de riesgo que implica tanto la administración de los QDs como la producción de estos mismos. Como se mencionó anteriormente, pueden dañar el medioambiente durante el proceso de su síntesis, los residuos que se generan, el posible daño a la salud humana y animal. Además de su producción compleja y costosa.

Como tal, existe poca información sobre los posibles efectos tóxicos de las nanopartículas, como del óxido de cadmio (CdO), que se utiliza para sintetizar QDs en el ser humano. En un estudio se exponen ratones preñados a una concentración

de $230 \mu \text{g}/\text{m}^3$ de nanopartículas de CdO en el aire. Se analizaron biomarcadores urinarios de daño renal, donde los resultados mostraron un aumento significativo en la molécula de lesión renal-1 (Kim-1) en la orina materna, indicando daño renal. También, entre los días posnatales 7 y 14, los neonatos estuvieron expuestos al Cd a través de la leche materna, lo que confirma que las nanopartículas de CdO causan daño renal tanto en las madres como a sus crías [64]. Sabemos que existen múltiples QDs que son sintetizados a partir de Cd y Pb, en un estudio se investigó como se distribuyen y acumulan estos elementos en diferentes tipos de órganos de ratas jóvenes, mediante la ingesta de agua y alimento. Se administró por vía oral a las ratas entregando 7mg de Cd y 50 mg de Pb por cada kilogramo de alimento o por cada litro de agua destilada. Mediante el agua consumida, se acumuló aproximadamente 0.5 % de Cd y un 0.71 % de Pb, mientras que con el alimento ingerido, la acumulación fue de alrededor de 0.46 % de Cd y 0.63 % de Pb. Donde el hígado fue el principal órgano receptor, acumulando más del 60 % del Cd y más del 70 % de Pb, los riñones más de 30 % de Cd y entre el 26 – 29 % del Pb. Los demás órganos, como el cerebro, pulmones, corazón y bazo, tienen menos del 1 % de estos metales [65].

Tabla 2.1: Toxicidad asociada a puntos cuánticos basados en cadmio.

Tipo QD	Sujeto	Dosis	Alteración	Ref
CdSe/ ZnS	Línea celular hepática humana L02 y ratones machos C57BL/6 de 8 semanas de edad.	20, 40 y 80 nM (L02) 10 nmol/kg de peso corporal (ratones).	Inducen citotoxicidad dependiente de la dosis en células hepáticas L02, activando el inflammasoma NLRP3 y desencadenando piroptosis.	[66]

Continúa en la siguiente página

Tabla 2.1 (continuación)

Tipo QD	Sujeto	Dosis	Alteración	Ref
CdTe	Mitocondrias hepáticas de ratas Wistar hembras.	100 nM.	Se evaluó la toxicidad mitocondrial de QD CdTe recubiertos con TGA y MPA mediante su efecto sobre la respiración mitocondrial y la transición de permeabilidad mitocondrial (MPT) en mitocondrias aisladas. Se observó que los QD MPA-CdTe causaron una mayor disrupción mitocondrial, atribuida a su menor estabilidad y mayor liberación de Cd^{2+} .	[67]
CdTe	Ratones BALB/c machos.	Dosis alta de 2.0 nmol por ratón.	El monitoreo del peso corporal mostró toxicidad transitoria a dosis altas de CdTe QD, con una reducción significativa durante los primeros 15 días postexposición.	[68]
CdTe	Ratones machos de 8 semanas de edad.	4.125, 8.25 y 16.5 mg/kg.	Se observó citotoxicidad dependiente de dosis y tiempo, asociada a estrés oxidativo (aumento de ROS y MDA) e inducción de apoptosis mitocondrial (vía p53/Bcl-2/Bax). La activación de la vía antioxidante Nrf2 mostró un efecto protector frente al daño celular.	[69]

Los QDs pueden liberarse en diferentes fases del ciclo de vida del producto que lo contenga, desde su síntesis, fabricación, transporte, su uso hasta la disposición final. Los QDs que no se disuelven fácilmente, pueden persistir en el medio ambiente durante décadas, dependiendo de su matriz de encapsulación [70]. Se han estimado concentraciones de QDs en aguas superficiales con cantidades entre 9.6 – 530 fg/L en siete regiones europeas [71].

Mediante la síntesis en laboratorios o industrias, la purificación y separación de los materiales generan desechos de QDs no deseados por su tamaño. Estos pueden llegar a corrientes de desechos líquidos, donde el tratamiento de aguas residuales no siempre está hecho para la eliminación de estas nanopartículas. Alrededor de 0.057 – 1.14 toneladas métricas de QDs se liberan anualmente al ambiente debido a las síntesis, donde las plantas de tratamiento de aguas residuales y la atmósfera son los principales afectados de estas emisiones [72, 73].

Dependiendo de la matriz del producto, pero existen aplicaciones donde los QDs están en contacto con medio acuosos, como polímeros de acrilato para empastes dentales, donde pueden liberarse por disolución o desorción [74, 75].

Después de su vida útil, las tecnologías con QDs se depositan en vertederos, se incineran o se recicla [71]. Las condiciones de pH bajo en los vertederos pueden promover la disolución de los metales de los QDs.

A pesar de que podría verse mínima la liberación de QDs en los desechos hacia el medio ambiente, la producción creciente de los QDs generaran más desechos, por lo que necesitaremos estrategias de mitigación y evaluar los riesgos [71].

2.3 PUNTOS CUÁNTICOS DE CARBONO

2.3.1 CARBONO Y SUS FORMAS ALOTRÓPICAS

El carbono se encuentra como uno de los elementos más abundantes del universo, lo cual implica que está presente en numerosos compuestos (como en los alcoholes, aromáticos, éteres, etc.), también se puede encontrar de forma pura como en diamantes o grafito. El carbono tiene además, diversas formas alotrópicas (**Figura 2.9**) las cuales son: fullerenos, grafeno, nanodiamantes (ND), nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT), nanotubo de carbono de pared múltiple (MWCNT), entre otras.

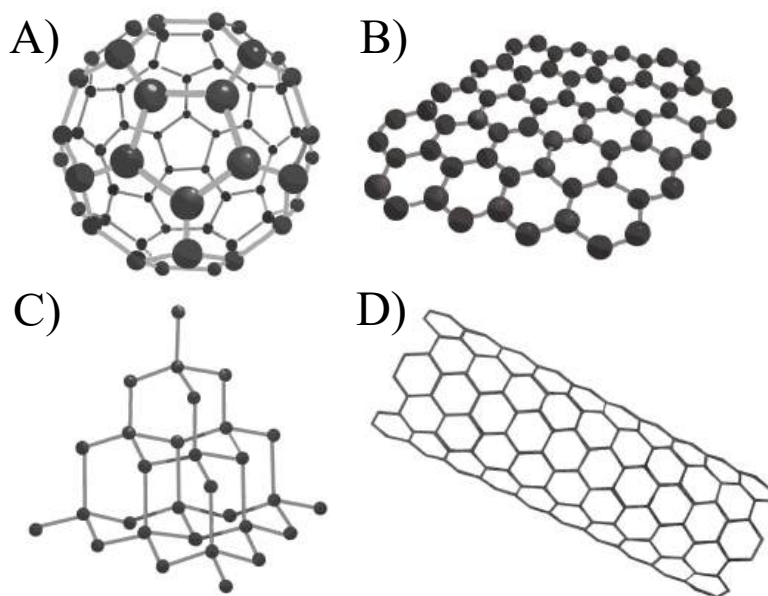


Figura 2.9: Estructura molecular de varias formas alotrópicas del carbono. A) Fullerenos, B) grafeno, C) diamante y D) nanotubo.

2.3.2 DESCUBRIMIENTO Y DESCRIPCIÓN

En 2004, durante una purificación de SWCNTs derivados del hollín de descarga de arco, se encontraron dos nuevos nanomateriales del hollín crudo: carbono corto y tubular; y una mezcla de nanopartículas fluorescentes, producto de los SWNTs. Tal material, bajo luz UV de 365 nm, emitía fluorescencia de distintos colores (verde-azul, amarillo y naranja). Además, en un análisis elemental se encontró que las nanopartículas estaban constituidas de C (53.93 %), H (2.56 %), N (1.20 %) y O (40.33 %), no contenía residuos metálicos [12]. El término “puntos de carbono (CDs)” fue utilizado por primera vez por Sun y su equipo en su artículo de la síntesis y estudio de CDs obtenidos a partir de la oxidación de materiales ricos en carbono [76]. Los CDs o también conocidos como puntos cuánticos de carbono (CQDs) tienen dimensión cero, con diámetros menores de 10 nm. Su estructura consiste en grupos sp^2/sp^3 basados en carbono y oxígeno/nitrógeno o agregaciones poliméricas [77]. Tienen propiedades de fotoluminiscencia igual de importantes que podrían tener los QDs tradicionales, y aún más interesante, son biocompatibles [17], lo cual es importante para aplicaciones

médicas.

2.3.3 TIPOS DE PUNTOS CUÁNTICOS DE CARBONO

Se pueden clasificar los CDs o CQDs en cinco subtipos diferentes (véase **Figura 2.10**): a) puntos cuánticos de grafeno (GQDs), b) puntos cuánticos de carbono altamente cristalinos (CQDs), c) nanopuntos de carbono altamente carbonizados (CNDs), d) puntos de polímero carbonizado parcialmente cristalinos (CPDs) y e) nanocúmulos de carbono completamente desordenados (CNCs).

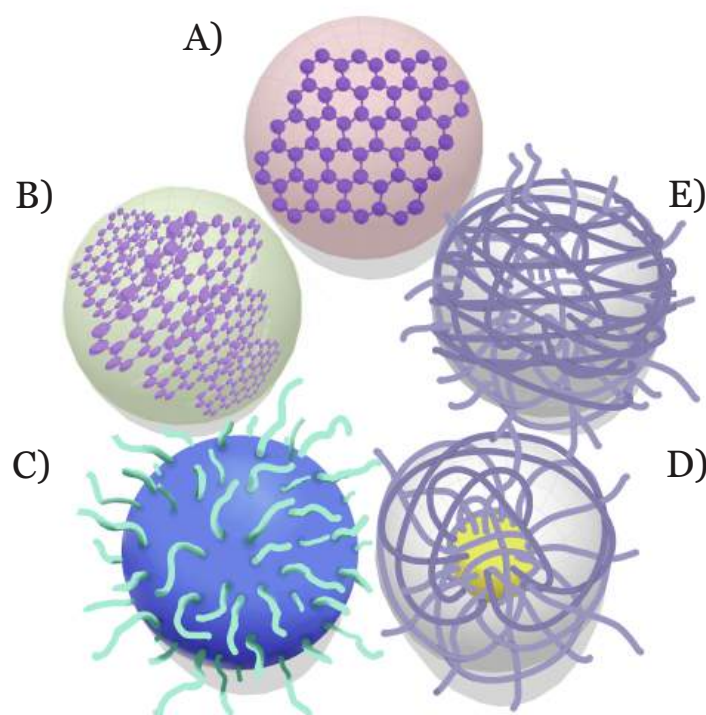


Figura 2.10: Estructura de los puntos de carbono: A) puntos cuánticos de grafeno, B) puntos cuánticos de carbono, C) nanopuntos de carbono, D) puntos de polímero carbonizado y E) nanocúmulos de carbono.

- Puntos cuánticos de grafeno. Estos se definen como fragmentos de nanografeno con diámetros menores de 10 nm. Puede tener otros elementos en los bordes, como O, H o N, pero el cuerpo principal de los GQDs está compuesto de carbono sp^2 conjugado [78].

- Puntos cuánticos de carbono. Sus características principales son que poseen redes cristalinas obvias, con grupos químicos en la superficie.
- Nanopuntos de carbono. No muestran una estructura red cristalina obvia, estos tienen un alto grado de carbonización con algunos grupos químicos en su superficie.
- Puntos de polímero carbonizado. Presentan una estructura híbrida polímero-carbono, caracterizada por una superficie rica en grupos funcionales y cadenas poliméricas, junto con un núcleo carbonoso que puede clasificarse en cuatro subtipos: dos corresponden a estructuras altamente carbonizadas, similares a los CNDs o CQDs; otro consiste en una estructura de carbono paracristalina, conformada por pequeños dominios de carbono rodeados por una matriz polimérica; y el último corresponde a una estructura basada en un marco polimérico altamente deshidratado y de naturaleza cerrada.
- Nanocúmulos de carbono. Se caracterizan por una estructura altamente desordenada, sin la presencia de núcleos de carbono bien definidos ni evidencia de cristalinidad significativa [79].

2.3.4 FUNDAMENTOS FÍSICO-QUÍMICOS DE LA SÍNTESIS DE PUNTOS CUÁNTICOS DE CARBONO

En las síntesis bottom-up se emplean precursores orgánicos que mediante tratamientos a alta temperaturas, se transforman en partículas de carbono inorgánicas [80]. Las reacciones REDOX son las participes para la obtención de estos mismos. Uno de los procesos donde está involucrado las reacciones REDOX es en la carbonización. Es una etapa crítica para la síntesis de los CQDs, se carbonizan precursores moleculares, como compuestos orgánicos, que se transforman en núcleos de carbono estructurados [81].

2.3.4.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN EN LA FORMACIÓN DE CQDs

Los procesos de oxidación-reducción (REDOX) se definen como aquellas reacciones donde se da a lugar la transferencia de electrones entre los reactivos involucrados. La pérdida de electrones en una sustancia es denominada como oxidación, mientras que la ganancia de electrones es reducción.

Las sustancias que incitan o promueven la oxidación de otras sustancias son llamadas agentes oxidantes. Por otro lado, las sustancias que provocan la reducción de otras, otorgándoles electrones son denominadas como agentes reductores. Es decir, el agente oxidante se reduce, debido a que tiene el elemento cuyo número de oxidación se disminuye y el agente reductor se oxida, ya que este contiene al elemento cuyo número de oxidación aumenta [82].

2.3.4.2 AUTOENSAMBLAJE MOLECULAR Y CARBONIZACIÓN ESPONTÁNEA

Los procesos de oxidación-reducción favorecen la formación de núcleos carbonosos mediante transformación química de los precursores. Sin embargo, se ha demostrado que bajo condiciones suaves también pueden ocurrir fenómenos de ensamblaje molecular que contribuyen a la formación de CQDs. Las moléculas pueden interactuar mediante fuerzas intermoleculares, favoreciendo su organización y proximidad espacial. Con esta reorganización se facilita las reacciones de condensación química entre los precursores, así promoviendo la formación de estructuras poliméricas intermedias. Mientras que estas redes evolucionan, se pueden generar dominios aromáticos parcialmente conjugados, asociados con la aparición de regiones ricas en carbono sp^2 . Estas mismas regiones se han relacionado con la generación de estados electrónicos confinados responsables de la emisión fotoluminiscentes característica de los CQDs [83].

Se ha investigado sobre cómo pueden ocurrir transformaciones en condiciones suaves, donde la reorganización molecular espontánea favorece la formación de estructuras híbridas compuestas por dominios carbonosos y especies fluorescentes moleculares. Este fenómeno permite explicar la complejidad estructural y óptica observada en CQDs obtenidos mediante síntesis de baja energía [84]

2.3.4.3 INFLUENCIA DE FLUORÓFOROS MOLECULARES EN LA SÍNTESIS DE CQDs

Existe cierto debate sobre el origen de la fotoluminiscencia (PL) de los CQDs; una de las razones principales es la identificación de fluoróforos moleculares como subproductos de la síntesis, a menudo confundidos con las propiedades intrínsecas del carbono nanoestructurado [85]. La presencia de estos fluoróforos en la síntesis de CQDs por aproximaciones *bottom-up* no es un fenómeno reciente. Reportes que datan de 1884 y 1893 ya describían la formación de moléculas orgánicas fluorescentes, como el ácido citrazínico, a partir de la reacción de ácido cítrico (CA) con urea o aminas a temperaturas de 130°C [86, 87]. Un factor determinante en la formación de estos compuestos es la temperatura de reacción. Estudios realizados por el grupo de Giannelis en 2011 demostraron que la síntesis a temperaturas bajas (aprox. 180°C) produce sustancias con altos rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia (PL QY), los cuales presentan una emisión independiente de la longitud de onda de excitación. En estas condiciones, el análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) no revela la presencia de partículas regulares [88]. A medida que la temperatura aumenta por encima de los 250°C , se observa la formación de nanopartículas de carbono con núcleos grafiticos y estructuras amorfas de aproximadamente 19 nm. Sin embargo, este proceso de carbonización consume los fluoróforos moleculares iniciales, lo que resulta en una disminución drástica del PL QY (a menudo por debajo del 10%) y la aparición de una emisión dependiente de la excitación, característica típica de los CQDs y QDs de grafeno (GQDs) bien carbonizados [88, 89, 90]. Entre los

fluoróforos más comunes identificados en sistemas basados en CA y etilendiamina (EDA) se encuentra el derivado del ácido citrazínico denominado IPCA (ácido 5-oxo-1,2,3,5-tetrahidroimidazo[1,2-a]piridina-7-carboxílico). Este compuesto presenta un PL QY del 86 % con un pico de emisión en 442 nm [85]. Otros ejemplos incluyen:

- Derivados de la 2-piridona, que contribuyen significativamente a la emisión azul [91, 92].
- El fluoróforo 4-hidroxi-1H-pirrol[3,4-c]piridina-1,3,6(2H,5H)-triona, a cargo de una intensa fluorescencia verde independiente de la excitación [93].

Por lo tanto, se sugiere que muchas de las propiedades ópticas excepcionales atribuidas a los CQDs sintetizados a bajas temperaturas provienen en realidad de estas pequeñas moléculas orgánicas atrapadas en la matriz o unidas a la superficie, lo que subraya la necesidad crítica de implementar estrategias de purificación y separación estandarizadas [94, 95].

2.3.4.4 DOPAJE CON NITRÓGENO EN CQDs

Se ha demostrado que los CQDs dopados con nitrógeno presentan una mayor estabilidad, mejor intensidad de emisión y propiedades ajustables, características importantes para aplicaciones en detección y sensores [96]. Asimismo, el control de la cantidad de nitrógeno permite modular la longitud de onda de emisión, evidenciando la relación directa entre el dopaje y las propiedades de fotoluminiscencia [97]. La cafeína es un compuesto orgánico con estructura heterocíclica rica en nitrógeno, lo que la convierte en un precursor adecuado para la síntesis de CQDs dopados. Debido a su estructura aromática, favorecen la formación del núcleos de carbono, mientras que los átomos de nitrógeno contribuyen al dopaje durante el proceso de carbonización. Se ha reportado que la cafeína puede emplearse como precursor en la síntesis de CQDs altamente fluorescentes, consiguiendo emisiones intensas y alto rendimiento cuántico cuando se combina con agentes oxidantes o dopantes adicionales

[98]. Como se ha mencionado anteriormente, el uso de precursores nitrogenados en general ha demostrado ser una estrategia efectiva para mejorar la fluorescencia, esto es debido a la generación de estados superficiales emisivos asociados al nitrógeno [99].

2.3.4.5 USO DE COMPUESTOS AROMÁTICOS Y METÁLICOS EN LA SÍNTESIS

Las ftalocianinas son compuestos macrocíclicos aromáticos altamente conjugados, formados por unidades isoindólicas unidas mediante átomos de nitrógeno, que dan lugar a un sistema π extendido con alta estabilidad química y térmica [100]. Esta estructura planar permite una amplia deslocalización electrónica, confiriendo propiedades ópticas y electrónicas distintivas.

Asimismo, las ftalocianinas poseen la capacidad de coordinar iones metálicos en su centro, formando complejos metal-ftalocianina que actúan como sistemas electrónicamente activos. Estos complejos presentan propiedades REDOX y catalíticas relevantes, lo que ha motivado su uso en procesos de transferencia electrónica y catálisis [101]. Como consecuencia de su sistema π conjugado, las ftalocianinas presentan absorciones intensas en la región visible del espectro, asociadas a transiciones electrónicas del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, lo que las hace de interés en aplicaciones optoelectrónicas y fotodinámicas [100].

En el contexto de materiales basados en carbono, se ha reportado que las ftalocianinas pueden interactuar con estructuras carbonosas, favoreciendo el acoplamiento electrónico entre ambos sistemas en materiales híbridos, lo que contribuye a la deslocalización electrónica y a la modificación de sus propiedades fisicoquímicas [102]. Adicionalmente, en complejos de ftalocianinas metálicas, como las de cobalto, el centro metálico puede participar en procesos REDOX reversibles, facilitando la transferencia de electrones y actuando como sitio catalítico activo [101, 103]. Estos procesos podrían influir en la generación de estados electrónicos y defectos superficiales en

materiales carbonosos derivados.

Por otra parte, la funcionalización periférica de las ftalocianinas permite ajustar sus propiedades electrónicas y su interacción con otros compuestos, favoreciendo su dispersión y reactividad en medios de síntesis.

En este sentido, el empleo de la sal sódica de octa-4,5-carboxiftalocianina de cobalto (Teraphthal) puede favorecer la formación de sistemas carbonosos con propiedades electrónicas modificadas, debido a su naturaleza aromática conjugada, su capacidad de interacción con sistemas π y su actividad REDOX asociada al centro metálico.

2.3.5 PROPIEDADES ÓPTICAS

2.3.5.1 ABSORBANCIA

Los CQDs presentan una fuerte absorción óptica en la región ultravioleta (UV), rango de 230 – 320 nm, y con una cola que se expande hasta el rango de luz visible, hasta 780 nm. El núcleo de carbono de los CQDs tiene un pico máximo a unos 230 nm, que se atribuye a la transición $\pi - \pi^*$ de los enlaces aromáticos C–C, mientras que un hombro a 300 nm se atribuye a la transición $n - \pi^*$ de los enlaces C=O.

2.3.5.2 FLUORESCENCIA / FOTOLUMINISCENCIA

Los CQDs pueden ser excitados en región NIR mediante la absorción de fotones de baja energía. El proceso de fluorescencia de conversión ascendente ocurre cuando varios fotones son absorbidos secuencialmente por los electrones del material. Cuando los electrones son excitados a un estado de alta energía, luego regresan a su estado fundamental, emitiendo fotones de mayor energía, que corresponden a longitudes de onda más cortas (esto se llama emisión anti-Stokes) [78].

Una de las propiedades más relevantes de los CQDs es su fotoluminiscencia (PL). De hecho, la mayoría de las síntesis de los CQDs, se intenta conseguir la mejor PL para sus amplias aplicaciones. A diferencia de los QDs semiconductores, el tamaño del CQDs no influye de manera importante en el color de PL. Además, el ancho de banda de PL de los CQDs es más amplio que el de los QDs. La pasivación y funcionalización durante la síntesis mejoran significativamente la PL de los CQDs [77].

2.3.5.3 RENDIMIENTO CUÁNTICO

El rendimiento cuántico de fluorescencia (QY) se define igualmente como la fracción de fotones emitidos respecto al número total de fotones absorbidos; sin embargo, el origen de la emisión difiere respecto a los QDs semiconductores. Mientras que en estos últimos la fluorescencia proviene de niveles excitónicos confinados en el núcleo, en los CQDs la emisión se asocia principalmente a estados superficiales, defectos estructurales y grupos funcionales presentes en la superficie [104]. Por esta razón, el QY de los CQDs está fuertemente influenciado por la química superficial, el dopaje heteroatómico y el método de síntesis empleado. Inicialmente, los CQDs presentaban valores de QY inferiores al 5 % [76], pero gracias a estrategias de pasivación y dopaje con heteroátomos, se han reportado rendimientos en el rango de 30–60 % e incluso superiores al 70–80 % en casos optimizados, lo cual posiciona a los CQDs como una alternativa viable frente a los QDs semiconductores en aplicaciones de bioimagen y optoelectrónica.

2.3.6 MECANISMOS DE FOTOLUMINISCENCIA

Los mecanismos de la PL de los CQDs siguen siendo debate entre los científicos por la complejidad de sus estructuras y funcionalidades superficiales. Los principales puntos de vista son: el estado de la superficie, el estado del núcleo de carbono, el

estado de la molécula, su efecto sinérgico [105] y su efecto del medio ambiente.

2.3.6.1 EL EFECTO DE CONJUGACIÓN

El efecto de confinamiento cuántico (QCE) es un mecanismo de PL, que nos dice que el “tamaño” hace referencia a la longitud efectiva de la conjugación sp^2 (grafeno) en lugar del tamaño físico real de las partículas. Si el “tamaño” disminuye a escala nanométrica, los niveles electrónicos casi continuos cercanos al nivel de Fermi se transforman en niveles de energía discretos. Con CQDs con un “tamaño” mayor, se reduce la banda prohibida con un aumento correspondiente a la longitud de onda de emisión de PL. Este modelo se puede aplicar para la PL de los CQDs y los GQDs, ya que tienen estructuras reticulares o un alto grado de grafitización. Se ha confirmado que las propiedades de PL de los CQDs variaban con el tamaño de las partículas, por ejemplo: los CQDs pequeños (1.2 nm) involucraban la región UV (~ 350 nm); de tamaño mediano (1.5–3 nm) ubicados en la región visible (400–700 nm); grandes (3.8 nm) ubicados en la región del infrarrojo cercano (~ 800 nm). Y además, se han realizado otros cálculos teóricos que corroboran el QCE en CQDs [106]. Pero, aun así, hay situaciones que violan esta dependencia. Miao y su equipo desarrollaron la síntesis de CQDs con emisión multicolor, con un tamaño promedio de (3.96 ± 0.54) , (4.12 ± 0.68) y (4.34 ± 0.49) nm. Estudios como análisis de difracción de rayos X y espectroscopia Raman indican que el grado de grafitización no coincide con la tendencia creciente del tamaño de los CQDs, por lo que el desplazamiento al rojo en la longitud de onda de emisión se atribuyó al aumento de la grafitización o a mayores longitudes de conjugación efectivas, en lugar del tamaño [107].

2.3.6.2 EL ESTADO SUPERFICIAL

Este modelo explica los cambios de los sitios luminosos correspondientes a cambios en los niveles de energía electrónica. Hay dos categorías de estado de superficie:

configuraciones de superficie (tipo estructural de superficie amplia donde, por ejemplo, son importantes los polímeros, los grupos funcionales de diferentes grados de oxidación, los defectos y los estados de los bordes) y átomos dopantes (implica el efecto sobre la PL de heteroátomos como nitrógeno, flúor, azufre, fósforo o selenio).

