UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS CIICAp

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

## INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS (IICBA)

## CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS (CIICAp)

# Síntesis y caracterización de puntos de carbono para aplicaciones optoelectrónicas y remediación ambiental

## TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE: DOCTOR EN INGENIERIA Y CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA:


**M.C.I. BRAIAN UZIEL MENDOZA ENRIQUEZ**

**DIRECTORA DE TESIS:**

**DRA. VIVECHANA AGARWAL**

**CODIRECTORA: DRA. MIRIAM RANGEL AYALA**


Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas

**CUERNAVACA, MOR. ABRIL 2025**

## Resumen

Los puntos de carbono (CDs) son nanopartículas fluorescentes que están formadas por un núcleo de carbono y grupos funcionales sobre su superficie, su atractivo se encuentra en propiedades como su fluorescencia, biocompatibilidad y bajo costo de obtención, esta última, gracias al aprovechamiento de productos de desecho o materia orgánica de origen vegetal como precursores de carbono. En este trabajo se sintetizaron CDs a partir de biomasa de *Artrhospira platensis* por medio de métodos verdes y simples como tratamiento hidrotermal o solvotermal. Se evaluaron los efectos en las propiedades de los CDs con las variaciones de disolventes en la síntesis. Se analizaron las propiedades de los CDs utilizando técnicas de caracterización como la espectrofotometría de fluorescencia, que mide su intensidad y emisión de luz; potencial zeta, para la estabilidad coloidal; dispersión de luz dinámica, para el tamaño de las partículas, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier para conocer los grupos funcionales en su superficie, espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, microscopía electrónica de transmisión, así como microscopía electrónica de barrido. Los CDs de *A. platensis* demostraron ser efectivos en la remoción de $Ag^{1+}$, $Pb^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{2+}$ y $Cd^{2+}$. Los CDs se incorporaron en matrices poliméricas de PVA/Quitosano/glutaraldehído y se emplearon como sensores sólidos colorimétricos de iones de metales pesados ($Pb^{2+}$, $Hg^{2+}$ y $Cr^{6+}$). Se demostró la viabilidad de la aplicación de los CDs en la detección de $Cr^{6+}$. Adicionalmente, películas de CDs/PVA se usaron en la generación de luz blanca para su uso en LEDs con alto índice de reproducción cromática (CRI~90%) y coordenadas CIE (Comission Internationale de l´Éclairage) en el blanco cálido y frío. Los CDs obtenidos a partir de *A. platensis* pueden ser potencialmente utilizados en aplicaciones como detección óptica y remoción de contaminantes en agua, así como en la fabricación de diodos emisores de luz (LEDs) brindando una alternativa de bajo impacto ambiental y efectiva.

## Abstract

Carbon dots (CDs) are fluorescent nanoparticles formed by a carbon core and functional groups on their surface, their attractiveness lies in properties such as their fluorescence, biocompatibility and low cost, the latter, thanks to the use of waste products or organic matter of plant origin as carbon precursors. In this work, CDs were synthesized from *Arthospira platensis* biomass by means of green and simple methods such as hydrothermal or solvotermal treatment. The effects on the properties of CDs with the variations of solvents in synthesis were evaluated. The properties of the CDs were analyzed using characterization techniques such as fluorescence spectrophotometry, which measures their intensity and light emission; zeta potential, for colloidal stability; dynamic light scattering, for particle size, Fourier transform infrared spectroscopy to know the functional groups on their surface, X-ray photoelectron spectroscopy, transmission electron microscopy, as well as scanning electron microscopy. The CDs of *A. platensis* proved to be effective in the removal of $Ag^{1+}$, $Pb^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{2+}$ and $Cd^{2+}$. The CDs were incorporated into PVA/Chitosan/glutaraldehyde polymeric matrices and used as colorimetric solid sensors of heavy metal ions ($Pb^{2+}$, $Hg^{2+}$ and $Cr^{6+}$). The feasibility of applying CDs in the detection of $Cr^{6+}$ was demonstrated. Additionally, CDs/PVA films were used in the generation of white light for use in LEDs with high color rendering index (CRI) of $\sim 90\%$ and CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) coordinates in warm and cool white. CDs obtained from *A. platensis* can potentially be used in applications such as optical detection and removal of contaminants in water, as well as in the manufacture of light-emitting diodes (LEDs) providing a low-impact and effective alternative.

## Agradecimientos

*Quisiera aprovechar la ocasión para dirigir unas palabras de sincero agradecimiento a todas esas personas que, de una forma u otra, me han acompañado en una de las etapas más duras en el ámbito profesional y que gracias a su ayuda he podido llegar hasta donde estoy ahora mismo.*

*En primer lugar, a la directora del proyecto, a la Dra. Vivechana Agarwal. Por su talento, por su positivismo a pesar de las adversidades, por sus ganas de superarse y de buscar nuevos retos. Gracias por acogerme en el grupo de investigación, espero haber estado a la altura de tal reto.*

*Dra. Miriam Rangel Ayala, pieza clave del proyecto, gracias por el apoyo recibido durante las largas horas de análisis, por las enseñanzas transmitidas. por su entusiasmo y dedicación, por mostrarme lo bella que es la ciencia, pero sobre todo por su constancia y por su perseverancia ante las dificultades.*

*A los integrantes del grupo de investigación, por hacer mucho más amenas las tardes de duro trabajo y sobre todo por su ayuda desinteresada y hacerme sentir uno más entre vosotros, muchísimas gracias.*

*A mis padres gracias por vuestro apoyo incondicional, gracias por vuestros sabios consejos, gracias por hacer de mí una persona de bien, gracias por ayudarme a levantarme cuando tropezaba con un obstáculo. Recordad que, a veces las personas más pequeñas hacen cosas increíbles, sois increíbles.*

*Y finalmente, a mi novia, gracias por hacerme creer que lo conseguiría, por estar ahí siempre para apoyarme y sobre todo por escucharme cuando más lo necesitaba. Muchísimas gracias por hacer de cada día un nuevo reto con el que afrontar con positivismo.*

# Contenido

Resumen ..... II
Abstract ..... III
Agradecimientos ..... IV
Capítulo I Introducción ..... 7
1.1 Introducción ..... 8
Capítulo II Marco Teórico ..... 14
2.1 Nanotecnología a través de la historia ..... 15
2.2 Tipos de Nano partículas ..... 16
2.2.1 Nanopartículas de carbono (CNPs) ..... 16
2.2.2 Nanopartículas metálicas ..... 17
2.2.4 Nanopartículas poliméricas ..... 17
2.3 Puntos de carbono (CDs) ..... 18
2.4 Propiedades de los puntos de carbono ..... 18
2.4.1 Absorción ..... 18
2.4.2 Fluorescencia ..... 19
2.4.3 Toxicidad de los CDs ..... 20
2.6 Dopaje de puntos de carbono ..... 21
2.7 Tipos de síntesis de puntos de carbono ..... 22
2.7.1 Método de síntesis (*Top – Down*) ..... 23
2.7.2 Método de síntesis (*Bottom -Up*) ..... 24
Capítulo III ..... 25
Detalles Experimentales ..... 25
3.1 Materiales y métodos ..... 26
3.2 Síntesis de los puntos de carbono ..... 26
3.3 Fabricación de compuestos poliméricos/CDs para detección y remoción de iones metálico. ..... 27
3.4 Elaboración de W-CDs/PVA en estado sólido ..... 28
3.5 Proceso de adsorción ..... 29
3.6 Rendimiento cuántico relativo. ..... 30
3.7 Evaluación de las propiedades de los hidrogeles ..... 30
3.7.1 Medición del grado de hinchamiento ..... 31

3.8 Selectividad y adsorción de iones de metales pesados ..... 31
3.9 Desorción y regeneración de nanocompuestos ..... 31
3.10 Técnicas de caracterización ..... 32
Capítulo IV Resultados y discusión ..... 33
Parte 1 ..... 34
4.1 Puntos de carbono derivados de *Arthrospira platensis* para la detección y eliminación de metales pesados ..... 34
4.1.1 Caracterización básica de los SP-CDs ..... 35
4.1.2 Eliminación de metales pesados ..... 37
4.1.3 Dosis de adsorbente ..... 38
4.1.4 Capacidad de adsorción de los SP-CDs ..... 38
4.1.5 Cambios en la intensidad de laPL ..... 39
4.1.6 Análisis del potencial zeta ..... 43
4.1.7 Análisis de las micropartículas formadas tras la adsorción de metales pesados ..... 45
4.1.8 Reutilización de SP-CDs tras la eliminación de metales pesados como sensor óptico de $Cr^{6+}$ ..... 49
4.1.9 Sensor óptico sólido para $Pb^{2+}$, $Hg^{2+}$ y $Cr^{6+}$ ..... 50
Parte 2 ..... 57
4.2 Puntos de carbono derivados de algas y sus compuestos poliméricos para la emisión de luz blanca ..... 57
4.2.1Caracterización básica PL, PLE y Abs de los diferentes CDs obtenidos con ingeniería de solventes ..... 58
5.1 Conclusión ..... 70
Perspectivas y trabajos futuros ..... **¡Error! Marcador no definido.**
5.2 Referencias ..... 71
ANEXO 1 ..... 82
Figuras suplementarias ..... 82
ANEXO 2 ..... 91
PRODUCTOS OBTENIDOS ..... 91

Tabla de figuras

Figura 1.Escala nanométrica ..... 16
Figura 2.Tipos de nanopartículas según su dimensión. ..... 17

Figura 3.Diagrama de Jablonski ..... 20
Figura 4 Síntesis de puntos de carbono ..... 23
Figura 5.Parámetros de síntesis de puntos de carbono derivados de A. platensis (Spirulina) con emisión multicolor ..... 27
Figura 6.-Metodología para la elaboración del nanocompuesto PVA/CDs/CH ..... 28
Figura 7.- Metodología para la elaboración del nanocompuesto PVA/CDs/CH ..... 29
Figura 8.Representación gráfica de la aplicación de los SP-CDs como sensores líquidos y sólidos de iones metálicos, así como su remoción en agua. ..... 34
Figura 9.(a) Caracterización óptica mediante UV-vis, PL y PLE (recuadro: SP-CDs bajo luz natural y UV), (b) espectros PL en función de las longitudes de onda de excitación, (c) espectro FTIR del material precursor bruto y de los SP-CDs preparados, (d) barrido de de XPS y (e) espectros XPS de alta resolución de C 1s, N 1s y O 1s de los SP-CDs preparados ..... 37
Figura 10.Vista a simple vista de la respuesta de los SP-CDs frente a diferentes iones metálicos. La adsorción de $Cd^{2+,}$ $Pb^{2+}$, $Ag^{1+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{2+}$ y $Hg^{2+}$ puede observarse como sedimentos tras la centrifugación. ..... 38
Figura 11(a) Efecto de la dosificación de SP-CDs (0,2 a 5,6 mg/mL) en el porcentaje de eliminación de iones metálicos a 4 mM (estimado utilizando la ec (1), basándose en los correspondientes cambios de absorbancia) y (b) efecto en los porcentajes de eliminación de las SP-CDs a 1,9 mg/mL con diferente concentración de iones metálicos (de 200µM a 10 mM). Cambios en el apagado de PL (%) cuando (c) en función de la concentración de SP-CDs con concentración fija de metales pesados, (d) en función de la concentración de metales pesados con cierta concentración de SP-CDs). Cambios en el potencial Zeta en función de (e) la concentración de iones de metales pesados (con una concentración fija de SP-CDs) y (f) en función de la concentración de SP-CDs con una concentración fija de iones de metales pesados. ..... 40
Figura 12.Imágenes FE-SEM de micropartículas tras la adsorción de metales pesados (a) Cd2+/SP-CDs en polvo, (b) sección transversal de micropartícula de Cd2+/SP-CDs (encontrada al azar), (c) micropartícula de Cd2+/SP-CDs altamente cristalina sobre un sustrato de silicio. (d) Aglomeraciones de $Pb^{2+}$/SP-CDs. La correspondiente cartografía elemental EDS C, O y M+ de (e) $Cd^{2+}$/SP-CDs y (f) $Pb^{2+}$/SP-CDs. ..... 45
Figura 13.Espectros FTIR de (a) las microestructuras formadas tras la adsorción de diferentes metales pesados sobre SP-CDs (utilizando 1,9 mg/mL de SP-CDs y 4 mM de iones metálicos), (b) las microestructuras en función de la concentración de $Pb^{2+}$ (incrementada de 2 a 8 mM); análisis XPS de las microestructuras obtenidas tras el proceso de adsorción de $Cd^{2+}$sobre CDs (c) estudio, espectro deconvolucionado de alta resolución de (d) Cd 3d y (e) Cd 3p. ..... 47

Figura 14.(a) y (b) Selectividad de SP-CDs con diferentes iones metálicos (10 mM), (c) Sensibilidad de SP-CDs to Cr6+, (d) Ajuste Stern-Volmer en un rango de Cr6+ 100 to 700 nM y (e)Pruebas de interferencia de detección Cr6+ en presencia de otros iones metálicos..... 50
Figura 15.(a) Selectividad del compuesto de PVA/SP-CDs/Ch en diferentes iones metálicos. Imágenes en luz natural y UV. Intensidad de PL PVA/SP-CDs/Ch después de incrementar la concentración de (b) Cr6+, (e) Pb2+ and (h) Hg2+. Ajuste lineal de (c) Cr6+, (f) Pb2+ and (i) $Hg^{2+}$ y imágenes RGB y sus coordenadas. ..... 53
Figura 16. Regeneración del compuesto PVA/CDs/Ch en condiciones a) acido and b) básicas (6 ciclos ) después de detector $Cr^{6+}$. ..... 54
Figura 17.Esquema de la emisión multi-color de los SP-CDs sintetizados por los métodos solvotermal e hidrotermal y su aplicación en diodos emisores de luz blanca. ..... 57
Figura 18.(a-f) Caracterización óptica a través de UV-vis, PL y PLE (Imagen insertada: CDs bajo luz natural y UV). ..... 58
Figura 19.(a) Espectro de XPS e imágenes de FE-SEM (inserción: distribución de tamaño considerando 40partículas cuasi-esféricas) CDs-H2O. (c) FTIRs de CDs/PVA. (d) Curva de distribución para CDs en agua DLS ..... 60
Figura 20.Espectros PL e imágenes de los CDs en función de la longitud de onda de excitación en (a) diferentes disolventes orgánicos y (b) CDs/PVA .. 61
Figura 21.Espectro de CDs a diferentes longitudes de excitación 365-430 nm y coordenadas CIE (a-b) CDs-H2O, c-d) CDs-ETOH, e-f) CDs-DMF, g-h) CDs-S y i-j) CDs-FA. ..... 62
Figura 22.Espectros de PL a una excitación de 400 nm de las películas de PVA (imágenes insertadas) y sus coordenadas CIE para CDs-H2O (a–b), CDs-EtOH (c–d), CDs-DMF (e–f), CDs-S (g–h) y CDs-FA (i–j)..... 65
Figura 23.a) Espectros PL y b) Coordenadas CIE de PVA/CDs-S excitados a diferentes longitudes de onda 365-440 nm. Diagrama intensificado del LED en funcionamiento (funcionamiento de 60 mA) para c) PVA/CDs-FA, d) PVA/CDs-ETOH, e) PVA-CDs-S y f) PVA-CDs-DMF, g) Coordenadas CIE de los diferentes W-LED (CDs-DMF: (0. 30, 0.29), Tc7500 K; CDs-EtOH: (0.32, 0. 31), Tc 6000K; CDs-S: (0.31, 0.33), Tc 6500K y CDs-FA: (0.34, 0. 34), Tc 5000K). h) Escala de iluminación CCT; imagen de tapones de bolígrafo para interpretar el aspecto del color bajo i) la luz solar, j) PVA/CDs-FA W-LED, y k) PVA/CDs-s W-LED. ..... 67
Figura 24. Fotoestabilidad de las películas de PVA/CDs-S (a) y PVA/CDs-EtOH (b) bajo una lámpara de iluminación continua UV (390 nm, 10 W) durante5 h. ..... 68
Figura 25.Intensidad integrada frente a absorbancia de CDs y rodamina G6 para la determinación del rendimiento cuántico relativo a 370 nm. ..... 83
Figura 26.Mediciones de DLS para determinar la distribución del tamaño de los CDs. ..... 84

Figura 27.Imágenes FE-SEM y análisis EDS de micropartículas después de la adsorción de metales pesados de (a) $Ag^{1+}$/CDs, (b)$Hg^{2+}$/CDs, (c) $Cu^{2+}$/CDs y (d) $Fe^{2+}$/CDs, (e) $Fe^{+2}$, $Pb^{+2}$, $Ag^{+1}$, $Cu^{+2}$ y $Hg^{+2}$. ..... 85
Figura 28. Espectros FTIR de CDs y sedimentos de metales pesados CDs a 3 concentraciones diferentes de iones metálicos (de 2 a 8 mM) para (a) $Hg^{2+}$ y (b)$Cd^{2+}$ ..... 85
Figura 29.-Espectros de RMN $^{1}H$ de los CDs y de las micropartículas CDs/$Pb^{2+}$ medidos en DMSO-d6 como disolvente. ..... 86
Figura 30.Análisis XPS de micropartículas CDs/$Pb^{2+}$ obtenidas después del proceso de adsorción (a) escaneo topográfico; Espectro deconvolutado de alta resolución de (b) C 1s, (c) O 1s, (d) N 1s, (e) Pb 4f. ..... 87
Figura 31.(a) Sensibilidad de los CD hacia $Cr^{6+}$ en agua de río y (b) Ajuste de Stern-Volmer para $Cr^{6+}$ en el rango de 0,1 a $.6\mu M$ ..... 88
Figura 32.Compuestos de PVA/Ch/CDs después de ser sumergidos en $Cr^{6+}$ y $Pb^{2+}$ a una concentración de 0.8 y 10 mM (fotografiados bajo diferentes longitudes de onda de excitación: 390, 550 y 660 nm). ..... 88
Figura 33.Espectros FTIR para compuestos PVA/CDs/Ch antes y después de la exposición a diferentes iones metálicos (10 mM). ..... 89
Figura 34. (a) Método gravimétrico para determinar la degradación y (b) el grado de hinchamiento de PVA/CDs/Ch. ..... 89

# Contenido de tablas

Tabla 1.- Parámetros para la síntesis solvotermal ..... 26
Tabla 2.- Datos experimentales correspondientes a la eliminación de metales pesados analizados en función de la concentración de CD. También se indican los cambios en el potencial Zeta (ZP) y el porcentaje de enfriamiento (% Q). ..... 41
Tabla 3.- Datos experimentales correspondientes a la eliminación de metales pesados analizados en función de la concentración de iones metálicos. También se indican los cambios en el potencial Zeta (ZP) y el porcentaje de enfriamiento (% Q). ..... 42
Tabla 4.- Comparación de nanomateriales de carbono y adsorbentes compuestos de iones de metales pesados. ..... 54
Tabla 5.- Bandas de absorbancia, emisión y valores de pH para los CDs sintetizados en diferentes disolventes. ..... 63
Tabla 6.- Comparación del presente trabajo con los W-LEDs obtenidos utilizando otros CDs reportados en la literatura. ..... 69
. Tabla 7 comparativa de remoción de metales pesados realizado con Spirulina ..... 82
Tabla 8.-Comparación de puntos de carbono de diferentes algas para detectar $Cr^{6+}$. ..... 90

Tabla 9.- Comparación de puntos de carbono en películas poliméricas para detectar metales pesados. ..... 90

# Capítulo I
# Introducción

## 1.1 Introducción

El agua es una sustancia vital para todos los organismos vivos. La demanda de agua limpia ha ido aumentando sustancialmente debido a la rápida urbanización, el creciente desarrollo tecnológico y la industrialización, que directa e indirectamente liberan contaminantes al medio ambiente, los metales pesado se entienden como metales y metaloides con una densidad superior a 5 g/cm3, como el arsénico (As), el cadmio (Cd), el cromo (Cr), el cobre (Cu), el hierro (Fe), el plomo (Pb), el mercurio (Hg), la plata (Ag) y el zinc (Zn) [1]. Estos metales son utilizados ampliamente en actividades humanas como la combustión de combustibles fósiles, la minería, la galvanoplastia, la producción de tintes y pigmentos, los fertilizantes y otras actividades industriales, y se liberan diariamente en grandes cantidades a través de las aguas residuales u otras vías [2]. Debido a su naturaleza no biodegradable, los metales pesados tienden a persistir en la naturaleza, causando bioacumulación en la cadena alimentaria, así como graves problemas medioambientales y sanitarios [3]. De acuerdo con la normativa establecida por la Agencia de Protección Medioambiental de EE.UU., los niveles máximos de contaminación permitidos (MCL) en el agua para los elementos arsénico (As), cadmio (Cd), cromo (Cr), mercurio (Hg) y plomo (Pb) son de 0,01, 0,005, 0,1, 0,002 y 0,015 miligramos por litro (mg/L), respectivamente [4]. Los metales pesados y sus compuestos son extremadamente tóxicos, incluso a bajas concentraciones, por lo que suponen un riesgo significativo para la salud humana [5]. En consecuencia, es imperativo emprender medidas pertinentes para eliminar los metales pesados tóxicos de los efluentes de aguas residuales.

Las técnicas convencionales utilizadas para la eliminación de metales pesados de las aguas residuales incluyen la precipitación química, el intercambio iónico, la filtración por membrana, la flotación, la coagulación-floculación y métodos

electroquímicos como la electrodeposición, la electroflotación y la electrocoagulación, incluyendo la fotocatálisis, la biodegradación y la adsorción [6]. Sin embargo, estas técnicas presentan los inconvenientes de elevados costos de funcionamiento, mantenimiento y la posible contaminación secundaria debida a la formación de lodos tóxicos en algunas de ellas. De ahí surge que varios grupos de todo el mundo hayan estado trabajando en enfoques ecológicos, metódicos y novedosos para la detección y remediación de aguas contaminadas, como el uso de carbón a partir de residuos de raíz de jacinto y té negro[7] o la biorremediación mediante bacterias, algas, levaduras y hongos, ya sea en forma natural o mediante especies modificadas genéticamente (8). Varios nanomateriales (como las nanopartículas metálicas, los nanomateriales a base de carbono, a base de óxidos metálicos y poliméricos) se están probando para la remediación medioambiental debido a sus propiedades únicas.