- Configuraciones de la superficie. Aquí, los cambios pueden alterar los niveles de energía de los electrones de los CQDs o sus sitios emisores de luz. Utilizando métodos electroquímicos se puede manipular la síntesis de los CQDs, a través del ajuste del potencial del electrodo y la densidad de corriente. Esto ha demostrado que los potenciales más altos aumentan la oxidación de la superficie con los correspondientes aumentos en la longitud de onda de emisión. Los grados más altos de oxidación superficial aumentan la densidad de los defectos de la superficie, dando como resultado la captura de más excitones, cuya recombinación produjo radiación desplazada al rojo. También se estudió el pH de los CQDs sintetizados hidrotermalmente, obteniendo CQDs que emitieron fluorescencia cuando se disolvieron en condiciones exclusivamente alcalinas. Como resultado, se deduce que los recubrimientos de grupos hidroxilo en los CQDs mejoran su PL. Cuando los grupos hidroxilo o carboxilo están adheridos en las superficies de los CQDs, los electrones y los huecos se recombinan radiactivamente bajo la iluminación de la luz de excitación, causando PL.

- Átomos dopantes. El dopaje en los CQDs implica la introducción de átomos adicionales a su estructura, alterando la PL. Elementos como el nitrógeno, azufre y flúor afecta las propiedades de emisión. Dong y colaboradores clasificaron los dopantes basándose en su QY y la dependencia de la excitación de los CQDs. Dopados con oxígeno (O-CQDs) tiene bajos valores de QY, una emisión dependiente de la excitación y una amplia banda de absorción UV-Vis; dopados con nitrógeno (N-CQDs) tiene valores de QY más altos, dependencia de excitación similar y espectros amplios; dopados con N-S (N,S-CQDs) tiene valores altos de QY y emisión independiente de la excitación [108]. Entre otras investigaciones, se demostró que la función principal del dopaje con flúor es formar enlaces de hidrógeno [109], se descubrió que el dopaje

con azufre o selenio en CQDs desplazaba hacia el rojo sus espectros PL, cuando el dopaje con nitrógeno tenía el cambio opuesto, entre otras cuestiones [110].

Diversos estudios sugieren que el dopaje con nitrógeno puede modificar los estados electrónicos superficiales de los CQDs, introduciendo niveles energéticos intermedios y estados trampa que favorecen procesos de recombinación radiativa en la región visible. Como consecuencia, se han reportado desplazamientos de la emisión hacia mayores longitudes de onda, incluyendo fluorescencia verde, asociados a defectos superficiales y estados electrónicos inducidos por nitrógeno. Asimismo, algunos autores han propuesto que defectos relacionados con configuraciones nitrógeno-vacancia N-V en materiales carbonosos podrían contribuir a la formación de centros emisivos. Sin embargo, en los CQDs la fotoluminiscencia suele atribuirse principalmente a estados superficiales, defectos estructurales y grupos funcionales presentes en la superficie [111].

2.3.6.3 EL EFECTO SINÉRGICO

Yu et al. [112] sintetizó seis tipos de CQDs con diferentes contenidos de carbono y nitrógeno. Se descubrió que las emisiones y excitaciones variables están asociadas con diferentes estructuras de los CQDs y corresponden respectivamente a las transiciones electrónicas del carbono intrínseco y que estos procesos de transferencia de energía son causados por la sinergia entre los núcleos de carbono y los estados de la superficie. Entonces, las emisiones dependen del efecto de conjugación en el núcleo de carbono.

Miao y colaboradores propusieron que la concentración de grupos $-\text{COOH}$ superficiales era otro factor que afecta a la PL [107]. También se determinó en un estudio de los mecanismos de luminiscencia de GQDs que tanto como los dominios sp^2 como los defectos son sitios de emisión [113].

2.3.6.4 EL ESTADO MOLECULAR

También la PL puede originarse en estados moleculares que existen independientemente del núcleo de carbono y están absorbidos fisicoquímicamente en la superficie de los CQDs. Mediante la síntesis de CQDs a partir de ácido cítrico y otros compuestos como la etilendiamina y cisteína, se identifican diferentes moléculas como los principales centros emisores de PL en los CQDs [85, 114]. CQDs sintetizados a partir de sistemas de moléculas pequeñas conjugadas exhiben fotoluminiscencia en diferentes colores, como rojo, debido a la formación de grandes dominios sp^2 durante la reacción. Se realizaron síntesis de CQDs utilizando varios precursores conjugados, como p-fenilendiamina, 2,4-diaminotolueno y 1,3-dihidroxi-naftaleno, que generan emisiones en rojo [115, 116, 117].

2.3.6.5 EL EFECTO DEL MEDIO AMBIENTE

El efecto del medio ambiente al que se expone los CQDs como el disolvente, la temperatura y la presión son factores que tienen influencia única en la PL.

- Efecto de los disolventes. Los solventes son especialmente importantes, ya que afectan tanto la síntesis como la disolución de los CQDs, lo que a su vez modifica sus propiedades ópticas. La polaridad, el pH y otras propiedades del solvente influyen en estas interacciones, lo que resulta en comportamientos de emisión de PL variados para CQDs similares. El relajamiento del solvente es un tipo de efecto del disolvente. Estudios han revelado que después de la absorción, los procesos no radiativos de relajación vibracional y de solvente ocurren secuencialmente, seguidos por PL radiativa. La rapidez de la solvatación resulta en una relajación completa antes del decaimiento de PL, seguido por PL independiente de la excitación. En contraste, una dinámica de solvatación más lenta conduce a un conjunto de subestados, produciendo emisiones de diferentes energías. Interacciones de solvente, como el enlace de hidrógeno y la penetración interna de CQDs, también influyen en las propiedades

ópticas de los CQDs [118].

- Efecto de la temperatura. Un estudio realizado por Wang y colaboradores, donde sintetizaban CQDs tratados hidrotermalmente, descubrieron que la intensidad de la PL disminuyó a medida que aumentaba la temperatura. Tal temperatura no afectaba al espectro UV-Vis, sin embargo modificaba el tamaño de los CQDs haciéndolos más pequeños [119].
- Efecto de la presión. Aumentos considerables a la presión pueden cambiar la estructura de los CQDs, como la estructura sp^2 siendo parcialmente transformados a una estructura sp^3 [106].

2.3.7 APLICACIONES

2.3.7.1 BIOCOMPATIBILIDAD Y SEGURIDAD

De muchos nanomateriales de carbono existentes (fullerenos, nanotubos, nanodiamantes, etc.), los CQDs (en específico los GQDs) presentan mayor biocompatibilidad [120, 121, 122, 123]. Se ha demostrado que no presentan toxicidad en varios estudios realizados en líneas celulares [122, 124, 125] o en animales [126, 127]. Aquí la importancia de continuar con la búsqueda de las aplicaciones médicas de los CQDs.

2.3.7.2 BIOIMAGEN

Imágenes in vitro. Se ha obtenido imágenes de células cancerosas por medio de las propiedades de los CQDs y una combinación de polímeros impresos molecularmente y hialuronano para rastrear [128].

Imágenes in vivo. En otro estudio, en las evaluaciones de toxicidad, se le introdujeron CQDs PEGilados por vía intravenosa en ratones durante 28 días, al final no se

obsevaron efectos tóxicos in vivo significativos. Cuando se expusieron a varias dosis de CQDs y control de NaCl, todos los indicadores fisiológicos estaban en los mismos niveles, lo cual nos indica que los CQDs no presentan toxicidad en duraciones más allá de las que se pueden utilizar para estudios de imágenes in vivo [129].

2.3.7.3 ADMINISTRACIÓN DIRIGIDA DE MEDICAMENTOS

Existen nanoportadores basados en CQDs utilizados para transportar y liberar medicamentos de manera controlada [130]. Se han desarrollado una nanoplataforma multifuncional basada en nanopartículas de carbono mesoporosas huecas modificadas con ácido hialurónico y reguladas por GQDs para la encapsulación de un medicamento contra el cáncer. Estas nanopartículas tienen un tamaño de 120 nm. Se demostraron in vivo una mejora en los efectos antitumorales [131]. En otro estudio, se sintetizaron CQDs haciendo uso de fuentes renovables y los conjugaron con dendrímeros de poliamidoamina (PAMAM) de varias generaciones, obteniendo sistemas conjugados CD-PAMAM (CDP). En ellos, el CDP3 demostró capacidades superiores de protección génica y de complejación frente a la digestión enzimática. También se demostró una toxicidad reducida, compatibilidad con la sangre y mejor eficiencia de transfección génica, lo que podría ser un sistema prometedor para la administración génica en el tratamiento del cáncer de mama triple negativo (TNBC) [61].

2.3.7.4 BIOSENSORES

Se realizó la síntesis de CQDs usando ácido cítrico y etilendiamina mediante un enfoque hidrotérmal. Estos CQDs recubrían un sistema de fibras poliméricas y nanofibras de hierro mediante técnicas hidrotermales y sonoquímicas. Se observa que la intensidad de la PL disminuye en presencia de iones de metales pesados (como plomo y mercurio). Este resultado permite que las nanofibras actúen como sensores para detectar metales pesados tóxicos [132].

2.3.7.5 LED

Gracias a la PL de los CQDs, el cual se mantiene estable y es posible ajustarlo mediante parámetros en su síntesis. Con esto, podemos emplearlo en fabricación de LEDs, su clasificación depende de la causa de su luminiscencia, es decir, podemos tener LEDs fotoluminiscentes, donde se incrusta CQDs luminiscentes dentro de una matriz sólida, obteniendo LEDs multicolores fotoluminiscentes [133, 134]. También podemos fabricar LEDs electroluminiscentes, se realizó la producción de LEDs de este tipo utilizando CQDs triangulares, con un ancho de banda medio de 30 nm, esto generan emisiones multicolores, con una alta pureza [135].

ENFOQUE DE LA INVESTIGACIÓN

3.1 JUSTIFICACIÓN

Actualmente se hacen uso de técnicas de síntesis de nanopartículas y nanomateriales utilizando enfoques tanto *top-down* como *bottom-up*. Viendo hacia el futuro, se espera que el enfoque bottom-up predomine totalmente las síntesis de las nanopartículas o nanomateriales, es por ello que la combinación de dos métodos de síntesis con enfoque bottom-up podría ser beneficioso para aprovechar las cualidades de cada uno. Se ha combinado métodos como la síntesis hidrotermal asistida por microondas [136], la cual es una síntesis rápida, donde el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia pudo alcanzar un 65.8 %. Otra combinación es la síntesis hidrotermal asistida por ultrasonidos [137], donde sintetizaron dos CQDs morfológicos y estructurados, mostraron un rendimiento cuántico del 40.5 %, con una buena fotoestabilidad, entre otras propiedades positivas. Estos métodos de síntesis han estado en tendencia debido a su facilidad de manejo, métodos rápidos, buenos resultados, además de ser económicos. Asimismo, ante la necesidad de minimizar el impacto ambiental y reducir la generación de residuos, se necesita desarrollar CQDs mediante métodos verdes y al ser biocompatibles y como una excelente solubilidad acuosa, nos proporciona una amplia gama de aplicaciones, incluyendo la biomedicina [138].

3.2 HIPÓTESIS

El uso de métodos de síntesis asistidos por ultrasonido e irradiación por microondas, en el marco de la química verde, permitirá la obtención de puntos cuánticos de carbono a partir de ácido ascórbico y la sal sódica de octa-4,5-carboxiftalocianina de cobalto (conocida como Teraphtal), mediante un proceso controlado y eficiente. Asimismo, la incorporación de cafeína como fuente de nitrógeno favorecerá la modificación de la estructura electrónica y superficial de los materiales, potenciando sus propiedades fluorescentes.

3.3 OBJETIVOS DEL TRABAJO

3.3.1 GENERAL

Sintetizar puntos cuánticos de carbono a partir de ácido ascórbico y teraphtal, evaluando el efecto de la aplicación de microondas, ultrasonido y su combinación en la eficiencia del proceso y la calidad del producto, así como el uso de cafeína como aditivo rico en nitrógeno para la mejora de sus propiedades fluorescentes, con el fin de desarrollar una metodología rápida, económica y de bajo impacto ambiental

3.3.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar puntos cuánticos de carbono (CQDs) mediante el método de ultrasonido de 42 kHz, irradiación de microondas de 2.41 GHz y aplicando su combinación (ultrasonido e irradiación de microondas), variando tiempos.
- Evaluar las propiedades ópticas de las muestras utilizando espectroscopía UV-Vis, identificando los picos de absorbancia y comparando las diferencias entre

las muestras.

- Calcular la energía de banda prohibida de los CQDs utilizando el método de Tauc Plot a partir de espectros UV-Vis.
- Identificar las propiedades de luminiscencia de las muestras, determinando los rangos de emisión y la estabilidad de la luminiscencia a lo largo del tiempo.
- Caracterizar las muestras sintetizadas mediante espectroscopía FT-IR para identificar los grupos funcionales presentes y analizar las diferencias entre los tratamientos aplicados.
- Analizar el grado de grafitización y los defectos estructurales de los CQDs mediante espectroscopia Raman.
- Determinar el tamaño hidrodinámico y la estabilidad coloidal de los CQDs mediante las técnicas de DLS y potencial zeta.
- Analizar la morfología de los CQDs mediante el uso de microscopia electrónica de transmisión.

CAPÍTULO 4

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Para la síntesis de los puntos cuánticos de carbono (CQDs) se utilizaron los siguientes precursores y reactivos:

- Ácido ascórbico (AA), ácido L-ascórbico, grado reactivo, Sigma-Aldrich, Cat. No. A0278, Lot No. SLCC2424, 100 g.
- Teraphtal (TP), sal sódica de cobalto octa-4,5-carboxiftalocianina, liofilizado para preparación de solución inyectable, 0.05 g, FGUP GNTs NIOPIK, Rusia, Lot No. 021010.
- Cafeína (CAF), cafeína anhidra, CAS: 58-08-2, grado alimenticio, Forza Tech, México.
- Agua destilada (AD), CTR Scientific, Lote No. 240659, CAS: 7732-18-5, 20 L.

4.2 EQUIPO DE SÍNTESIS

Se empleó un limpiador ultrasónico marca Fisher ScientificTM, modelo FS140, con una frecuencia de operación de 42 kHz y una potencia de 135 W. Este equipo permite la generación del fenómeno de cavitación acústica, caracterizado por la formación, crecimiento y colapso de microburbujas, lo que produce condiciones locales de alta temperatura y presión, favoreciendo la homogenización de las soluciones.

Asimismo, se utilizó un horno de microondas de uso doméstico, marca Daewoo Electronics, modelo KOR-630A, con una frecuencia de operación de 2,450 MHz y una

potencia de salida de 700 W. La irradiación por microondas permite un calentamiento rápido y uniforme, promoviendo la formación y ruptura de enlaces químicos durante el proceso de síntesis.

4.3 SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS

4.3.1 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA

Se preparó una solución madre a partir de AA y TP, manteniendo una proporción molar aproximada de 1:1 (0.0130 g cada uno). Ambos compuestos fueron disueltos en un volumen total de 130 mL de agua destilada (AD), bajo agitación constante hasta obtener una solución homogénea.

Posteriormente, la solución madre fue fraccionada en 13 alícuotas iguales para la obtención de las diferentes muestras, garantizando condiciones iniciales idénticas en todos los ensayos. Este procedimiento permitió minimizar variaciones experimentales asociadas al pesaje individual de reactivos y mejorar la reproducibilidad de los resultados. A este sistema se le nombró “primer sistema” o “TP+AA” para identificarlo.

4.3.2 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA MODIFICADA

Para la síntesis modificada, se preparó una solución madre adicional incorporando CAF a la mezcla de AA y TP, en proporción 1:1:1. La cafeína fue añadida como agente dopante con el objetivo de evaluar su influencia en las propiedades ópticas de los CQDs.

La solución fue homogenizada bajo las mismas condiciones que la síntesis base y posteriormente dividida en alícuotas, siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente. A este sistema se le etiquetó como “segundo sistema” o “TP + AA + CAF”.

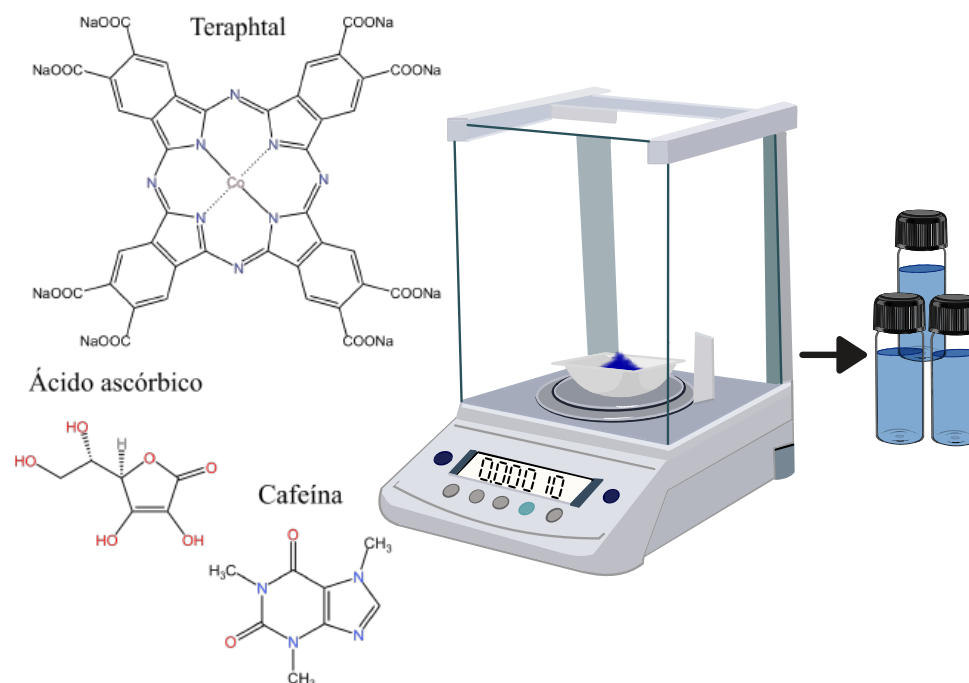


Figura 4.1: Estructuras moleculares de los precursores utilizados en la síntesis de puntos cuánticos de carbono.

4.3.3 SÍNTESIS ASISTIDA POR ULTRASONIDO Y MICROONDAS

Las alícuotas obtenidas fueron sometidas a diferentes tratamientos de ultrasonido (US) y microondas (MW), con tiempos de exposición controlados, con el fin de evaluar el efecto de estos métodos en la formación de los CQDs.

Tabla 4.1: Tratamientos aplicados a cada muestra.

Muestra	Técnica aplicada	Tiempo US (min)	Tiempo MW (seg)
C	Ninguno (control)	0	0
U10	US	10	0
U20	US	20	0
M10	MW	0	10

Continúa en la siguiente página

Tabla 4.1 (continuación)

Muestra	Técnica aplicada	Tiempo US (min)	Tiempo MW (seg)
M20	MW	0	20
U10M10	US + MW	10	10
U10M20	US + MW	10	20
U20M10	US + MW	20	10
U20M20	US + MW	20	20
M10U10	MW + US	10	10
M20U10	MW + US	10	20
M10U20	MW + US	20	10
M20U20	MW + US	20	20

Los tratamientos se aplicaron tanto a la síntesis base como a la síntesis modificada, permitiendo comparar el efecto de la incorporación de cafeína bajo distintas condiciones de síntesis.

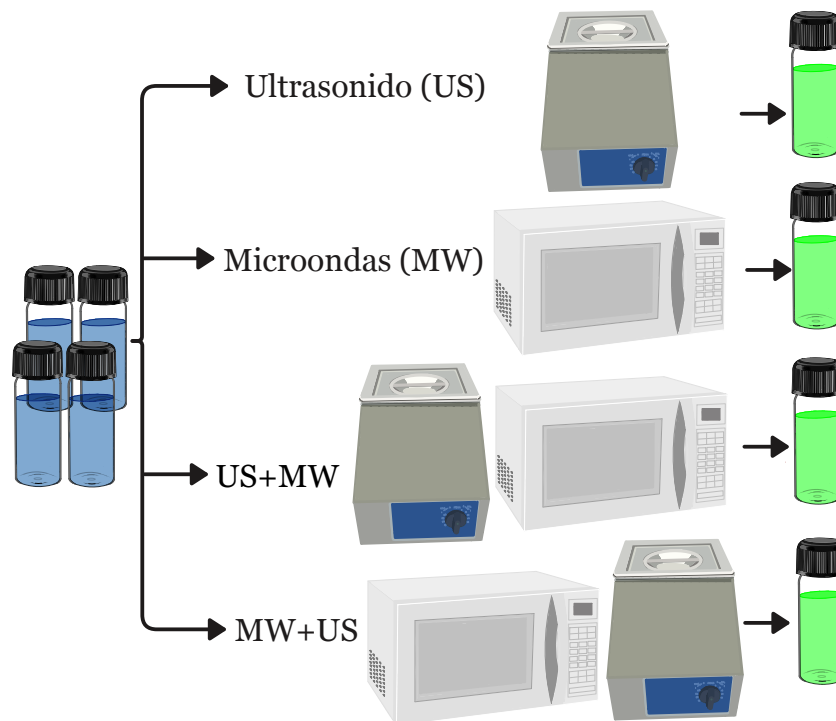


Figura 4.2: Métodos implementados para la síntesis de los CQDs.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Existen diversas técnicas para recolectar datos de los CQDs que nos permiten analizar las propiedades tanto física como químicas. A su vez, nos permite observar la morfología, estructura y grupos funcionales que se encuentran presentes en los CQDs.

5.1 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

Los CQDs muestran un fuerte pico de absorbancia en la región ultravioleta (UV) entre 230 – 320 nm, como se mencionó anteriormente; sin embargo, estas bandas pueden variar dependiendo del método de síntesis, tamaño de partícula y características estructurales de los CQDs. Por ejemplo, se ha reportado que CQDs de aproximadamente 1.2 nm presentan absorción predominante en la región UV, mientras que CQDs de mayor tamaño (3.8 nm) pueden extender su absorción hacia la región del infrarrojo cercano (NIR) [139]. Asimismo, se obtuvieron CQDs con diámetros de 5 – 10 nm utilizando carbón activo y peróxido de hidrógeno, mostrando un pico de absorción en la banda de 250 – 300 nm, asociado a transiciones electrónicas de estructuras aromáticas π [140]. Estos resultados indican que las condiciones de síntesis influyen tanto en el tamaño como en la estructura electrónica y química de los CQDs, afectando directamente sus propiedades ópticas.

5.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA

Una de las propiedades más importantes de los CQDs es su fotoluminiscencia (PL), la cual está relacionada con efectos de confinamiento cuántico, estados superficiales y defectos estructurales presentes en las nanopartículas. La espectroscopia de PL permite analizar los procesos de absorción y emisión electrónica, proporcionando información sobre las propiedades ópticas y electrónicas de los CQDs. Asimismo, el

rendimiento cuántico (QY) se encuentra estrechamente relacionado con la intensidad de la emisión fotoluminiscente, por lo que modificaciones superficiales y procesos de pasivación pueden incrementar significativamente la eficiencia luminiscente de los CQDs [141].

5.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

La Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) permite identificar los grupos funcionales presentes en la superficie de los CQDs, tales como grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo [142]. Estos grupos funcionales influyen directamente en propiedades fisicoquímicas como la solubilidad, estabilidad, citotoxicidad y rendimiento cuántico. Asimismo, el análisis mediante FTIR permite evaluar modificaciones superficiales y procesos de pasivación, los cuales pueden contribuir al mejoramiento de las propiedades ópticas y luminiscentes de los CQDs [143].

5.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopia Raman es una técnica óptica no destructiva que proporciona información detallada sobre la estructura cristalina y los defectos presentes en los CQDs. En materiales carbonosos, esta técnica permite identificar dos bandas características: la banda D, ubicada alrededor de 1350 cm^{-1} , asociada a defectos estructurales y desorden en la red de carbono sp^3 , y la banda G, situada aproximadamente en 1580 cm^{-1} , relacionada con la vibración de estiramiento de los enlaces C=C en estructuras gráficas sp^2 [144]. La relación de intensidades I_D/I_G es ampliamente utilizada como indicador del grado de cristalinidad y densidad de defectos en los CQDs; valores elevados de esta relación sugieren una mayor cantidad de sitios defectuosos, los cuales están directamente implicados en los mecanismos de fotoluminiscencia [145].

5.5 MEDICIÓN DEL POTENCIAL ZETA

El potencial zeta (ζ) es un parámetro electrocinético que cuantifica la magnitud de la carga eléctrica en la interfaz entre la superficie de la nanopartícula y la solución circundante, en el plano de corte de la doble capa eléctrica. Este parámetro es fundamental para evaluar la estabilidad coloidal de las dispersiones de CQDs: típicamente, los coloides con valores de potencial zeta superiores a ± 30 mV se consideran estables, debido a la repulsión electrostática entre partículas del mismo signo de carga, mientras que valores menores a este umbral son indicativos de tendencia a la agregación y baja estabilidad [146]. En los CQDs, la presencia de grupos funcionales oxigenados en la superficie, principalmente carboxilos ($-\text{COOH}$) e hidroxilos ($-\text{OH}$), contribuye a generar cargas superficiales negativas mediante su desprotonación durante la síntesis, mecanismo que resulta fundamental para garantizar la estabilidad coloidal en medios acuosos [147, 148].

5.6 DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ (DLS)

La Dispersión Dinámica de Luz (Dynamic Light Scattering, DLS) es una técnica no invasiva que permite determinar la distribución del tamaño hidrodinámico de las nanopartículas en solución, a partir del análisis de las fluctuaciones temporales en la intensidad de la luz dispersada causadas por el movimiento browniano de las partículas [149]. A diferencia de técnicas de imagen directa como la TEM, el diámetro hidrodinámico reportado por DLS no se mide directamente, sino que se calcula a partir del coeficiente de difusión traslacional mediante la ecuación de Stokes-Einstein, bajo supuestos que no siempre son válidos para todos los sistemas coloidales, lo que puede conducir a valores mayores que los obtenidos por microscopía [150]. Esta técnica también proporciona el índice de polidispersidad (PDI), el cual es un indicador de la homogeneidad de la distribución de tamaños: valores bajos de PDI corresponden a distribuciones estrechas y monodispersas, mientras que valores elevados reflejan mayor heterogeneidad o presencia de agregados en la muestra [149].

5.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN

Con ayuda de Microscopia Electrónica de Transmisión de alta resolución (High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM), que tiene resoluciones demasiado altas ($0.1 - 0.2$ nm), podemos observar la morfología de los CQDs, para obtener información como el tamaño, forma y sus estructuras cristalinas. Existe una característica de la naturaleza cristalina donde se puede dividir en dos tipos de flecos de celosía, el primero que es el espacio entre capas (0.34 nm) y el segundo que es el espacio en la red en el plano (0.24 nm) [151].

CAPÍTULO 6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 CAMBIO VISUAL DE MUESTRAS

Cada precursor utilizado para la síntesis de los puntos cuánticos de carbono fue sometido individualmente a los tratamientos de combinación (ultrasonido durante 20 minutos + microondas durante 20 segundos). Se preparó en tres viales 0.001 g de cada precursor con 10 ml de agua destilada en cada vial respectivamente, a los cuales se les aplicó el tratamiento anteriormente mencionado. Como resultado, ningún precursor presentó algún tipo de fluorescencia bajo luz UV (365 nm) antes ni después de los tratamientos. Tampoco se observaron cambios visuales a luz visible ni a lo largo del tiempo (**Figura 6.1**). Esto nos es de suma relevancia ya que nos demuestra (visualmente) que la fluorescencia no provendrá únicamente de un solo precursor, sino de la combinación y tratamiento de los precursores.

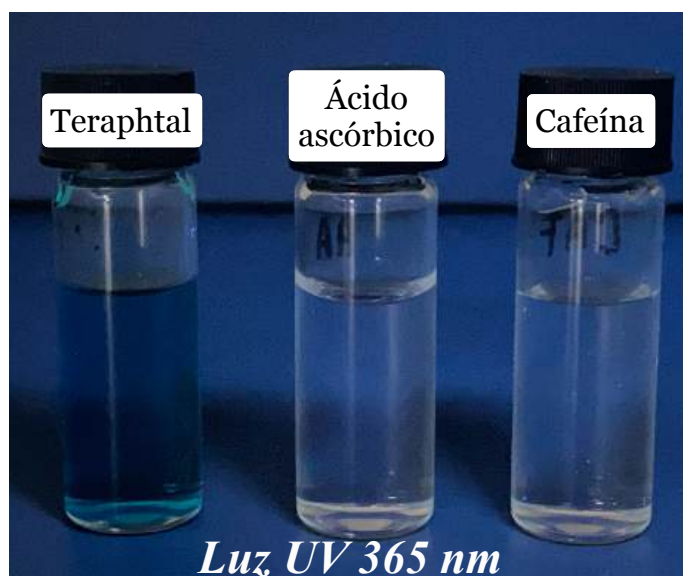


Figura 6.1: Cada precursor bajo luz UV (365 nm).

Se analizaron los cambios visuales experimentados por los sistemas TP + AA y TP + AA + CAF. Se adelanta que los cambios producidos antes y después de los tratamientos fueron significativos, lo que indica una posible oxidación de los sistemas con el tiempo. La **Figura 6.2** ilustra el aspecto de una muestra recién preparada y después de los tratamientos, observada bajo una luz UV de 365 nm. Se aprecia una fluorescencia verde (~ 500 nm).

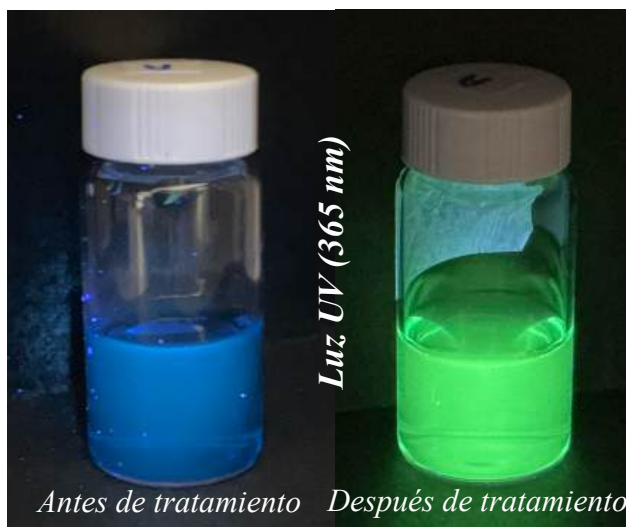


Figura 6.2: Muestra U20M20 del sistema TP + AA + CAF, se observa el cambio de fluorescencia inducida por el tratamiento.

Podríamos suponer, con la fluorescencia reportada, que existe una nueva generación de especies emisoras en el sistema, lo cual puede ser el resultado de un cambio en la configuración electrónica o de la aparición de defectos en la muestra por el tratamiento. La emisión verde observada sugiere que la incorporación de nitrógeno (presentes tanto en el TP como en la CAF), así como la posible formación de vacantes estructurales asociadas a este elemento (N-V), puede favorecer la formación de configuraciones defectivas que pueden actuar como centros emisores al modificar los estados electrónicos de la nanoestructura.

En este sentido, la emisión verde podría atribuirse a estados superficiales que están asociados a grupos funcionales oxigenados y nitrogenados presentes en la superficie de los CQDs. Debido a estos grupos y defectos, obtenemos niveles energéticos inter-

medios dentro de la estructura electrónica, así facilitando transiciones radiativas de menor energía, por ello, se tiene una emisión en la región verde del espectro [152].

En la **Figura 6.3** se observan los cambios visuales del primer sistema (TP + AA), donde se puede apreciar las diferencias de tonalidades (tanto en luz visible como bajo luz UV de 365 nm) de las muestras con los diferentes tratamientos.

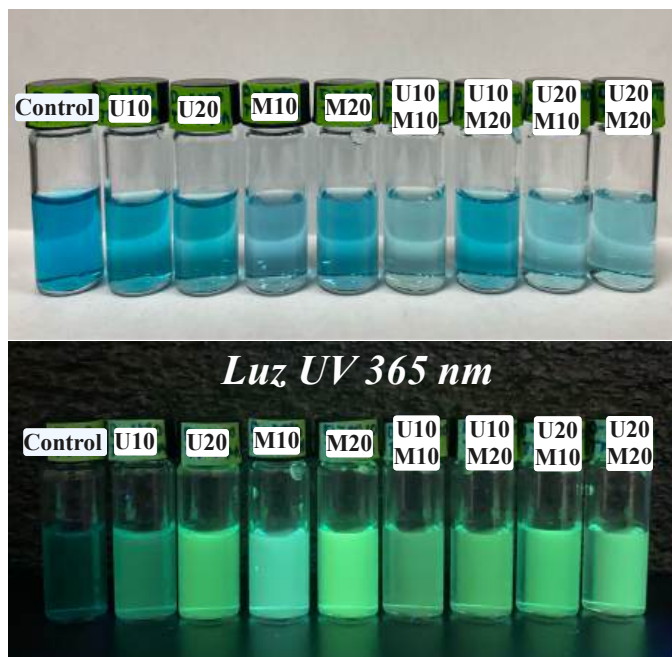


Figura 6.3: Cambio visual de las muestras del sistema TP + AA.

La muestra control aparentemente presenta una emisión de fluorescencia mucho más débil en comparación con las muestras que tuvieron algún tipo de tratamiento. Entre las muestras observamos que existe una variación de tonalidades de verde, como se explicó anteriormente, esto nos sugiere la generación de la emisión podría ser por la aplicación de los tratamientos (donde hay una aplicación de energía en el sistema). Estos tratamientos favorecen la transformación química o estructural que son necesarias para la aparición de una aparente fluorescencia mayor en las muestras. Si lo analizamos cualitativamente (observando), las muestras con una supuesta mayor fluorescencia son las muestras U20 y M20, de las cuales podríamos deducir que tienen una mayor eficiencia de emisión a comparación de las demás muestras.

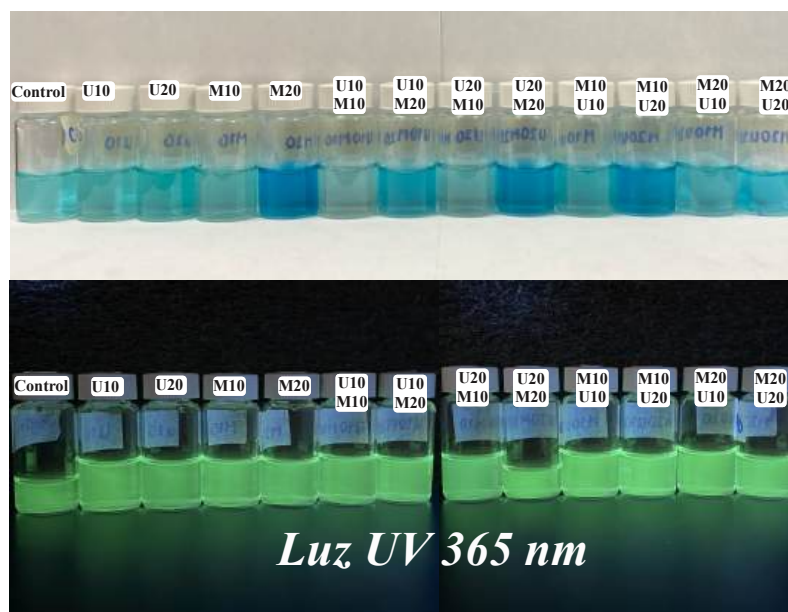


Figura 6.4: Cambio visual de las muestras del sistema TF + AA + CAF.

En la **Figura 6.4** se muestran los cambios que presentó el segundo sistema (TP + AA + CAF). A diferencia del primer sistema, este presenta fluorescencia bajo luz UV de 365 nm en todas las muestras, incluyendo la muestra control. Además, parece ser que todas las muestras presentan una única tonalidad verde, con ligeras variaciones en la intensidad. Este cambio es importante, ya que la incorporación de una fuente adicional de nitrógeno, como la cafeína, produce muestras con mayor intensidad de fluorescencia. Este comportamiento sugiere que la cafeína favorece la formación o estabilización de especies emisoras dentro del sistema, posiblemente por la modificación de los estados electrónicos superficiales. Como ya habíamos mencionado, se ha señalado que la incorporación de nitrógeno podría generar niveles energéticos intermedios y estados emisores que están asociados a grupos funcionales superficiales, contribuyendo al incremento de la intensidad fluorescente y al desplazamiento de la emisión hacia la región verde del espectro [152].

En la **Figura 6.5** podemos observar la evolución de la muestra del segundo sistema. En luz visible observamos una transición de una coloración azul intensa (proveniente del TP) hacia tonos más claros, llegando en algunas muestras (como es en el caso

reportado) casi incoloras.

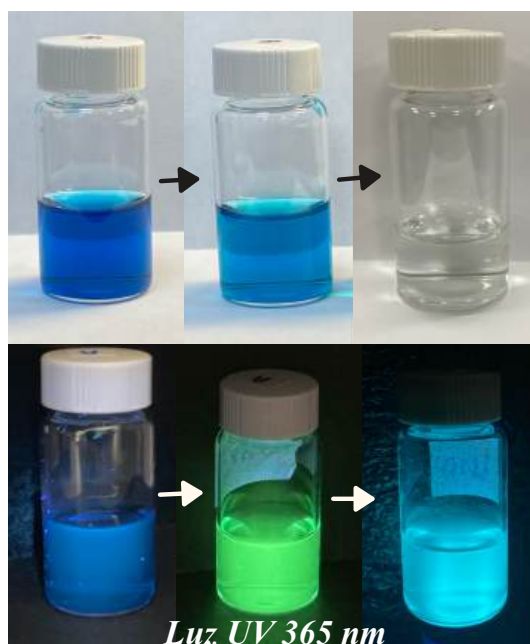


Figura 6.5: Muestra U20 y su evolución de fluorescencia y luz visible.

Tras diez semanas, las muestras exhibieron una transición tanto en luz visible como bajo luz UV, evolucionando de un verde intenso hacia una tonalidad cian azulada. Sugiere posibles alteraciones en la estructura química y en la configuración electrónica de las especies emisoras. La presencia de sistemas aromáticos y estructuras conjugadas en los materiales utilizados facilita las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, mientras que los grupos funcionales con pares electrónicos no enlazantes promueven transiciones $n \rightarrow \pi^*$. Estos mecanismos electrónicos resultan consistentes con la absorción en la región UV y la posterior emisión en el espectro visible, correspondiente a la fluorescencia verde (~ 500 nm) [153]. Las variaciones en la intensidad y el tono de luminiscencia podrían indicar modificaciones en los niveles energéticos del sistema, asociadas potencialmente a cambios en la extensión de la conjugación, interacciones intermoleculares o la formación de nuevas especies emisoras. Este comportamiento podría estar vinculado a procesos de oxidación superficial y a la reorganización de los estados excitados.

En particular, el dopaje con nitrógeno y la posible generación de configuraciones defectivas asociadas a vacancias podrían favorecer inicialmente la formación de centros

emisivos en la región verde del espectro. Sin embargo, con el paso del tiempo, la oxidación gradual del sistema (incluyendo la posible oxidación del ácido ascórbico presente) podría alterar el entorno químico y electrónico de las muestras, generando un desplazamiento de la fluorescencia hacia tonalidades azuladas [97, 154, 155].

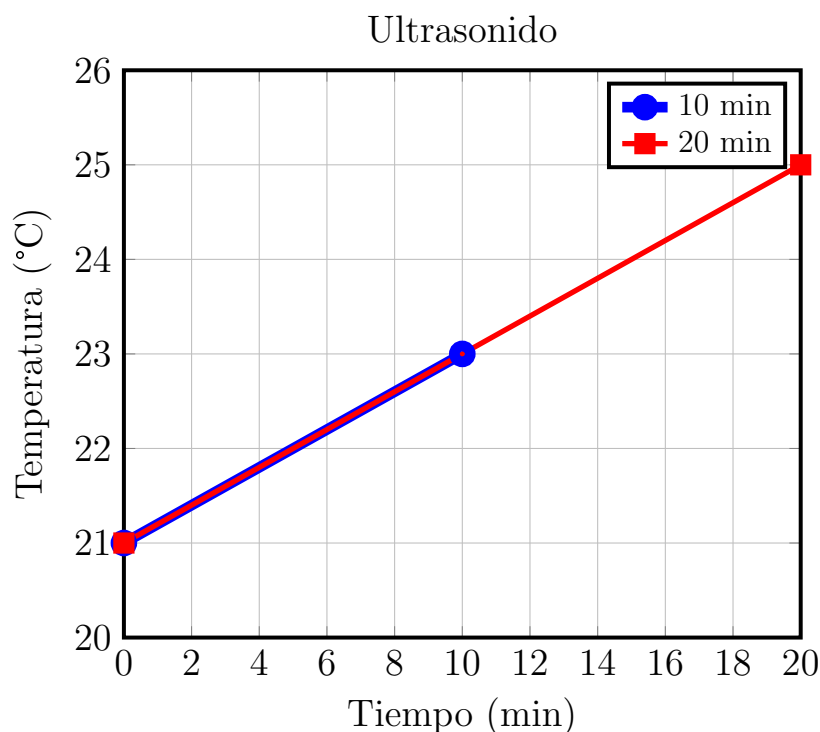


Figura 6.6: Incremento de temperatura con ultrasonido.

Con el fin de analizar el efecto del método de síntesis en las condiciones térmicas del sistema, se evaluó la variación de la temperatura en función del tiempo para los métodos de ultrasonido y microondas. Como se muestra en la **Figura 6.6**, el tratamiento por ultrasonido presenta un incremento gradual de la temperatura, alcanzando valores cercanos a 25 °C después de 20 minutos. Sugiriendo un suministro de energía moderado, lo cual favorece un control más uniforme en los procesos de nucleación y crecimiento de los CQDs.

El método de irradiación de microondas muestra un incremento mayor y rápido de la temperatura (**Figura 6.7**), alcanzando aproximadamente 80 °C en un corto intervalo de tiempo. Este aumento repentino indica una mayor transferencia de energía

a las muestras, lo que puede acelerar los procesos de carbonización, afectando la morfología y tamaño de las nanopartículas obtenidas.

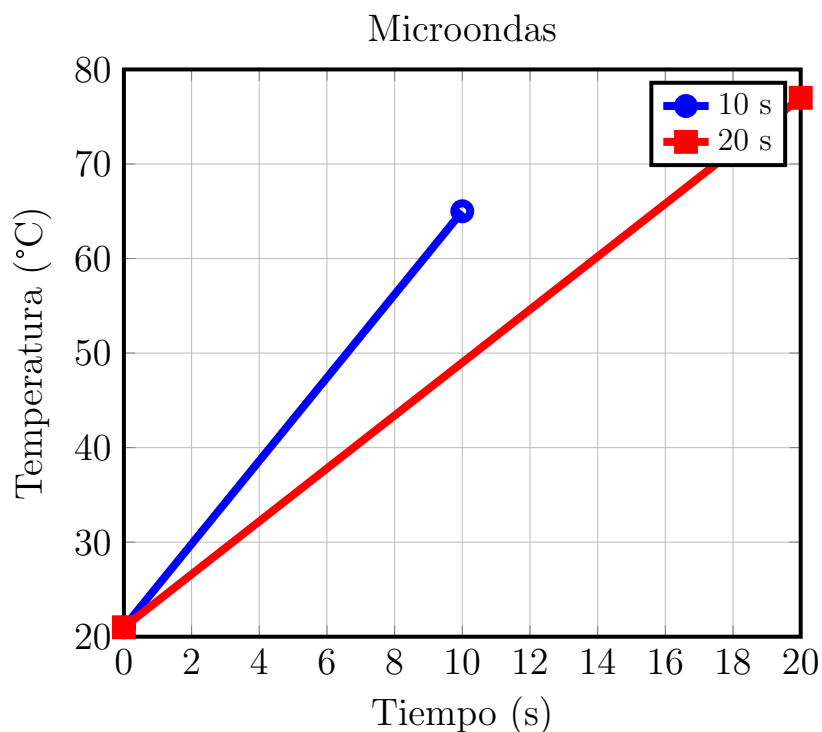


Figura 6.7: Incremento de temperatura con microondas.

6.2 PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELECTRÓNICAS

6.2.1 ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV-VIS

Con el fin de establecer una referencia espectral, se le realizó espectroscopia UV-Vis a los precursores utilizados durante la síntesis de los CQDs (**Figura 6.8**) para determinar los enlaces involucrados y posteriormente comparar con las muestras sintetizadas. El espectro del ácido ascórbico (**Figura 6.8A**) en solución acuosa (agua destilada), presenta un pico tenue en 233 nm, asociado a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ y un pico máximo en 294 nm, que se atribuye a la transición $n \rightarrow \pi^*$.

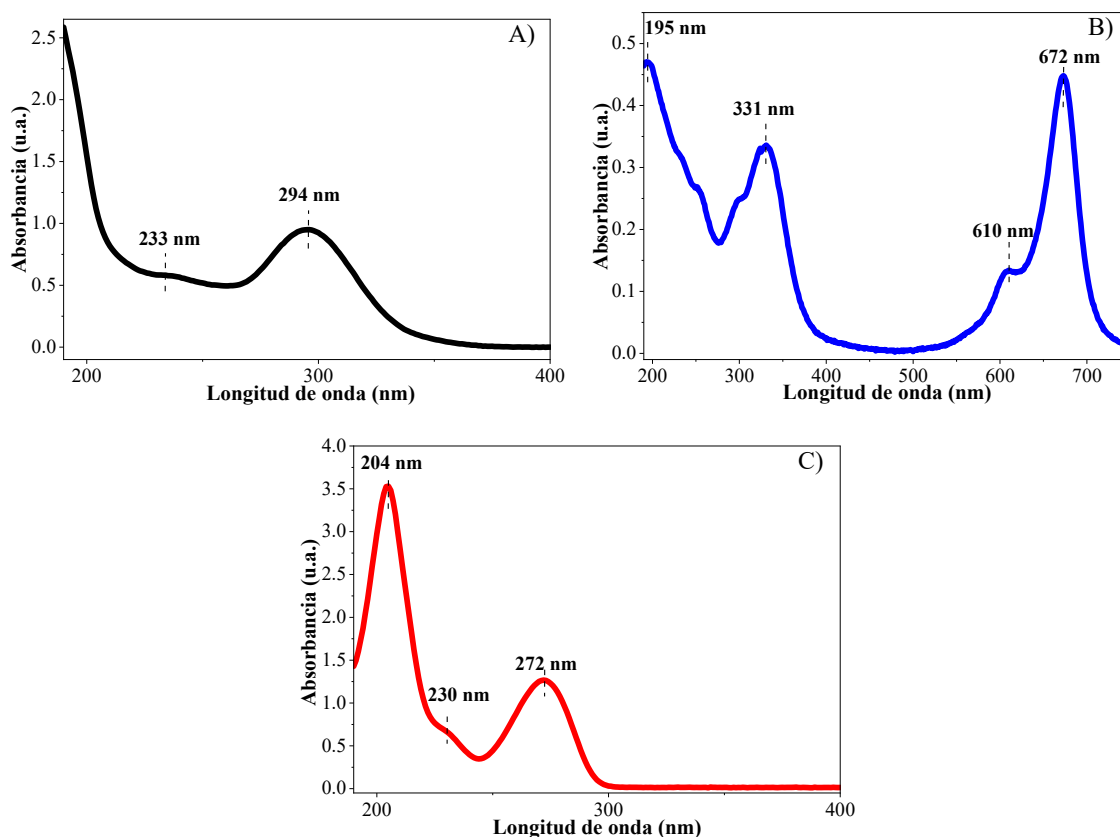


Figura 6.8: Espectros UV-Vis correspondientes a los diferentes precursores utilizados en la síntesis de los CQDs: A) ácido ascórbico, B) teraphtal y C) cafeína.

El espectro del teraphtal disuelto en agua destilada se muestra en la **Figura 6.8B**. Se identifican dos bandas intensas en la región UV: una en 195 nm y otra bien definida alrededor de 331 nm, ambas asociadas a transiciones electrónicas de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ del sistema π altamente conjugado del macrociclo ftalocianínico. Se observan bandas en la región visible, aproximadamente a 610 nm y 672 nm, correspondientes a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de menor energía (bandas Q), características de este tipo de compuestos. Por último, en la **Figura 6.8C** se observa el espectro de la cafeína. Se observa una banda intensa en 204 nm asociada a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del sistema conjugado del anillo xantínico. La señal en 230 nm se atribuye a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de grupos carbonilo, mientras que la banda en 272 nm corresponde a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de carbonilos conjugados.

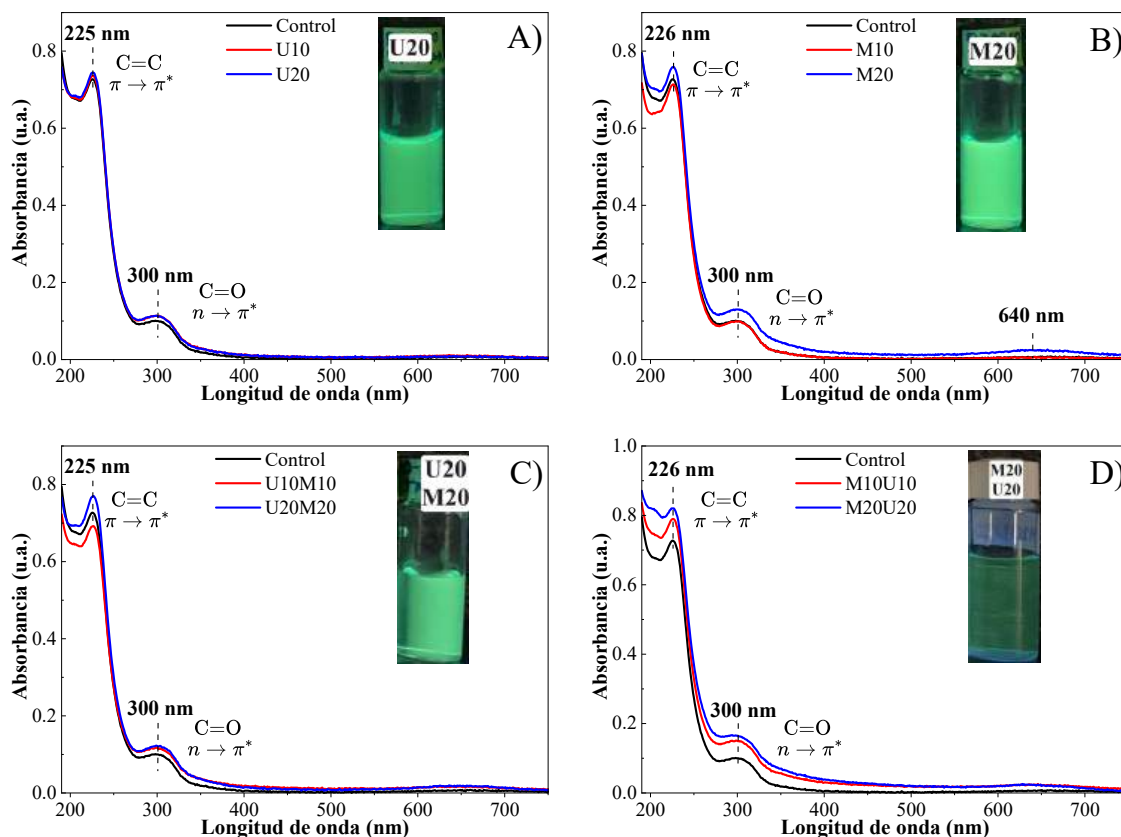


Figura 6.9: Espectros de absorción de las muestras del sistema TP + AA. A) Muestras: Control, U10 y U20. B) Muestras: Control, M10 y M20. C) Muestras: Control, U10M10 y U20M20. D) Muestras: Control, M10U10 y M20U20. Concentración de 1:25 (muestra:agua destilada).