En general, los Carbon Dots (CD) representan una nueva categoría de nanomateriales de dimensión cero, caracterizados por su diminuto tamaño, que regularmente, no supera los 10 nm. La comunidad científica ha mostrado un gran interés por los CD debido a sus notables características fisicoquímicas. Estas propiedades incluyen propiedades de excitación/emisión sintonizables, amplios espectros de excitación, síntesis rentable, baja toxicidad, permeabilidad de membrana favorable, biocompatibilidad, compatibilidad medioambiental, excepcional solubilidad en agua y fácil capacidad de funcionalización superficial [9]. Los CD han encontrado múltiples usos en diversos ámbitos, como la imagen celular [10], la detección de iones de metales pesados y biomoléculas peligrosas [11], la administración controlada de fármacos [12], las células solares [13], la fotocatálisis [14] y los diodos emisores de luz [15]. Concretamente, la detección óptica de diferentes contaminantes (como los iones de metales pesados) se basa en el apagado de la fluorescencia mediante aceptores de electrones [16].

Aunque varios precursores químicos han mostrado aplicaciones prometedoras, la utilización de precursores derivados de la biomasa, económicos y sostenibles desde el punto de vista medioambiental, ha suscitado un interés creciente debido a sus propiedades químicas ecológicas. La rentabilidad de este método se atribuye a su bajo consumo energético, al fácil control de la reacción, a la no utilización de productos químicos peligrosos y a la autopasivación de los CD sin ningún tratamiento posterior. Múltiples estudios han demostrado la eficacia de emplear varios tipos de CD para eliminar metales pesados de las aguas residuales. Por ejemplo, Sabet et al 2023. demostraron que los CD producidos hidrotérmicamente a partir de hierba adsorben $Cd^{2+}$ y $Pb^{2+}$ hasta un máximo del 37 y 75%, respectivamente [17]. En otro estudio, se ha utilizado un material compuesto de sílice mesoporosa periódica incrustada con nanopartículas de carbono como adsorbente para la eliminación de contaminantes tóxicos como $Hg^{2+}$, $Cu^{2+}$ y $Pb^{2+}$, con eficiencias de eliminación del 56%, 53% y 48%, respectivamente [18]. En nuestro grupo de investigación, se utilizaron CD derivados de semillas de aguacate para el $Cu^{2+}$, con un porcentaje de eliminación del 98%[19]. Aparte de la eliminación de metales pesados utilizando suspensiones coloidales de CDs, su uso en la eliminación de metales pesados se ha extendido a su incorporación en algunas membranas [20], hidrogeles [21], o incluso en papel de filtro [22]. De todos los estudios reportados hasta ahora con CDs desnudos, sólo se ha reportado la adsorción/eliminación de un par de metales y en otros casos la eliminación parcial se ha realizado a través de materiales compuestos.

Los dispositivos de diodos emisores de luz blanca (WLED) han despertado un considerable interés en la investigación debido a sus ventajas en términos de eficiencia energética, durabilidad, tiempo de respuesta rápido y alta eficacia lumínica. Estos dispositivos representan una de las opciones más prometedoras para sustituir a las bombillas tradicionales de filamento y a las lámparas fluorescentes como fuentes de iluminación sólida [23]. Normalmente, los WLED se producen mediante la combinación de chips azules con un solo fósforo amarillo, o mediante la combinación de chips de luz ultravioleta cercana con fósforos tricolores (rojo, verde y azul) [24]. Sin embargo, en el primer método mencionado, la creación del color blanco enfrenta el desafío del aislamiento de tono debido a la complementariedad de los colores azul y amarillo, así como a la dependencia significativa de la corriente directa. Además, debido a la ausencia de elementos de color rojo en la luz emitida, los dispositivos LED suelen tener un índice de reproducción cromática (CRI) bajo y una alta temperatura de color correlacionada (CCT).

En general, se han utilizado puntos cuánticos a partir de tierras raras como $Sm^{3+}$, $Tb^{3+}$ y $Dy^{3+}$ o algunos iones de metales pesados como materiales de partida para obtener luz blanca. Sin embargo, estos materiales son raros, caros, peligrosos e implican una síntesis complicada, lo que dificulta su producción a gran escala [25]. Se han explorado varias estrategias para sintetizar CD que emitan luz en diferentes colores y longitudes de onda más largas, como variar el disolvente utilizado, ajustar el pH, introducir impurezas de otros elementos, controlar el tamaño y modificar su área superficial [26]. Para la fabricación de W-LEDs de estado sólido, se ha descrito la dispersión de CDs en matrices poliméricas, lo que ayuda a prevenir la extinción de la luminiscencia como resultado de la autoabsorción inducida por la agregación y los complicados procesos de formación de películas [27]. Los CD son materiales cero-dimensionales basados en el carbono que se han sintetizado utilizando biomasa o incluso residuos [28].

La espirulina es una de las especies de microalgas más abundantes debido a su facilidad de crecimiento en condiciones adversas, lo que hace factible su recolección. La biomasa de espirulina también tiene un alto contenido en proteínas, minerales como P, Mg, K, y N [29], muy superior al de otras fuentes lignocelulósicas [30]. El uso de algas como fuente de carbono para la síntesis de CD crea una ruta sostenible para la recuperación de biomasa que conlleva una disminución del impacto ecológico. Esta composición de la espirulina ayuda a obtener un alto rendimiento cuántico (QY), por lo que los CD fabricados a partir de algas se utilizan en muchas aplicaciones diferentes [31].

En este trabajo se sintetizaron puntos de carbono a partir de *Arthospira platensis (A. platensis)* por el método solvotermal la fluorescencia multicolor exhibió la emisión máxima a 466 nm (azul), 521 nm (verde) y 625 nm (rojo). A temperaturas más altas (190 °C) estos fitoquímicos se carbonizan y forman un sistema conjugado distinto con grupos funcionales superficiales únicos. Por lo tanto, en presencia de un disolvente diferente, los CD muestran variaciones en las propiedades ópticas. Considerando su comportamiento de emisión multicolor, determinamos que tienen mucho potencial para actuar como un excelente conversor de color.

El empleo de nanomateriales en aplicaciones de remediación ambiental y en la fabricación de LEDs con emisión blanca ha cobrado un alto interés en la investigación científica buscando rutas de síntesis que requieran un menor tiempo de preparación, métodos y productos que contaminen lo menos posible el medio ambiente, que ayuden a la producción escalable de estos materiales y que sean de económicamente viables. En esta sección se mostrarán algunos trabajos que sirvieron como base para la realización de este proyecto de tesis basado en la síntesis de CDs derivados de *Arthospira. platensis* para aplicaciones en remediación ambiental y optoelectrónicas.

## 1.3 Objetivo general

Sintetizar puntos de carbono a partir de *Arthospira platesis* como fuente de carbono para el uso de remediación ambiental y aplicaciones optoelectrónicas.

## 1.4 Objetivos específicos

- Determinar la especificidad del punto de carbono basado en *Spirulina* para su uso en detección de iones metálicos
- Desarrollar sensores en estado sólido de base PVA-CH/CDs para la detección de iones metálicos.
- Evaluar los puntos de carbono como posible floculante o absorbente para la aplicación en remediación ambiental.
- Desarrollar compuestos de PVA/CDs para su uso en diodos emisores de luz blanca (WLED).

# Capítulo II
# Marco Teórico

## 2.1 Nanotecnología a través de la historia

En 1959, durante una conferencia, el físico Richard Feynman, quien más tarde recibiría el premio Nobel, afirmó que sería posible almacenar los 24 volúmenes de la Enciclopedia Británica en la punta de un alfiler, o incluso desarrollar micromáquinas capaces de recorrer el cuerpo humano (lo que hoy conocemos como nanorrobots). Estas declaraciones parecían extremadamente improbables para la mayoría de los científicos de la época. No obstante, hoy en día, tras varias décadas de investigación intensiva, muchas de las ideas propuestas por Feynman se han materializado [32]. A pesar de que aún queda mucho por explorar y perfeccionar en diversos aspectos, los logros alcanzados hasta ahora son sorprendentes. Estos avances han dado lugar a lo que actualmente denominamos nanociencia y nanotecnología.

Definir de manera precisa la nanociencia y la nanotecnología resulta complicado, ya que existen varias interpretaciones. Una de las definiciones más completas y actuales de la nanociencia es aquella que la describe como el estudio y la manipulación de materiales a nivel atómico, molecular o macromolecular, donde las propiedades físicas o químicas del material varían significativamente respecto a su comportamiento a escalas mayores [33]. En cuanto a la nanotecnología, se puede entender como el diseño, caracterización, fabricación y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas cuya forma y tamaño se controlan a nivel nanométrico.

## 2.2 Tipos de Nano partículas

Los avances científicos y tecnológicos logrados recientemente en este campo han facilitado el desarrollo de nuevos conceptos, herramientas y técnicas para diseñar, fabricar y analizar materiales o dispositivos "nano" con una gran precisión. Un resultado importante de los progresos en la nanociencia y nanotecnología es la fabricación controlada de nanopartículas que exhiben propiedades químico-físicas excepcionales. Las nanopartículas (NPs) son materiales cuyas tres dimensiones están en el rango de 1 a 100 nm, y presentan características físico-químicas distintas a las del mismo material producido en mayor escala se representa en la figura 1 [34].

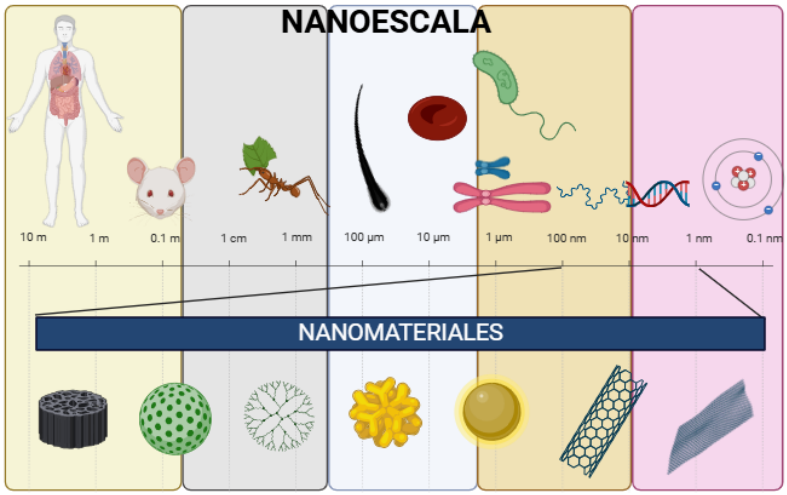



*Figura 1.Escala nanométrica (hecha en un biorender)*

### 2.2.1 Nanopartículas de carbono (CNPs)

Este tipo de nanopartículas caracteriza por una forma esférica, elipsoidal o tubular. Entre sus propiedades, destacan un reducido peso, elevada dureza, elasticidad y conductividad eléctrica. Dentro de este grupo destacamos los fullerenos, nanotubos, nanohilos y nanofibras de carbono.

### 2.2.2 Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas de naturaleza metálica presentan destacadas propiedades físicas, químicas y biológicas, propias de su tamaño a escala nanométrica. Se distinguen por poseer un número específico de electrones libres concentrados en un espacio reducido, lo que les confiere notables características, como la resonancia plasmónica [35].

### 2.2.4 Nanopartículas poliméricas

Son polímeros a escala nanométrica con una estructura ramificada similar a un árbol, donde las ramas se extienden a partir de otras en una sucesión repetitiva. A estos se les denomina dendrímeros. En los extremos de las ramas se pueden realizar modificaciones para cumplir funciones químicas específicas, lo que les otorga una alta capacidad funcional [36]. De acuerdo a sus dimensiones las nanopartículas pueden clasificarse en 0D,1D,2D y 3D y se muestran en la figura 2.

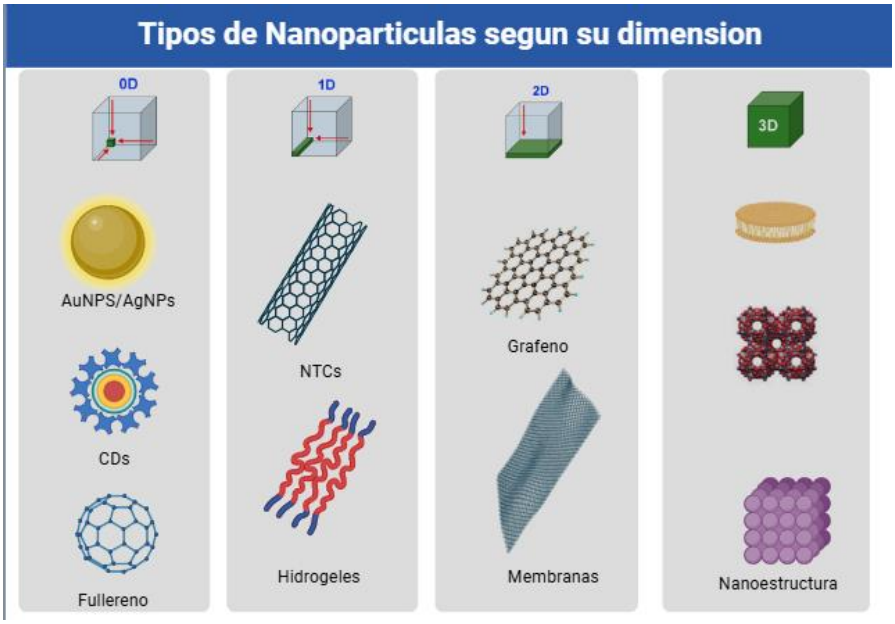



*Figura 2.Tipos de nanopartículas según su dimensión (hecha en biorender).*

## 2.3 Puntos de carbono (CDs)

El término "puntos cuánticos" se refiere principalmente a nanopartículas con diámetros inferiores a 10 nm, generalmente compuestas por una combinación de metal y no metal [37], que presentan propiedades ópticas que difieren no solo de los materiales macroscópicos, sino también de las nanopartículas mayores a 10 nm. Este fenómeno se debe al confinamiento electrónico, también conocido como confinamiento cuántico, provocado por el pequeño tamaño de la partícula, lo que en estos materiales resulta en una absorción de fotones en el rango del UV cercano o visible y una fuerte emisión (con un alto rendimiento cuántico, es decir, una alta relación de fotones emitidos por los absorbidos) que puede ajustarse a todo el espectro visible [38]. Los puntos cuánticos semiconductores fueron descubiertos en los años 80 y desde entonces se han perfeccionado su síntesis, caracterización y aplicaciones, llegando a ser utilizados tanto en entornos comerciales como en laboratorios. Actualmente, se investigan para su uso en dispositivos electroópticos, tales como paneles fotovoltaicos (como tintes que absorben luz solar), diodos emisores de luz (ya empleados en productos comerciales como televisores QLED), fotodetección, fotocatálisis y bioimagenología, donde se usan como alternativa a las tinciones tradicionales en microscopía fluorescente [39].

## 2.4 Propiedades de los puntos de carbono

### 2.4.1 Absorción

Los CDs presentan absorción óptica en la zona ultravioleta del espectro, como se ilustrará más adelante en los espectros obtenidos durante el desarrollo del trabajo experimental. La absorbancia de este tipo de nanopartículas se asocia con transiciones π-π* de los enlaces dobles de carbono (C=C) y también con transiciones n-π* de los enlaces C=O [40].

### 2.4.2 Fluorescencia

Una de las propiedades más destacadas de estas partículas es su fuerte emisión de luminiscencia (fluorescencia) intrínseca. Debido a esta característica, se anticipa que los CDs tengan diversas aplicaciones como marcadores en el ámbito de la nanomedicina, LEDs en dispositivos optoelectrónicos, etc.

La fluorescencia es un tipo específico de luminiscencia que poseen las sustancias capaces de absorber energía en forma de radiaciones electromagnéticas y luego emitir parte de esa energía en una longitud de onda diferente. La energía total emitida es siempre menor que la energía absorbida, y la diferencia se disipa en forma de calor, ya que generalmente la longitud de onda emitida es mayor (lo que implica menor energía) que la absorbida [41].

El fenómeno de la fluorescencia puede entenderse fácilmente mediante el Diagrama de Jablonski (ver figura 3). Este proceso comienza cuando un electrón es excitado desde su estado basal (S0) a un nivel energético superior (S2) en un estado vibracional elevado, al absorber un cuanto de luz (fotón). El electrón en el estado excitado puede liberar parte de su energía a través de radiaciones vibracionales. A medida que la partícula atómica desciende entre los diferentes niveles vibracionales, va cediendo energía en forma de calor. Finalmente, los electrones en el estado excitado (S1) regresan al estado basal emitiendo luz (fluorescencia) o liberando energía mediante procesos no radiactivos (42).

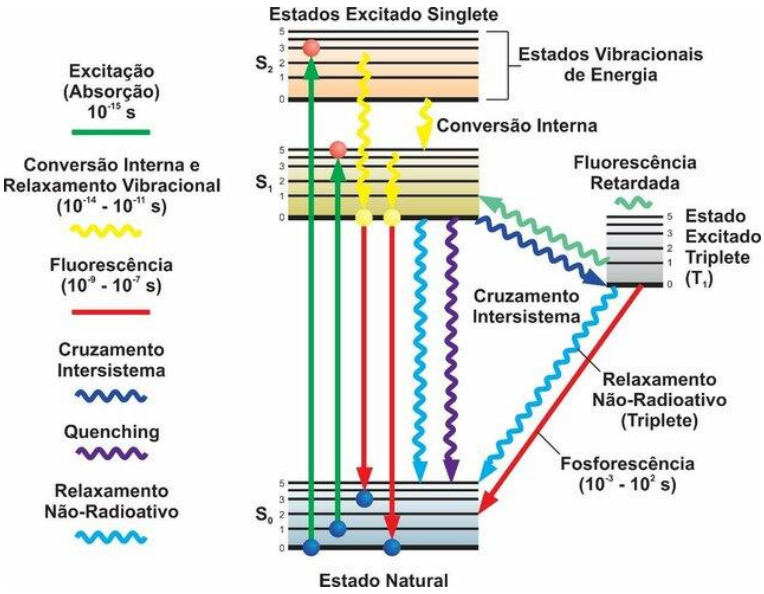



*Figura 3.Diagrama de Jablonski (43)*

### 2.4.3 Toxicidad de los CDs

La toxicidad de diversos CDs se ha investigado en diferentes medios como células vivas, Chen y su equipo realizaron recientemente una revisión sobre las aplicaciones biomédicas de los puntos de grafeno (GQDs) y Carbono (CDs), resumiendo los hallazgos sobre su toxicidad [44]. Los CDs se han reportado como no tóxicos para la línea celular NCI-H460 (de pulmón humano), siempre que la concentración no exceda los 340 µM. Por otro lado, Chong y sus colaboradores estudiaron GQDs PEG-ilados con una altura de 0.5-1.0 nm (según la microscopía de fuerza atómica) y un diámetro de 3-5 nm. A estos se les realizaron diversas pruebas de toxicidad in vitro e in vivo. Los análisis de viabilidad celular mediante el ensayo WST-1, la evaluación de apoptosis, la producción de lactato deshidrogenasa y la medición de especies reactivas de oxígeno indicaron que los GQDs PEG-ilados presentaban buena biocompatibilidad [45]. En pruebas in vivo en ratones, los GQDs no afectaron el crecimiento ni la apariencia de los órganos, ni alteraron los

análisis sanguíneos. Además, se han evaluado otros tipos de puntos cuánticos derivados de nanotubos de carbono y grafito en líneas celulares de riñón humano, con diferentes concentraciones, y se encontró que no hubo una reducción significativa en la viabilidad celular en las células tratadas con concentraciones de hasta 0.25 mg/mL [46].

## 2.5 Pasivación de los puntos de carbono

Los CDs pueden someterse a modificaciones en su superficie mediante procesos adicionales, como la pasivación o la funcionalización. La pasivación favorece la activación de la fluorescencia, mientras que la funcionalización se utiliza para otorgarles una reactividad química específica. Hasta ahora, son pocas las aplicaciones desarrolladas para los puntos cuánticos de carbono, aunque se emplean ampliamente como nano-herramientas fluorescentes en la detección de una amplia gama de analitos [47].

## 2.6 Dopaje de puntos de carbono

El dopaje con heteroátomos ha emergido como una técnica para mejorar las propiedades ópticas y la transferencia de electrones, dado que los puntos cuánticos no dopados suelen presentar baja fotoluminiscencia [48]. El dopaje en los CDs puede realizarse con partículas metálicas o no metálicas, utilizando un precursor orgánico que contenga el átomo dopante deseado, o añadiendo el dopante a un precursor sin heteroátomos. Se ha encontrado que las partículas no metálicas tienen un gran potencial debido a la facilidad del proceso de dopaje y a la similitud en el tamaño de los átomos. Los CDs dopados con heteroátomos de baja electronegatividad, como el fósforo (P), boro (B) y selenio (Se),

tienden a mostrar un leve corrimiento batocrómico en la fluorescencia en comparación con los no dopados, mientras que el dopaje con elementos electronegativos como el nitrógeno (N) y el azufre (S) genera corrimientos hipsocrómicos significativos [49]. El dopaje con nitrógeno es particularmente común debido al alto rendimiento cuántico de los productos obtenidos y el más utilizado. Actualmente, se investiga el mecanismo mediante el cual el dopaje altera las propiedades fotoemisivas.