La **Figura 6.9** representa los espectros de absorción UV-Vis del sistema AA + TP, junto con el espectro de la muestra control. Todas las muestras presentan bandas intensas en la región UV, con máximos alrededor de 225 – 226 nm y un segundo pico cercano a 300 nm. La banda en ~ 225 nm se asocia principalmente a transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ de sistemas aromáticos locales, mientras que la señal alrededor de 300 nm puede atribuirse a sistemas π conjugados más extendidos como a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ relacionadas con grupos funcionales oxigenados (como C=O) formados durante los procesos de carbonización y oxidación del ácido ascórbico [145, 156]. Se observa una absorción débil en la región del espectro visible, alrededor de ~ 640 nm,

que es más fuerte en las muestras que se sometieron a irradiación por microondas y a su combinación con ultrasonidos (US + MW). Esta absorción se encuentra dentro de la región típica de las bandas Q de las ftalocianinas metálicas, indicando que, aunque la síntesis modifica la estructura macrocíclica inicial, permanecen fragmentos aromáticos muy conjugados o estados electrónicos relacionados con el cobalto que causan la absorción en esta región. La distinta intensidad de esta señal en función del tratamiento energético indica que la irradiación por microondas (M20) facilita más la conservación o reorganización de estos fragmentos conjugados que el ultrasonido. Las bandas de absorción identificadas en este sistema se resumen en la **Tabla 6.1**.

Tabla 6.1: Bandas de absorción UV-Vis del sistema TP + AA.

Banda	λ_{max} (nm)	Región	Transición	Asignación estructural
I	225 – 226	UV profundo	$\pi \rightarrow \pi^*$	Sistemas aromáticos locales
II	~ 300	UV cercano	$\pi \rightarrow \pi^*/n \rightarrow \pi^*$	Sistema π conjugado extendido y/o grupos carbonilo (C = O)
III	~ 640	Visible	Banda Q	Fragmentos del macrociclo ftalocianínico / estados electrónicos asociados a Co

Ya que la posición de las bandas se mantiene muy similar, podemos deducir que los grupos presentes no se modifican. Sin embargo, el aumento ligero de la absorbancia en ciertas muestras (M20, U20M20, M20U20) nos sugiere que hay una mayor contribución de las especies absorbentes asociadas a estas transiciones, lo que probablemente está relacionado con las modificaciones en los dominios conjugados y/o en los estados superficiales generados durante la síntesis.

La incorporación de cafeína como tercer precursor produce cambios espectrales claramente distinguibles respecto al sistema anterior, como se observa en la **Figura 6.10**. En todas las muestras se observa una banda intensa alrededor de 203 – 204 nm, junto con una señal cercana a 229 – 230 nm. Estas bandas se asocian princi-

palmente a transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ de sistemas aromáticos heterocíclicos, característicos de la cafeína, así como a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de dobles enlaces C = C generados durante las primeras etapas de carbonización.

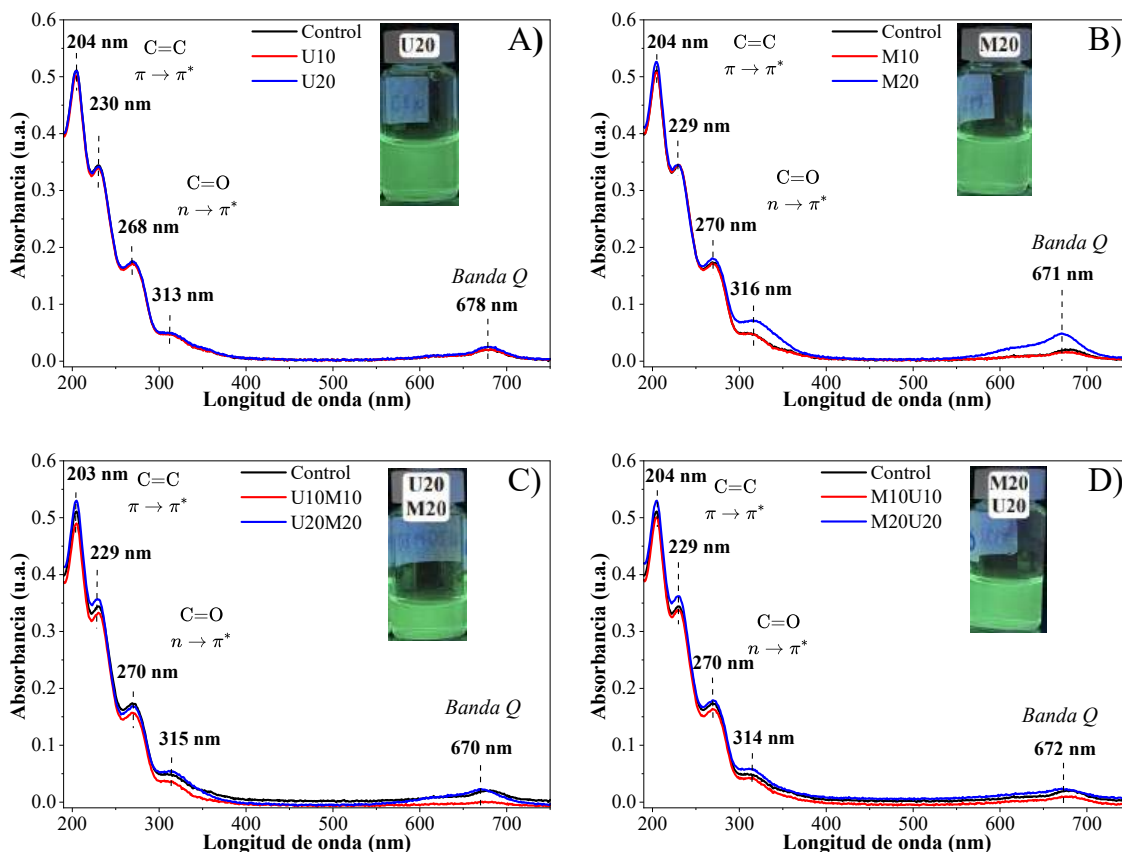


Figura 6.10: Espectros de absorción UV-Vis de las muestras del sistema TP + AA + CAF. A) Muestras: Control, U10 y U20. B) Muestras: Control, M10 y M20. C) Muestras: Control, U10M10 y U20M20. D) Muestras: Control, M10U10 y M20U20. Concentración de 1:25 (muestra:agua destilada).

Todos los espectros presentan una banda alrededor de 268 – 270 nm, atribuida a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de dominios aromáticos sp^2 más extendidos. En todas las condiciones de síntesis aparece una banda alrededor de 313 – 316 nm, la cual se atribuye a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ asociadas a grupos C=O y C–N, así como a estados electrónicos generados por la interacción entre grupos oxigenados derivados del ácido ascórbico, grupos nitrogenados provenientes de la cafeína, fragmentos aromáticos del

teraphthal.

En la región visible, los espectros muestran una absorción débil pero reproducible entre 670 y 678 nm, particularmente evidente en las muestras activadas. Estas longitudes de onda coinciden con la región de las bandas Q características de las ftalocianinas metálicas, como el teraphthal. Sin embargo, la ausencia de picos intensos y bien definidos indica que la ftalocianina no permanece como especie molecular intacta, sino que se fragmenta y se incorpora como estados electrónicos superficiales altamente conjugados o como defectos aromáticos influenciados por la presencia del Co. Esta absorción en el visible se asocia a niveles electrónicos intra-banda, típicos de CQDs con elevada densidad de estados superficiales.

Tabla 6.2: Bandas de absorción UV-Vis del sistema TP + AA + CAF.

Banda	λ_{max} (nm)	Región	Transición	Asignación estructural
I	203–204	UV profundo	$\pi \rightarrow \pi^*$	Sistema aromático heterocíclico de la cafeína / dobles enlaces C=C incipientes
II	229–230	UV profundo	$\pi \rightarrow \pi^*$	Sistema aromático heterocíclico de la cafeína / dobles enlaces C=C incipientes
III	268–270	UV medio	$\pi \rightarrow \pi^*$	Dominios aromáticos sp^2 / núcleo carbonoso de CQDs
IV	313–316	UV cercano	$n \rightarrow \pi^*$	Grupos C=O y C–N; estados electrónicos híbridos (AA + CAF + TP)
V	670–678	Visible	Banda Q	Fragmentos del macrociclo ftalocianínico / estados superficiales asociados a Co

6.2.2 DETERMINACIÓN DEL BAND GAP

La determinación del band gap óptico se realizó mediante el método de Tauc, utilizando la representación de $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía del fotón ($h\nu$), asumiendo transiciones electrónicas de tipo directo.

En el sistema TP + AA (**Figura 6.11**), se identificaron dos regiones aproximadamente lineales, cuyos valores extrapolados al eje de energía corresponden a energías de banda prohibida de 4.99 eV y 5.78 eV. La presencia de múltiples valores de E_g sugiere la coexistencia de diferentes tipos de transiciones electrónicas dentro del sistema, asociadas tanto a dominios π conjugados incipientes como a estados electrónicos superficiales.

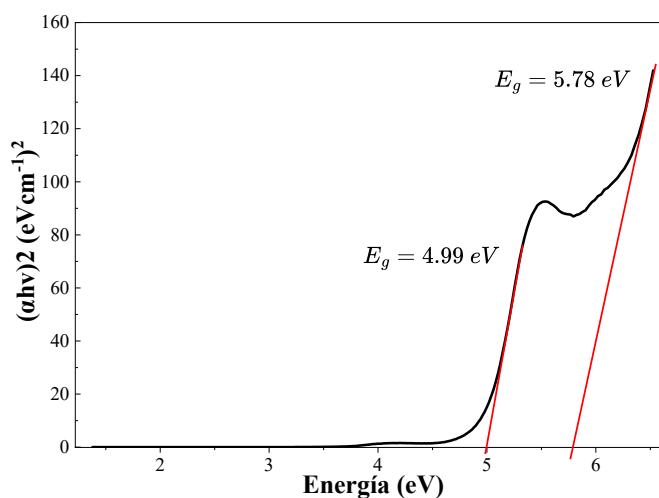


Figura 6.11: Gráfica de Tauc en función de la energía del fotón para el sistema TP + AA. Muestra M20.

Para el sistema TP + AA + CAF (**Figura 6.12**), se observaron tres regiones lineales, con valores de 4.24 eV, 4.90 eV y 5.53 eV, lo que indica un aumento en la complejidad electrónica del material. La disminución del band gap a valores cercanos a 4.24 eV puede atribuirse a la formación de dominios π más extendidos, favorecidos por la incorporación de la cafeína, mientras que los valores más altos se asocian a estados superficiales y defectos estructurales.

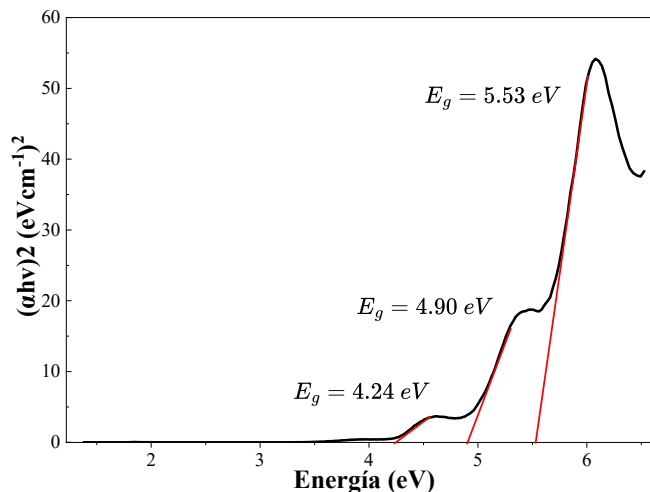


Figura 6.12: Gráfica de Tauc en función de la energía del fotón para el sistema TP + AA + CAF. Muestra U20M20.

En conjunto, la presencia de múltiples transiciones ópticas sugiere que los materiales obtenidos no corresponden a un sistema homogéneo de puntos cuánticos bien definidos, más bien pertenece a una estructura carbonosa heterogénea con una distribución de estados electrónicos, consistente con materiales parcialmente carbonizados y con alta densidad de grupos funcionales superficiales.

6.2.3 ESPECTROS DE FOTOLUMINISCENCIA

Los espectros de fotoluminiscencia de las muestras del sistema TP + AA muestran una emisión centrada en la región de 510 nm al ser excitadas entre 350 y 380 nm (Figura 6.13). De manera general, las muestras presentan una banda de emisión ancha y asimétrica, lo cual es consistente con la presencia de múltiples centros emisores y una distribución heterogénea de estados electrónicos superficiales. Este comportamiento ha sido atribuido en la literatura a defectos superficiales asociados a grupos funcionales oxigenados y nitrogenados, los cuales generan un entorno electrónico heterogéneo capaz de producir emisiones dependientes de la longitud de onda de excitación [157].

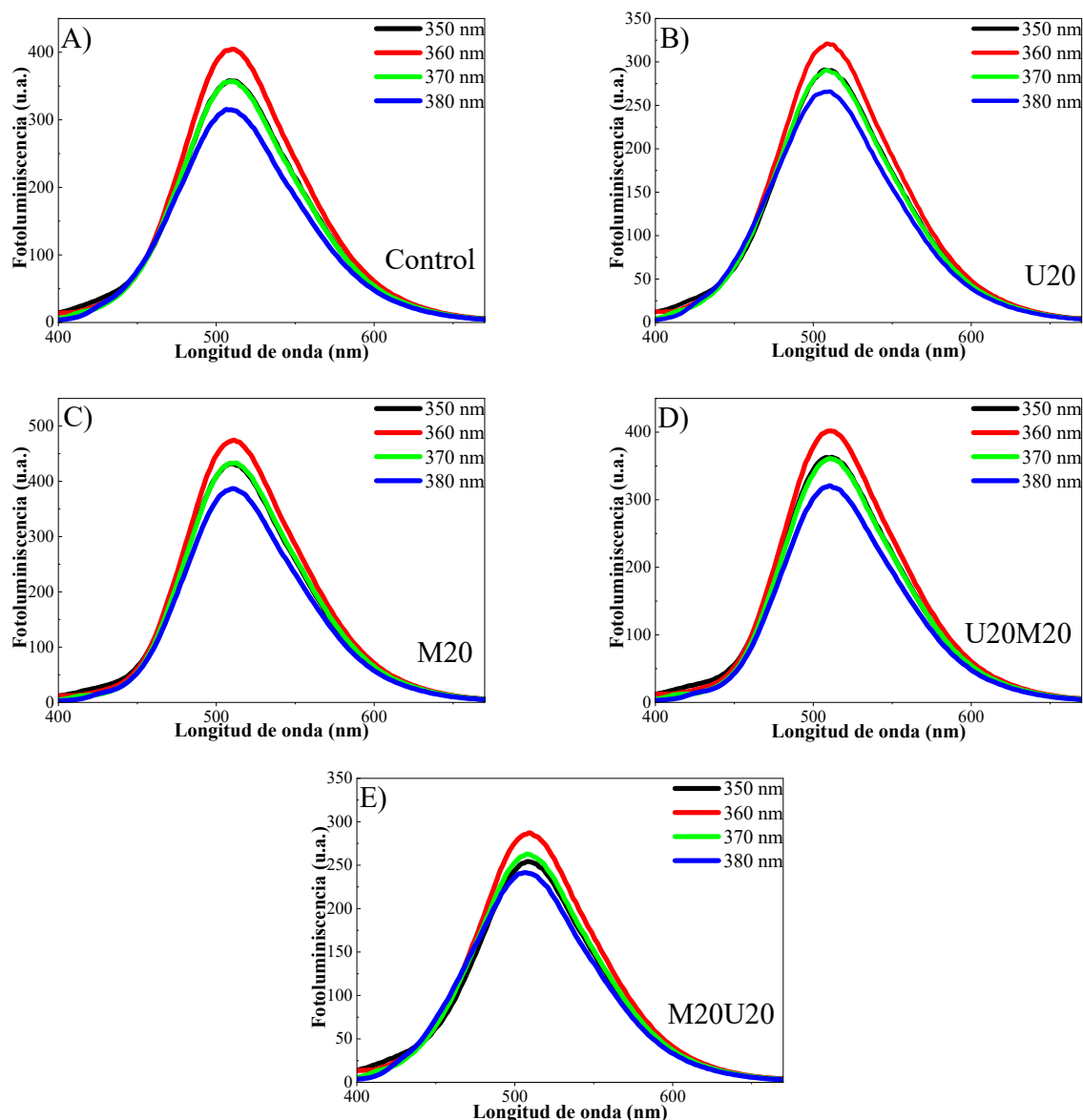


Figura 6.13: Espectros de fotoluminiscencia de muestras del sistema TP + AA obtenido a diferentes longitudes de onda de excitación. A) Muestra control, B) muestra U20, C) muestra M20, D) muestra U20M20 y E) muestra M20U20. Concentración de 1:3 (muestra:agua destilada).

La dependencia con la excitación se refleja principalmente en cambios en la intensidad de emisión, ya que la posición del máximo permanece prácticamente constante alrededor de 510 nm para todas las longitudes de onda de excitación analizadas. Este comportamiento sugiere que la emisión proviene de estados emisores similares,

donde la energía no se ve significativamente afectada por la longitud de onda de excitación utilizada [158].

Entre las muestras analizadas, M20 (**Figura 6.13C**) presenta la mayor intensidad de emisión, lo que podría indicar una mayor densidad de centros emisores activos generados bajo las condiciones de síntesis por microondas durante 20 s. La muestra U20 (**Figura 6.13B**) exhibe la menor intensidad, sugiriendo una menor eficiencia en la formación de dichos estados. Las muestras U20M20 (**Figura 6.13D**) y M20U20 (**Figura 6.13E**) muestran intensidades intermedias, mientras que la muestra control (**Figura 6.13A**) presenta un comportamiento igualmente intermedio, evidenciando que tanto el método como el tiempo de síntesis influyen directamente en las propiedades ópticas del material.

Tabla 6.3: Parámetros espectrales obtenidos de los espectros de emisión excitados a 160 nm del sistema TP + AA.

Muestra	λ_{inicio} (nm)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	λ_{final} (nm)	Ancho (nm)	Intensidad máxima (u.a.)
Control	437.5	510.5	612.0	174.5	404.56
U20	433.5	509.0	612.5	179.0	321.15
M20	446.0	511.0	611.5	165.5	474.46
U20M20	445.5	511.0	612.0	166.5	401.85
M20U20	360.0	509.5	610.5	250.5	287.27

En la **Tabla 6.3** tenemos los valores respecto a la longitud de onda de excitación de 360 nm de varias muestras del sistema TP + AA. Tenemos que el máximo de emisión se localiza entre 509–511 nm, no se modifica mucho entre los métodos aplicados. También obtenemos que los rangos de emisión son similares, entre 169.5–179 nm (a excepción de M20U20, que presentó un rango de emisión considerablemente más amplio), entonces podríamos decir que entre tratamientos, la distribución de los centros emisores se mantuvo prácticamente constante. Pero algo interesante de observar es que la intensidad máxima entre las muestras si varía, donde la muestra

M20 tiene la mayor intensidad fotoluminiscente.

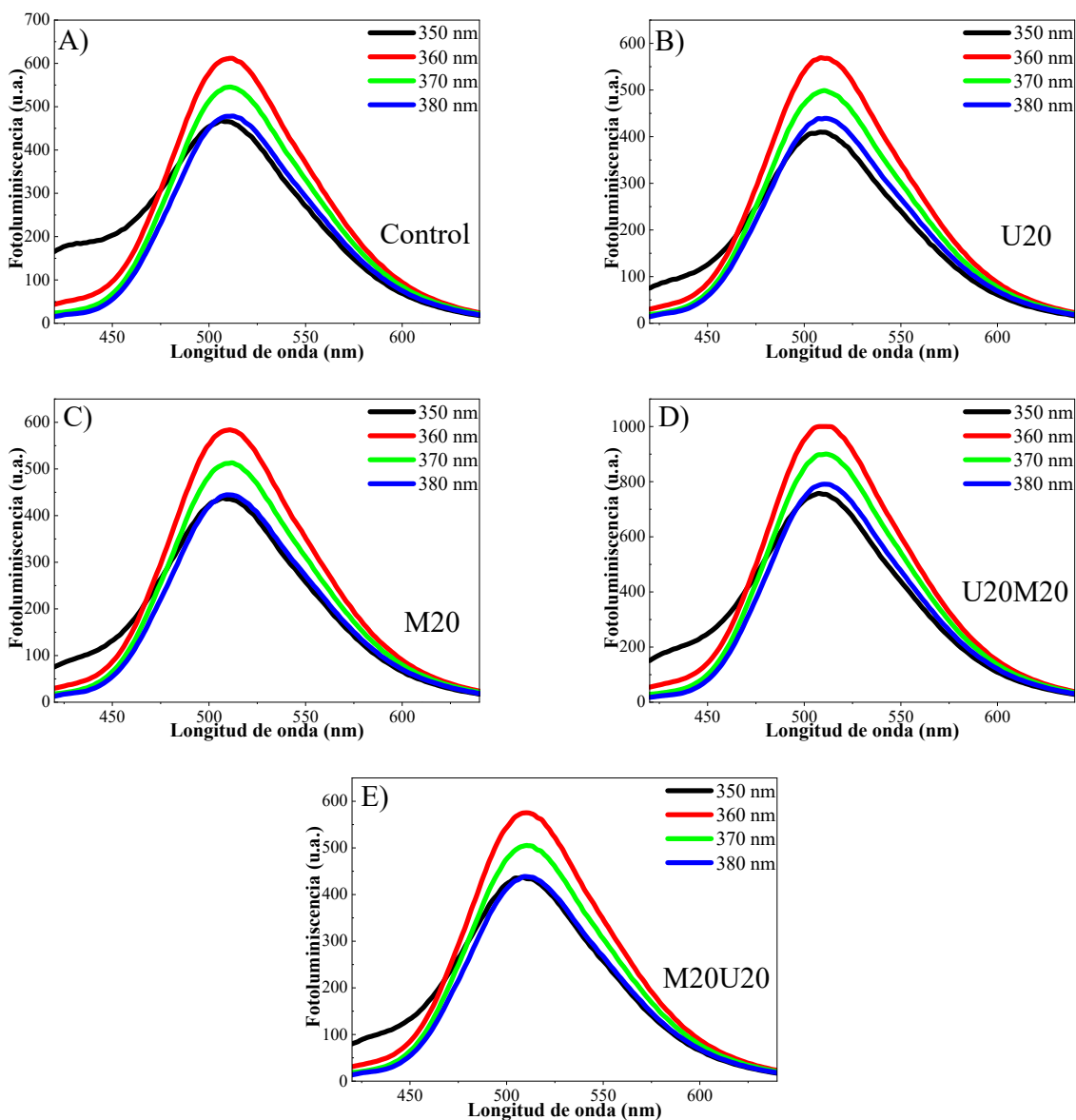


Figura 6.14: Espectros de fotoluminiscencia de muestras del sistema TP + AA + CAF obtenido a diferentes longitudes de onda de excitación. A) Muestra control, B) muestra U20, C) muestra M20, D) muestra U20M20 y E) muestra M20U20. Concentración de 1:3 (muestra:agua destilada).

Entre las muestras analizadas del sistema TP + AA + CAF, la muestra U20M20 (**Figura 6.14D**) presenta la mayor intensidad de emisión fotoluminiscente, lo que sugiere que la combinación de US y MW favorece la formación de centros emisores más eficientes o una mejor pasivación superficial del material. En contraste, las

muestras U20 (**Figura 6.14B**), M20 (**Figura 6.14C**) y M20U20 (**Figura 6.14E**) muestran intensidades menores pero comparables entre sí, mientras que la muestra control (**Figura 6.14A**) exhibe una respuesta intermedia.

Tabla 6.4: Parámetros espectrales obtenidos de los espectros de emisión excitados a 160 nm del sistema TP + AA + CAF.

Muestra	λ_{inicio} (nm)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	λ_{final} (nm)	Ancho (nm)	Intensidad máxima (u.a.)
Control	437.0	511.0	613.0	176.0	611.72
U20	441.5	508.5	613.0	171.5	569.36
M20	442.5	510.5	613.0	170.5	583.82
U20M20	442.5	508.5	612.0	169.5	1000.10
M20U20	442.0	510.0	613.0	171.0	575.29

En la **Tabla 6.4** se detallan los datos correspondientes a la longitud de onda de excitación de 360 nm de varias muestras del sistema TP + AA + CAF. Se observa que el pico máximo de emisión se sitúa en el rango de 508.5 a 511 nm, teniendo una estabilidad independientemente de los métodos aplicados. El rango de emisión oscila entre 169.5 y 176 nm; esto sugiere que la distribución de los centros emisores no experimentó alteraciones significativas respecto a los tratamientos aplicados. La muestra U20M20 presenta la mayor intensidad fotoluminiscente, lo que podría sugerir una mayor eficiencia en los procesos de recombinación radiativa.

En comparación con el primer sistema, los espectros del segundo sistema presentan una emisión ligeramente desplazada hacia mayores longitudes de onda y un incremento general en la intensidad fotoluminiscente. Este comportamiento sugiere que la incorporación de cafeína como fuente de nitrógeno modifica el entorno electrónico y superficial del CQD, posiblemente favoreciendo la generación de nuevos estados emisivos o defectos superficiales asociados al dopaje de nitrógeno. La presencia de estructuras aromáticas y grupos nitrogenados provenientes de la cafeína podría contribuir a una mayor conjugación electrónica y una recombinación

radiativa más eficiente, promoviendo la emisión en la región verde del espectro visible.

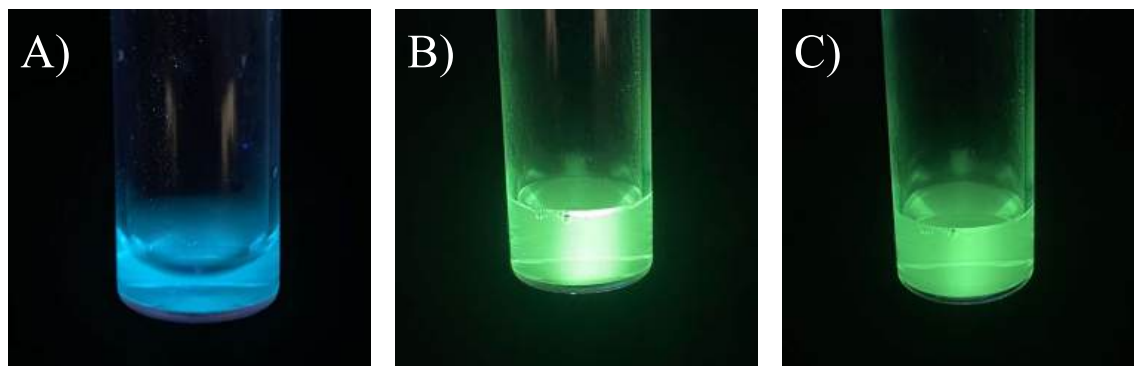


Figura 6.15: Muestras con más de un año de edad. A) Muestra U20 del sistema TP + AA, B) muestra M20 del sistema TP + AA y C) muestra U20M20 del sistema TP + AA + CAF.