## 2.7 Tipos de síntesis de puntos de carbono

Desde las primeras investigaciones en puntos de carbono, se ha propuesto una gran variedad de protocolos para su síntesis. Con el tiempo se han identificado dos enfoques en la investigación de procedimientos sintéticos para la preparación de puntos carbono como se muestra en la figura 4.

Los CDs pueden producirse a través de dos métodos principales: de abajo hacia arriba (Bottom-Up), donde las partículas se forman a partir de pequeñas moléculas orgánicas, y de arriba hacia abajo (Top-Down), en el que se fragmentan partículas más grandes, como nanotubos, carbón activado y grafito, para obtener tamaños más pequeños.

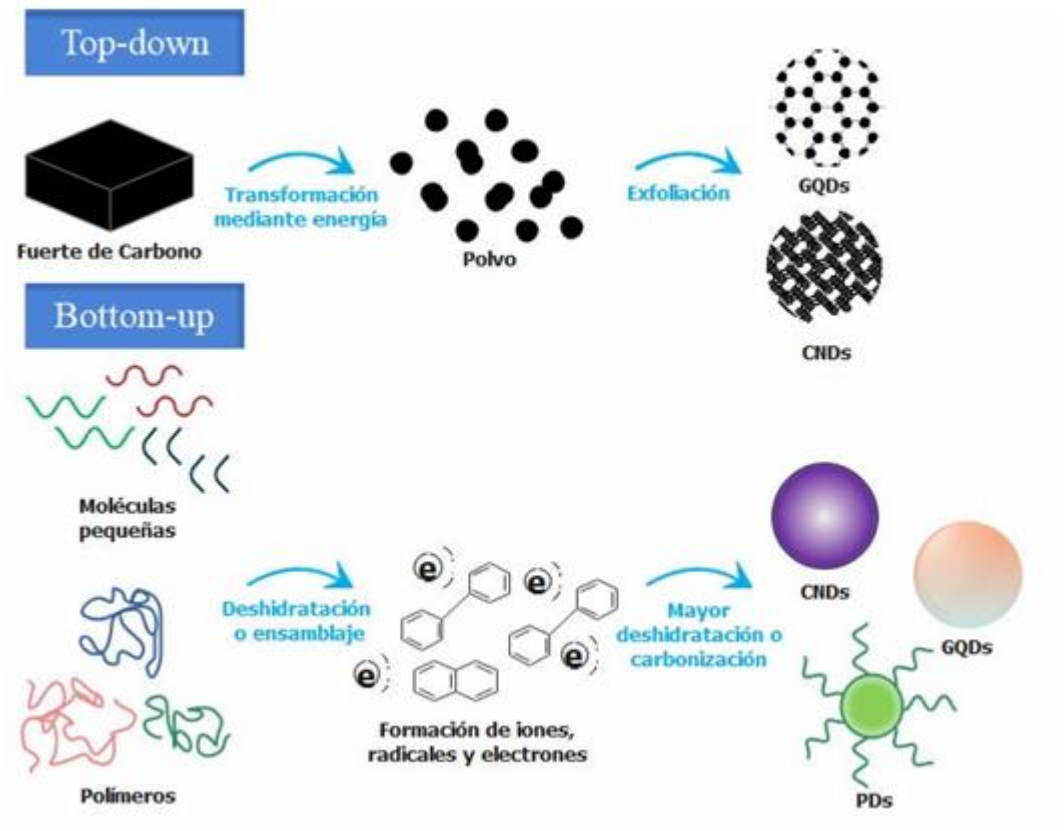



*Figura 4 Síntesis de puntos de carbono [49].*

### 2.7.1 Método de síntesis (*Top – Down*)

El primer informe sobre puntos cuánticos surgió a partir de la síntesis de fragmentos de nanotubos de carbono de pared simple mediante descarga de arco en un cilindro de grafito, seguida de su separación por electroforesis. Actualmente, algunos métodos comunes para la síntesis de arriba hacia abajo incluyen: ablación por láser, que elimina nanomateriales mediante un haz; síntesis electroquímica, que ha ganado popularidad debido a su bajo costo y alta productividad; exfoliación a partir de grafito; y descomposición de polisacáridos y materiales celulósicos [50]. Los puntos de carbono obtenidos con estos métodos tienen estructuras $sp^2$ bien definidas, pero presentan propiedades luminiscentes limitadas. Otras materias primas mencionadas en la literatura como

precursores incluyen barras de carbono, fibras de carbono, carbono negro y hollín de vela [51].

### 2.7.2 Método de síntesis (*Bottom -Up*)

En cambio, los CDs pueden sintetizarse fácilmente mediante carbonización térmica, como las reacciones hidrotérmicas y solvotérmicas, pirólisis por microondas y ultrasonidos [52]. La síntesis hidrotermal es uno de los métodos más sencillos para la preparación de CDs hidrosolubles y CD solubles en agua. En este método, los precursores se carbonizan en solución acuosa a altas temperaturas (normalmente, 150-200 °C) a altas presiones de vapor. Este método también ha inspirado el desarrollo de la síntesis solvotérmica con diversos disolventes como etanol y N,N-dimetilformamida (DMF) [53]. Paralelamente la pirólisis asistido por microondas puede utilizarse para carbonizar un precursor en una solución a altas presiones y en un tiempo relativo de 10 a 15 min. La síntesis ultrasónica también puede producir CD en poco tiempo al generar calor instantáneo, lo que provoca la carbonización. Tras el tratamiento térmico, los CD presentan estructuras amorfas o parcialmente grafíticas en función de los métodos de síntesis utilizados [54].

# Capítulo III

## Detalles Experimentales

## 3.1 Materiales y métodos

Se utilizo como fuente de carbono *Arthospira platensis* (spirulina), sales ionicas tales como, $AgNO_3$ (99%), $FeSO_4$ (99%), $HgCl_2$ (99.5%), $NiSO_4$ (98%) or $K_2Cr_2O_7$ (99%) obtenidos de Sigma Aldrich, $CuCl_2$ (99%), Cd $(NO_3)_2$ (99%), $ZnCl_2$ (97.2%), and Mg $(NO_3)_2$ (99.5%), $PbCl_2$ (99%), Ba $(NO_3)_2$ (99%), $SnCl_2$ (99%) y $CoCl_2$ (98%) obtenidos de Fermont. Polivinil alcohol (PVA), (31000-5000, 98-99 hidrolizado), Quitosano (CH), (peso molecular medio) y glutaraldehido (GD), (50% en water) de Sigma Aldrich.

## 3.2 Síntesis de los puntos de carbono

Los CDs se sintetizaron utilizando el alga *A. platensis* como fuente de carbono por el método hidrotermal o solvothermal (100 mg en 15 mL de agua) a 180 °C durante 5 h. La suspensión marrón obtenida se sonicó durante 4 h y posteriormente se centrifugó a 13000 rpm durante 30 minutos. Por último, la suspensión coloidal se filtró (papel de filtro de 2,2 µm) y se refrigeró para su posterior caracterización. Para la síntesis de los CDs solvotermal se utilizó la misma metodología descrita anteriormente, en la Figura 5 y en la tabla 1 se detallan los solventes utilizados y los tiempos de reacción de cada una de las síntesis.

Tabla 1.- Parámetros para la síntesis solvotermal

| **Muestras** | **Solvente** | **Parámetros** | **Emisión** |
|---|---|---|---|
| CDs-$H_2O$ | $H_2O$ | 5h | Azul |
| CDs-EtOHr | $C_2O_6H$ | 2h | Rojo |
| CDs-EtOH | $C_2O_6H$ | 5h | Blanco |
| CDs-DMF | DMF | 5h | Blanco |
| CDs-S | $H_2SO_4$ | 5h | Blanco |
| CDs-FA | FA | 5h | Blanco |

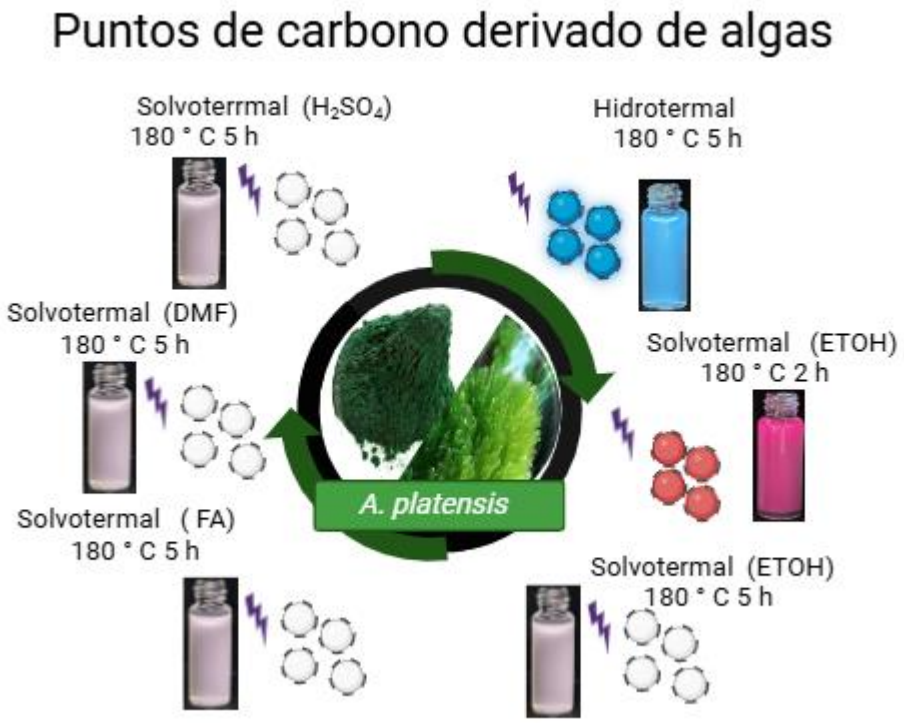



*Figura 5.Parámetros de síntesis de puntos de carbono derivados de A. platensis (Spirulina) con emisión multicolor*

.

### 3.3 Fabricación de compuestos poliméricos/CDs para detección y remoción de iones metálico.

Para preparar las películas de PVA/CDs/CH/GD, en primer lugar, se dispersó 2% (p/v) de CH en una disolución de 1% (v/v) de ácido acético en agua ultrapura agitando 4 h. Por separado, se añadió 20% (p/v) de PVA a agua ultrapura con 5.5 mg/mL de CDs-$H_2O$ agitando y calentando a 90ºC, 3h. A continuación, se mezcló el 40% (v/v) de la disolución de CH. con el PVA/CDs y se mantuvieron a 90ºC y 300 rpm durante 3 h. Después, se añadió 1% v/v de glutaraldehído, utilizado como reticulante, a la mezcla descrita anteriormente y se mantuvo a 90ºC, 300 rpm, 1h. Finalmente, 15 mL de la

mezcla polimérica se vertieron en una placa de Petri acrílica (9,2 cm de diámetro) y se secaron a 25 ºC, 24h (Figura 6).

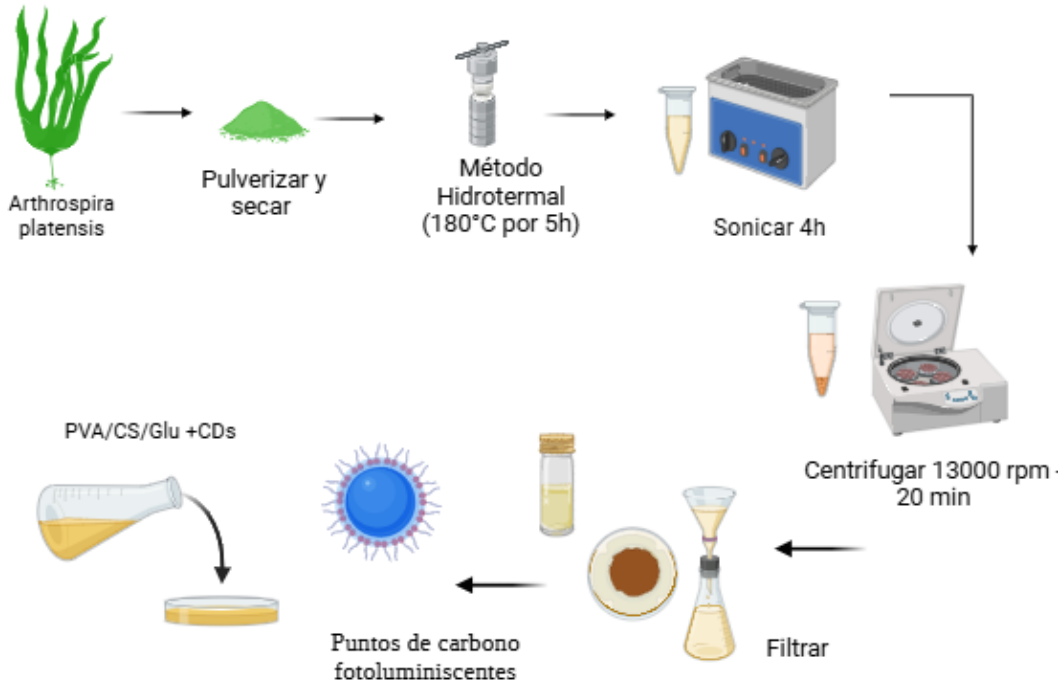



*Figura 6. Metodología para la elaboración del nanocompuesto PVA/CDs/CH*

.

## 3.4 Elaboración de W-CDs/PVA en estado sólido

Se disolvió alcohol polivinílico (1 g) en 10 ml de agua a 80°C para posteriormente ponerlo en termoagitción durante 1 h hasta obtener una solución trasparente. Luego, los W-CDs (CDs bancos en Tabla 1) se mezclaron con la solución de PVA (relación en volumen de 1:3) y se agitó la solución durante 3 h. Los W-CDs incorporados en PVA se utilizaron para la preparación de WLEDs cálidos y fríos. Con la solución de W-CDs/PVA se revistió un molde de vidrio y se secó a temperatura ambiente, posteriormente se despegó la película de W-CDs/PVA. La película preparada fue colocada

sobre luz LED UV (λem: 390 nm) para obtener la emisión blanca y para la emisión blanco cálido se utilizó un LED UV (λem: 450 nm) (Ver Figura 7).

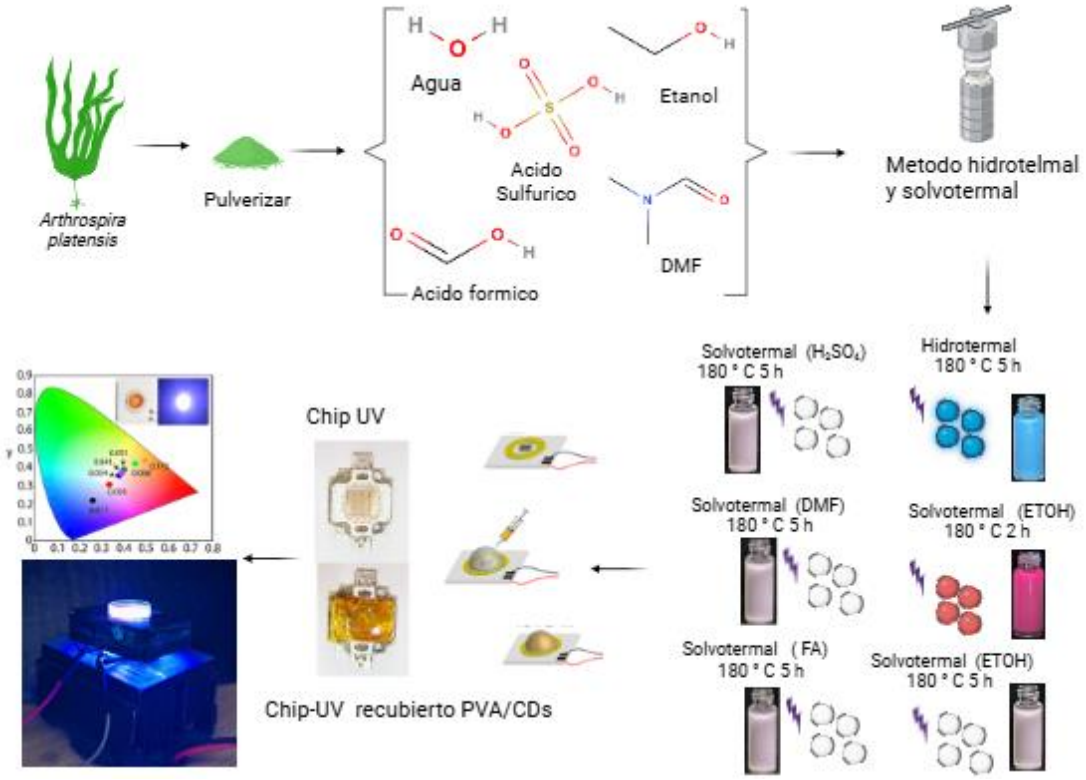



*Figura 7.- Metodología para la elaboración del nanocompuesto PVA/CDs/CH*

### 3.5 Proceso de adsorción

Para determinar la viabilidad de los CDs en la remoción de iones metálicos, se prepararon diferentes disoluciones de sales metálicas ($AgNO_3$, $FeSO_4$, $HgCl_2$, $NiSO_4$, $CuCl_2$, $K_2Cr_2O_7$, $Cd(NO_3)_2$, $ZnCl_2$, $Mg(NO_3)_2$, $SnCl_2$, $PbCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ y $CoCl_2$ a una concentración 10 mM. Se diseñaron dos experimentos de adsorción diferentes: el primer estudio se realizó en función de la concentración de CDs (0,2 a 5,6 mg/mL) para determinar la dosis óptima de estos. A continuación, se varió la concentración de iones metálicos de 0,5 a 10 mM para encontrar el rango de concentración de iones metálicos que los

CDs propuestos podían remover. La ecuación (1) presentada a continuación se utiliza para determinar la eficacia de adsorción de iones metálicos individuales [55]:

$$Eficiencia\ de\ remoción\ (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \qquad (1)$$

donde $C_0$ y $C$ representan las concentraciones de iones metálicos antes y después de su adsorción con SP-CDs.

### 3.6 Rendimiento cuántico relativo.

El rendimiento cuántico (QY) se determinó utilizando el enfoque relativo [56], en el que la rodamina 6G se utilizó como referencia (QY=92 % en agua). Se representó gráficamente la intensidad de fluorescencia integrada frente a la absorbancia para diferentes concentraciones de CDs y referencia (la absorbancia se mantuvo por debajo de 0,1). El QY se calculó mediante la ecuación (2):

$$QY = QY_r \frac{m_s}{m_r} \frac{n_s^2}{n_r^2} \qquad (2)$$

Donde $m$ es la pendiente y $n$ el índice de refracción del agua (agua $= 1.33$), $r$ denota la referencia.

## 3.7 Evaluación de las propiedades de los hidrogeles

Los hidrogeles son geles poliméricos que tienen la capacidad de absorber grandes cantidades de agua, lo que le confiere una notable flexibilidad. La evaluación de las propiedades de los hidrogeles se realiza mediante pruebas mecánicas, reología y análisis de sus propiedades físico-químicas.

### 3.7.1 Medición del grado de hinchamiento

La eficiencia de absorción de agua de los hidrogeles se determinó mediante el grado de hinchamiento (ecuación (3)) utilizando el método gravimétrico. El peso del hidrogel después de sumergirlos en agua destilada a temperatura ambiente durante 24 horas, para posteriormente pesarlas.

$$Grado\ de\ hinchazon(\%) = \frac{W1-W0}{W0}\ X\ 100 \qquad (3)$$

Donde $W_0$ es la membrana antes de adsorber y $W_1$ es después de adsorber.

### 3.8 Selectividad y adsorción de iones de metales pesados

Para determinar la viabilidad de las membranas de PVA-CH/CDs como sensores solidos frente a algunos iones metálicos, se prepararon diferentes disoluciones metálicas de ($AgNO_3$, $FeSO_4$, $HgCl_2$, $NiSO_4$, $CuCl_2$, $K_2Cr_2O_7$, Cd $(NO_3)_2$, $ZnCl_2$, Mg $(NO_3)_2$, $SnCl_2$, $PbCl_2$, Ba $(NO_3)_2$ o $CoCl_2$ a 10 mM). Las pruebas de selectividad se realizaron con 2 mL de iones metálicos y distintos tiempos de exposición.

### 3.9 Desorción y regeneración de nanocompuestos

Para recuperar los iones metálicos adsorbidos en el nanocompuesto PVA-CHCDs en condiciones óptimas a partir de los estudios de adsorción anteriormente mencionados, se prepararon soluciones de $HNO_3$ 0,5 M, NaOH 0,5 M, etanol y metanol, sumergiendo las membranas que contenían ion de metal, en la solución de desorción a temperatura ambiente durante 15 min con agitación continua. Las membranas desadsorbidas se lavaron minuciosamente con agua y se secaron a temperatura ambiente para usos repetidos.

### 3.10 Técnicas de caracterización

Se utilizó el espectrofotómetro Evo-60 de Thermo Fisher para obtener la absorbancia, mientras que para medir los espectros de fluorescencia se empleó el espectrómetro de fluorescencia Varian Cary. Los espectros FTIR se registraron con el espectrofotómetro Varian 660-IR, el potencial Z y las dimensiones de las partículas se midieron con un equipo Malvern Zetasizer de la serie Nano y las imágenes FE-SEM se obtuvieron a través del equipo Hitachi SU5000. Los experimentos de RMN 1H se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro Bruker Avance III HD de 500 MHz con DMSO-d6 como disolvente. Para las pruebas XPS se empleó XPS/UPS/SXI-SEM, tipo Scanning XPS Microprobe, modelo PHI 5000 VersaProbe II.