Cabe destacar que las muestras conservaron sus propiedades fotoluminiscentes durante más de un año de almacenamiento a temperatura ambiente (**Figura 6.15**), sin apreciarse una disminución significativa de la intensidad de emisión ni cambios evidentes en la coloración de la fluorescencia. Este comportamiento sugiere una elevada estabilidad temporal de los CQDs sintetizados.

6.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y QUÍMICA

6.3.1 ESPECTROS DE ABSORBANCIA FT-IR

La **Figura 6.16** nos muestra los espectros de absorción FT-IR de los precursores utilizados durante la síntesis.

En el ácido ascórbico se observa una banda ancha alrededor de 3350 cm^{-1} correspon-

diente a vibraciones de estiramiento del enlace O–H, característica de compuestos con grupos hidroxilo. La banda en 1756 cm^{-1} es particularmente relevante, ya que se atribuye al estiramiento C=O del grupo lactona, siendo una de las señales más diagnósticas de este compuesto.

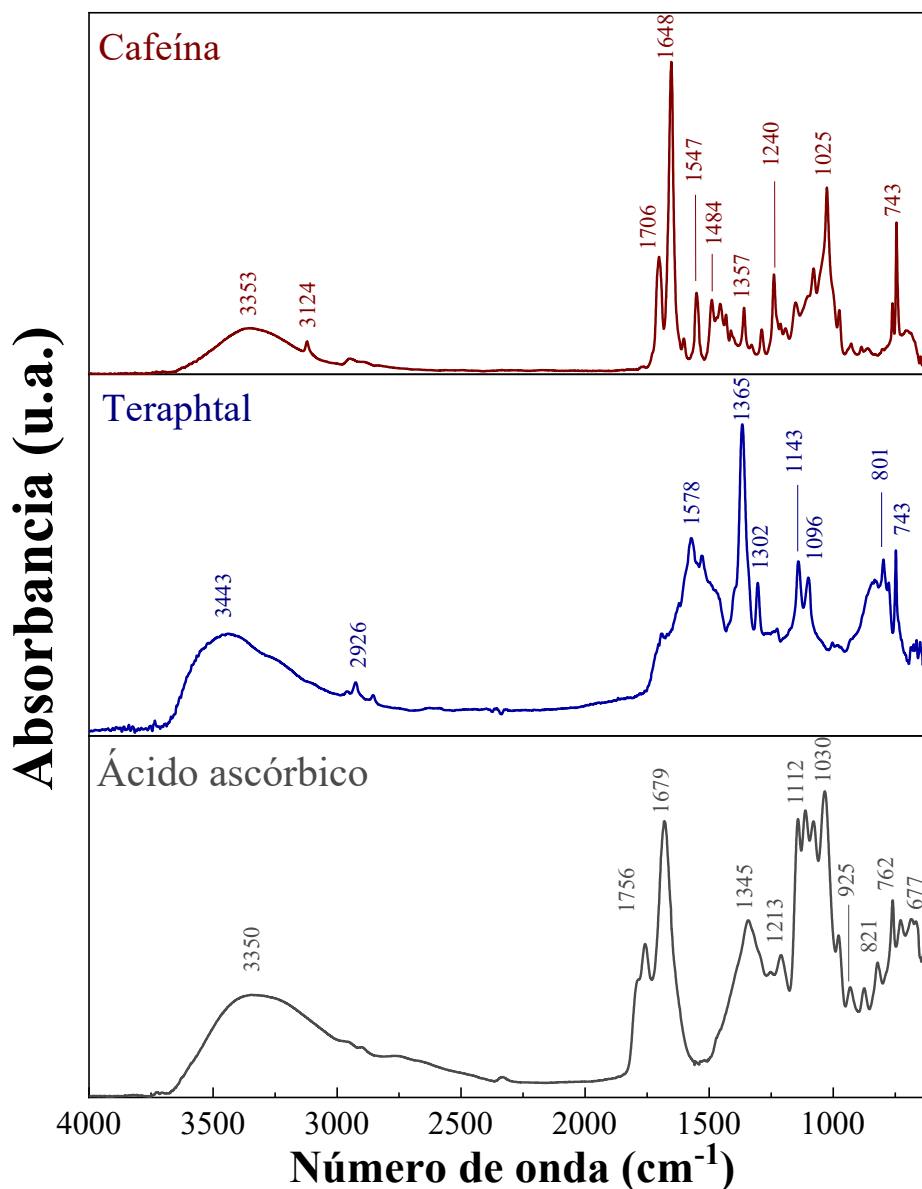


Figura 6.16: Espectros de absorbancia FT-IR correspondientes a los diferentes precursores implementados en la síntesis de los CQDs.

La banda en 1679 cm^{-1} puede asociarse al estiramiento $\text{C}=\text{C}$ del sistema enólico conjugado, mientras que las señales en la región de $1345\text{--}1213\text{ cm}^{-1}$ corresponden a vibraciones de deformación $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ y estiramiento $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, respectivamente. Las bandas observadas en 1112 y 1030 cm^{-1} también se asocian a enlaces $\text{C}-\text{O}$, y las señales por debajo de 925 cm^{-1} corresponden a deformaciones fuera del plano de los grupos funcionales presentes.

Para el compuesto denominado teraphthal presentan bandas características del sistema macrocíclico altamente conjugado. Se observa una señal en 1578 cm^{-1} atribuida a vibraciones del esqueleto del anillo ftalocianina ($\text{C}=\text{N}$ y $\text{C}=\text{C}$ conjugados).

Las bandas en 1365 y 1302 cm^{-1} se asocian a vibraciones simétricas del grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$), confirmando la presencia del compuesto en su forma salina. Las señales en la región de $1143 - 1096\text{ cm}^{-1}$ pueden atribuirse a vibraciones $\text{C}-\text{N}$ del sistema heterocíclico, mientras que las bandas en 801 y 743 cm^{-1} corresponden a deformaciones fuera del plano del sistema aromático extendido.

En el caso de la cafeína, el espectro muestra una serie de bandas características de su estructura purínica. Las señales en 1706 y 1648 cm^{-1} se atribuyen a los estiramientos $\text{C}=\text{O}$ de los grupos carbonilo presentes en el anillo de xantina, siendo la banda en 1648 cm^{-1} la más intensa del espectro y reflejo del carácter conjugado $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{N}$ del sistema heterocíclico. La banda en 1547 cm^{-1} corresponde a vibraciones $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{N}$ conjugadas del anillo aromático, mientras que las señales en 1357 y 1240 cm^{-1} se asocian a vibraciones $\text{C}-\text{N}$ del sistema heterocíclico, lo cual resulta relevante dado que estas mismas vibraciones son rastreables en las muestras tratadas del sistema TP+AA+CAF. Finalmente, la banda en 743 cm^{-1} corresponde a deformaciones fuera del plano del sistema aromático.

Los espectros FT-IR del sistema TP + AA (**Figura 6.17**) muestran una evolución clara en función de la combinación de los precursores y condiciones de tratamiento. En la muestra control se identifican bandas bien definidas correspondientes a los precursores: la señal en 2924 cm^{-1} atribuida a vibraciones de estiramiento $\text{C}-\text{H}$, la banda en 1700 cm^{-1} asociada a grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) del ácido ascórbico, las

bandas en 1455 y 1373 cm^{-1} correspondientes a vibraciones $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}-\text{N}$ del sistema macrocíclico de la ftalocianina, la señal en 1060 cm^{-1} atribuida a enlaces $\text{C}-\text{O}$, y las bandas en 749 y 697 cm^{-1} asociadas a la vibración $\text{Co}-\text{N}$ y deformaciones $\text{C}-\text{H}$ fuera del plano, respectivamente.

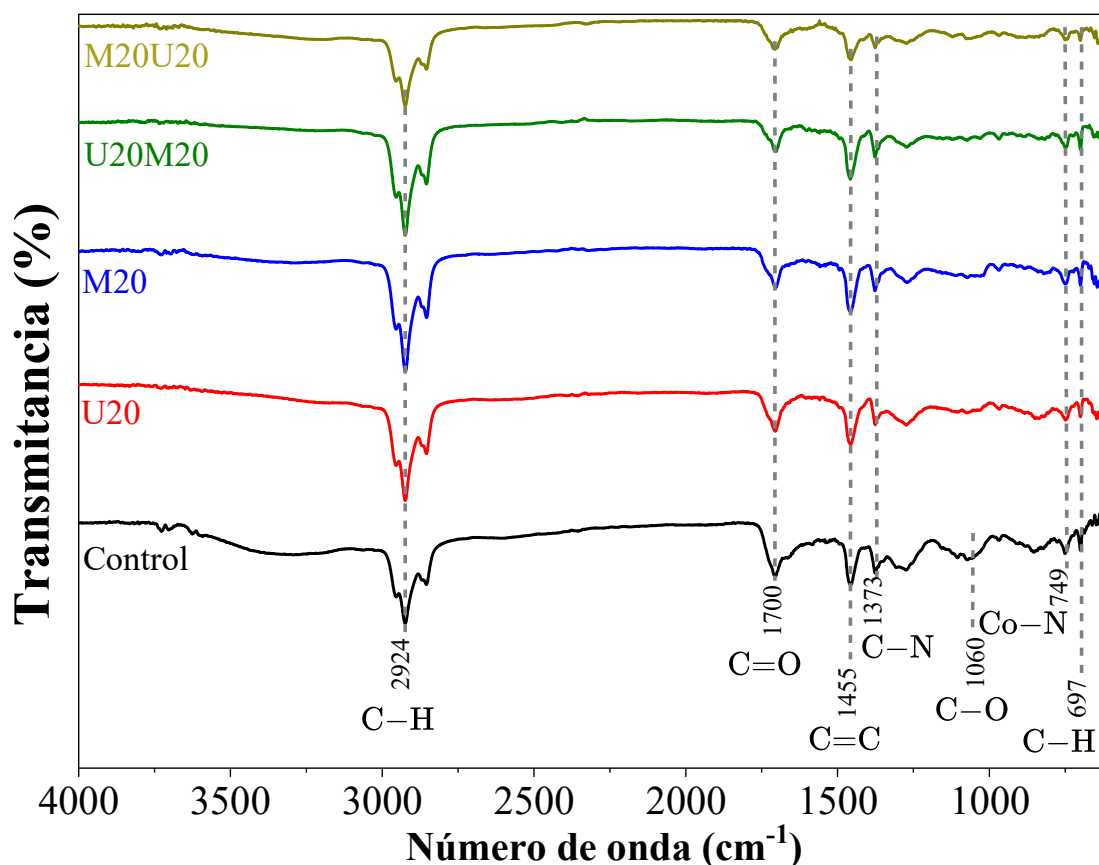


Figura 6.17: Espectros de transmitancia FT-IR de diferentes muestras del sistema TP + AA.

En las muestras U20 y M20 se observan modificaciones iniciales en la intensidad y forma de las bandas asociadas a los grupos $\text{C}=\text{O}$ ($\sim 1700\text{ cm}^{-1}$) y $\text{C}-\text{O}$ ($\sim 1060\text{ cm}^{-1}$), lo que sugiere el inicio de procesos de transformación química del ácido ascórbico. Estas variaciones se vuelven más evidentes en la muestra U20M20, donde se aprecia un mayor ensanchamiento de las bandas en la región de $1500\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, indicando una interacción más significativa entre los precursores. A pesar de estos cambios, las bandas características de la ftalocianina, especialmente las señales en 749 y 697

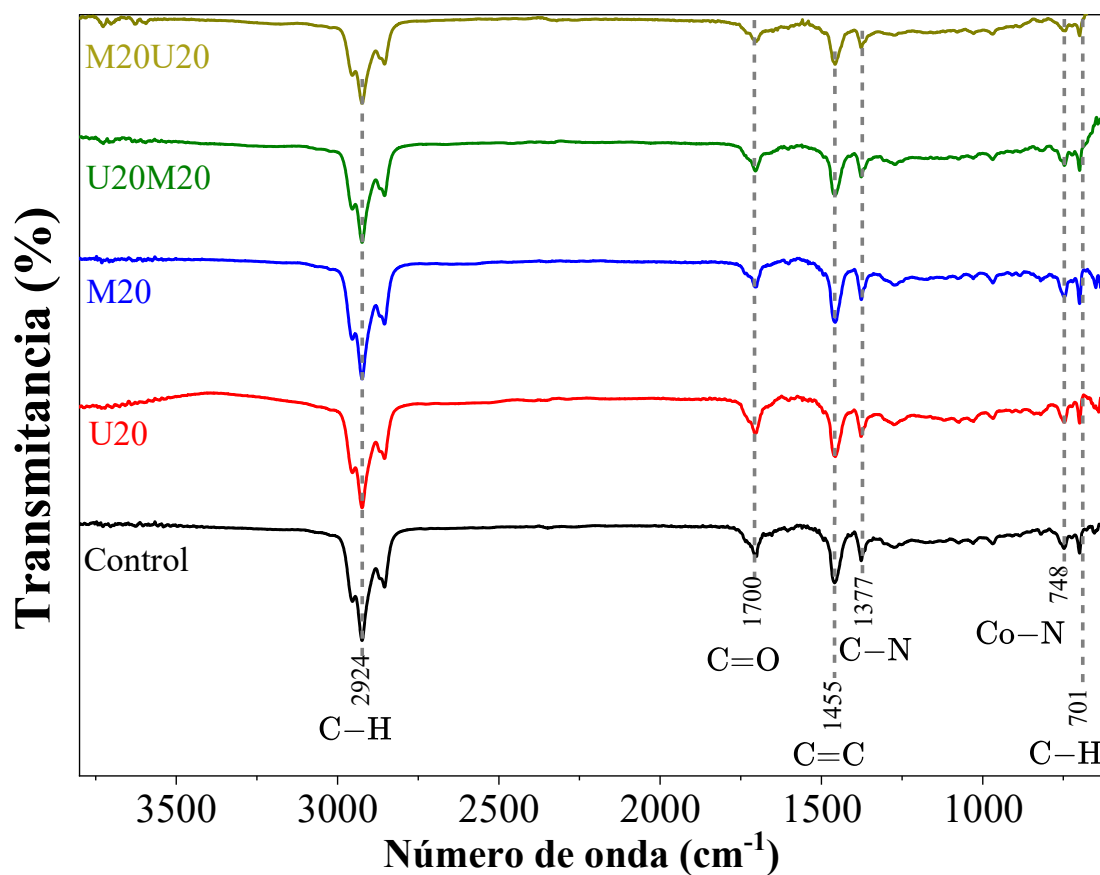


Figura 6.18: Espectros de transmitancia FT-IR de diferentes muestras del sistema TP + AA + CAF.

cm^{-1} , se mantienen en todas las muestras, lo que indica que el núcleo macrocíclico permanece estructuralmente presente.

Los espectros FT-IR del sistema TP + AA + CAF (**Figura 6.18**) muestran una mayor complejidad en comparación con el primer sistema, particularmente en la región de $1700\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$. En la muestra control se identifican las bandas características de los tres precursores: la señal en 2924 cm^{-1} atribuida a vibraciones de estiramiento C-H, la banda en 1700 cm^{-1} asociada a grupos carbonilo (C=O), las señales en 1455 y 1377 cm^{-1} correspondientes a vibraciones C=C y C-N del sistema macrocíclico de la ftalocianina, y las bandas en 748 y 701 cm^{-1} atribuidas a la vibración Co-N y deformaciones C-H fuera del plano, respectivamente.

En las muestras sometidas a tratamiento (U20 y M20) se observan modificaciones

en la intensidad y forma de las bandas asociadas a los grupos C=O ($\sim 1700\text{ cm}^{-1}$) y en la región de $1455\text{--}1377\text{ cm}^{-1}$, lo que sugiere la participación de los precursores en las transformaciones químicas del sistema. Estas variaciones se intensifican en la muestra U20M20, donde se aprecia un mayor ensanchamiento de las bandas en la región de $1500\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, indicando una interacción más significativa entre los precursores.

La muestra U20M20 presenta las modificaciones más pronunciadas, evidenciadas por un ensanchamiento generalizado de las bandas y una disminución en la definición espectral, particularmente en la región de $1700\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$. Este comportamiento es consistente con la formación de estructuras carbonosas más desordenadas, posiblemente con incorporación de nitrógeno proveniente de la cafeína. A pesar de estos cambios, las bandas características de la ftalocianina, especialmente las señales en 748 y 701 cm^{-1} , se mantienen en todas las muestras, indicando la preservación del núcleo macrocíclico.

6.3.2 ESPECTROS RAMAN

Los espectros Raman de las muestras del sistema TP + AA muestran la presencia de dos bandas características asociadas a materiales carbonosos: la banda D, relacionada con estructuras carbonosas desordenadas y defectos en la red, y la banda G, asociada a dominios grafiticos sp^2 . En la muestra control (**Figura 6.19A**) estas bandas se localizan en 1325 cm^{-1} (D) y 1545 cm^{-1} (G), y su presencia desde esta etapa sugiere que el sistema presenta cierto grado de conjugación aromática desde el inicio, probablemente asociado al núcleo de la ftalocianina.

En la muestra U20 (**Figura 6.19B**) se observa la aparición de bandas adicionales en 1103 y 1436 cm^{-1} , además de las bandas D y G en 1323 y 1544 cm^{-1} , lo que indica un aumento en la complejidad estructural y en el grado de desorden del material.

La muestra M20 (**Figura 6.19C**) presenta un comportamiento diferente: la banda D se desplaza hacia 1388 cm^{-1} con una intensidad notablemente mayor que la banda

G ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$), lo que sugiere una reorganización estructural inducida por el tratamiento térmico con mayor generación de defectos. Se identifica una señal en 1162 cm^{-1} que puede atribuirse a vibraciones del sistema heterocíclico del precursor.

La muestra M20 (**Figura 6.19C**) presenta un comportamiento diferente: la banda D se desplaza hacia 1388 cm^{-1} con una intensidad notablemente mayor que la banda G ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$), lo que sugiere una reorganización estructural inducida por el tratamiento térmico con mayor generación de defectos. Se identifica una señal en 1162 cm^{-1} que puede atribuirse a vibraciones del sistema heterocíclico del precursor.

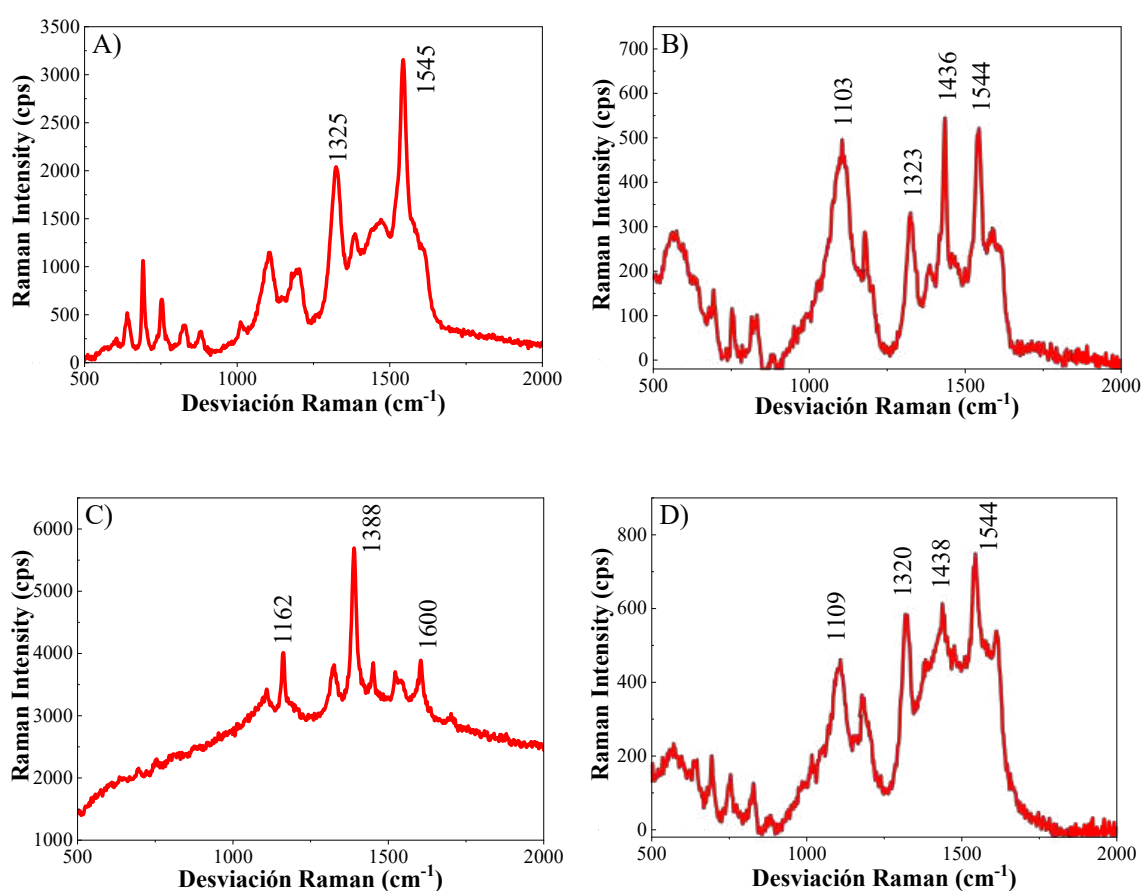


Figura 6.19: Espectros Raman de las muestras del sistema TP + AA. A) Muestra control, B) muestra U20, C) muestra M20 y D) muestra U20M20.

La muestra U20M20 (**Figura 6.19D**) presenta características intermedias, con bandas D y G bien definidas en 1320 y 1544 cm^{-1} respectivamente, acompañadas de

señales adicionales en 1109 y 1438 cm^{-1} , lo que indica la formación de un material carbonoso con un grado de orden estructural moderado.

En la **Tabla 6.5** se observa más fácilmente las posiciones de las bandas D y G. Los valores de la relación I_D/I_G indican cambios en el grado de desorden estructural de las muestras sintetizadas. Un aumento en esta relación sugiere una mayor densidad de defectos y alteraciones en la red carbonosa, posiblemente inducidas por los tratamientos de ultrasonido y microondas. La presencia de defectos estructurales y grupos funcionales superficiales puede modificar los estados electrónicos del material y contribuir a las propiedades luminiscentes observadas en los CQDs.

Tabla 6.5: Posición de las bandas D y G, y relación I_D/I_G de las muestras.

Muestra	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	I_D/I_G
Control	1325	1544	0.644
U20	1323	1544	0.635
M20	1389	1604	1.464
U20M20	1319	1544	0.781

Valores de I_D/I_G cercanos o superiores a 1 sugieren un material altamente desordenado y funcionalizado, característico de nanoestructuras carbonosas con una elevada densidad de defectos superficiales [159, 111].

6.4 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS

Con base en los resultados de fotoluminiscencia, se seleccionaron las muestras con mayor intensidad de emisión para su análisis mediante potencial zeta, dispersión de luz dinámica (DLS) y microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM).

6.4.1 POTENCIAL ZETA

El análisis de potencial zeta se realizó con el objetivo de evaluar la estabilidad coloidal de las muestras. Los valores obtenidos se encuentran en el rango de -5.9 a -15.4 mV, lo que indica una baja estabilidad coloidal en todas las muestras analizadas.

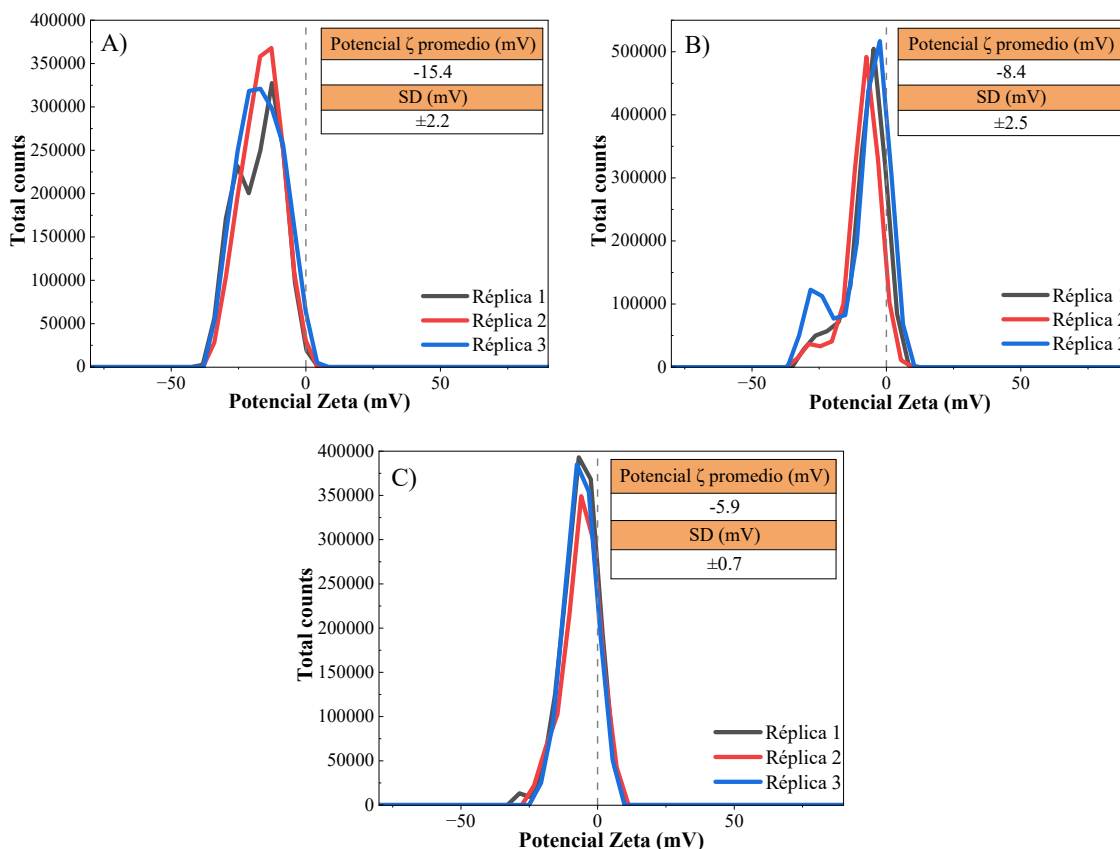


Figura 6.20: Distribución del potencial zeta para diferentes muestras. A) Muestra U20 del sistema TP + AA, B) muestra M20 del sistema TP + AA y C) muestra U20M20 del sistema TP + AA + CAF.