# Capítulo IV
## Resultados y discusión

## Parte 1

### 4.1 Puntos de carbono derivados de *Arthrospira platensis* para la detección y eliminación de metales pesados

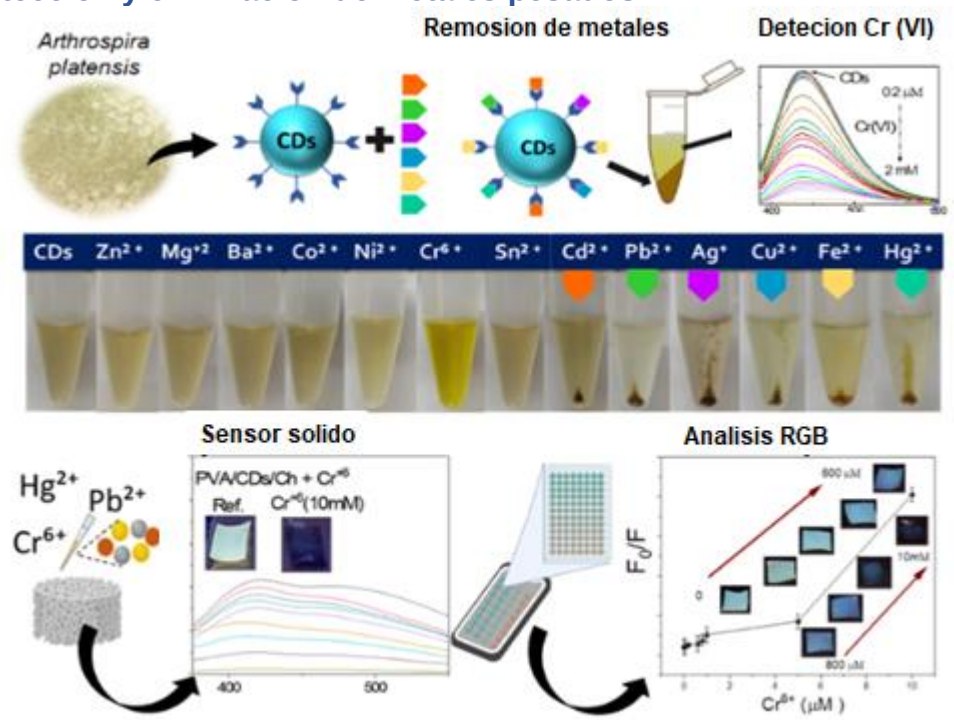



*Figura 8.Representación gráfica de la aplicación de los SP-CDs como sensores líquidos y sólidos de iones metálicos, así como su remoción en agua.*

### Resumen

El creciente vertido de residuos industriales en el medio ambiente ha convertido la detección y eliminación de estos materiales peligrosos de las aguas residuales en una apremiante prioridad de la investigación mundial. Este estudio presenta la adsorción selectiva de múltiples iones metálicos ($Hg^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{2+}$ y $Ag^{1+}$) del agua utilizando CDs derivados de la cianobacteria *Arthrospira platensis* (Spirulina). Las nanosondas propuestas, preparadas mediante un sencillo método hidrotérmico de un solo paso, no sólo reducen eficazmente la concentración de iones metálicos del agua, sino que también podrían ofrecer potencial para la detección óptica de estos. El estudio examina y optimiza la dependencia de la eficacia de eliminación de los iones

metálicos y la concentración de CD. Las micropartículas formadas tras la adsorción de iones metálicos se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido, revelando la formación de formas similares a la coliflor con $Cd^{2+}$. El análisis elemental y la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X confirmaron la presencia de iones de metales pesados en las microestructuras. Se ha demostrado la reutilización del sobrenadante después de la adsorción para la detección óptica de $Cr^{6+}$. Además, la integración de CDs basados en algas en una matriz polimérica que comprende alcohol polivinílico y quitosano como reticulante se exhibe como un sensor óptico reutilizable, sólido y estable hacia $Cr^{6+}$, $Pb^{2+}$, y $Hg^{2+}$. La aplicación de un análisis RGB facilitó la detección de iones metálicos en diferentes concentraciones (ver Figura 8). La eficacia del nanomaterial multifuncional propuesto abre el potencial enfoque ambientalmente amigable, sostenible y rentable para la detección y eliminación de iones de metales pesados en agua.

### 4.1.1 Caracterización básica de los SP-CDs

Las características ópticas básicas de los SP-CDs (Figuras 9 a, y b), revelan las dos transiciones primarias, la transición π→π* (de C=C) a 260 nm y la transición n→π* (de C=O) a aproximadamente 350 nm en el espectro de absorbancia [57]. Aparte del amplio espectro PLE (Figura 9 a), el comportamiento de fotoluminiscencia (PL) dependiente de la excitación de los SP-CDs (Figura 9 b), muestra una emisión máxima a 446 nm, tras la excitación a 360 nm. Como la naturaleza intrincada de la PL está asociada a los estados superficiales y al tamaño (y por tanto al band gap) de los puntos de carbono [58], se espera una variada distribución de tamaños en las dimensiones de los CDs. Anteriormente se ha descrito un comportamiento similar, en el que la dependencia del PL con la longitud de onda del excitón, así como una banda de emisión ancha, está relacionada con la distribución del tamaño de los CD

[14]. El QY relativo de las SP-CDs preparadas es 17% (para más detalles, véase Anexo 1, Figura 25).

Para analizar las propiedades químicas de los SP-CDs, se realizó un análisis FT-IR de las muestras (Figura 9 c). El pico ancho a 3240 $cm^{-1}$ está originado por el estiramiento -OH/NH [59], la doble banda a 2960 y 2930 $cm^{-1}$ se designa a los picos de vibración de estiramiento del enlace C-H [60], la banda a 1640 $cm^{-1}$ sugiere la presencia de la vibración de estiramiento del doble enlace C=O [61], el pico a 1542 $cm^{-1}$ corresponde a la vibración de flexión de N-H [62], la señal a 1396 $cm^{-1}$ se refiere a la vibración de flexión en el plano de -OH [63] y la banda ancha a 1054 $cm^{-1}$ se atribuye al estiramiento de C-O [64]. En comparación con las algas crudas, el pico a 1230 $cm^{-1}$ correspondiente al enlace C-N/C-O [65] se redujo tras el tratamiento hidrotérmico, mientras que las señales de los enlaces O-H/N-H, C=O/C-O, N-H/C-N y C-O fueron prominentes y amplias para las SP-CDs. Según DLS, el tamaño de partícula, de los CDs preparados, se sitúa en ∼75±7 nm (Figura 26).

Se llevó a cabo un análisis XPS para conocer el estado/composición química y el enlace en los SP-CDs. El espectro de XPS (Figura 9 d) revela tres picos prominentes a 284, 398,7 y 530,9 eV, atribuidos a C1s, N1s y O1s, con sus concentraciones atómicas relativas de 59,7, 0,8 y 31,2%, respectivamente. La deconvolución del espectro de alta resolución (HR) de C 1s revela dos picos centrados en 283.5 debido al C-C/C=C y en ∼285.2 eV correspondiente a los enlaces C-O [66]. La deconvolución de O1s mostró dos picos para los grupos funcionales C=O y C-O, con energías de enlace de 531,2 y 532,6 eV, respectivamente [67]. Por otra parte, el N1s presenta un único pico centrado en 398,4 eV, que corresponde al N con al menos un vecino más cercano C sp2 [68] (Figura 9 f).

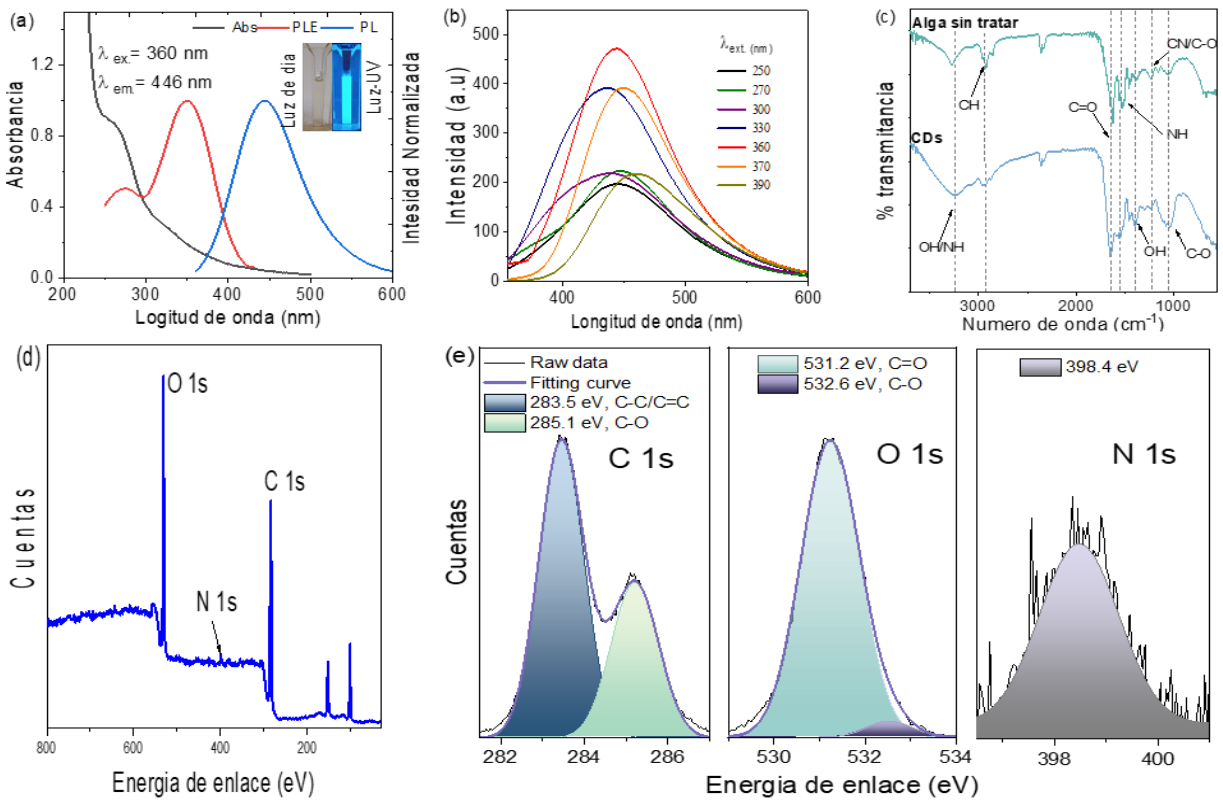



*Figura 9.(a) Caracterización óptica mediante UV-vis, PL y PLE (recuadro: SP-CDs bajo luz natural y UV), (b) espectros PL en función de las longitudes de onda de excitación, (c) espectro FTIR del material precursor bruto y de los SP-CDs preparados, (d) barrido de de XPS y (e) espectros XPS de alta resolución de C 1s, N 1s y O 1s de los SP-CDs preparados*

### 4.1.2 Eliminación de metales pesados

El proceso de adsorción de iones metálicos con los SP-CDs se exploró a pH de 7, para 13 iones metálicos diferentes ($Zn^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cr^{6+}$, $Sn^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Ag^{1+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{2+}$ and $Hg^{2+}$) y se observó la formación de sedimentos marrones para 6 metales tras la centrifugación ($Cd^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Ag^{1+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{2+}$ and $Hg^{2+}$) (Figura 10).

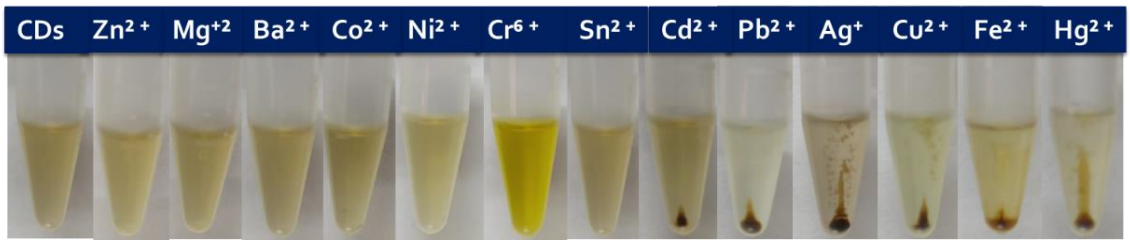



*Figura 10.Vista a simple vista de la respuesta de los SP-CDs frente a diferentes iones metálicos. La adsorción de $Cd^{2+,}$ $Pb^{2+}$, $Ag^{1+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{2+}$ y $Hg^{2+}$ puede observarse como sedimentos tras la centrifugación.*

### 4.1.3 Dosis de adsorbente

Para determinar el intervalo óptimo de concentraciones de SP-CDs que pueden utilizarse para la eliminación eficaz de iones metálicos ($Cd^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Ag^{1+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{2+}$, Hg2+), tanto individual como simultáneamente, se varió la dosis de CDs de 0,2 a 5,6 mg/ml a una concentración fija de iones metálicos (4mM). Como se observa en la Figura 11 a, un aumento en la concentración de SP-CDs incrementa la eficiencia de eliminación, alcanzando una saturación de porcentaje de remoción del ~ 90% para todos los metales analizados, correspondiente a 1,9 mg/ml de CDs.

### 4.1.4 Capacidad de adsorción de los SP-CDs

Además, para evaluar/optimizar la cantidad de iones metálicos adsorbidos por el adsorbente (CDs), a una concentración constante de SP-CDs (1,9 mg/mL), se cambió la concentración de iones metálicos dentro del rango de 200 µM a 10 mM. Se observó una disminución gradual del porcentaje de eliminación, del 99 al 93% (Figura 11 b).

### 4.1.5 Cambios en la intensidad de la PL

El aumento de la eficacia de eliminación a medida que aumenta la concentración de CD va acompañado del cambio simultáneo de la señal PL. La presencia de metales pesados (4 mM) muestra una reducción de ~40% en la intensidad de PL para $Hg^{2+}$, mientras que la señal de PL correspondiente a SP-CDs/$Cd^{2+}$ se redujo a menos de ~20% (Figura 11 c). Del mismo modo, la señal PL aumenta con el incremento de la concentración de metal pesado (200 µM a 10 mM), con una concentración fija de SP-CDs (1,9 mg/mL), (Figura 11 d). Los cambios en la señal PL sugieren la fuerte interacción de los CDs con los iones metálicos en el proceso de adsorción. Los datos sobre él % de eliminación, junto con los correspondientes cambios en el potencial Zeta y el % de extinción medidos para diferentes experimentos de adsorción de metales se han resumido en las Tablas 2 y 3.

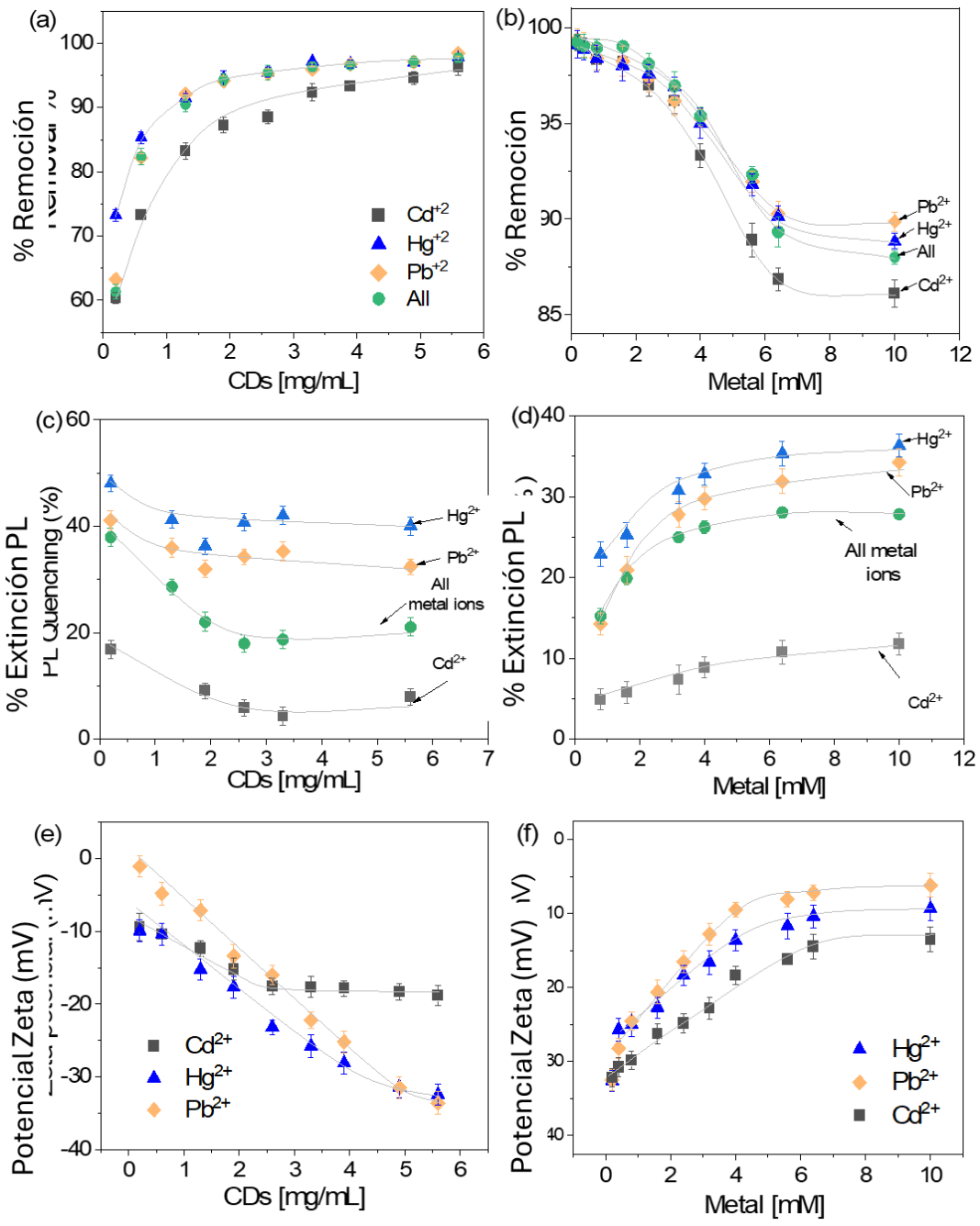



Figura 11(a) Efecto de la dosificación de SP-CDs (0,2 a 5,6 mg/mL) en el porcentaje de eliminación de iones metálicos a 4 mM (estimado utilizando la ec (1), basándose en los correspondientes cambios de absorbancia) y (b) efecto en los porcentajes de eliminación de las SP-CDs a 1,9 mg/mL con diferente concentración de iones metálicos (de 200µM a 10 mM). Cambios en el apagado de PL (%) cuando (c) en función de la concentración de SP-CDs con concentración fija de metales pesados, (d) en función de la concentración de metales pesados con cierta concentración de

SP-CDs). Cambios en el potencial Zeta en función de (e) la concentración de iones de metales pesados (con una concentración fija de SP-CDs) y (f) en función de la concentración de SP-CDs con una concentración fija de iones de metales pesados.