La muestra U20 (**Figura 6.20A**) presenta un valor de -15.4 ± 2.2 mV, lo que sugiere una estabilidad moderada, aunque insuficiente para evitar la agregación. La muestra M20 (**Figura 6.20B**) muestra un valor de -8.4 ± 2.5 mV, indicando una menor estabilidad electrostática y una mayor tendencia a la agregación.

La muestra U20M20 en presencia de cafeína (**Figura 6.20C**) presenta el valor más bajo de potencial zeta (-5.9 ± 0.7 mV), lo que indica una estabilidad coloidal limitada. Sin embargo, esta muestra presenta una distribución de tamaño más homogénea, lo que sugiere que, aunque las interacciones electrostáticas son débiles, pueden existir otros mecanismos de interacción, como interacciones $\pi - \pi$, que favorecen una organización más uniforme del sistema. En conjunto, estos resultados indican que las partículas formadas presentan una tendencia a la agregación cuando son conservadas por un tiempo considerable (más de 3 meses).

6.4.2 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO (DLS)

Los resultados obtenidos muestran que las distribuciones de tamaño se encuentran en el rango de cientos de nanómetros a escala micrométrica. En particular, la muestra U20 (**Figura 6.21A**) presenta una distribución altamente polidispersa, con tamaños que se extienden hasta varios micrómetros, lo que indica la presencia de agregados.

La muestra M20 (**Figura 6.21B**) muestra una distribución más definida, centrada en el rango de 500–900 nm, aunque aún fuera del rango típico de puntos cuánticos de carbono.

La muestra U20M20 (**Figura 6.21C**) en presencia de cafeína presenta la distribución más homogénea, con tamaños predominantes entre 400 y 700 nm. Sin embargo, en todos los casos, los tamaños observados son significativamente mayores a los esperados para puntos cuánticos de carbono (≤ 10 nm), lo que indica que el material obtenido corresponde a estructuras carbonosas agregadas o nanopartículas funcionalizadas, más que a puntos cuánticos bien definidos.

Estos resultados son consistentes con los análisis de FT-IR y Raman, que evidencian la formación de materiales carbonosos desordenados, así como con los resultados de fotoluminiscencia, donde la emisión puede atribuirse a estados superficiales más que a efectos de confinamiento cuántico.

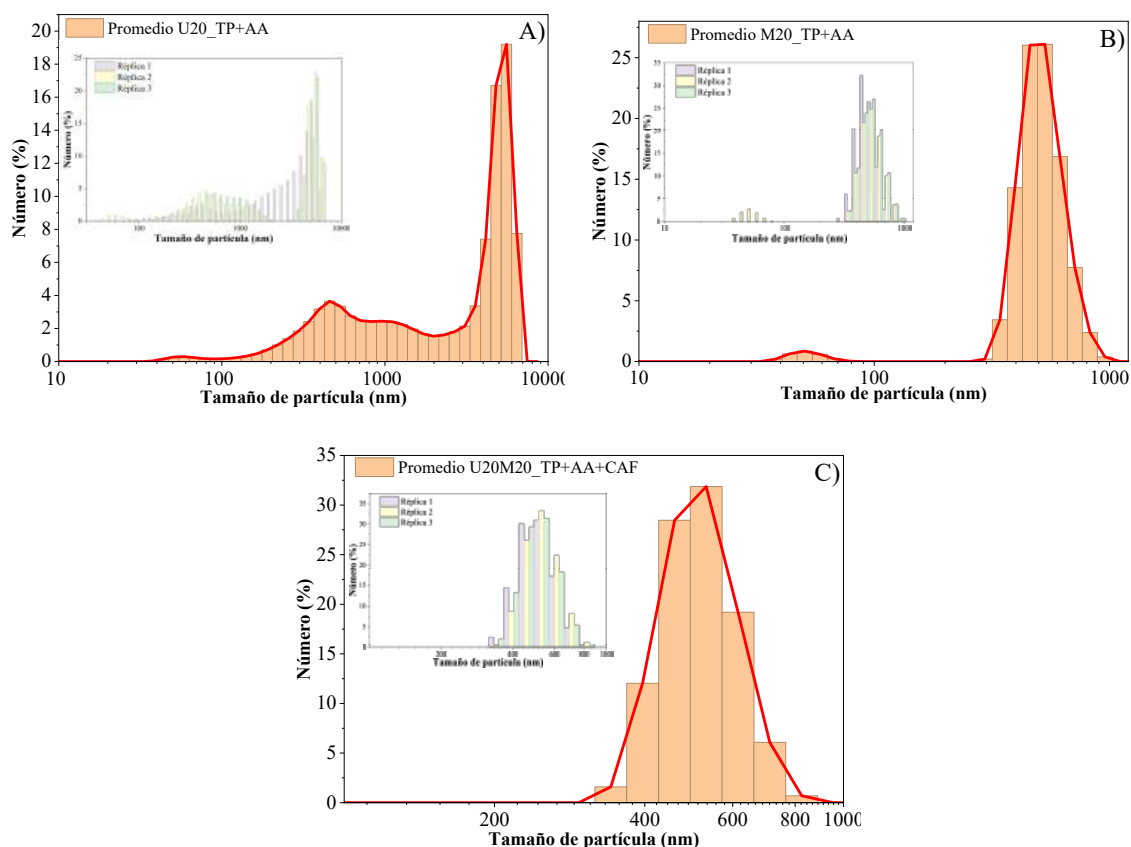


Figura 6.21: Distribución de tamaño de partícula obtenida por DLS. A) Muestra U20 del sistema TP + AA, B) muestra M20 del sistema TP + AA y C) muestra U20M20 del sistema TP + AA + CAF.

6.4.3 MICROGRAFÍAS POR HRTEM

Las micrografías obtenidas mediante HRTEM evidencian la formación de estructuras nanométricas con morfología predominantemente cuasi-esférica, características de puntos cuánticos de carbono.

En la muestra U20 (**Figura 6.22**) se observan nanopartículas con tamaños en el rango aproximado de 5 a 12 nm, presentando una distribución de tamaños amplia (polidispersidad). Las partículas exhiben una morfología aproximadamente esférica, aunque se identifican zonas con agregación, lo cual puede atribuirse tanto al proceso de síntesis como al secado de la muestra durante la preparación para TEM. Estos resultados sugieren un sistema en el que el crecimiento de los núcleos predomina

sobre la nucleación, favoreciendo la formación de partículas de mayor tamaño.

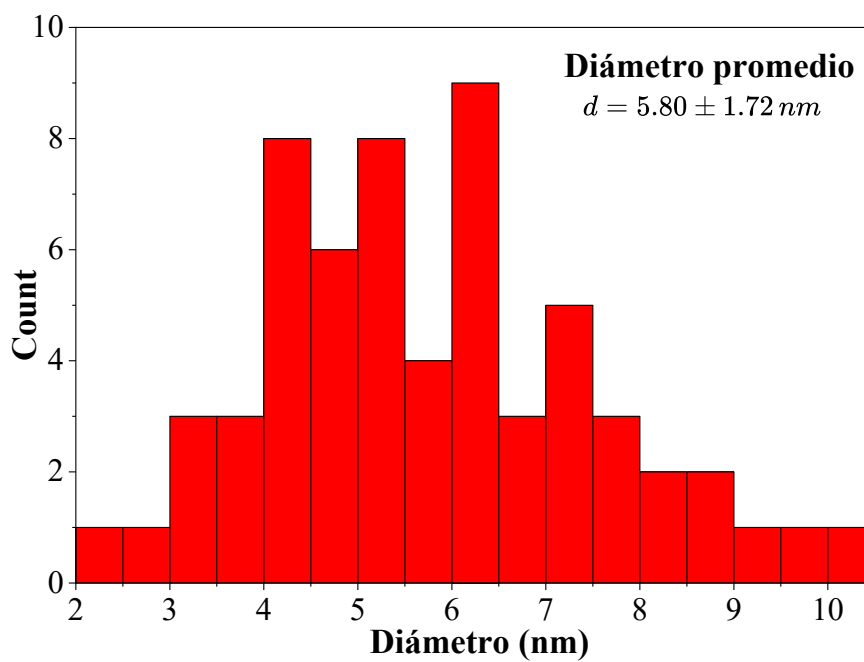
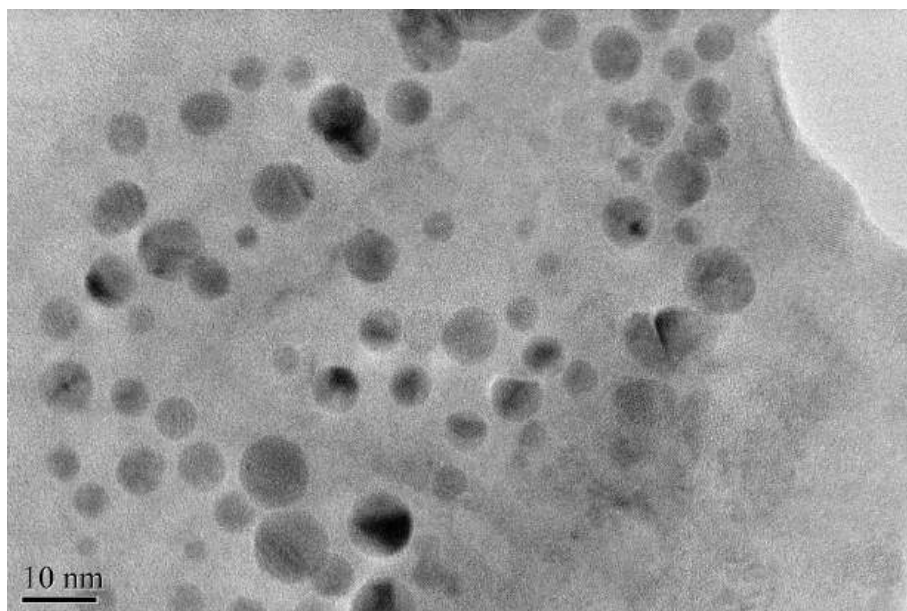


Figura 6.22: Micrografía TEM e histograma de distribución de tamaño de la muestra U20 del sistema TP + AA.

La muestra M20 (**Figura 6.23**) presenta nanopartículas con tamaños más pequeños, en el rango aproximado de 2 a 6 nm, y una distribución de tamaños más homogénea

en comparación con U20. Las partículas muestran una morfología bien definida y una menor tendencia a la agregación.

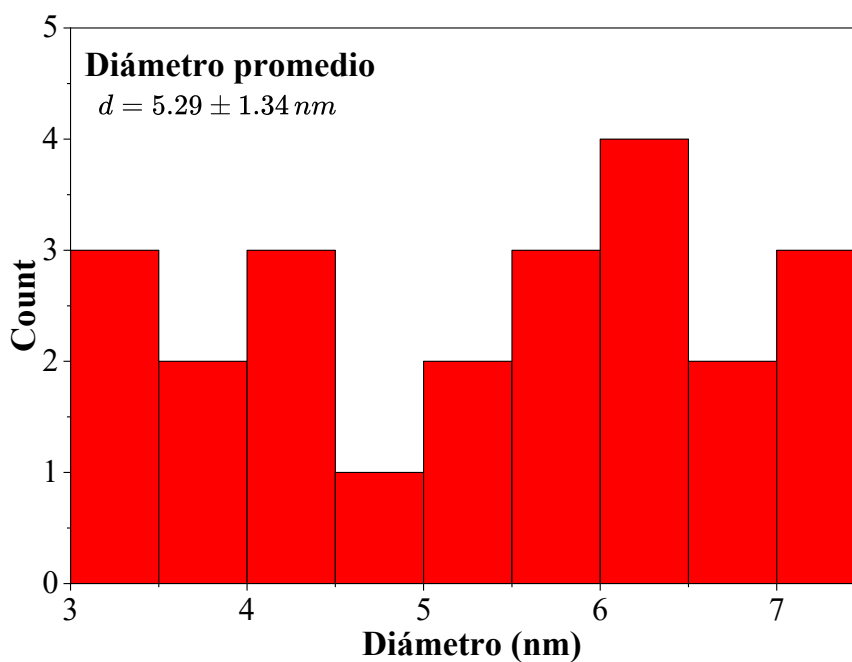
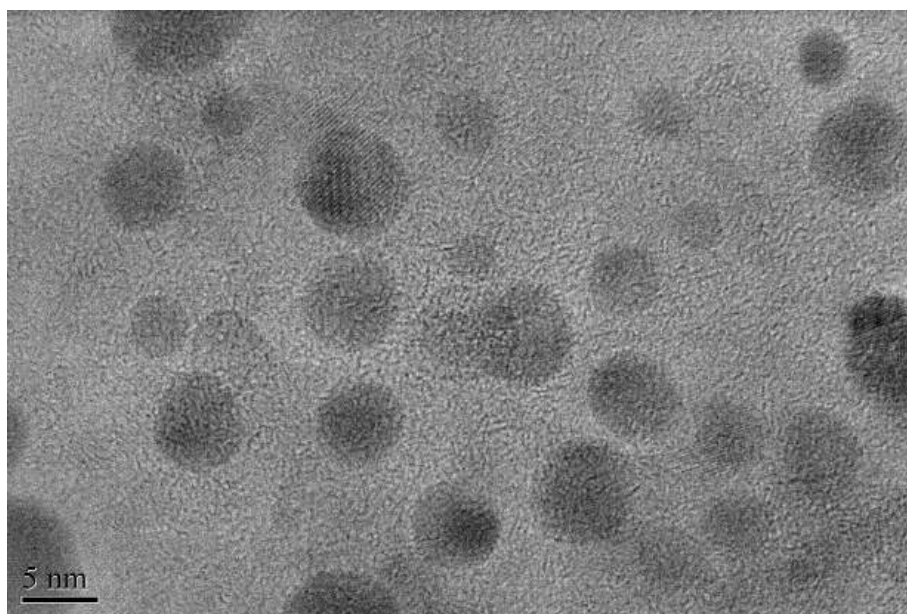


Figura 6.23: Micrografía TEM e histograma de distribución de tamaño de la muestra M20 del sistema TP + AA.

En la muestra U20M20 (**Figura 6.24**) se identifican estructuras nanométricas con tamaños comparables a los observados en M20; sin embargo, las partículas presentan

una menor definición morfológica y contraste, lo que sugiere una posible modificación en su estructura interna o en la composición superficial.

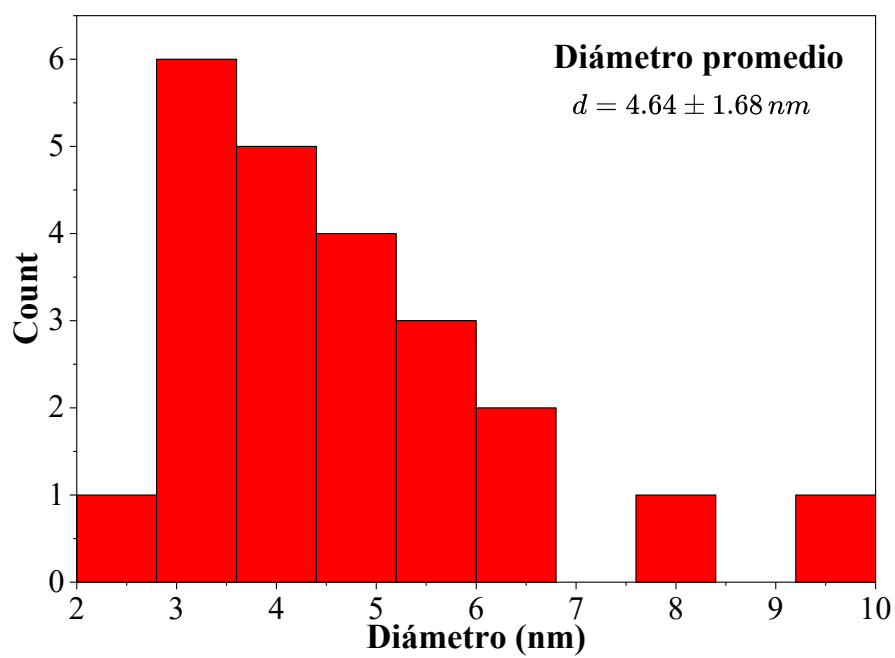
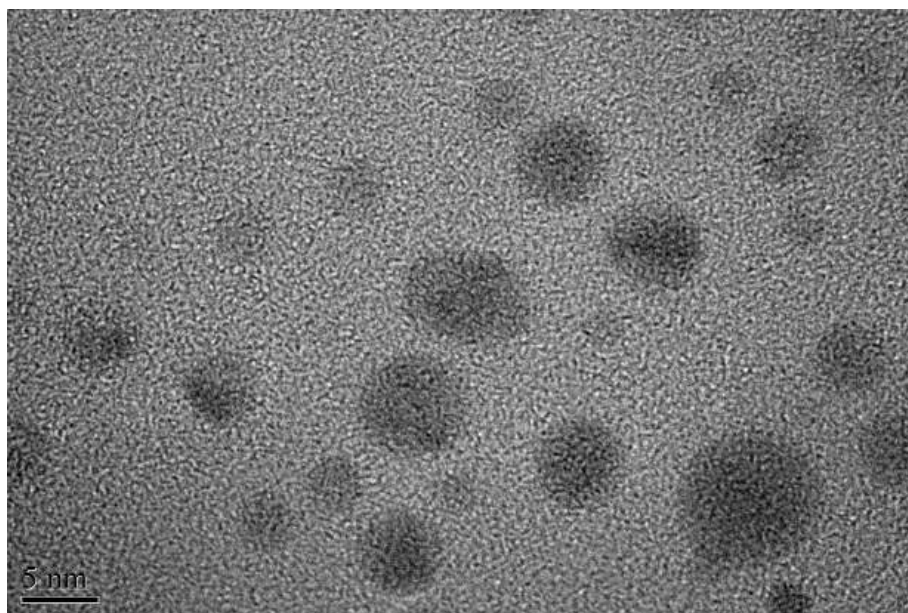


Figura 6.24: Micrografía TEM e histograma de distribución de tamaño de la muestra U20M20 del sistema TP + AA + CAF.

La presencia de cafeína en el sistema precursor podría influir en los procesos de carbonización y pasivación superficial, dando lugar a estructuras más amorfas o con diferente densidad electrónica, lo cual se refleja en la menor nitidez observada en las micrografías.

Los histogramas de distribución de tamaño obtenidos a partir de las micrografías HRTEM confirman la formación de nanopartículas en la escala nanométrica para las tres muestras sintetizadas. La muestra U20 presentó el mayor diámetro promedio (5.80 ± 1.72 nm) y una distribución de tamaños más amplia, indicando una mayor polidispersidad y tendencia a la agregación. La muestra M20 mostró un tamaño promedio ligeramente menor (5.29 ± 1.34 nm) y una distribución más homogénea, sugiriendo una nucleación más controlada durante la síntesis. Finalmente, la muestra U20M20 presentó el menor tamaño promedio (4.64 ± 1.68 nm), lo que podría estar relacionado con la presencia de cafeína en el sistema precursor, favoreciendo la formación de estructuras carbonosas más pequeñas y menos definidas morfológicamente.

CONCLUSIÓN

En el presente trabajo se logró la síntesis de puntos cuánticos de carbono luminiscentes a partir de ácido ascórbico y teraphtal mediante la aplicación de ultrasonido (42 kHz) durante 10–20 min, irradiación de microondas (2.45 GHz) durante 10–20 s y la combinación de ambos métodos. Además, la incorporación de cafeína en el sistema permitió obtener una síntesis aparentemente más eficiente, evidenciada por una fluorescencia más intensa en las muestras obtenidas.

Los resultados demuestran que los tratamientos de ultrasonido y microondas son capaces de inducir transformaciones químicas y estructurales en los precursores, favoreciendo la formación de nanoestructuras carbonosas con propiedades luminiscentes destacables.

La evaluación de las muestras revela que la formación de especies fluorescentes en el sistema TP + AA depende de los tratamientos de síntesis, mientras que en el sistema TP + AA + CAF la fluorescencia se observó incluso en ausencia de tratamiento. Estos resultados sugieren que la incorporación de cafeína favorece la generación de centros emisivos asociados a modificaciones en la química superficial del material.

El análisis por HRTEM confirmó la formación de nanopartículas con dimensiones nanométricas (2–12 nm) y morfología predominantemente cuasi-esférica, características de los CQDs. Asimismo, se observaron diferencias en la distribución de tamaños y el grado de agregación entre las distintas condiciones de síntesis, evidenciando la influencia de los parámetros de procesamiento sobre la morfología final de los materiales.

El análisis FT-IR confirmó la presencia de grupos funcionales oxigenados y nitrogenados en los CQDs sintetizados. La incorporación de cafeína favoreció la formación de funcionalidades nitrogenadas adicionales, evidenciando modificaciones en la química superficial que pueden influir en las propiedades ópticas del material.

El análisis Raman confirmó la naturaleza carbonosa de las muestras sintetizados y evidenció la presencia de un grado considerable de desorden estructural, consistente con la formación de CQDs altamente funcionalizados.

El análisis de tamaño hidrodinámico y potencial zeta indicó que las muestras sintetizadas presentan tendencia a la agregación y una estabilidad coloidal moderada. Asimismo, la incorporación de cafeína favoreció una distribución de tamaños más uniforme en comparación con los sistemas sin este precursor.

Su aglomeración, lejos de ser una limitante, representa una ventaja para el desarrollo de sistemas biomédicos. La formación de estos agregados controlados incrementa localmente la densidad de grupos funcionales expuestos, actuando como una plataforma de anclaje multivalente que favorece la adsorción, adhesión y afinidad hacia macromoléculas biológicas o analitos específicos, un principio de diseño inter-superficial ampliamente validado en el desarrollo de inmunoensayos y dispositivos de biosensado clínicos [160].

El análisis de fotoluminiscencia revelaron una luminiscencia dominante en la región verde en todas las muestras, con picos de emisión situados entre 508.5 y 511.0 nm a una longitud de onda de excitación de 360 nm (región UV-A, violeta cercano) en ambos sistemas sintetizados. Se determinó que la presencia de cafeína (4 N) y teraphthal (8 N) influye notablemente en la formación de centros de emisión, lo cual se manifiesta en variaciones de la intensidad fluorescente y de la distribución de los estados emisivos superficiales. Además, se observó una evolución temporal de las propiedades de fluorescencia, lo que indica que los estados electrónicos responsables de la emisión continúan modificándose durante el envejecimiento del material.

El análisis UV-Vis mostró que los CQDs sintetizados exhiben características de absorción muy similares entre muestras, esto independientemente de los métodos aplicados. Los espectros sugieren la formación de CQDs con estructuras electrónicas comparables y un núcleo carbonoso común.

Los valores de energía de banda prohibida obtenidos sugieren que las propiedades ópticas de los CQDs están dominadas por estados superficiales asociados a grupos funcionales y defectos estructurales, evidenciando la relevancia de la química super-

ficial en la respuesta electrónica del material.

De manera integradora, los resultados obtenidos en este trabajo permiten concluir que los sistemas sintetizados corresponden a nanomateriales carbonosos con propiedades fotoluminiscentes, cuyo comportamiento fotónico se encuentra controlado principalmente por estados superficiales y defectos estructurales, más que por efectos de confinamiento cuántico estricto. La cafeína desempeña un papel activo en la modulación de los estados electrónicos del sistema, posiblemente a través del dopaje con nitrógeno y la generación de configuraciones defectivas asociadas, mientras que la combinación de ultrasonido e irradiación de microondas (U20M20) representa la condición de síntesis más favorable para obtener materiales con mayor luminiscencia y menor tamaño de partícula (~ 4.64 nm) y con alta fotoestabilidad. Los métodos empleados en esta síntesis presentan ventajas importantes, ya que son rápidos, de bajo costo y compatibles con principios de química verde. Cabe mencionar que este estudio contribuye además en el entendimiento de los mecanismos de formación y emisión de CQDs sintetizados por rutas verdes, abriendo perspectivas para el desarrollo de nanomateriales luminiscentes con potencial de aplicación en biosensado, detección óptica e imagenología.

APÉNDICE A

ARTÍCULO CIENTÍFICO

A lo largo de mis estudios en la maestría, tuve el honor de participar en diferentes congresos y pude ser coautora de un artículo científico. Esto me ayudó en el desarrollo de mi carácter científico y me dieron experiencias y herramientas para seguir creciendo como científica.

Pérez, I.A.T., de la Cruz Martínez, B.I., Bueno, D.S.Z. et al. (2025) Green synthesis and study of the luminescent properties of graphene quantum dots. MRS Advances 10, 1575–1580. <https://doi.org/10.1557/s43580-025-01133-x>

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



ORIGINAL PAPER



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

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

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

Abstract

Quantum dots (QDs) have a high light conversion coefficient, and the light they re-emit tends to have a very narrow spectrum. Graphene is considered one of the leading candidates for its application as a future element in nanoelectronics. Pure graphene is of interest as a highly durable membrane or a highly efficient sensor, while graphene quantum dots (GQDs) with a modified surface can be used in semiconductor electronics as a basis for organic diodes, light emitters, biosensors, and chemical sensors. The methods for producing graphene quantum dots involve the use of toxic compounds such as acids (HNO_3 , H_2SO_4), KMnO_4 , sodium borohydride, hydrazine hydrate, and dimethylhydrazine. The aim of this research is to carry out the "greener" synthesis of graphene quantum dots (GQDs). Ultrasound was applied for 12 h to black carbon and graphite precursors with reducing agents. The obtained nanoparticles were characterized by FTIR spectroscopy and UV–Vis spectroscopy.

APÉNDICE B

CONTRIBUCIÓN A CAPÍTULO DE LIBRO

Kharissova, O. V., Zúñiga Bueno, D. S. y de la Cruz Martínez, B. I. (2023) Síntesis por irradiación de microondas y ultrasonido de los puntos cuánticos con las propiedades luminiscentes. En *Avances Científicos y Tecnológicos en México I* (Tomo IV: Físico Matemáticas y Ciencias de la Tierra, pp. 177–184). Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. ISBN: 978-607-8821-46-4.



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

SÍNTESIS POR IRRADIACIÓN DE MICROONDAS Y ULTRASONIDO LOS PUNTOS CUÁNTICOS CON LAS PROPIEDADES LUMINISCENTES

Oxana V. Kharissova, Daniela S. Zúñiga Bueno, Brayan I. de la Cruz Martínez

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Universidad Autónoma de Nuevo León
oxana.kharissova@uanl.edu.mx, daniela.zunigabn@uanl.edu.mx,

RESUMEN

El carbono es un elemento muy versátil. Los puntos cuánticos de carbono han ganado recientemente atención debido a sus amplias aplicaciones en los sectores de la energía, la salud y el medio ambiente, y otras industrias debido a sus útiles propiedades optoelectrónicas, eléctricas y catalíticas. Los principales efectos físicos de la cuantización del tamaño en puntos cuánticos, con los que se asoció el interés de la física fundamental en estas nanoestructuras. Por lo tanto, en la física de los sistemas de dimensión cero, surgen nuevas direcciones asociadas con la investigación fundamental y exploratoria orientada a problemas centrada en el desarrollo de los fundamentos físicos para el uso de nanocristales semiconductores en una amplia gama de aplicaciones, desde la nanoelectrónica hasta la medicina. Los puntos cuánticos de grafeno tienen una baja citotoxicidad y no inducen la generación de especies reactivas de oxígeno por parte de los neutrófilos. Los estudios de objetos nanoestructurados que contienen carbono son importantes en relación con las perspectivas de su aplicación debido a la combinación única de una serie de propiedades clave, que incluyen fotoluminiscencia (PL) sintonizable, fotoestabilidad, compatibilidad biológica y tamaños moleculares que permiten crear un compuesto químico con cualquier biomolécula sin descomponer su función. Los métodos de producción de los puntos cuánticos de grafeno implican el uso de compuestos explosivos o tóxicos tales como ácidos HNO_3 , H_2SO_4 , KMnO_4 , borohidruro de sodio, entre otros. Así, el uso de métodos basados en ellos se asocia con riesgos para el medio ambiente y la salud humana. El objetivo de la presente investigación era la obtención de los puntos cuánticos de grafeno (GQDs) a partir de ácido ascórbico y tartrálico (un macrociclo tipo ftalocirina metálica) aplicando irradiación de microondas y ultrasonido. Los reactivos tartrálico y ácido ascórbico fueron añadidos en agua destilada (AD). En el experimento, el tiempo de exposición a irradiación de microondas era de 20 segundos y la aplicación de ultrasonido era de 10-20 minutos. Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas mediante espectroscopia de FT-IR, espectroscopia de UV-vis, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Las nanopartículas obtenidas son puntos cuánticos de grafeno de tamaño de 3-5 nm. La fotoluminiscencia de ellos es de color verde-limón cual no disminuye con el tiempo.

INTRODUCCIÓN

Existen nanoestructuras o nanomateriales a base de carbono, los cuales son fullerenos, grafeno, nanodiamantes (NDs), nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs), nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs), así como los puntos de carbono (CDs por sus siglas en inglés). Cada uno de estos nanomateriales tiene propiedades y estructuras diferentes que resultan ser únicas e interesantes para el estudio. Se pueden emplear tanto como para la detección de enfermedades y sondas fluorescentes con fines de bioimagen como para aplicaciones terapéuticas, entre otros campos de estudio [1].

Los puntos de carbono (CDs) son nanomateriales de carbono fluorescentes de dimensión cero. Tienen increíbles propiedades de fotoluminiscencia (PL) y no son tóxicos. Ideales para su uso en el campo de la bioimagen, diodos emisores de luz (LED), catalistas, entre otros. Los CDs están clasificados por su estructura, estos nanomateriales tienen dimensiones de <10 nm. Tiene cuatro principales grupos en su clasificación: puntos cuánticos de grafeno (GQDs), nanopuntos de carbono (CNPs), puntos cuánticos de carbono (CQDs) y puntos de polímero (PDs). Existen dos rutas de síntesis para estos nanomateriales: top-down y bottom-up. "Top-down" es la ruta que se basa en descomponer estructuras de carbono grandes, como el grafito, nanotubos de carbono, nanodiamantes, entre otros, mediante métodos como descarga de arco y ablación con láser.

TOMO IV FÍSICO MATEMÁTICAS Y CIENCIAS DE LA TIERRA

PÁGINA 177

Kharissova, O. V., Treviño Pérez, I. A. y Zúñiga Bueno, D. S. (2025) Síntesis “verde” a baja temperatura de los puntos cuánticos de carbono como tintas fluorescentes. En Avances Científicos y Tecnológicos en México II (Tomo IV: Físico Matemáticas y Ciencias de la Tierra, pp. 75–82). Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. ISBN: 978-607-8821-57-0.

AVANCES CIENTÍFICOS Y TECNOLÓGICOS EN MÉXICO II

CENTRO DE INVESTIGACIONES EN ÓPTICA, A. C.

SÍNTESIS “VERDE” A BAJA TEMPERATURA DE LOS PUNTOS CUÁNTICOS DE CARBONO COMO TINTAS FLUORESCENTES

Oxana Vasilievna Kharissova, Isauro Alejandro Treviño Pérez, Daniela Sarahí Zúñiga Bueno

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Universidad Autónoma de Nuevo León.
oxana.kharissova@uanl.edu.mx, daniela.zunigabn@uanl.edu.mx



RESUMEN

Los puntos cuánticos de carbono (CQDs) son una nueva clase de nanomateriales de carbono fluorescentes de dimensión cero (0D) con tamaños inferiores a 10 nm. En 2004, Xu et al. fueron pioneros en la preparación de los CQDs. Las nanopartículas de CQD tienen propiedades especiales como fotoluminiscencia, propiedades ópticas con alto rendimiento cuántico (QY), fabricación simple y rentable a partir de biomateriales, propiedades de excitación y emisión ajustables, alta estabilidad térmica y óptica, fácil funcionalización química y poca citotoxicidad con buena biocompatibilidad. Estas nanopartículas de carbonos han atraído considerable atención debido a sus excepcionales propiedades y ventajas, lo que los hace versátiles en una amplia gama de aplicaciones. Su fotoluminiscencia, combinada con su biocompatibilidad, solubilidad en agua y varios grupos funcionales de superficie, posicionan a los CQDs como componentes críticos en los campos de la nanotecnología, la ciencia de los materiales y la medicina. Pero uno de los problemas de la producción de CQDs es la utilización de sustancias nocivas (HNO_3 , H_2SO_4 , KMnO_4 , hidrato de hidracina entre otros), lo que está asociado con los riesgos para la salud humana y para el medio ambiente y limitación de uso de estas nanoestructuras para aplicaciones médicas. Como objetivo de este trabajo fue estudiar la síntesis de los QDs por el método “verde” a partir de agua destilada, grafeno o grafeno oxidado, o grafito, o carbón negro con agentes reductoras (terafthal (sal de cobalto de 4,5-octacarboxiftalocianina) y ácido ascórbico, o ácido cítrico) en las proporciones 1:1:1 o 1:1:2, aplicando el ultrasonido (US) a una frecuencia de 40 kHz durante 10-20 minutos e irradiación de microondas (MW) durante 10-20 segundos. Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas mediante espectroscopia de FTIR, espectroscopia de UV-vis, fluorescencia.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, nos encontramos en la segunda fase del calendario de la implantación de la nanotecnología. En dicha fase se encuentra el enfoque para síntesis de nanopartículas “top-down” conviviendo con el otro enfoque llamado “bottom-up”. El enfoque “top-down” consiste en la destrucción, rompimiento o desgaste de un material de macro escala para reducirlo a nano escala (10^{-9} m), mientras que en el enfoque “bottom-up” se utilizan métodos químicos para la agrupación o acumulación de moléculas, grupos o átomos [1].

Los puntos cuánticos son un tipo de nanopartículas, estas tienen diámetros menores a 10 nm, conformada por 10 a 10,000 átomos. Descubiertas en 1981, por el físico ruso Alexei Ekimov (ganador del Premio Nobel de Química en 2023 por este descubrimiento), Ekimov y su colega intentaba conocer las propiedades ópticas de partículas dopadas con átomos de cobre. Mediante un tratamiento térmico, obtuvo estas nanopartículas a las cuales llamaría “microcristales tridimensionales semiconductores” [2]. Después en 1986, el físico Mark Reed nombraría estos microcristales como “puntos cuánticos (quantum dot, QD)” [3].

Presentan increíbles propiedades luminiscentes debidas al confinamiento cuántico que exhiben las nanopartículas. El efecto de confinamiento cuántico describe que, cuando un fotón con la energía necesaria incide contra el punto cuántico, es excitado un electrón desde su banda de valencia hasta su banda de conducción, haciendo un hueco en su lugar, mejor conocido como excitón (electrón-hueco). Cuando el tamaño del punto cuántico es menor al radio de Bohr del excitón, se genera energía de confinamiento debido a que el excitón es comprimido [4]. Se entiende que cuando más

APÉNDICE C

DIVULGACIÓN CIENTÍFICA

Exposición de póster en congreso XXII Encuentro: Participación de la Mujer en la Ciencia (2025) en León, México.



Exposición de póster en el 33rd International Materials Research Congress (IMRC 2025) en Cancún, México.



Exposición de póster en congreso XXIII Encuentro: Participación de la Mujer en la Ciencia (2026) en León, México.



BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Ekimov and A. Onushchenko, “Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals,” *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, vol. 34, p. 345, 1981.
- [2] S. Modi, N. F. Higgs, D. Sheehan, L. D. Griffin, and J. T. Kittler, “Quantum dot conjugated nanobodies for multiplex imaging of protein dynamics at synapses,” *Nanoscale*, vol. 10, pp. 10 241–10 249, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/C7NR09130C>
- [3] S. Pandey and D. Bodas, “High-quality quantum dots for multiplexed bioimaging: A critical review,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 278, p. 102137, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102137>
- [4] I. Martynenko, A. Litvin, F. Purcell-Milton, A. Baranov, A. Fedorov, and Y. Gun’ko, “Application of semiconductor quantum dots in bioimaging and biosensing,” *J. Mater. Chem. B*, vol. 5, pp. 6701–6727, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/C7TB01425B>
- [5] D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng, and P. H. Holloway, “Quantum dots and their multimodal applications: A review,” *Materials*, vol. 3, no. 4, pp. 2260–2345, 2010. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/ma3042260>
- [6] G. Selopal, H. Zhao, X. Tong, D. Benetti, F. Navarro-Pardo, Y. Zhou, D. Barba, F. Vidal, Z. Wang, and F. Rosei, “Highly stable colloidal ”giant ”quantum dots sensitized solar cells,” *Advanced Functional Materials*, vol. 27, p. 1701468, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/adfm.201701468>
- [7] B. Gidwani, V. Sahu, S. S. Shukla, R. Pandey, V. Joshi, V. K. Jain, and A. Vyas, “Quantum dots: Prospectives, toxicity, advances and applications,” *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, vol. 61, p. 102308, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.102308>
- [8] F. Part, C. Zaba, O. Bixner, C. Zafiu, S. Hann, E.-K. Ehmoser, and M. Huber-Humer, “Traceability of fluorescent engineered nanomaterials and their fate in complex liquid waste matrices,” *Environmental Pollution*, vol. 214, pp. 795–805, 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.032>

- [9] M. Giroux, Z. Zahra, O. Salawu, R. Burgess, K. Ho, and A. Adeleye, “Assessing the environmental effects related to quantum dot structure, function, synthesis and exposure,” *Environmental Science: Nano*, vol. 9, pp. 867–910, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/D1EN00712B>
- [10] D. Kuznetsov, D. Krylsky, S. Dezhurov, A. Gratchev, V. Neschisliaev, E. Orlova, and A. Kuznetsova, “Quantum dots are time bomb: Multiscale toxicological study,” *Chemico-Biological Interactions*, vol. 374, p. 110396, 2023. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2023.110396>
- [11] J. Bi, C. Mo, S. Li, M. Huang, Y. Lin, P. Yuan, Z. Liu, B. Jia, and S. Xu, “Immunotoxicity of metal and metal oxide nanoparticles: from toxic mechanisms to metabolism and outcomes,” *Biomaterials Science*, vol. 11, pp. 4151–4183, 2023. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/D3BM00271C>
- [12] X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H. J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, and W. A. Scrivens, “Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 40, pp. 12 736–12 737, 2004, pMID: 15469243. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ja040082h>
- [13] X. Liu, L. Liu, X. Hu, S. Zhou, R. Ankri, D. Fixler, and Z. Xie, “Multimodal bioimaging based on gold nanorod and carbon dot nanohybrids as a novel tool for atherosclerosis detection,” *Nano Research*, vol. 11, pp. 1262–1273, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1739-4>
- [14] X. Chen, J. Bai, Y. Ma, G. Yuan, J. Mei, L. Zhang, and L. Ren, “Multifunctional sensing applications of biocompatible n-doped carbon dots as ph and fe³⁺ sensors,” *Microchemical Journal*, vol. 149, p. 103981, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.103981>
- [15] X. Bao, Y. Yuan, J. Chen, Z. Bohan, D. Li, D. Zhou, P. Jing, G. Xu, Y. Wang, K. Hola, D. Shen, C. Wu, L. Song, C. Liu, R. Zboril, and S. Qu, “In vivo theranostics with near-infrared-emitting carbon dots—highly efficient photothermal therapy based on passive targeting after intravenous administration,” *Light: Science and Applications*, vol. 7, p. 91, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41377-018-0090-1>
- [16] T. Feng, X. Ai, G. an, P. Yang, and Y. Zhao, “Charge-convertible carbon dots for imaging-guided drug delivery with enhanced in vivo cancer therapeutic efficiency,” *ACS Nano*, vol. 10, pp. 4410–4420, 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b00043>

-
- [17] X. Tian, A. Zeng, Z. Liu, C. Zheng, Y. Wei, P. Yang, M. Zhang, Y. Fanwen, and F. Xie, “Carbon quantum dots: In vitro and in vivo studies on biocompatibility and biointeractions for optical imaging,” *International Journal of Nanomedicine*, vol. 15, pp. 6519–6529, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.2147/IJN.S257645>
- [18] National Nanotechnology Initiative, “About nanotechnology,” Online, 2025, available: <https://lc.cx/XJ0AWf>.
- [19] S. Bayda, M. Adeel, T. Tuccinardi, M. Cordani, and F. Rizzolio, “The history of nanoscience and nanotechnology: From chemical–physical applications to nanomedicine,” *Molecules*, vol. 25, p. 112, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/molecules25010112>
- [20] D. Barber and I. Freestone, “An investigation of the origin of the colour of the lycurgus cup by analytical tem,” *Archaeometry*, vol. 32, pp. 33–45, 2007. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1990.tb01079.x>
- [21] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, and C. Higgitt, “The lycurgus cup-a roman nanotechnology,” *Gold Bulletin*, vol. 40, pp. 270–277, 2007. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/BF03215599>
- [22] F. Wagner, S. Haslbeck, L. Stievano, S. Calogero, Q. Pankhurst, and K.-P. Martinek, “Before striking gold in gold-ruby glass,” *Nature*, vol. 407, pp. 691–692, 2000. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/35037661>
- [23] Wikimedia Commons, “Hispano-moresque - bowl for sausage making - walters 481100,” Online image, 2012, available: <https://lc.cx/85ZRDM>.
- [24] The New York Times, “The first nanotechnologists,” Online, 2005, available: <https://lc.cx/T3wiLU>.
- [25] M. Reibold, P. Paufler, A. Levin, W. Kochmann, N. Pätzke, and D. Meyer, “Materials - carbon nanotubes in an ancient damascus sabre,” *Nature*, vol. 444, p. 286, 2006. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/444286a>
- [26] R. P. Feynman, “There’s plenty of room at the bottom,” *Engineering and Science*, vol. 23, no. 5, pp. 22–36, 1960.
- [27] N. Taniguchi, “On the basic concept of ‘nano-technology’,” in *Proceedings of the International Conference on Production Engineering, Tokyo, Part II*. Tokyo, Japan: Japan Society of Precision Engineering, 1974, pp. 18–23.

- [28] K. E. Drexler, "Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 78, pp. 5275–5278, 1981. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1073/pnas.78.9.5275>
- [29] E. Drexler, *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*. Anchor Press/Doubleday, 1986.
- [30] G. Binnig and H. Rohrer, "Scanning tunneling microscopy," *Helvetica Physica Acta*, vol. 55, pp. 726–735, 1982.
- [31] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, "C₆₀: Buckminsterfullerene," *Nature*, vol. 318, pp. 162–163, 1985. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/318162a0>
- [32] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/354056a0>
- [33] M. A. Reed, R. T. Bate, K. Bradshaw, W. M. Duncan, W. R. Frensley, J. W. Lee, and H. D. Shih, "Spatial quantization in gaas-algaas multiple quantum dots," *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena*, vol. 4, no. 1, pp. 358–360, 1986. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1116/1.583331>
- [34] A. Sahu and D. Kumar, "Core-shell quantum dots: A review on classification, materials, application, and theoretical modeling," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 924, p. 166508, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166508>
- [35] N. Kumar and R. Kumar, "Chapter 1 - introduction," in *Nanotechnology and Nanomaterials in the Treatment of Life-threatening Diseases*, N. Kumar and R. Kumar, Eds. Oxford: William Andrew Publishing, 2014, pp. 1–51. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-26433-4.00001-4>
- [36] L. E. Oloore, M. A. Gondal, I. K. Popoola, and A. Popoola, "Cadmium sulfide quantum dots–organometallic halide perovskite bilayer electrode structures for supercapacitor applications," *ChemElectroChem*, vol. 7, no. 2, pp. 486–492, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/celec.201901969>
- [37] Z. Azimi, M. Alimohammadian, and B. Sohrabi, "Graphene quantum dots based on mechanical exfoliation methods: A simple and eco-friendly technique," *ACS Omega*, vol. 9, no. 29, pp. 31 427–31 437, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c00453>

- [38] S. Ahirwar, S. Mallick, and D. Bahadur, “Electrochemical method to prepare graphene quantum dots and graphene oxide quantum dots,” *ACS Omega*, vol. 2, no. 11, pp. 8343–8353, 2017, pMID: 31457373. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01539>
- [39] Y. Yan, S. Manickam, E. Lester, T. Wu, and C. H. Pang, “Synthesis of graphene oxide and graphene quantum dots from miscanthus via ultrasound-assisted mechano-chemical cracking method,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 73, p. 105519, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105519>
- [40] T. Maxwell, M. G. Nogueira-Campos, S. Smith, M. Doomra, Z. Thwin, and S. Santra, “Chapter 15 - quantum dots,” in *Nanoparticles for Biomedical Applications*, ser. Micro and Nano Technologies, E. J. Chung, L. Leon, and C. Rinaldi, Eds. Elsevier, 2020, pp. 243–265. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816662-8.00015-1>
- [41] B. Karimi, M. Shafiee Afarani, and A. Arabi, “Hydrothermal synthesis of cadmium selenide quantum dots: effect of reducing agent,” *Applied Physics A*, vol. 126, p. 706, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03903-w>
- [42] C. Reilly, S. Keller, S. Nakamura, and S. Denbaars, “Metalorganic chemical vapor deposition of inn quantum dots and nanostructures,” *Light: Science and Applications*, vol. 10, p. 150, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41377-021-00593-8>
- [43] M. Tanaka and M. Sato, “Microwave heating of water, ice and saline solution: Molecular dynamics study,” *The Journal of chemical physics*, vol. 126, p. 034509, 2007. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.2403870>
- [44] M. Nazar, M. Hasan, B. Wirjosentono, B. A. Gani, and C. Nada, “Microwave synthesis of carbon quantum dots from arabica coffee ground for fluorescence detection of Fe^{3+} , Pb^{2+} , and Cr^{3+} ,” *ACS Omega*, vol. 9, no. 18, pp. 20 571–20 581, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c02254>
- [45] N. Sharma, I. Sharma, and M. K. Bera, “Microwave-assisted green synthesis of carbon quantum dots derived from *Calotropis gigantea* as a fluorescent probe for bioimaging,” *J Fluoresc*, vol. 32, pp. 1039–1049, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s10895-022-02923-4>
- [46] B. Jusuf, N. Sambudi, Isnaeni, and S. Samsuri, “Microwave-assisted synthesis of carbon dots from eggshell membrane ashes by using sodium hydroxide and their usage for degradation of methylene blue,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, pp. 7426–7433, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.032>

- [47] S. Kentish and M. Ashokkumar, *The Physical and Chemical Effects of Ultrasound*. New York, NY: Springer New York, 2011, pp. 1–12. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7472-3_1
- [48] G. Matyszczyk, T. Plocinski, P. Dłuzewski, A. Fidler, C. Jastrzebski, K. Lawniczak-Jablonska, A. Drzewiecka-Antonik, A. Wolska, and K. Krawczyk, “Sonochemical synthesis of sns and sns2 quantum dots from aqueous solutions, and their photo- and sonocatalytic activity,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 105, p. 106834, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2024.106834>
- [49] H. Zeger and I. Moreels, “Light absorption by colloidal semiconductor quantum dots,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 10 406–10 415, 2012. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/C2JM30760J>
- [50] V. I. Klimov, *Nanocrystal Quantum Dots*. CRC Press, 2010. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1201/EBK1439802639>
- [51] G. Güleroglu and C. Ünlü, “Spectroscopic investigation of defect-state emission in cdse quantum dots,” *Turkish Journal of Chemistry*, vol. 45, pp. 520–527, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3906/kim-2101-66>
- [52] A. Gaigalas, P. Deroose, L. Wang, and Y.-Z. Zhang, “Optical properties of cdse/zns nanocrystals,” *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*, vol. 119, pp. 610–628, 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.6028/jres.119.026>
- [53] A. P. Alivisatos, “Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots,” *Science*, vol. 271, no. 5251, pp. 933–937, 1996. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1126/science.271.5251.933>
- [54] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, “Synthesis and characterization of nearly monodisperse cde (e = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, no. 19, pp. 8706–8715, 1993. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ja00072a025>
- [55] Y. Shirasaki, G. J. Supran, M. G. Bawendi, and V. Bulović, “Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies,” *Nature Photonics*, vol. 7, no. 1, pp. 13–23, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.328>
- [56] S. Brkić, “Optical properties of quantum dots,” *European International Journal of Science and Technology*, vol. 5, 2016.