*Tabla 2.-* Datos experimentales correspondientes a la eliminación de metales pesados analizados en función de la concentración de CD. También se indican los cambios en el potencial Zeta (ZP) y el porcentaje de enfriamiento (% Q).

| | | ***Concentración de CDs (mg/mL)*** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | ***0.2*** | ***1.3*** | ***1.9*** | ***2.6*** | ***3.3*** | ***5.6*** |
| **$Ag^{1+}$** | **Remoción (%)** | 73.47 ± 1.5 | 92.31 ± 1.5 | 94.85 ± 1.6 | 95.61 ± 1.4 | 96.34 ± 1.2 | 98.41 ± 1.2 |
| | **ZP(eV)** | -4.48 ± 1.6 | -12.20 ± 1.1 | -14.03 ± 1.1 | -17.07 ± 1.2 | -23.97 ± 0.6 | -31.67 ± 1.3 |
| | **Q (%)** | 54.91 ± 1.4 | 49.96 ± 1.2 | 47.98 ± 0.8 | 49.95 ± 1.3 | 47.94 ± 0.9 | 46.05 ± 1.4 |
| **$Pb^{2+}$** | **Remoción (%)** | 63.23 ± 1.2 | 92.08 ± 1.2 | 94.13 ± 1.5 | 95.27 ± 1.5 | 95.95 ± 1.3 | 98.46 ± 1.7 |
| | **ZP(eV)** | -1.08 ± 1.2 | -7.12 ± 0.8 | -13.40 ± 0.7 | -16.00 ± 0.9 | -22.20 ± 1.2 | -33.60 ± 1.6 |
| | **Q (%)** | 41.11 ± 1.5 | 35.97 ± 0.5 | 31.98 ± 1.3 | 34.32 ± 0.9 | 35.28 ± 1.8 | 32.39 ± 1.5 |
| **$Hg^{2+}$** | **Remoción (%)** | 73.25 ± 1.1 | 91.53 ± 1.1 | 94.57 ± 1.2 | 95.48± 1.5 | 97.17 ± 1.5 | 97.88 ± 1.3 |
| | **ZP(eV)** | -9.96 ± 1.6 | -15.26 ± 0.5 | -17.67 ± 1.2 | -23.17 ± 1.2 | -25.77 ± 1.4 | -32.43 ± 1.2 |
| | **Q (%)** | 48.03 ± 1.8 | 41.23 ± 1.3 | 36.28 ± 0.9 | 40.71 ± 1.1 | 42.02 ± 1.1 | 40.07 ± 1.1 |
| **$Cu^{2+}$** | **Remoción (%)** | 73.84 ± 0.5 | 85.37 ± 1.2 | 93.88 ± 1.5 | 94.17 ± 0.6 | 95.14± 1.2 | 96.96 ± 1.2 |
| | **ZP(eV)** | -2.81 ± 1.1 | -9.80 ± 1.6 | -13.50 ± 1.4 | -16.47 ± 0.9 | -18.90 ± 1.3 | -22.97 ± 1.1 |
| | **Q (%)** | 29.12 ± 0.6 | 18.90 ± 1.2 | 12.93 ± 0.9 | 9.04 ± 1.2 | 10.87 ± 1.6 | 9.18 ± 1.2 |
| **$Fe^{2+}$** | **Remoción (%)** | 61.33 ± 1.2 | 88.35 ± 1.2 | 92.17 ± 1.2 | 94.32 ± 1.3 | 95.46 ± 0.8 | 97.37 ± 1.3 |
| | **ZP(eV)** | -10.43 ± 1.2 | -12.47 ± 1.6 | -14.26 ± 1.3 | -18.63 ± 1.3 | -21.33 ± 1.3 | -28.47 ± 1.6 |
| | **Q (%)** | 33.78 ± 1.5 | 26.03 ± 1.2 | 15.24 ± 0.6 | 12.32 ± 1.2 | 13.89 ± 1.5 | 13.84 ± 0.7 |
| **$Cd^{2+}$** | **Remoción (%)** | 60.3 ± 1.5 | 83.26 ± 0.9 | 87.24 ± 0.9 | 92.39 ± 0.6 | 93.29 ± 1.6 | 96.79 ± 1.2 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **ZP(eV)** | -9.42± 1.6 | -12.37±1.2 | -15.25±1.1 | -17.57±0.6 | -17.65±1.3 | -18.82±1.3 |
| | **Q (%)** | 16.82 ±0.5 | 15.13±1.5 | 9.06± 1.2 | 5.84± 0.7 | 4.27±1.1 | 7.93±1.2 |
| **All** | **Remoción (%)** | 61.32 ±1.3 | 90.48± 1.2 | 94.36 ±0.8 | 95.46 ±1.4 | 96.36 ±1.2 | 97.77 ±1.6 |
| | **ZP(eV)** | -8.21 ± 1.3 | -14.7 ± 1.2 | -17.5 ± 1.2 | -21.1 ± 1.3 | -24.5 ± 1.6 | -32.2 ± 1.3 |
| | **Q (%)** | 37.95 ±0.8 | 28.63 ±1.7 | 22.03 ±1.3 | 17.94 ±1.1 | 18.69 ±0.7 | 21.04 ±1.7 |

Tabla 3.- Datos experimentales correspondientes a la eliminación de metales pesados analizados en función de la concentración de iones metálicos. También se indican los cambios en el potencial Zeta (ZP) y el porcentaje de enfriamiento (% Q).

| | | ***Concentración de iones metálicos (mM)*** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | ***0.8*** | ***1.6*** | ***3.2*** | ***4*** | ***6.4*** | ***10*** |
| **$Ag^{1+}$** | **Remoción (%)** | 99 ±0.9 | 99 ±0.5 | 97 ±0.6 | 96 ±0.9 | 92 ±0.9 | 91 ±0.5 |
| | **ZP(eV)** | -33 ±1.5 | -28 ±1.5 | -19 ±1.3 | -13 ±1.2 | -7 ±1.3 | -5 ±1.5 |
| | **Q (%)** | 12 ±1.6 | 23 ±1.4 | 34 ±1.2 | 35 ±1.5 | 42 ±1.4 | 45 ±1.5 |
| **$Pb^{2+}$** | **Remoción (%)** | 99 ±0.5 | 99 ±1.2 | 96 ±0.5 | 95 ±1.6 | 90 ±0.9 | 90 ±1.4 |
| | **ZP(eV)** | -33 ±1.4 | -28 ±0.9 | -13 ±1.1 | -9 ±0.9 | -7 ±1.0 | -6 ±0.9 |
| | **Q (%)** | 14 ±0.8 | 21 ±1.3 | 28 ±1.4 | 30 ±0.9 | 32 ±0.6 | 34 ±0.7 |
| **$Hg^{2+}$** | **Remoción (%)** | 99 ±0.9 | 99 ±0.7 | 97 ±1.2 | 95 ±1.2 | 90 ±1.2 | 89 ±1.3 |
| | **ZP(eV)** | -33 ±0.7 | -26 ±1.1 | -17 ±0.8 | -14 ±1.3 | -10 ±0.8 | -9 ±1.2 |
| | **Q (%)** | 23 ±1.3 | 25 ±0.9 | 31 ±1.3 | 33 1.3 | 35 ±0.9 | 36 ±1.4 |
| **$Cu^{2+}$** | **Remoción (%)** | 99 ±0.9 | 99 ±0.7 | 96 ±0.6 | 94±0.6 | 87 ±1.4 | 86 ±1.4 |
| | **ZP(eV)** | -32 ±1.3 | -30 ±1.4 | -18 ±1.5 | -13 ±0.5 | -9 ±0.6 | -8 ±0.5 |
| | **Q (%)** | 9 ±1.5 | 10 ±1.4 | 12 ±1.3 | 13 ±1.1 | 15 ±1.1 | 18 ±0.8 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Fe^{2+}$ | **Remoción (%)** | 99 ±0.6 | 99 ±0.5 | 97 ±0.7 | 95 ±1.3 | 88 ±0.9 | 87 ±0.9 |
| | **ZP(eV)** | -33 ±0.8 | -32 ±1.4 | -23 ±1.2 | -19 ±0.7 | -13 ±0.5 | -12 ±1.5 |
| | **Q (%)** | 7 ±1.1 | 9 ±1.5 | 12 ±1.5 | 15 ±0.1.2 | 18 ±1.2 | 24 ±1.4 |
| $Cd^{2+}$ | **Remoción (%)** | 99 ±0.5 | 99 ±0.5 | 98 ±0.9 | 93±0.8 | 87 ±0.9 | 86 ±0.7 |
| | **ZP(eV)** | -32 ±0.7 | -31 ±0.8 | -23 ±1.4 | -18 ±0.8 | -14 ±0.6 | -13 ±1.5 |
| | **Q (%)** | 5 ±1.2 | 6 ±1.2 | 7 ±1.3 | 9 ±1.6 | 11 ±0.6 | 12 ±1.5 |
| **All** | **Remoción (%)** | 99 ±1.2 | 99 ±0.5 | 99 ±1.3 | 97 ±0.9 | 95 ±0.5 | 92 ±1.4 |
| | **ZP(eV)** | -31 ±1.4 | -26 ±1.1 | -22 ±1.2 | -18 ±1.3 | -15 ±0.7 | -13 ±0.9 |
| | **Q (%)** | 15 ±0.9 | 20 ±0.8 | 22 ±0.9 | 25 ±0.8 | 26 ±0.9 | 27 ±0.8 |

### 4.1.6 Análisis del potencial zeta

El potencial Z medido de los SP-CD sintetizadas fue de -35 ± 5,1 mV, mientras que el potencial Z correspondiente a la espirulina prístina fue de -11 ± 4,2 mV. Como la interacción electrostática entre los metales pesados y la superficie de las CDs gobierna el proceso de adsorción, se examinó el potencial zeta de los SP-CDs a una concentración fija de metales pesados mientras se variaba la concentración de CDs (como se muestra en la Figura 11 e), y a la inversa, a diferentes concentraciones de metales pesados mientras se mantenía una concentración constante de CDs (como se representa en la Figura 11 f). Esta observación concuerda con los informes anteriores, en los que las CDs mostraban un potencial zeta con valores negativos notablemente altos en ausencia de iones metálicos, lo que a su vez promueve la adsorción de iones metálicos cargados positivamente y conduce a un aumento del potencial zeta negativo. El grado de reducción del potencial zeta negativo también se ha relacionado con las capacidades de adsorción de los metales [69]. En el presente caso, una concentración elevada de iones metálicos (Figura 11 f) (a

partir de ~ 4 mM) revela una saturación del potencial superficial acompañada de resultados similares en la eficacia de eliminación (Figura 12b). La eficacia de eliminación óptima se observó para todos los elementos metálicos a una concentración de ~ 4 mM. Este fenómeno también ha sido explicado por Loganathan et al. (2018), donde el aumento del potencial zeta negativo se ha asociado con la adsorción de metales a través de la complejación de la esfera interna, específicamente a través de la sustitución de los protones en los grupos funcionales superficiales de los CDs [70]. De forma similar, otro grupo de investigación [71] realizó una correlación similar y atribuyó el proceso de adsorción al potencial zeta negativo del adsorbente que facilita la difusión de los iones de metales pesados hacia la capa límite del adsorbente debido a la atracción electrostática. Por lo tanto, las posibles razones subyacentes a las variaciones observadas en el potencial zeta entre los metales son atribuibles a sus respectivas capacidades de adsorción.

En el segundo caso, el aumento de la concentración de SP-CDs condujo a un mayor valor negativo del potencial zeta superficial. Sólo los iones metálicos (sin CDs) presentan un potencial superficial de ~ 0 mV. Con un aumento de la concentración de CD, el potencial de superficie se hace cada vez más negativo, mientras que las pendientes y las tendencias difieren ligeramente con cada metal pesado específico. La casi saturación se produjo a ~3,3 mg/mL y se mantuvo casi sin cambios más allá de este punto. La mayor eficacia de eliminación se observó en el punto de saturación. Una observación similar fue realizada por Wu et al., quienes informaron de una correlación entre el potencial zeta y la capacidad de adsorción de $Pb^{2+}$ y $Cd^{2+}$ [72].

### 4.1.7 Análisis de las micropartículas formadas tras la adsorción de metales pesados

La morfología de las microestructuras se analizó mediante FE-SEM, tras la adsorción de cada uno de los seis iones de metales pesados. Para $Cd^{2+}$/CDs, la micrografía muestra una estructura en forma de coliflor (Figura 12 a-c), que es muy similar a las estructuras previamente reportadas por Lui et al. [73] con CdS/ZnS/ZnO. La Figura 12 d corresponde a la formación de microestructuras aglomeradas de $Pb^{2+/}$-CDs. Mientras que las partículas de plata/SP-CDs (Figura 37) indican la formación de nanopartículas; las partículas de cobre, mercurio y hierro tras el proceso de adsorción (Figura 12 (b, c, y d)) demuestran la creación de ciertos clusters. Los análisis de mapeo EDS, confirmaron la presencia de los iones de metales pesados en las partículas (Figura 12 e-f). Una solución con todos los iones metálicos juntos también fue adsorbida por los CDs (Figura 27).

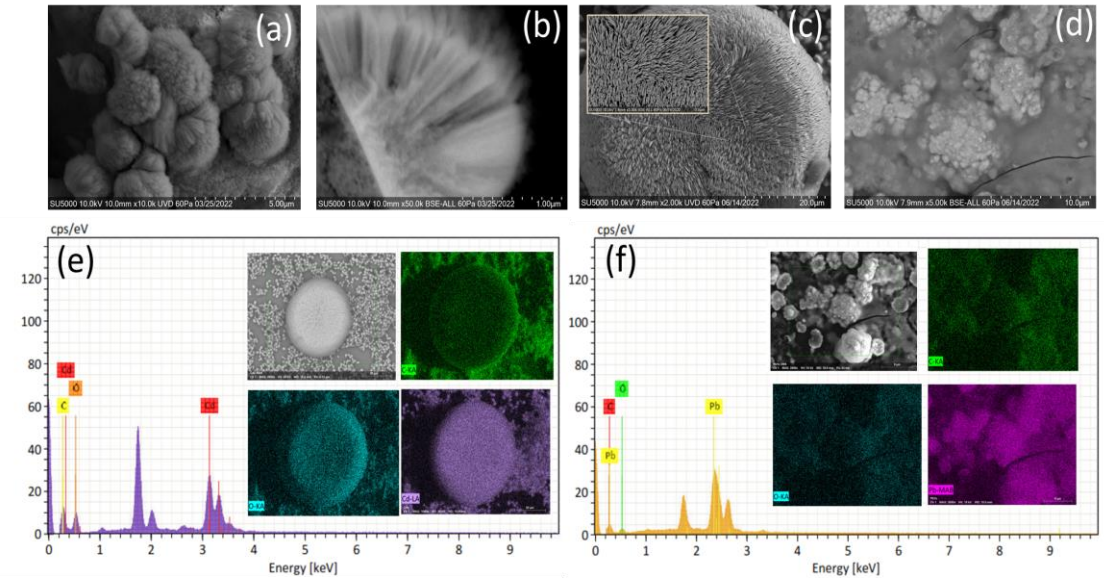



*Figura 12.Imágenes FE-SEM de micropartículas tras la adsorción de metales pesados (a) Cd2+/SP-CDs en polvo, (b) sección transversal de micropartícula de Cd2+/SP-CDs (encontrada al azar), (c) micropartícula de Cd2+/SP-CDs altamente cristalina*

*sobre un sustrato de* silicio. (d) Aglomeraciones de $Pb^{2+}$/SP-CDs. La correspondiente cartografía elemental EDS C, O y M+ de (e) $Cd^{2+}$/SP-CDs y (f) $Pb^{2+}$/SP-CDs.

Los grupos funcionales en las microestructuras formadas (tras la adsorción de metales pesados) se analizaron mediante FTIR (Figura 13 a). La señal de vibración a 3240 $cm^{-1}$, que representa los enlaces -OH/NH, mostró una disminución significativa cuando había SP-CDs/micropartículas de metales pesados, en comparación con los CDs secos. Las bandas vibracionales a 2950-2875 $cm^{-1}$ (C-H), 1655 cm-1 (C=O), 1528 cm-1 (N-H) y 1235 cm-1 (C-N/C-O) mostraron una variación de intensidad dependiente de los iones metálicos. Además, la banda ancha en torno a 1050 cm-1asociada a C-O se redujo y desplazó. Estas modificaciones de banda tras la adsorción de iones metálicos podrían deberse a su implicación en el proceso de adsorción a través de fuerzas de Van der Waals (interacción electrostática débil) [74]. Además, se registraron los cambios en el espectro FTIR de las SP-CDs tras la adsorción de $Pb^{2+}$ (Figura 13 b), $Hg^{2+}$ y $Cd^{2+}$ (Figura 4a y b) a diferentes concentraciones de metal (2mM a 8mM). A una concentración de 8 mM, las bandas de vibración asociadas a metales pesados se redujeron significativamente, indicando múltiples interacciones con la superficie de los SP-CDs. Como ejemplo específico, para evaluar las diferencias en la estructura química, se midieron los espectros $^{1}H$ NMR de los SP-CDs y de las micropartículas SP-CDs/$Pb^{2+}$ en dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d6) como disolvente (Figura 28). De acuerdo con el análisis FTIR, los resultados muestran notables modificaciones en las señales de protones tras la adsorción de $Pb^{2+}$ (2 mM).

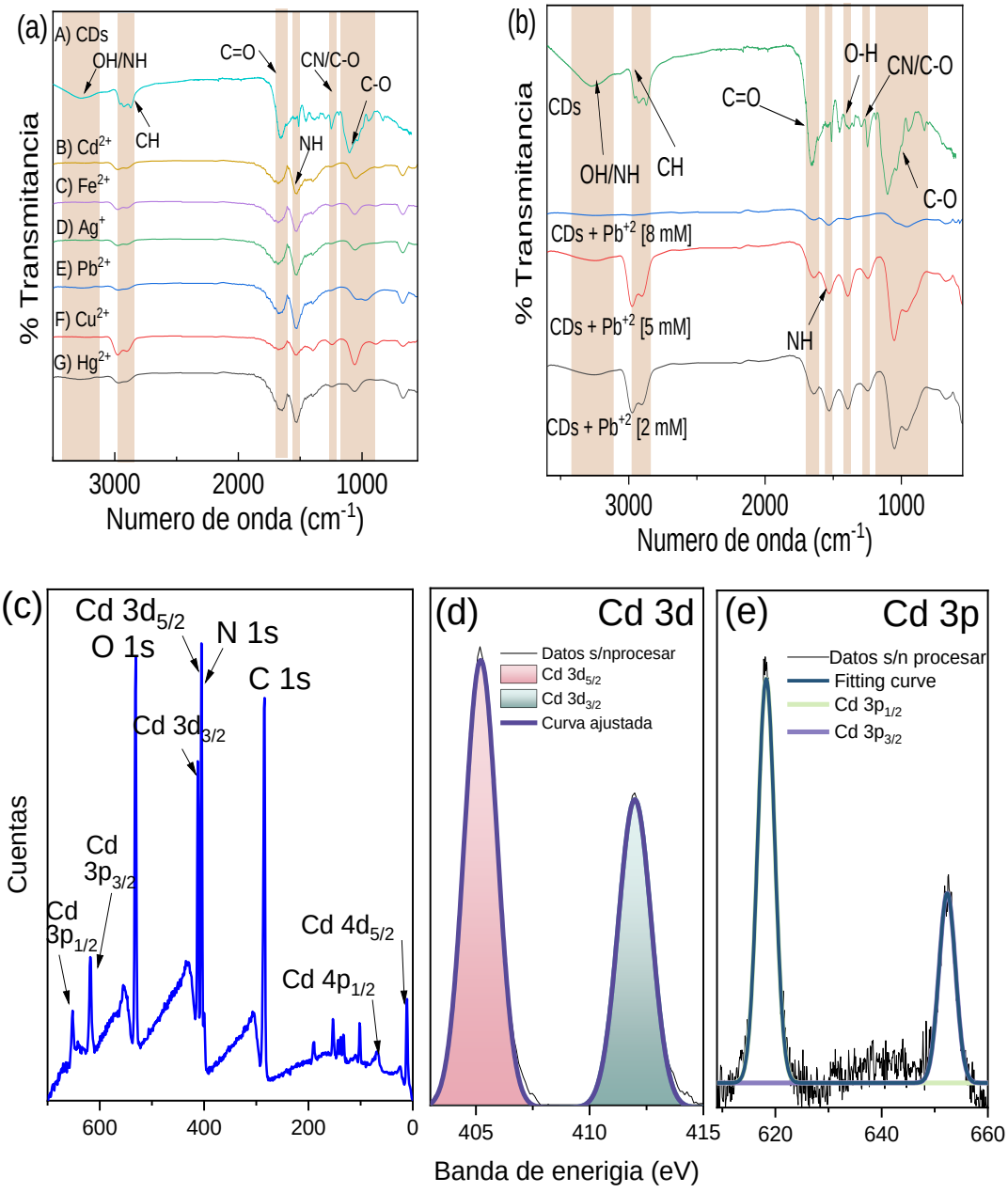



Figura 13.Espectros FTIR de (a) las microestructuras formadas tras la adsorción de diferentes metales pesados sobre SP-CDs (utilizando 1,9 mg/mL de SP-CDs y 4 mM de iones metálicos), (b) las microestructuras en función de la concentración de $Pb^{2+}$ (incrementada de 2 a 8 mM); análisis XPS de las microestructuras obtenidas tras el proceso de adsorción de $Cd^{2+}$sobre CDs (c) estudio, espectro deconvolucionado de alta resolución de (d) Cd 3d y (e) Cd 3p.

El análisis de XPS de los $Cd^{2+}$/SP-CDs (Figura 13 c) detectó la presencia de picos de C 1s, N 1s y O 1s, además de los picos correspondientes al $Cd^{2+}$. Las figuras 13 d y e muestran el espectro HR de 3d5/2, 3d3/2, 3p3/2 y 3p1/2 ($Cd^{2+}$) para los picos situados a energías de enlace de 405,1, 412, 617,9 y 665 eV [75]. Además, los picos con energías de enlace de 11,1 y 68,2 eV, que corresponden a los orbitales Cd 4d5/2 y 4p1/2, también confirman la presencia de un ion $Cd^{2+}$ de metal pesado. La deconvolución de alta resolución (HR) de los espectros de C 1s (ver Figura S6a) revela tres picos a 284.5, 286.1, y 287.7 eV, que se atribuyen a C-C/C=C, C-N/C-O, y C=O, respectivamente [76]. La deconvolución de los espectros de O 1s (véase la figura A6b) mostró dos picos a 531,2 y 531,9 eV, correspondientes a los enlaces C=O y C-O [77]. El espectro N 1s HR (Figura A6c) muestra tres subpicos, a 399.7 eV del N de la amina [78], a 402.5 eV que podría atribuirse al componente de alta energía de los radicales N- [79], y una señal a 405.2 eV causada por los nitratos (NO3-) del $Cd(NO_3)_2$ [80].

El estudio XPS de $Pb^{2+}$/SP-CDs (Figura A7a) revela la presencia de C 1s (282.9 eV), N 1s (397.8 eV), O 1s (429.4 eV), Pb 4f (131.1 eV), y Cl 2p (196.1 eV) de PbCl2. El espectro HR de C 1s (figura A7b) muestra cinco picos a 282,9, 284,4, 286, 291,1 y 293,9 eV, que corresponden a las transiciones C-H, C-C/C=C, C=O, O-C=O/C-N, y a su vez confirman las transiciones π-π* [81]. En 529,4 eV, el espectro HR de O 1s (Figura 30 c) muestra tres picos debidos a C=O. Además, 530.9 eV corresponde a C-O/C-OH [82], y la banda a 533.4 eV, puede ser el resultado de la interacción del oxígeno con el metal pesado y el enlace O=C-O [83]. Espectros N 1s (Figura A7d) muestran dos señales deconvolucionadas a 396.1 y 397.8 eV, correspondientes a C-N y N-H, respectivamente [84]. El espectro XPS de los SP-CDs después del proceso de adsorción, comparado con el XPS de los SP-CDs preparados, refleja notables desplazamientos en los picos principales, haciendo evidente la

interacción de los metales pesados con los SP-CDs. La señal correspondiente de $Pb^{2+}$ se encuentra en 131,1 eV (Figura 28).

### 4.1.8 Reutilización de SP-CDs tras la eliminación de metales pesados como sensor óptico de $Cr^{6+}$

Tras el proceso de adsorción, se ha demostrado la reutilización del sobrenadante remanente/residual de SP-CDs luminiscentes para la detección óptica de $Cr^{6+}$. La prueba de selectividad de la nanosonda SP-CDs, realizada hacia varios iones metálicos, revela un apagado completo de la intensidad PL con $Cr^{6+}$ (Figura 14 a, b). Para determinar el límite de detección (LOD) para el ion $Cr^{6+}$, se varió la concentración de $Cr^{6+}$ de 0.2 µM a 2 mM (Figura 14 c) y la señal PL de los SP-CDs mostró una disminución gradual con el aumento de la concentración de $Cr^{6+}$. La Figura 14 e indica un buen ajuste lineal de $F_0/F$ y la concentración de $Cr^{6+}$ en el rango de 0.2 a 0.7 µM con un coeficiente de correlación de 0.98 y la correspondiente ecuación de correlación lineal como $F_0/F= 0,98 + 0,092[Cr^{6+}]$. El LOD para la detección de $Cr^{6+}$ con SP-CDs puras (antes del proceso de adsorción) fue de 72 nM (Figura 14 d y e). El límite de detección (LOD) se estimó en 0,16 µM, según la fórmula $3s/k$, donde s representa la desviación estándar de las muestras de referencia y k es la pendiente del gráfico de calibración lineal [85]. Además, para comprobar la posible interferencia en presencia de otros iones metálicos, se analizó la señal PL del sistema SP-CDs/$Cr^{6+}$ en presencia de los mismos (Figura 14 f).

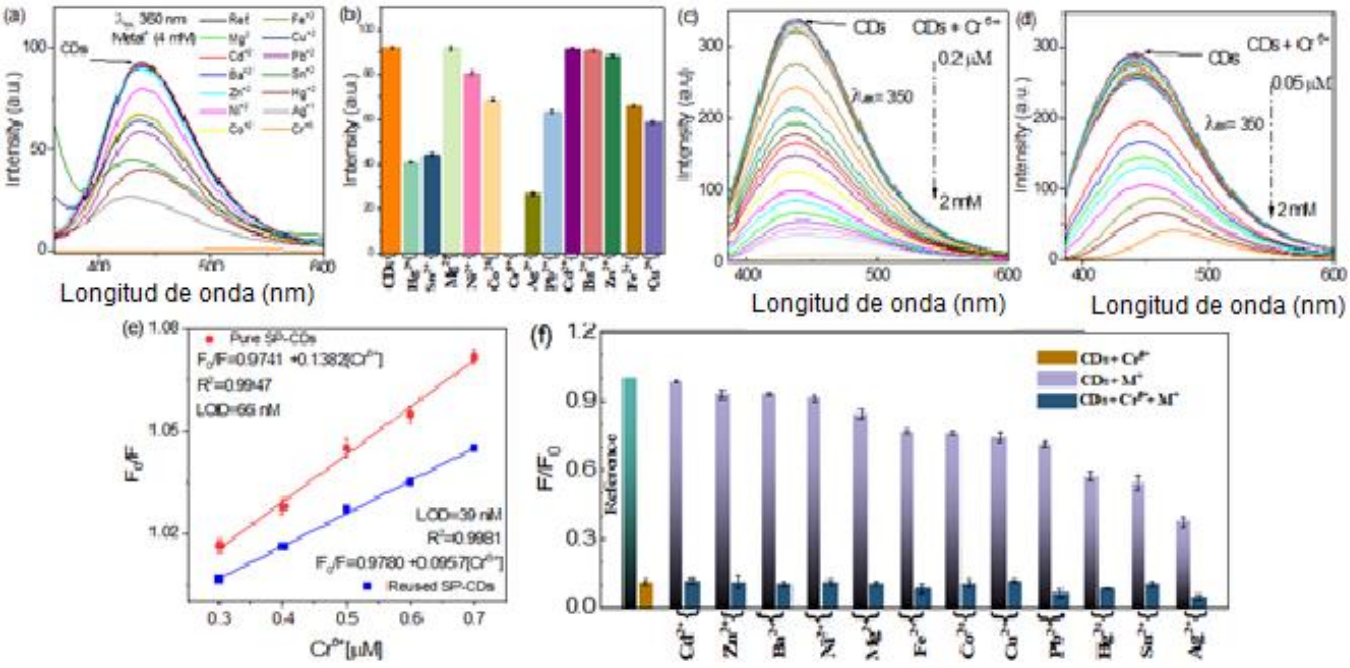



*Figura 14.(a) y (b) Selectividad de SP-CDs con diferentes iones metálicos (10 mM), (c) Sensibilidad de SP-CDs to Cr6+, (d) Ajuste Stern-Volmer en un rango de Cr6+ 100 to 700 nM y (e)Pruebas de interferencia de detección Cr6+ en presencia de otros iones metálicos.*

Evidentemente, los resultados indican que no hay interferencias en la respuesta de detección del $Cr^{6+}$ acompañado de otros iones metálicos. Además, el estudio investigó la eficacia de la viabilidad de la nanosonda en la detección de $Cr^{6+}$ en el agua del río. Los resultados, (representados en la Figura A8a y b), revelaron un límite de detección (LOD) de 80 nM dentro del rango lineal de 0.1 a 0.6μM.

### 4.1.9 Sensor óptico sólido para $Pb^{2+}$, $Hg^{2+}$ y $Cr^{6+}$

Para inmovilizar los CDs en estado sólido, manteniendo su fluorescencia y su capacidad de interactuar con iones metálicos pesados, se introdujeron en un

compuesto polimérico de PVA/Ch utilizando glutaraldehído (GL) como agente reticulante. Los compuestos formados actúan como sensores colorimétricos basados en fluorescencia y podrían acoplarse a un análisis RGB para detectar iones metálicos. Los resultados obtenidos (Figura 15) revelan que el compuesto PVA/CDs/Ch puede utilizarse como sensor óptico altamente selectivo específicamente hacia $Cr^{6+}$, $Pb^{2+}$ y $Hg^{2+}$. La Figura 15 a muestra las imágenes de los composites tras la exposición a diferentes metales pesados bajo luz diurna y UV (365 nm). Además, incluye el análisis RGB realizado con imágenes digitales. La Figura 15 b demuestra una disminución de la PL de las películas de PVA/SP-CDs/Ch con el aumento de las concentraciones de $Cr^{6+}$. La ecuación de ajuste lineal determinada fue, F_0/(F=0,9969+0,0037[〖Cr〗^(6+)]) con un alto coeficiente de determinación (R^2=0,98). Además, se determinó que el límite de detección (LOD) para $Cr^{6+}$ en estado sólido era de 0,34 µM, como se muestra en la Figura 15 c. Por otra parte, la Figura 4.8d representa las variaciones observadas en las coordenadas RGB a lo largo del rango de concentración de $Cr^{6+}$ ensayado (50 µM a 10 mM). Con una metodología similar, los resultados obtenidos para la detección de $Pb^{2+}$ y $Hg^{2+}$, utilizando un sensor óptico sólido compuesto de PVA/SP-CDs/Ch se presentan como Figura 15 e-j. Los composites PVA/Ch/SP-CDs después de haber estado en contacto con $Cr^{6+}$ y $Pb^{2+}$ a 0,8 y 10 mM fueron excitados a diferentes longitudes de onda: 390, 550 y 660 nm. Con las dos primeras energías de excitación fue posible distinguir claramente las diferentes concentraciones de metal, mientras que a 660 nm sólo se observaron diferencias para Cr(VI) (Figura 31). Se evaluó el espectro FTIR de los composites PVA/SP-CDs/Ch (Figura A10), antes y después de la exposición a varios iones metálicos (10 mM), para verificar sus efectos sobre el composito. Tras la adsorción de metales pesados se observó una disminución evidente de las bandas de vibración localizadas en 3290 $cm^{-1}$ (-OH/NH, excepto para $Hg^{2+}$), 2920 $cm^{-1}$ (C-H) y 846 $cm^{-1}$ (grupo $CH^2$, [86]). Se detectó claramente una disminución y un desplazamiento en las bandas de vibración a 1420 $cm^{-1}$ (vibración de

meneo C-H en PVA y quitosano [87]y a 1084 $cm^{-1}$ (el estiramiento de los grupos acetilo de vC-O en la cadena principal de PVA [88], lo que confirma la interacción metálica de los metales pesados con el PVA/SP-CDs/Ch. Se analizó la degradación de las películas mediante el método gravimétrico y el grado de hinchamiento (Figura 32).

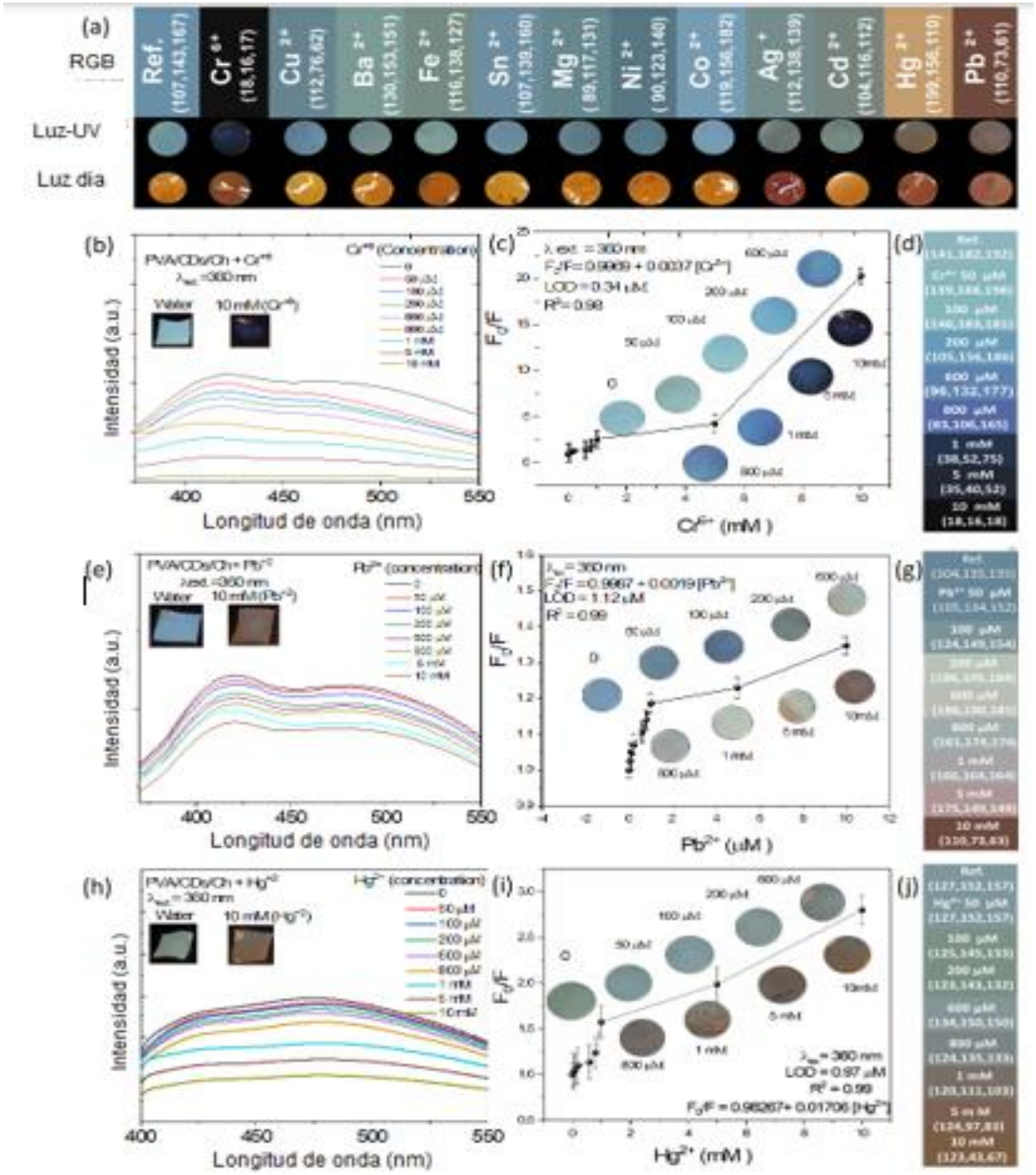



*Figura 15.(a) Selectividad del compuesto de PVA/SP-CDs/Ch en diferentes iones metálicos. Imágenes en luz natural y UV. Intensidad de PL PVA/SP-CDs/Ch después de incrementar la concentración de (b) Cr6+, (e) Pb2+ and (h) Hg2+. Ajuste lineal de (c) Cr6+, (f) Pb2+ and (i) $Hg^{2+}$ y imágenes RGB y sus coordenadas.*

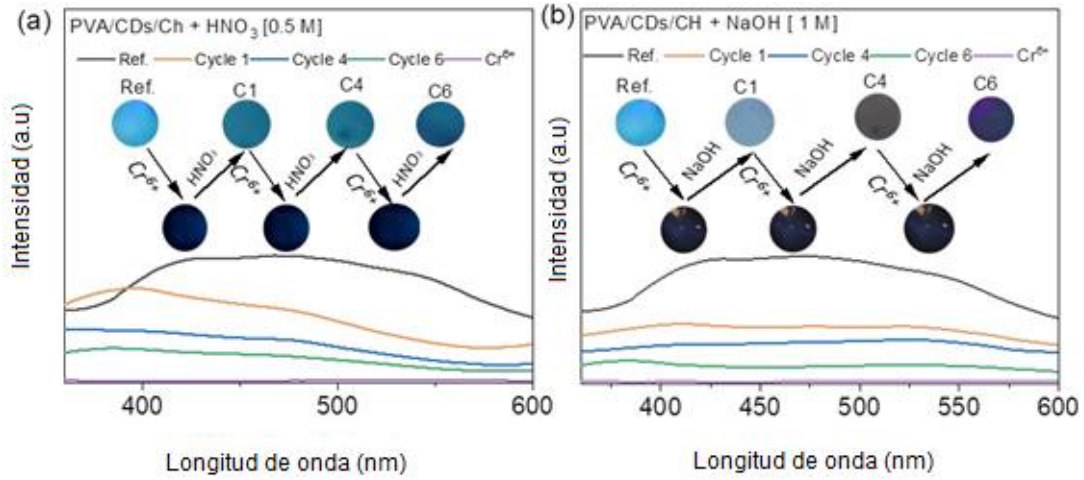



Figura 16. Regeneración del compuesto PVA/CDs/Ch en condiciones a) acido and b) básicas (6 ciclos ) después de detector $Cr^{6+}$.

Aunque se han utilizado algas modificadas en la adsorción de metales pesados, los CD de *Spirulina* resultaron ser superiores en la eliminación de múltiples metales pesados (individualmente y/o los 6 metales simultáneamente (ver Tabla 4). Además, la doble función, como adsorción y detección óptica con LOD mejores o iguales a algunos de los reportados para Cr (VI) con material de algas (Tabla 5) presenta parte de la principal novedad de este trabajo. Los LODs en detección sólida son también muy competitivos (Tabla 7).

*Tabla 4.- Comparación de nanomateriales de carbono y adsorbentes compuestos de iones de metales pesados.*

| ***Precursores de CDs*** | ***Nanomaterial*** | ***Iones metálicos*** | ***Remoción (%)*** | ***Capacidad de adsorción (mg/g)*** | ***Simplicidad del sistema*** | ***Sensor óptico líquido*** | ***Sensor sólido*** | ***Ref.*** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ácido cítrico y diciandiamida | CDs/$Fe_3O_4$ | $Pb^{2+}$ | - | 303 | Dos pasos | $Pb^{2+}$ | No | [89] |
| Citrato de amonio | CDs/ZnAl-LDH | $Cd^{2+}$ | - | 12.6 | Complejo | No | No | [90] |
| Ácido cítrico | MS/CDs | $Cu^{2+}$, $Pb^{2+}$ and $Hg^{2+}$ | ~53, 43, 56 | - | Complejo | No | No | [18] |
| Ácido cítrico | CNF/CDs | $Fe^{3+}$, $Ba^{2+}$, $Pb^{2+}$, and $Cu^{2+}$ | - | 769, 212, 2056, 1246 | Complejo | No | $Fe^{3+}$ | [91] |
| Zanahoria | CDs | $Cu^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Ag^{1+}$, $Al^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Fe^{3+}$ | - | - | Un paso | $Cu^{2+}$ | No | [92] |
| Aguacate | CDs | $Cu^{2+}$ | 98 | | Un paso | Si | No | [19] |
| Harina de tapioca | CDs | $Pb^{2+}$ | 80.6 | | Un paso | No | No | [93] |
| Ácido cítrico | Halloysite/CQD | $Pb^{2+}$ | | 42.02 | Complejo | No | No | [94] |
| Ácido cítrico | $Fe_3O_4$/Hydroxyapatite/CDs | $Cu^{2+}$ | 83.5 | - | Complejo | No | No | [95] |
| Etilenediamina | CNF/CDs | $Cr^{3+}$ | - | 95.6 | Dos pasos | No | $Cr^{3+}$ | [96] |
| Ácido cítricoy polivinil Alcohol | CM-CNF-CDs | $Cr^{6+}$ | | 433.5 | Complejo | No | $Cr^{6+}$ | [97] |
| | Polyamine/CNT composites | $Pb^{2+}$ | - | 3.17 | Complejo | No | No | [98] |
| | Chi-CNPs | All mixed $Al^{3+}$, $Cd^{2+}$, $Co^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Fe^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Ni^{2+}$, and $Pb^{2+}$ | 54.6 | - | Un paso | $Fe^{3+}$, $Hg^{2+}$, $Cu^{2+}$ | No | [99] |
| ***Arthrospira Platensis*** | ***SP-CDs*** | ***$Ag^{+1}$ $Pb^{2+}$ $Hg^{2+}$ $Fe^{2+}$ $Cu^{2+}$ $Cd^{2+}$*** | ***92 90 89 87 87 86*** | | Un paso | | | ***Este trabajo*** |

| | | |
|---|---|---|
| | ***Combinación de $Ag^{+1}$, $Pb^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Cu^{2+y}$ $Cd^{2+}$)*** | ***88*** |

Silica mesoporosa (MS), nanofibras de carbo-metil celulosa (CM-CNF), Nanofibras de celulosa (CNF), Nanotubos de carbono (CNT),Nano partículas carbono y quitosano (Chi-CNPs)

## Parte 2

## 4.2 Puntos de carbono derivados de algas y sus compuestos poliméricos para la emisión de luz blanca



*Figura 17.Esquema de la emisión multi-color de los SP-CDs sintetizados por los métodos solvotermal e hidrotermal y su aplicación en diodos emisores de luz blanca.*

RESUMEN

Los puntos de carbono multicolor han sido de gran interés debido a sus propiedades ópticas, ya que suelen emitir en cierta región del espectro dependiendo de la longitud de onda de excitación, pero también se ha observado un efecto solvocromico obteniendo colores de emisión de onda larga (azul-rojo) independiente de la longitud de onda de excitación cuando se dispersan en distintos solventes, debido a estas características se han implementado en la elaboración de diodos emisores de luz blanca (W-LEDs). Un aspecto destacado de estos W-CDs es su capacidad para ser utilizados en la fabricación de diodos emisores de luz blanca (W-LED). Para este propósito, se preparó un compuesto de W-CDs/PVA para encapsular los puntos de carbono en estado sólido, lo que facilita su integración como materiales fluorescentes en los LED. El resultado fue la obtención de un W-LED blanco

con coordenadas CIE de (0,33, 0,32) y una temperatura de color correspondiente de 6572 K. Estos hallazgos sugieren que los W-CDs derivados de *A. platensis* poseen un potencial prometedor en el campo de los dispositivos optoelectrónicos, especialmente en la producción de iluminación blanca eficiente y de alta calidad.Ver Figura 17

### 4.2.1Caracterización básica PL, PLE y Abs de los diferentes CDs obtenidos con ingeniería de solventes

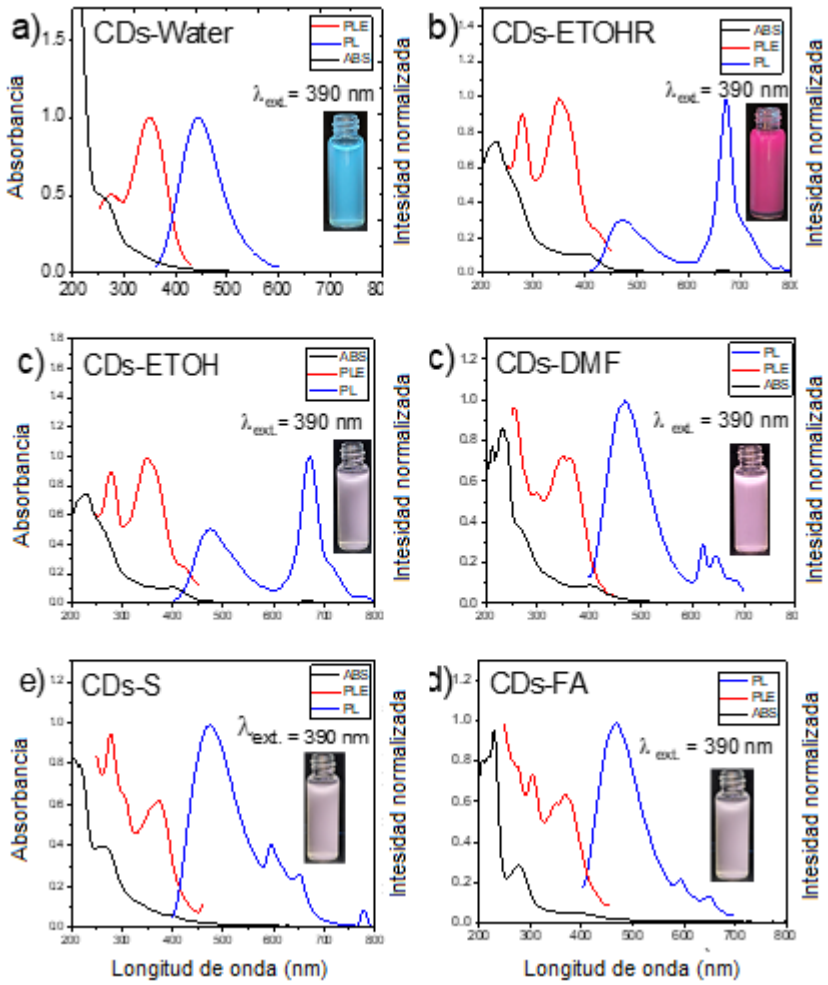



*Figura 18.(a-f) Caracterización óptica a través de UV-vis, PL y PLE (Imagen insertada: CDs bajo luz natural y UV).*

Se obtuvieron CD multicolor altamente emisivos con *A. platensis* como fuente de carbono en diferentes condiciones. La absorbancia de los CDs muestra dos transiciones principales, π→π* correspondiente a C=C/C-C (~ 260 a 280 nm) y n→π* (C=O a ~400 nm) (Figura. 18), un pequeño desplazamiento de las bandas de transición hacia la derecha (con respecto a CDs-agua) se ha atribuido a los cambios en los estados superficiales (efecto disolvente) y a la interacción de heteroátomos [57].