- [57] D. Dong, W. Wu, L. Lian, D. Feng, Y. Su, W. Li, and G. He, “Enhanced performances of quantum dot light-emitting diodes with doped emitting layer by manipulating the charge carrier balance,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 20, pp. 5018–5023, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/C7TC01142C>
- [58] E. Jang, S. Jun, H. Jang, J. Lim, B. Kim, and Y. Kim, “White-light-emitting diodes with quantum dot color converters for display backlights,” *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, vol. 22, pp. 3076–3080, 2010. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/adma.201000525>
- [59] I. Medintz, H. Uyeda, E. Goldman, and H. Mattoussi, “Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. nat. mater. 4, 435-446,” *Nature materials*, vol. 4, pp. 435–446, 2005. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/nmat1390>
- [60] H. Jin, Q. Jin, Z. Liang, Y. Liu, X. Qu, and Q. Sun, “Quantum dot based fluorescent traffic light nanoprobe for specific imaging of avidin-type biotin receptor and differentiation of cancer cells,” *Analytical Chemistry*, vol. 91, no. 14, pp. 8958–8965, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b00924>
- [61] S. Ghosh, K. Ghosal, S. Mohammad, and D. K. Sarkar, “Dendrimer functionalized carbon quantum dot for selective detection of breast cancer and gene therapy,” *The Chemical Engineering Journal*, vol. 373, pp. 468–484, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.023>
- [62] U. Wojda, E. Salinska, and J. Kuznicki, “Calcium ions in neuronal degeneration,” *IUBMB Life*, vol. 60, no. 9, pp. 575–590, 2008. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/iub.91>
- [63] S. Gupta, P. Kumar, B. Rath, V. Verma, R. Dhanda, P. devi, and M. Yadav, “Targeting of uropathogenic escherichia coli papg gene using crispr-dot nanocomplex reduced virulence of upec,” *Scientific Reports*, vol. 11, p. 17801, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-97224-4>
- [64] J. Blum, W. Prozialeck, J. Xiong, and J. Zelikoff, “Effects of maternal exposure to cadmium oxide nanoparticles during pregnancy on maternal and offspring kidney injury markers using a murine model,” *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A: Current Issues*, vol. 78, pp. 711–724, 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1080/15287394.2015.1026622>
- [65] A. Winiarska-Mieczan and M. Kwiecień, “The effect of exposure to cd and pb in the form of a drinking water or feed on the accumulation and distribution of these metals in the organs

- of growing wistar rats,” *Biological trace element research*, vol. 169, no. 2, pp. 230–236., 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s12011-015-0414-4>
- [66] Y. Lu, S. Xu, H. Chen, M. He, Y. Deng, C. Zhengwang, H. Pi, C. Chen, M. Li, Q. Ma, P. Gao, Y. Ji, L. Zhang, Z. Yu, and Z. Zhou, “Cdse/zns quantum dots induce hepatocyte pyroptosis and liver inflammation via nlrp3 inflammasome activation,” *Biomaterials*, vol. 90, pp. 27–39, 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.03.003>
- [67] X. Xiang, C. Wu, B.-R. Zhang, T. Gao, J. Zhao, L. Ma, F.-L. Jiang, and Y. Liu, “The relationship between the length of surface ligand and effects of cdte quantum dots on the physiological functions of isolated mitochondria,” *Chemosphere*, vol. 184, pp. 1108–1116, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.091>
- [68] G. Lin, Q. Ouyang, R. Hu, Z. Ding, J. Tian, Y. Feng, G. Xu, Q. Chen, X. Wang, and K.-T. Yong, “In vivo toxicity assessment of non-cadmium quantum dots in balb/c mice,” *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, vol. 11, pp. 341–350, 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.nano.2014.10.002>
- [69] T. Zhang, Y. Hu, M. Tang, L. Kong, J. Ying, T. Wu, Y. Xue, and Y. Pu, “Liver toxicity of cadmium telluride quantum dots (cdte qds) due to oxidative stress in vitro and in vivo,” *International Journal of Molecular Sciences (IJMS)*, vol. 16, pp. 23 279–23 299, 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/ijms161023279>
- [70] M. Gallagher, J. Buchman, T. Qiu, B. Zhi, T. Lyons, K. Landy, Z. Rosenzweig, C. Haynes, and H. Fairbrother, “Release, detection and toxicity of fragments generated during artificial accelerated weathering of cdse/zns and cdse quantum dot polymer composites,” *Environmental Science: Nano*, vol. 5, pp. 1694–1710, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/C8EN00249E>
- [71] Y. Wang and B. Nowack, “Dynamic probabilistic material flow analysis of nano-sio 2 , nano iron oxides, nano-ceo 2 , nano-al 2 o 3 , and quantum dots in seven european regions *,” *Environmental Pollution*, vol. 235, pp. 589–601, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.004>
- [72] A. Keller, S. McFerran, A. Lazareva, and S. Suh, “Global life cycle releases of engineered nanomaterials,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 15, p. 1692, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1692-4>
- [73] A. Lazareva and A. Keller, “Estimating potential life cycle releases of engineered nanomaterials from wastewater treatment plants,” *ACS Sustainable Chemistry and*

- Engineering*, vol. 2, no. 7, pp. 1656–1665, 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/sc500121w>
- [74] K. Pillai, P. Gray, C.-C. Tien, R. Bleher, L.-P. Sung, and T. Duncan, “Environmental release of core-shell semiconductor nanocrystals from free-standing polymer nanocomposite films,” *Environ. Sci.: Nano*, vol. 3, no. 3, pp. 657–669, 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/C6EN00064A>
- [75] J. Liu, J. Katahara, G. Li, S. Coe-Sullivan, and R. Hurt, “Degradation products from consumer nanocomposites: A case study on quantum dot lighting,” *Environmental science and technology*, vol. 46, no. 6, pp. 3220–3227, 2012. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/es204430f>
- [76] S. Yaping, B. Zhou, y. Lin, W. Wang, K. Fernando, P. Pathak, M. Mezziani, B. Harruff, X. Wang, H. Wang, P. Luo, H. Yang, M. Kose, B. Chen, L. Veca, and S.-Y. Xie, “Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, pp. 7756–7757, 2006. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ja062677d>
- [77] S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang, and B. Yang, “The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): Current state and future perspective,” *Nano Research*, vol. 8, no. 2, pp. 355–381, 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0644-3>
- [78] Y. Song, S. Zhu, and B. Yang, “Bioimaging based on fluorescent carbon dots,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 52, pp. 27 184–27 200, 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/C3RA47994C>
- [79] X. T. Lou, L. Zhan, and B. B. Chen, “Recent progress of carbon dots in fluorescence sensing,” *Inorganics*, vol. 13, p. 256, 2025. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/inorganics13080256>
- [80] Y. Xiong, J. Schneider, E. V. Ushakova, and A. L. Rogach, “Influence of molecular fluorophores on the research field of chemically synthesized carbon dots,” *Nano Today*, vol. 23, pp. 124–139, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.10.010>
- [81] Y. Chai, Y. Feng, K. Zhang, and J. Li, “Preparation of fluorescent carbon dots composites and their potential applications in biomedicine and drug delivery—a review,” *Pharmaceutics*, vol. 14, no. 11, p. 2482, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14112482>

- [82] L. E. Briand and V. Vetere, “Reacciones de oxidación-reducción,” in *Introducción a la química: curso con estrategias alternativas para la enseñanza de la Química CEAEQ*, ser. Libros de Cátedra. La Plata, Argentina: Editorial de la Universidad Nacional de La Plata, 2022, pp. 130–145.
- [83] D. Qu and Z. Sun, “The formation mechanism and fluorophores of carbon dots synthesized via a bottom-up route,” *Materials Chemistry Frontiers*, vol. 4, pp. 400–420, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/C9QM00552H>
- [84] I. J. Gómez, M. V. Sulleiro, N. Pizúrová, A. Bednařík, P. Lepcio, D. Holec, J. Preisler, and L. Zajíčková, “Spontaneous formation of carbon dots helps to distinguish molecular fluorophore species,” *Applied Surface Science*, vol. 610, p. 155536, 2023. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155536>
- [85] Y. Song, S. Zhu, S. Zhang, Y. Fu, L. Wang, X. Zhao, and B. Yang, “Investigation from chemical structure to photoluminescent mechanism: A type of carbon dots from the pyrolysis of citric acid and an amine,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, no. 23, pp. 5976–5984, 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/c5tc00813a>
- [86] A. Behrmann and A. W. Hofmann, “Ueber die amide der citronensäure; umwandlung derselben in pyridinverbindungen,” *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 17, no. 2, pp. 2681–2699, 1884. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/cber.188401702211>
- [87] W. J. Sell and T. H. Easterfield, “Lxxiii.—studies on citrazinic acid. part i,” *J. Chem. Soc., Trans.*, vol. 63, pp. 1035–1051, 1893. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/CT8936301035>
- [88] M. J. Krysmann, A. Kelarakis, P. Dallas, and E. P. Giannelis, “Formation mechanism of carbogenic nanoparticles with dual photoluminescence emission,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, no. 2, pp. 747–750, 2012, pMID: 22201260. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ja204661r>
- [89] Y. Zhang, X. Liu, Y. Fan, X. Guo, L. Zhou, Y. Lv, and J. Lin, “One-step microwave synthesis of n-doped hydroxyl-functionalized carbon dots with ultra-high fluorescence quantum yields,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 33, pp. 15 281–15 287, 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/C6NR03125K>
- [90] Q. Xu, Y. Liu, C. Gao, J. Wei, H. Zhou, Y. Chen, C. Dong, T. S. Sreeprasad, N. Li, and Z. Xia, “Synthesis, mechanistic investigation, and application of photoluminescent sulfur

- and nitrogen co-doped carbon dots,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 9885–9893, 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/C5TC01912E>
- [91] W. Kasprzyk, S. Bednarz, P. Żmudzki, M. Galica, and D. Bogdal, “Novel efficient fluorophores synthesized from citric acid,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 44, pp. 34 795–34 799, 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/C5RA03226A>
- [92] W. Kasprzyk, S. Bednarz, and D. Bogdal, “Luminescence phenomena of biodegradable photoluminescent poly(diols citrates),” *Chemical communications (Cambridge, England)*, vol. 49, no. 57, pp. 6445–6447, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/c3cc42661k>
- [93] W. Kasprzyk, T. Świergosz, S. Bednarz, K. Walas, N. Bashmakova, and D. Bogdal, “Luminescence phenomena of carbon dots derived from citric acid and urea – molecular insight,” *Nanoscale*, vol. 10, no. 29, pp. 13 889–13 894, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/C8NR03602K>
- [94] J. B. Essner, J. A. Kist, L. Polo-Parada, and G. A. Baker, “Artifacts and errors associated with the ubiquitous presence of fluorescent impurities in carbon nanodots,” *Chemistry of Materials*, vol. 30, no. 6, pp. 1878–1887, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04446>
- [95] H. Ding, J. Wei, P. Zhang, Z.-Y. Zhou, Q. Gao, and H.-M. Xiong, “Solvent-controlled synthesis of highly luminescent carbon dots with a wide color gamut and narrowed emission peak widths,” *Small*, vol. 14, p. 1800612, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/sml.201800612>
- [96] A. Mohammed, “Nitrogen-doped carbon dots in food sensing: a review of detection mechanisms and applications,” *RSC Advances*, vol. 15, pp. 48 727–48 756, 2025. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/d5ra07515g>
- [97] W. Li, J. Tang, Y. Li, H. Bai, W. Zhang, J. Zhang, Y. Xiao, and W. Xu, “Preparation and fluorescent wavelength control of multi-color nitrogen-doped carbon nano-dots,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 12, p. 3190, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/nano11123190>
- [98] D. K. Dang, C. Sundaram, Y.-L. T. Ngo, J. S. Chung, E. J. Kim, and S. H. Hur, “One pot solid-state synthesis of highly fluorescent n and s co-doped carbon dots and its use as fluorescent probe for ag+ detection in aqueous solution,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 255, pp. 3284–3291, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.09.155>

- [99] A. I. Costa, P. D. Barata, B. Moraes, and J. V. Prata, “Carbon dots from coffee grounds: Synthesis, characterization, and detection of noxious nitroanilines,” *Chemosensors*, vol. 10, no. 3, p. 113, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/chemosensors10030113>
- [100] G. de la Torre, P. Vázquez, F. Agulló-López, and T. Torres, “Role of structural factors in the nonlinear optical properties of phthalocyanines and related compounds,” *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 9, pp. 3723–3750, 2004, pMID: 15352778. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/cr030206t>
- [101] A. B. Sorokin, “Phthalocyanine metal complexes in catalysis,” *Chemical reviews*, vol. 113, pp. 8152–8191, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/cr4000072>
- [102] N. Han, Y. Wang, L. Ma, J. Wen, J. Li, H. Zheng, X. Wang, F. Zhao, Y. Li, J. Fan, J. Zhong, T. Wu, D. Miller, J. Lu, S.-T. Lee, and Y. Li, “Supported cobalt polyphthalocyanine for high-performance electrocatalytic CO₂ reduction,” *Chem*, vol. 3, pp. 652–664, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.08.002>
- [103] J. Szymczak, T. Rebis, J. Mielcarek, and M. Kryjewski, “Electrochemical, spectrochemical and catalytical properties of cobalt(ii) phthalocyanine regioisomers studies,” *Synthetic Metals*, vol. 283, p. 116971, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116971>
- [104] K. Hola, Y. Zhang, Y. Wang, E. P. Giannelis, R. Zboril, and A. L. Rogach, “Carbon dots—emerging light emitters for bioimaging, cancer therapy and optoelectronics,” *Nano Today*, vol. 9, no. 5, pp. 590–603, 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2014.09.001>
- [105] H. Yi, J. Liu, J. Yao, R. Wang, W. Shi, and C. Lu, “Photoluminescence mechanism of carbon dots: Triggering multiple color emissions through controlling the degree of protonation,” *Molecules*, vol. 27, no. 19, p. 6517, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/molecules27196517>
- [106] L. Ai, Y. Yang, B. Wang, J. Chang, Z. Tang, B. Yang, and S. Lu, “Insights into photoluminescence mechanisms of carbon dots: advances and perspectives,” *Science Bulletin*, vol. 66, pp. 839–856, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.12.015>
- [107] X. Miao, D. Qu, D. Yang, B. Nie, Y. Zhao, H. Fan, and Z. Sun, “Synthesis of carbon dots with multiple color emission by controlled graphitization and surface functionalization,” *Advanced Materials*, vol. 30, no. 1, p. 1704740, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/adma.201704740>

- [108] Y. Dong, H. Pang, H. B. Yang, C. Guo, J. Shao, Y. Chi, C. M. Li, and T. Yu, “Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 52, pp. 7800–7804, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/anie.201301114>
- [109] L. Jiang, H. Ding, M. Xu, X. Hu, S. Li, M. Zhang, Q. Zhang, Q. Wang, S. Lu, Y. Tian, and H. Bi, “UV–vis–nir full-range responsive carbon dots with large multiphoton absorption cross sections and deep-red fluorescence at nucleoli and in vivo,” *Small*, vol. 16, no. 19, p. 2000680, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/smll.202000680>
- [110] S. Yang, J. Sun, X. Li, W. Zhou, Z. Wang, P. He, G. Ding, X. Xie, Z. Kang, and M. Jiang, “Large-scale fabrication of heavy doped carbon quantum dots with tunable-photoluminescence and sensitive fluorescence detection,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, pp. 8660–8667, 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/c4ta00860j>
- [111] S. N. Baker and G. A. Baker, “Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no. 38, pp. 6726–6744, 2010. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/anie.200906623>
- [112] J. Yu, C. Liu, K. Yuan, Z. Lu, Y. Cheng, L. Li, X. Zhang, P. Jin, F. Meng, and H. Liu, “Luminescence mechanism of carbon dots by tailoring functional groups for sensing Fe^{3+} ions,” *Nanomaterials*, vol. 8, no. 4, p. 233, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/nano8040233>
- [113] Q. Xu, Q. Zhou, Z. Hua, Q. Xue, C. Zhang, X. Wang, D. Pan, and M. Xiao, “Single-particle spectroscopic measurements of fluorescent graphene quantum dots,” *ACS Nano*, vol. 7, pp. 10 654–10 661, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/nn4053342>
- [114] L. Shi, J. H. Yang, H. B. Zeng, Y. M. Chen, S. C. Yang, C. Wu, H. Zeng, O. Yoshihito, and Q. Zhang, “Carbon dots with high fluorescence quantum yield: The fluorescence originates from organic fluorophores,” *Nanoscale*, vol. 8, pp. 14 374–14 378, 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/c6nr00451b>
- [115] H. Wang, T. Zhang, J. Zhu, Y. Zhai, H. Wang, X. Bai, B. Dong, and H. Song, “A novel mechanism for red emission carbon dots: Hydrogen bond dominated molecular states emission,” *Nanoscale*, vol. 9, pp. 13 042–13 051, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/c7nr03570e>
- [116] P. Zhu, K. Tan, Q. Chen, J. Xiong, and L. Gao, “Origins of efficient multiemission luminescence in carbon dots,” *Chemistry of Materials*, vol. 31, pp. 4732–4742, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00870>

- [117] Z. Wang, F. Yuan, X. Li, Y. Li, H. Zhong, L. Fan, and S. Yang, “53 % efficient red emissive carbon quantum dots for high color rendering and stable warm white-light-emitting diodes,” *Advanced Materials*, vol. 29, no. 37, p. 1702910, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/adma.201702910>
- [118] S. Khan, A. Gupta, N. C. Verma, and C. K. Nandi, “Time-resolved emission reveals ensemble of emissive states as the origin of multicolor fluorescence in carbon dots,” *Nano Letters*, vol. 15, pp. 8300–8305, 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03915>
- [119] C. Wang, Z. Xu, H. Cheng, H. Lin, M. G. Humphrey, and C. Zhang, “A hydrothermal route to water-stable luminescent carbon dots as nanosensors for ph and temperature,” *Carbon*, vol. 82, pp. 87–95, 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.035>
- [120] Q. L. Zhao, Z. L. Zhang, B. H. Huang, J. Peng, M. Zhang, and D. W. Pang, “Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electrooxidation of graphite,” *Chemical communications (Cambridge, England)*, vol. 41, pp. 5116–5118, 2008. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/b812420e>
- [121] S. Yang, X. Wang, H. Wang, F. Lu, P. Luo, L. Cao, M. Meziani, J. Liu, Y. Liu, M. Chen, Y. Huang, and Y. Sun, “Carbon dots as nontoxic and high-performance fluorescence imaging agents,” *Phys Chem C Nanomater Interfaces*, vol. 113, no. 42, pp. 18 110–18 114, 2009. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/jp9085969>
- [122] S. T. Yang, L. Cao, P. G. Luo, F. Lu, X. Wang, H. Wang, M. J. Meziani, Y. Liu, G. Qi, and Y.-P. Sun, “Carbon dots for optical imaging in vivo,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 32, pp. 11 308–11 309, 2009. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ja904843x>
- [123] Q. Li, T. Ohulchanskyy, R. Liu, K. Koynov, D. Wu, A. Best, R. Kumar, A. Bonoiu, and P. Prasad, “Photoluminescent carbon dots as biocompatible nanoprobe for targeting cancer cells in vitro,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 12 062–12 068, 2010. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/jp911539r>
- [124] Z. Liu, S. Tabakman, K. Welsher, and H. Dai, “Carbon nanotubes in biology and medicine: In vitro and in vivo detection, imaging and drug delivery,” *Nano research*, vol. 2, no. 2, pp. 85–120, 2009. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s12274-009-9009-8>
- [125] F. Wang, Z. Xie, H. Zhang, C.-y. Liu, and Y.-g. Zhang, “Highly luminescent organosilane-functionalized carbon dots,” *Advanced Functional Materials*, vol. 21, pp. 1027–1031, 2011. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/adfm.201002279>

- [126] Z. A. Qiao, Y. Wang, Y. Gao, H. Li, T. Dai, Y. Liu, and Q. Huo, "Commercially activated carbon as the source for producing multicolor photoluminescent carbon dots by chemical oxidation[j]," *Chemical communications (Cambridge, England)*, vol. 46, no. 46, pp. 8812–8814, 2010. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/c0cc02724c>
- [127] H. Tao, K. Yang, Z. Ma, J. Wan, Y. Zhang, Z. Kang, and Z. Liu, "In vivo nir fluorescence imaging, biodistribution, and toxicology of photoluminescent carbon dots produced from carbon nanotubes and graphite," *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, vol. 8, no. 2, pp. 281—290, 2012. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/smll.201101706>
- [128] B. Demir, M. Lemberger, M. Panagiotopoulou, P. Medina-Rangel, S. Timur, T. Hirsch, J. B. Tse Sum Bui, J. Wegener, and K. Haupt, "Molecularly imprinted polymer coated carbon dots for cancer cell targeting and imaging," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 10, no. 4, pp. 3305–3313, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b16225>
- [129] S. Lim, W. Shen, and Z. Gao, "Carbon quantum dots and their applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 1, pp. 362–381, 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/C4CS00269E>
- [130] M. Molaei, "A review on nanostructured carbon quantum dots and their applications in biotechnology, sensors, and chemiluminescence," *Talanta*, vol. 196, pp. 456–478, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.12.042>
- [131] J. Fang, Y. Liu, Y. Chen, D. Ouyang, G. Yang, and T. Yu, "Graphene quantum dots-gated hollow mesoporous carbon nanoplatfrom for targeting drug delivery and synergistic chemo-photothermal therapy," *International Journal of Nanomedicine*, vol. 13, pp. 5991–6007, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.2147/IJN.S175934>
- [132] S. Ahmadian-Fard-Fini, D. Ghanbari, O. Amiri, and M. Salavati-Niasari, "Electro-spinning of cellulose acetate nanofibers/fe/carbon dot as photoluminescence sensor for mercury (ii) and lead (ii) ions," *Carbohydrate Polymers*, vol. 229, p. 115428, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115428>
- [133] X. Miao, D. Qu, D. Yang, B. Nie, Y. Zhao, H. Fan, and Z. Sun, "Synthesis of carbon dots with multiple color emission by controlled graphitization and surface functionalization," *Advanced Materials*, vol. 30, p. 1704740, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/adma.201704740>
- [134] Z. Tian, X. Zhang, D. Li, D. Zhou, P. Jing, D. Shen, S. Qu, R. Zboril, and A. Rogach, "Full-color inorganic carbon dot phosphors for white-light-emitting

- diodes,” *Advanced Optical Materials*, vol. 5, p. 1700416, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/adom.201700416>
- [135] F. Yuan, T. Yuan, L. Sui, Z. Wang, Z. Xi, Y. Li, X. Li, L. Fan, A. Chen, M. Jin, and S. Yang, “Engineering triangular carbon quantum dots with unprecedented narrow bandwidth emission for multicolored leds,” *Nature Communications*, vol. 9, p. 2249, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04635-5>
- [136] J. Zheng, Y. Wang, F. Zhang, Y. Yang, X. Liu, K. Guo, H. Wang, and B. Xu, “Microwave-assisted hydrothermal synthesis of solid-state carbon dots with intensive emission for white light-emitting devices,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 32, pp. 8105–8111, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/C7TC01701D>
- [137] C. Qi, H. Wang, A. Yang, X. Wang, and J. Xu, “Facile fabrication of highly fluorescent n-doped carbon quantum dots using an ultrasonic-assisted hydrothermal method: Optical properties and cell imaging,” *ACS Omega*, vol. 6, no. 48, pp. 32 904—32 916, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04903>
- [138] M. Usman and S. Cheng, “Recent trends and advancements in green synthesis of biomass-derived carbon dots,” *Eng*, vol. 5, no. 3, pp. 2223–2263, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/eng5030116>
- [139] P. Roy, P.-C. Chen, P. Prakash, Y.-N. Chen, and H.-T. Chang, “Photoluminescent carbon nanodots: Synthesis, physicochemical properties and analytical applications,” *Materials Today*, vol. 18, no. 8, pp. 447–458, 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.04.005>
- [140] H. Li, X. He, Y. Liu, H. Yu, Z. Kang, and S.-T. Lee, “Synthesis of fluorescent carbon nanoparticles directly from active carbon via a one-step ultrasonic treatment,” *Materials Research Bulletin*, vol. 46, no. 1, pp. 147–151, 2011. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.10.013>
- [141] S. Tajik, Z. Dourandish, K. Zhang, H. Beitollahi, Q. Le, H. Jang, and M. Shokouhimehr, “Carbon and graphene quantum dots: a review on syntheses, characterization, biological and sensing applications for neurotransmitter determination,” *RSC Advances*, vol. 10, no. 26, pp. 15 406–15 429, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/d0ra00799d>
- [142] H. Shabbir, E. Csapó, and M. Wojnicki, “Carbon quantum dots: The role of surface functional groups and proposed mechanisms for metal ion sensing,” *Inorganics*, vol. 11, no. 6, p. 262, 2023. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/inorganics11060262>

- [143] I. Singh, R. Arora, H. Dhiman, and R. Pahwa, “Carbon quantum dots: Synthesis, characterization and biomedical applications,” *Turk J Pharm Sci.*, vol. 15, no. 2, pp. 219–230, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.4274/tjps.63497>
- [144] M. Tavan, Z. Yousefian, Z. Bakhtiar, M. Rahmandoust, and M. Mirjalili, “Carbon quantum dots: Multifunctional fluorescent nanomaterials for sustainable advances in biomedicine and agriculture,” *Industrial Crops and Products*, vol. 231, p. 121207, 2025. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2025.121207>
- [145] P. Kumar, S. Dua, R. Kaur, M. Kumar, and G. Bhatt, “A review on advancements in carbon quantum dots and their application in photovoltaics,” *RSC Advances*, vol. 12, no. 8, pp. 4714–4759, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/D1RA08452F>
- [146] J. Kong, Y. Wei, F. Zhou, L. Shi, S. Zhao, M. Wan, and X. Zhang, “Carbon quantum dots: Properties, preparation, and applications,” *Molecules*, vol. 29, p. 2002, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/molecules29092002>
- [147] S. Sheshmani, M. Mardali, S. Shokrollahzadeh, Y. Bide, and R. Tarlani, “Synthesis, optical, and photocatalytic properties of cellulose-derived carbon quantum dots,” *Scientific Reports*, vol. 15, p. 19027, 2025. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41598-025-04453-y>
- [148] E. Ateia, O. Rabie, and A. Tawfik, “Assessment of the correlation between optical properties and cq d preparation approaches,” *The European Physical Journal Plus*, vol. 139, no. 24, pp. 1–12, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-023-04811-7>
- [149] J. Rodriguez-Loya, M. Lerma, and J. Gardea-Torresdey, “Dynamic light scattering and its application to control nanoparticle aggregation in colloidal systems: A review,” *Micromachines*, vol. 15, p. 24, 2023. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/mi15010024>
- [150] S. Filippov, R. Khusnutdinov, A. Murmiliuk, W. Inam, L. Zakharova, H. Zhang, and V. Khutoryanskiy, “Dynamic light scattering and transmission electron microscopy in drug delivery: a roadmap for correct characterization of nanoparticles and interpretation of results,” *Materials Horizons*, vol. 10, pp. 5354–5370, 2023. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/D3MH00717K>
- [151] P. Zuo, X. Lu, Z.-G. Sun, Y. Guo, and H. He, “A review on syntheses, properties, characterization and bioanalytical applications of fluorescent carbon dots,” *Microchimica Acta*, vol. 183, pp. 519–542, 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1705-3>

- [152] P. Mu, Y. Han, and J. Wang, “Gram-scale green-emission carbon quantum dots produced from wood via the hydrothermal synthesis method for the detection of fe (iii),” *Applied Sciences*, vol. 15, no. 4, p. 1958, 2025. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/app15041958>
- [153] T. Yu, H. Wang, C. Guo, Y. Zhai, J. Yang, and J. Yuan, “A rapid microwave synthesis of green-emissive carbon dots with solid-state fluorescence and ph-sensitive properties,” *Royal Society Open Science*, vol. 5, no. 7, p. 180245, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1098/rsos.180245>
- [154] D. W. Boukhvalov, V. Y. Osipov, B. T. Hogan, and A. Baldycheva, “A comprehensive model of nitrogen-free ordered carbon quantum dots,” *Discover Nano*, vol. 18, no. 1, 2023. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1186/s11671-023-03773-0>
- [155] S. D. Dsouza, M. Buerkle, P. Brunet, C. Maddi, D. B. Padmanaban, A. Morelli, A. F. Payam, P. Maguire, D. Mariotti, and V. Svrcek, “The importance of surface states in n-doped carbon quantum dots,” *Carbon*, vol. 183, pp. 1–11, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.06.088>
- [156] K. G. Nguyen, I.-A. Baragau, R. Gromicova, A. Nicolaev, S. A. Thomson, A. Rennie, N. P. Power, M. T. Sajjad, and S. Kellici, “Investigating the effect of n-doping on carbon quantum dots structure, optical properties and metal ion screening,” *Sci Rep*, vol. 12, p. 13806, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-16893-x>
- [157] K. Mintz, Y. Zhou, and R. Leblanc, “Recent development of carbon quantum dots regarding their optical properties, photoluminescence mechanism, and core structure,” *Nanoscale*, vol. 11, no. 11, pp. 4634–4652, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/C8NR10059D>
- [158] M. Ray, S. Hossain, A. Pramanick, and A. B. Siddique, “Excitation dependence and independence of photoluminescence in carbon dots and graphene quantum dots: Insights into the mechanism of emission,” *Nanoscale*, vol. 13, no. 39, pp. 16 662–16 671, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/d1nr04301c>
- [159] A. C. Ferrari and J. Robertson, “Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon,” *Physical Review B*, vol. 61, no. 20, pp. 14 095–14 107, 2000. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
- [160] C. Ji, Y. Zhou, R. M. Leblanc, and Z. Peng, “Recent developments of carbon dots in biosensing: A review,” *ACS Sensors*, vol. 5, no. 9, pp. 2724–2741, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acssensors.0c01556>