La exploración XPS de CDs-$H_2O$ (Figura. 19 a) revela picos a 283.9, 398.6 y 530.9 eV, correspondientes a C1s (65%), O1s (34%) y N1s (1%), respectivamente. La imagen de FE-SEM (Figura 19 b) muestra formas cuasi esféricas para los CDs/$H_2O$ de 80 nm, similares al tamaño obtenido por dispersión dinámica de luz (Fig. 19 d). El espectro FTIR de las películas CDs/PVA se muestra en la Figura 19 c.

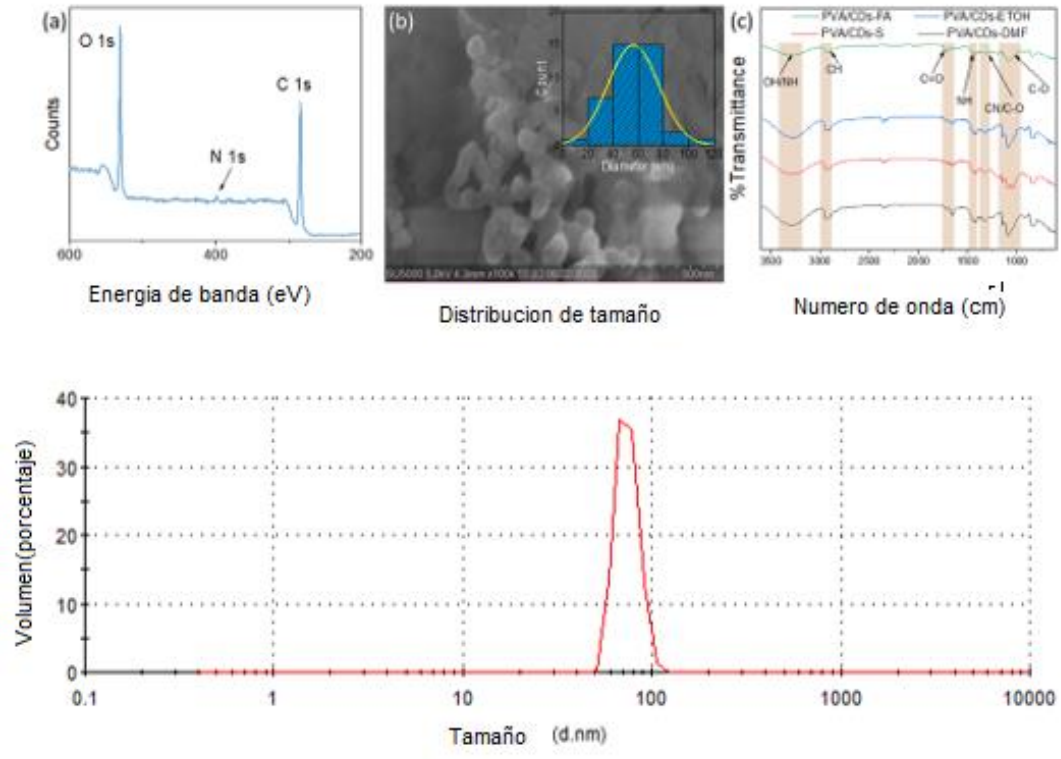



*Figura 19.(a) Espectro de XPS e imágenes de FE-SEM (inserción: distribución de tamaño considerando 40partículas cuasi-esféricas) CDs-H2O. (c) FTIRs de CDs/PVA. (d) Curva de distribución para CDs en agua DLS*

El PL de los CD dispersos en diferentes disolventes, próticos polares ($H_2O$, $H_2O$/FA, ETOH), apróticos polares (DMF) y próticos polares con dopante ($H_2SO_4$), a $\lambda$ex de 400 nm se representa en la Figura 20 a junto con las imágenes fotográficas de los CDs a diferentes longitudes de onda de excitación. Los CDs presentan características de emisión PL dependientes de la longitud de onda de excitación (Fig. 20 b).

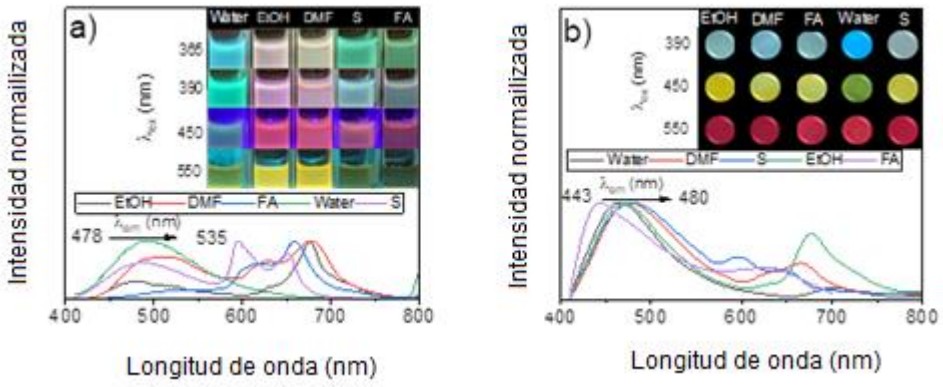



*Figura 20.Espectros PL e imágenes de los CDs en función de la longitud de onda de excitación en (a) diferentes disolventes orgánicos y (b) CDs/PVA*

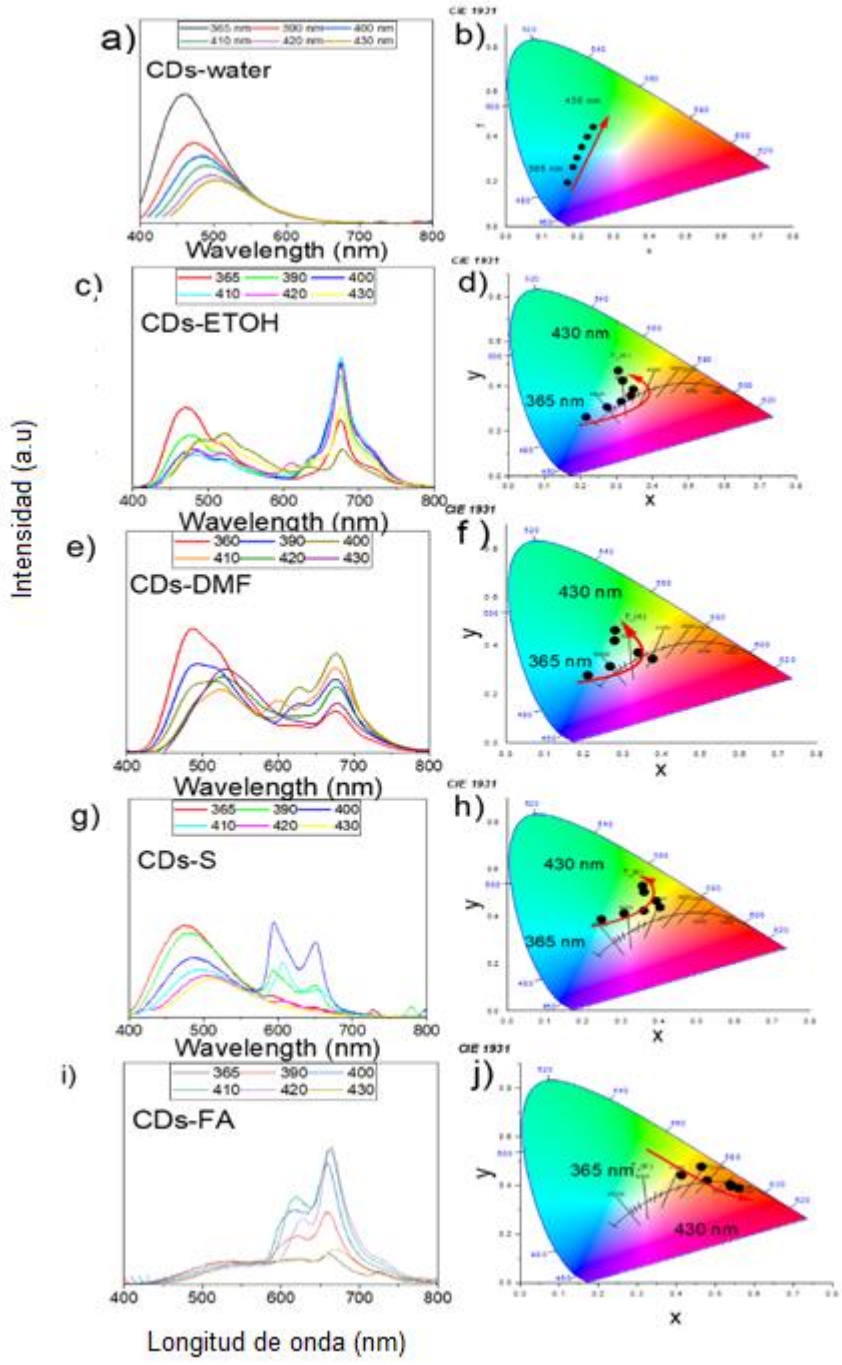



*Figura 21.Espectro de CDs a diferentes longitudes de excitación 365-430 nm y coordenadas CIE (a-b) CDs-H2O, c-d) CDs-ETOH, e-f) CDs-DMF, g-h) CDs-S y i-j) CDs-FA.*

La síntesis en diferentes condiciones revela la formación de CDs con emisión en una amplia gama de colores (del azul al rojo) (Figura 20 b). Bajo excitación a 400 nm, los CD-agua (línea verde) muestran un color azul cian con una única banda de emisión (494 nm), el resto de los CD muestran tres picos de emisión, resultando en una emisión que abarca todo el espectro y se percibe como blanca. Los espectros de emisión de banda ultra ancha podrían tener su origen en una amplia distribución del tamaño de las partículas [100]. Para CDs-ETOH, la fluorescencia desplazada al azul (CDs-agua) a 477 nm, junto con las bandas emergentes entre el amarillo (521 nm) y el rojo (675 nm) (resumidas en la Tabla 5) confirman la aparición de diferentes estados superficiales.

*Tabla 5.- Bandas de absorbancia, emisión y valores de pH para los CDs sintetizados en diferentes disolventes.*

| Solvente | pH | $\lambda_{Abs}$ (nm) | | $\lambda_{em}$ (nm) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 |
| Etanol | 6 | 268 | 400 | 477 | 521 | 675 |
| DMF | 6 | 272 | 406 | 505 | 628 | 676 |
| $H_2O$/AF | 1 | 279 | 408 | 541 | 618 | 658 |
| $H_2O$ | 6 | 260 | 350 | 494 | 0 | 0 |
| $H_{2O}$/Acido sulfurico | 1 | 272 | 401 | 488 | 596 | 552 |

El efecto de PL solvatocrómico de los CDs en disolventes próticos polares se a la interacción dipolo-dipolo, así como a la formación de enlaces de hidrógeno, mientras que en los apróticos polares es causada por la interacción dipolo-dipolo [101]. En el caso de los CDs-FA la fuerte estructura superficial de atracción de electrones (debido a la abundancia de grupos -COOH) contribuye al desplazamiento al rojo del espectro de emisión [102]. De forma similar a nuestras observaciones (dos bandas adicionales) para CDs-S, la incorporación de heteroátomos también se ha identificado como factor que contribuye a la aparición de estados superficiales adicionales [103].

Los espectros PL en estado sólido se obtuvieron a partir de películas flexibles de PVA/CDs mediante excitación con 400 nm junto con sus imágenes fotográficas (Figura 21 b). La $\lambda$max de la primera banda de emisión se ordena de menor a mayor longitud de onda para CDs-$H_2O$, CDs-ETOH y CDs-DMF según el valor decreciente de su polaridad relativa (1, 0.654 y 0.386 respectivamente), mientras que la segunda banda se desplaza al rojo con el aumento de la polaridad relativa (CDs-DMF, CDs-ETOH y CDs-agua).

Las coordenadas de color de la CIE, en la zona blanca fría, se han obtenido a partir de las películas de PVA/CDs ($\lambda$ex = 400 nm) (Figura 4.15). Las películas de PVA/CDs son compuestos prometedores para la fabricación de W-LED, porque tienen un amplio espectro de emisión (400-700 nm) y un FWHM de aproximadamente 115 nm.

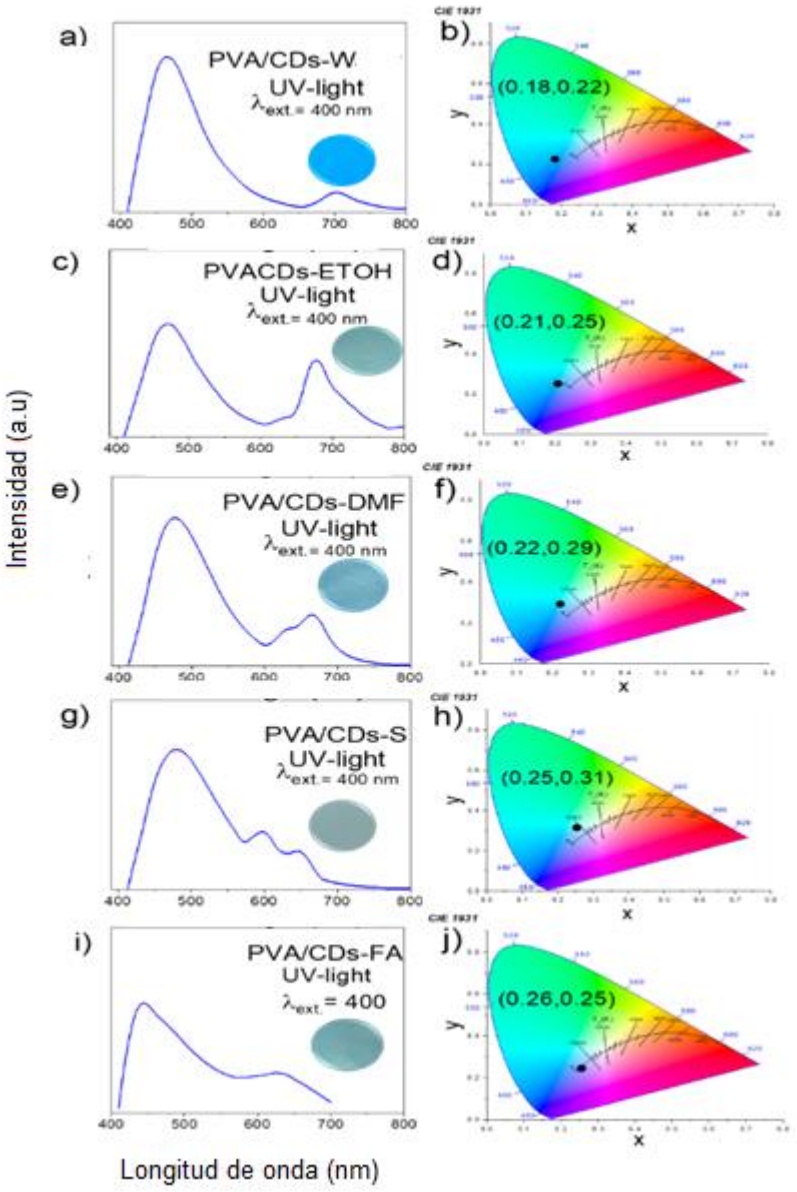



*Figura 22.Espectros de PL a una excitación de 400 nm de las películas de PVA (imágenes insertadas) y sus coordenadas CIE para CDs-H2O (a–b), CDs-EtOH (c–d), CDs-DMF (e–f), CDs-S (g–h) y CDs-FA (i–j).*

Con un aumento de la longitud de onda de excitación (de 365-430 nm), los espectros de emisión PL y el diagrama de cromaticidad de la película de PVA/CDs-S revelan el desplazamiento de la emisión de la zona blanca fría a la cálida (Figura 23 a-b). Los WLEDs (Figura 23c-f), se obtuvieron utilizando

una solución compuesta de CDs-PVA depositando varias capas sobre un chip comercial InGaN UV de 400 nm (10 w, 0,95 mA). Las capas de PVA/CDs sobre el chip se secaron a temperatura ambiente.

Los W-LED mostraron un espectro visible bastante amplio y un CRI de 90 %. También se estimaron las coordenadas CIE y la CCT. La figura 23 g resume las coordenadas CIE de los diferentes W-LED propuestos. Se utilizaron algunos accesorios de plástico para verificar la propiedad de reproducción del color bajo iluminación de los WLEDS fabricados (Figura 23 h).

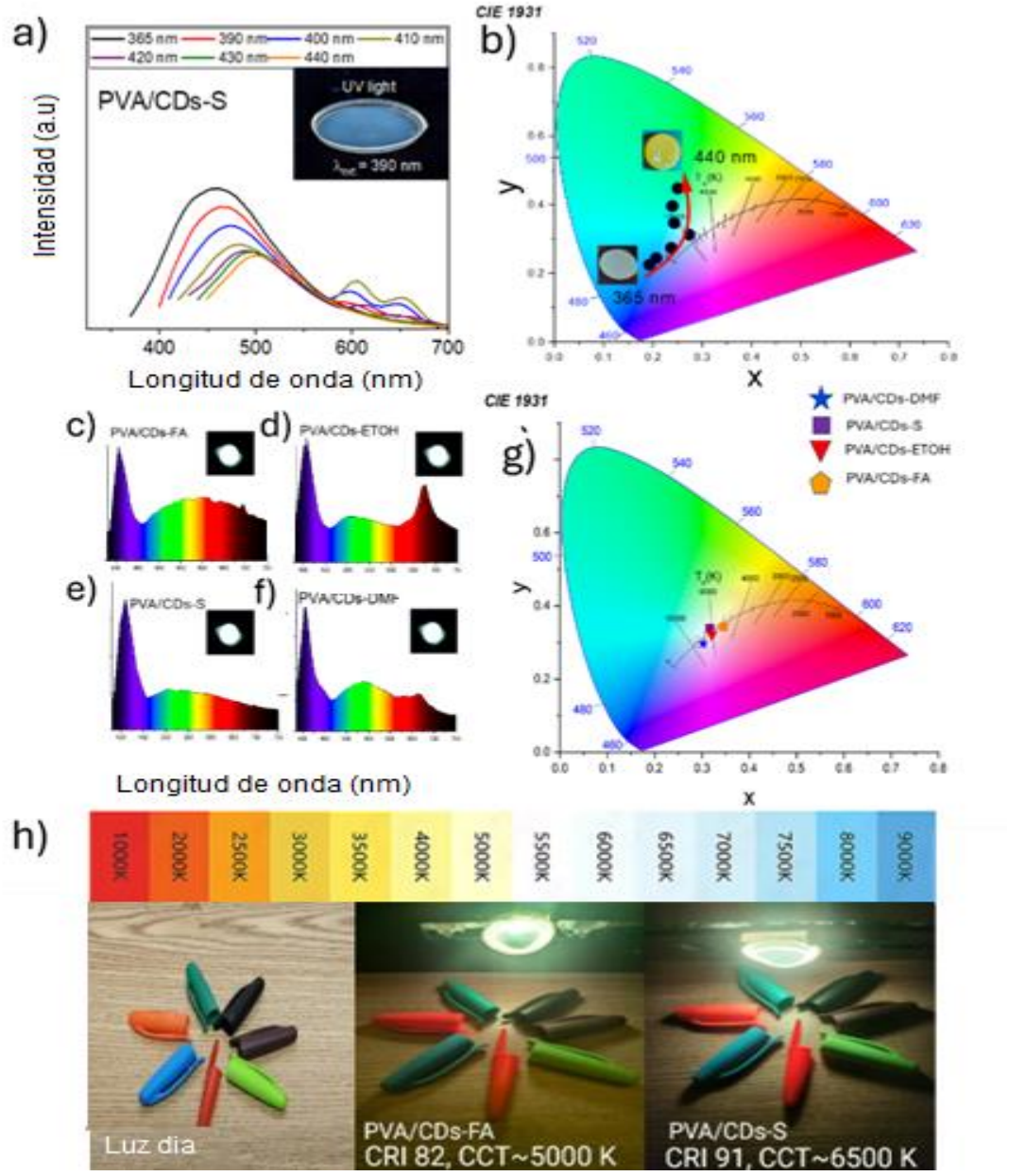



Figura 23.a) Espectros PL y b) Coordenadas CIE de PVA/CDs-S excitados a diferentes longitudes de onda 365-440 nm. Diagrama intensificado del LED en funcionamiento (funcionamiento de 60 mA) para c) PVA/CDs-FA, d) PVA/CDs-ETOH, e) PVA-CDs-S y f) PVA-CDs-DMF, g) Coordenadas CIE de los diferentes W-LED (CDs-DMF: (0. 30, 0.29), Tc7500 K; CDs-EtOH: (0.32, 0. 31), Tc 6000K; CDs-S: (0.31, 0.33), Tc 6500K y CDs-FA: (0.34, 0. 34), Tc 5000K). h) Escala de iluminación CCT; imagen de tapones de bolígrafo para interpretar el aspecto del color bajo i) la luz solar, j) PVA/CDs-FA W-LED, y k) PVA/CDs-s W-LED.

.

Sus colores aparentes son casi exactamente los mismos bajo los WLED y bajo la luz solar, lo que demuestra la elevada propiedad de reproducción cromática de los W-LED. Tabla 4.5 compara la eficiencia luminosa obtenida para cada uno de los W-LED. La fotoestabilidad de las películas de CDs/PVA se evaluó mediante midiendo la PL inicial de la película e irradiando continuamente con una lámpara UV durante un periodo de 5 h, mostrando una degradación del 18% (Figura 24).

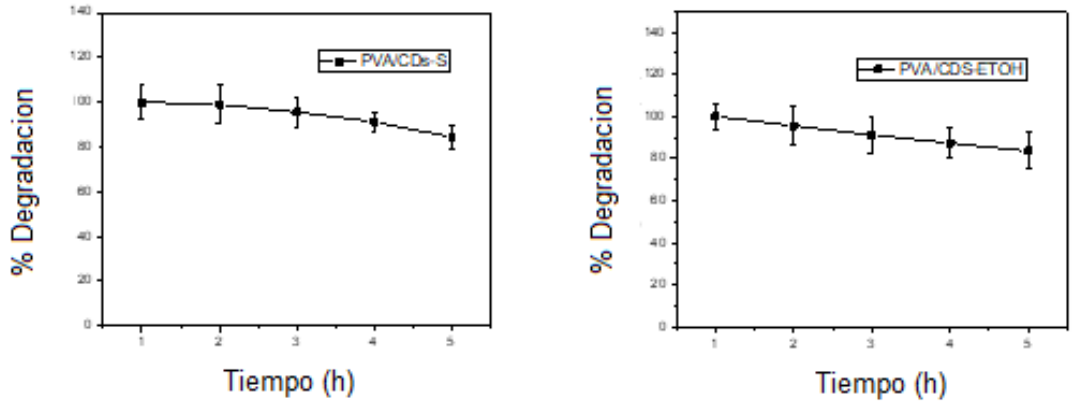



*Figura 24. Fotoestabilidad de las películas de PVA/CDs-S (a) y PVA/CDs-EtOH (b) bajo una lámpara de iluminación continua UV (390 nm, 10 W) durante5 h.*

En comparación con la bibliografía publicada sobre W-LEDs basados en CDs (Tabla 4.5), en el presente trabajo se han procesado en un solo paso CDs derivados de biomasa para producir una emisión de luz blanca con gran potencial de aplicación como diodos emisores de luz para exteriores, ecológicos y escalables.

*Tabla 6.- Comparación del presente trabajo con los W-LEDs obtenidos utilizando otros CDs reportados en la literatura.*

| Precursor de carbono | Método | Matriz | CDs | Emisión del chip (nm) | Emisión blanca (CIE) | Ref. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ácido cítrico y Urea | Solvotermal (DMF) | PVA | R-CDs | (434) | (0.30, 0.35) | [104] |
| Citrato de triamonio y Urea | Solvotermal (DMF) | PVA | R-CDs/B-CDs | (365) | (0.36, 0.35) | [105] |
| O-fenilenediamin y dopamina hidrochlorida | Hidrotermal | PVA | R-CDs/Y-CDs | (450) | (0.32,0.33) | [106] |
| *Brassica juncea* | Carbonización/ hidrothermal | PVA | Multicolor | (365) | (0.39,0.36) | [107] |
| Almidón/etilene diamina | Hidrothermal | PVA | B-CDs | (530–580) | (0.33, 0.37) | [108] |
| *Trachelospermum jasminoides* | Solvotermal (DMF) | PU | RGB-CDs | (370) | (0.36,0.32) | [25] |
| 2,3-diaminopiridina | Hidrothermal | Starch | G-CDs | (365) | (0,30, 0,33) | [109] |
| | Solvotermal (HCl) | Starch | O-CDs | (365) | (0.41, 0.37) | |
| Hojas de Curryl | Microondas | PET | G-CDs/chlorophyll / quinine sulfate | (395) | (0.31, 0.35) | [110] |
| ***A. platensis*** | **Solvotermal (EtOH)** | **PVA** | **W-CDs-ETOH** | **UV (400)** | **(0.32, 0.31)** | **Este trabajo** |
| | **Solvotermal (DMF)** | | **W-CDs-DMF** | | **(0.30, 0.29)** | |
| | **Solvotermal ($H_2SO_4$)** | | **W-CDs-S** | | **(0.31, 0.33)** | |
| | **Solvotermal (FA)** | | **W-CDs-FA** | | **(0.34, 0.34)** | |

## 5.1 Conclusión

- Los CD presentaron propiedades dependientes de los disolventes usados en su síntesis y de la longitud de excitación, se destacó una amplia gama de colores sintonizables en un rango de 400 a 615 nm.
- Los CDs fluorescentes, sintetizados mediante un sencillo tratamiento hidrotérmico de *A. platensis*, se utilizaron eficazmente para la adsorción de 6 iones de metales pesados tóxicos diferentes ($Cd^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Ag^{1+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{2+}$, y $Hg^{2+}$), individualmente y una mezcla de todos estos. Aparte de la formación de diferentes micro morfologías inducidas por las interacciones electrostáticas entre los CDs y los iones metálicos, se observó una alta eficiencia de eliminación que oscila entre el 89% y el 92% tras la adsorción de los iones metálicos de $Pb^{2+}$, $Hg^{2+}$ y $Ag^{1+}$. Los resultados de XPS y FE-SEM confirmaron la presencia de metales pesados en el material sedimentado.
- Se demostró la potencial reutilización del sobrenadante obtenido del proceso de adsorción (CDs/$Cd^{2+}$) como sensor óptico para la detección de $Cr^{6+}$ tanto en agua desionizada (LOD de 0,16 µM) como en agua de río (LOD de 0,31 µM). En comparación con los CDs no utilizados con un LOD de ~72 nM.Se generaron sistemas fluorescentes de estado sólido formados mediante la incorporación de los CDs en PVA/Quitosano/glutaraldehído demostrado ser plataformas para la detección colorimétrica eficaces, selectivas y sensibles a iones metálicos como $Cr^{6+}$, $Pb^{2+}$ y $Hg^{2+}$. Las imágenes en color de los compuestos poliméricos bajo excitación UV se digitalizaron utilizando el análisis de perfiles basado en coordenadas RGB para facilitar la detección de iones metálicos a diversas concentraciones. Los mínimos ópticos detectables para $Cr^{6+}$, $Pb^{2+}$ y $Hg^{2+}$ fueron de 0,34, 1,1 y 0,97 µM, respectivamente.

- La eficacia de la reutilización de los compuestos poliméricos en la detección de $Cr^{6+}$ se comprobó durante seis ciclos de funcionamiento de encendido y apagado.
- Se demostró que se pueden formar fácilmente películas compuestas de PVA/CDs con las que se fabricaron WLEDs blancos cuyas coordenadas CIE están en la región del blanco frío y Tc =6000 K, y con emisión en el blanco cálido variando la longitud de onda de excitación.

- Los resultados de esta investigación demuestran que los CDs de *A. platensis* obtenidos podrían utilizarse potencialmente en la remediación de agua con la remoción de metales pesados en aguas residuales industriales y en el control de la calidad de la misma como sensores ópticos; así como su aplicación en pantallas multicolor y LED blancos para uso en exteriores con las ventajas de ser un material de síntesis de bajo impacto ambiental y de bajo costo.

## Referencias


[1] H. Ali, E. Khan, and I. Ilahi, "Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation," *Journal of Chemistry*, vol. 2019, pp. 1–14, Mar. 2019, doi: 10.1155/2019/6730305.

[2] S. Zakhama, H. Dhaouadi, and F. M'Henni, "Nonlinear modelisation of heavy metal removal from aqueous solution using Ulva lactuca algae," *Bioresource Technology*, vol. 102, no. 2, pp. 786–796, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.08.107.

[3] J. Yang, J. Cao, G. Xing, and H. Yuan, "Lipid production combined with biosorption and bioaccumulation of cadmium, copper, manganese and zinc by oleaginous microalgae Chlorella minutissima UTEX2341," *Bioresource Technology*, vol. 175, pp. 537–544, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2014.10.124.

[4] "National Primary Drinking Water Regulations." [Online]. Available: https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-06/documents/npwdr_complete_table.pdf

[5] J. Jaafari and K. Yaghmaeian, “Optimization of heavy metal biosorption onto freshwater algae (Chlorella coloniales) using response surface methodology (RSM),” *Chemosphere*, vol. 217, pp. 447–455, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.10.205.
[6] F. Fu and Q. Wang, “Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review,” *Journal of Environmental Management*, vol. 92, no. 3, pp. 407–418, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011.
[7] H. Elbasiouny *et al.*, “Ecofriendly remediation technologies for wastewater contaminated with heavy metals with special focus on using water hyacinth and black tea wastes: a review,” *Environ Monit Assess*, vol. 193, no. 7, p. 449, Jul. 2021, doi: 10.1007/s10661-021-09236-2.
[8] A. Sarker *et al.*, “Biological and green remediation of heavy metal contaminated water and soils: A state-of-the-art review,” *Chemosphere*, vol. 332, p. 138861, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.138861.
[9] Y. Hu, J. Yang, J. Tian, L. Jia, and J.-S. Yu, “Waste frying oil as a precursor for one-step synthesis of sulfur-doped carbon dots with pH-sensitive photoluminescence,” *Carbon*, vol. 77, pp. 775–782, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2014.05.081.
[10] W. Li *et al.*, “Simple and Green Synthesis of Nitrogen-Doped Photoluminescent Carbonaceous Nanospheres for Bioimaging,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, no. 31, pp. 8151–8155, Jul. 2013, doi: 10.1002/anie.201303927.
[11] P. Das *et al.*, “Converting waste Allium sativum peel to nitrogen and sulphur co-doped photoluminescence carbon dots for solar conversion, cell labeling, and photobleaching diligences: A path from discarded waste to value-added products,” *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 197, p. 111545, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2019.111545.
[12] L. Chen, J. Zheng, J. Du, S. Yu, Y. Yang, and X. Liu, “Folic acid-conjugated magnetic ordered mesoporous carbon nanospheres for doxorubicin targeting delivery,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 104, p. 109939, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.msec.2019.109939.
[13] N. Gao *et al.*, “Application of carbon dots in dye-sensitized solar cells: A review,” *J Appl Polym Sci*, vol. 137, no. 10, p. 48443, Mar. 2020, doi: 10.1002/app.48443.
[14] Y. Yao *et al.*, “Carbon dots based photocatalysis for environmental applications,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10, no. 2, p. 107336, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.107336.
[15] Z. Lei, S. Xu, J. Wan, and P. Wu, “Facile synthesis of N-rich carbon quantum dots by spontaneous polymerization and incision of solvents as efficient bioimaging probes and advanced electrocatalysts for oxygen reduction reaction,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 4, pp. 2219–2226, 2016, doi: 10.1039/C5NR07335A.
[16] S. D. Torres Landa, N. K. Reddy Bogireddy, I. Kaur, V. Batra, and V. Agarwal, “Heavy metal ion detection using green precursor derived carbon

dots," *iScience*, vol. 25, no. 2, p. 103816, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.isci.2022.103816.
[17] M. Sabet and K. Mahdavi, "Green synthesis of high photoluminescence nitrogen-doped carbon quantum dots from grass via a simple hydrothermal method for removing organic and inorganic water pollutions," *Applied Surface Science*, vol. 463, pp. 283–291, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.08.223.
[18] L. Wang *et al.*, "Carbon dots modified mesoporous organosilica as an adsorbent for the removal of 2,4-dichlorophenol and heavy metal ions," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 25, pp. 13357–13364, 2015, doi: 10.1039/C5TA01652E.
[19] J. Mejía Ávila, M. Rangel Ayala, Y. Kumar, E. Pérez-Tijerina, M. A. R. Robles, and V. Agarwal, "Avocado seeds derived carbon dots for highly sensitive Cu (II)/Cr (VI) detection and copper (II) removal via flocculation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 446, p. 137171, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.137171.
[20] Y. Zhang, X. Xu, A. Li, W. Liu, and F. Liu, "Enhanced and efficient removal of heavy metals by amino-decorated membranes in coordination with multi-function," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 51, p. 103328, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.jwpe.2022.103328.
[21] D. Xu, Y. Huang, Q. Ma, J. Qiao, X. Guo, and Y. Wu, "A 3D porous structured cellulose nanofibrils-based hydrogel with carbon dots-enhanced synergetic effects of adsorption and photocatalysis for effective Cr(VI) removal," *Chemical Engineering Journal*, vol. 456, p. 141104, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.141104.
[22] T. Bhattacharjee, M. Islam, D. Chowdhury, and G. Majumdar, "In-situ generated carbon dot modified filter paper for heavy metals removal in water," *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 16, p. 100582, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.enmm.2021.100582.
[23] Z. Yan *et al.*, "One-Step Synthesis of White-Light-Emitting Carbon Dots for White LEDs with a High Color Rendering Index of 97," *Advanced Science*, vol. 10, no. 12, p. 2206386, Apr. 2023, doi: 10.1002/advs.202206386.
[24] C. Wang, T. Hu, Y. Chen, Y. Xu, and Q. Song, "Polymer-Assisted Self-Assembly of Multicolor Carbon Dots as Solid-State Phosphors for Fabrication of Warm, High-Quality, and Temperature-Responsive White-Light-Emitting Devices," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 25, pp. 22332–22338, Jun. 2019, doi: 10.1021/acsami.9b04345.
[25] R. Kumari and S. K. Sahu, "A new insights into multicolor emissive carbon dots using Trachelospermum jasminoides leaves for the application of WLEDs," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 647, p. 128959, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.128959.
[26] R. Kumari and S. K. Sahu, "Effect of Solvent-Derived Highly Luminescent Multicolor Carbon Dots for White-Light-Emitting Diodes and Water Detection," *Langmuir*, vol. 36, no. 19, pp. 5287–5295, May 2020, doi: 10.1021/acs.langmuir.0c00631.

[27] C. Ji, W. Xu, Q. Han, T. Zhao, J. Deng, and Z. Peng, “Light of carbon: Recent advancements of carbon dots for LEDs,” *Nano Energy*, vol. 114, p. 108623, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.nanoen.2023.108623.
[28] T. C. Wareing, P. Gentile, and A. N. Phan, “Biomass-Based Carbon Dots: Current Development and Future Perspectives,” *ACS Nano*, vol. 15, no. 10, pp. 15471–15501, Oct. 2021, doi: 10.1021/acsnano.1c03886.
[29] A. A. Arteaga-Castrejón, V. Agarwal, and S. Khandual, “Microalgae as a potential natural source for the green synthesis of nanoparticles,” *Chem. Commun.*, vol. 60, no. 29, pp. 3874–3890, 2024, doi: 10.1039/D3CC05767D.
[30] L. D. Agnol *et al.*, “Green synthesis of Spirulina-based carbon dots for stimulating agricultural plant growth,” *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 30, p. e00347, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.susmat.2021.e00347.
[31] Y. Li *et al.*, “Nitrogen and sulfur co-doped carbon dots synthesis via one step hydrothermal carbonization of green alga and their multifunctional applications,” *Microchemical Journal*, vol. 147, pp. 1038–1047, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.microc.2019.04.015.
[32] “‘Plenty of room’ revisited,” *Nature Nanotech*, vol. 4, no. 12, pp. 781–781, Dec. 2009, doi: 10.1038/nnano.2009.356.
[33] H. Brune *et al.*, *Nanotechnology: Assessment and Perspectives*. in Wissenschaftsethik und Technikfolgenbeurteilung, Schriftenreihe der Europäischen Akademie zur Erforschung von Folgen wissenschaftlich-technischer Entwicklungen Bad Neuenahr-Ahrweiler GmbH, no. 27. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006. doi: 10.1007/3-540-32820-3.
[34] K. E. Drexler, *Engines of creation*, 1st ed. Garden City, N.Y: Anchor Press/Doubleday, 1986.
[35] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, “The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 3, pp. 668–677, Jan. 2003, doi: 10.1021/jp026731y.
[36] J. M. J. Fréchet, “Functional Polymers and Dendrimers: Reactivity, Molecular Architecture, and Interfacial Energy,” *Science*, vol. 263, no. 5154, pp. 1710–1715, Mar. 1994, doi: 10.1126/science.8134834.
[37] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, “Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 1, pp. 545–610, Aug. 2000, doi: 10.1146/annurev.matsci.30.1.545.
[38] R. C. Ashoori, “Electrons in artificial atoms,” *Nature*, vol. 379, no. 6564, pp. 413–419, Feb. 1996, doi: 10.1038/379413a0.
[39] B. A. Kairdolf, A. M. Smith, T. H. Stokes, M. D. Wang, A. N. Young, and S. Nie, “Semiconductor Quantum Dots for Bioimaging and Biodiagnostic Applications,” *Annual Rev. Anal. Chem.*, vol. 6, no. 1, pp. 143–162, Jun. 2013, doi: 10.1146/annurev-anchem-060908-155136.
[40] 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 Res.*, vol. 8, no. 2, pp. 355–381, Feb. 2015, doi: 10.1007/s12274-014-0644-3.
[41] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principles of instrumental analysis*, 6. ed., International student ed. Belmont, Calif: Thomson, Brooks/Cole, 2007.
[42] H. H. Jaffe and A. L. Miller, "The fates of electronic excitation energy," *J. Chem. Educ.*, vol. 43, no. 9, p. 469, Sep. 1966, doi: 10.1021/ed043p469.
[43] E. Isler, E. H. Teramoto, M. P. M. Baessa, M. A. Z. Pede, and C. H. Kiang, "Trapeamento de LNAPL observado por meio da técnica de fluorescência induzida por laser (LIF)," *R. Águas Subter.*, vol. 32, no. 3, pp. 315–324, Sep. 2018, doi: 10.14295/ras.v32i3.29137.
[44] J. Wang *et al.*, "Synthesis, characterization and cells and tissues imaging of carbon quantum dots," *Optical Materials*, vol. 72, pp. 15–19, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.optmat.2017.05.047.
[45] Y. Chong *et al.*, "The in vitro and in vivo toxicity of graphene quantum dots," *Biomaterials*, vol. 35, no. 19, pp. 5041–5048, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.biomaterials.2014.03.021.
[46] Y. Song, S. Zhu, and B. Yang, "Bioimaging based on fluorescent carbon dots," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 52, p. 27184, 2014, doi: 10.1039/c3ra47994c.
[47] K. Dimos, "Carbon Quantum Dots: Surface Passivation and Functionalization," *COC*, vol. 20, no. 6, pp. 682–695, Feb. 2016, doi: 10.2174/1385272819666150730220948.
[48] Q. Xu *et al.*, "Heteroatom-doped carbon dots: synthesis, characterization, properties, photoluminescence mechanism and biological applications," *J. Mater. Chem. B*, vol. 4, no. 45, pp. 7204–7219, 2016, doi: 10.1039/C6TB02131J.
[49] K. Wang *et al.*, "Effects of elemental doping on the photoluminescence properties of graphene quantum dots," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 94, pp. 91225–91232, 2016, doi: 10.1039/C6RA19673J.
[50] X. Xu *et al.*, "Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 40, pp. 12736–12737, Oct. 2004, doi: 10.1021/ja040082h.
[51] Y. Dong *et al.*, "One-step and high yield simultaneous preparation of single- and multi-layer graphene quantum dots from CX-72 carbon black," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 18, p. 8764, 2012, doi: 10.1039/c2jm30658a.
[52] Q. Xu *et al.*, "Synthesis, mechanistic investigation, and application of photoluminescent sulfur and nitrogen co-doped carbon dots," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 38, pp. 9885–9893, 2015, doi: 10.1039/C5TC01912E.
[53] B. U. M. Enriquez, M. Rangel, Y. Kumar, S. Khandual, and V. Agarwal, "Algae derived carbon dots and its polymeric composites for white light emission," *Journal of Luminescence*, vol. 277, p. 120955, Jan. 2025, doi: 10.1016/j.jlumin.2024.120955.
[54] Y. Choi, Y. Choi, O. Kwon, and B. Kim, "Carbon Dots: Bottom-Up Syntheses, Properties, and Light-Harvesting Applications," *Chemistry An Asian Journal*, vol. 13, no. 6, pp. 586–598, Mar. 2018, doi: 10.1002/asia.201701736.

[55] Z. Rahmani, M. Ghaemy, and A. Olad, “Removal of heavy metals from polluted water using magnetic adsorbent based on κ-carrageenan and N-doped carbon dots,” *Hydrometallurgy*, vol. 213, p. 105915, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.hydromet.2022.105915.
[56] A. T. R. Williams, S. A. Winfield, and J. N. Miller, “Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer,” *Analyst*, vol. 108, no. 1290, p. 1067, 1983, doi: 10.1039/an9830801067.
[57] S. Wei *et al.*, “Multi-Color Fluorescent Carbon Dots: Graphitized sp $^{2}$ Conjugated Domains and Surface State Energy Level Co-Modulate Band Gap Rather Than Size Effects,” *Chemistry A European J*, vol. 26, no. 36, pp. 8129–8136, Jun. 2020, doi: 10.1002/chem.202000763.
[58] 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, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2014.10.035.
[59] S. Chandra *et al.*, “High throughput electron transfer from carbon dots to chloroplast: a rationale of enhanced photosynthesis,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 7, pp. 3647–3655, 2014, doi: 10.1039/C3NR06079A.
[60] J. He *et al.*, “Aqueous synthesis of amphiphilic graphene quantum dots and their application as surfactants for preparing of fluorescent polymer microspheres,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 563, pp. 77–83, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.11.064.
[61] P. Mandal, D. Sahoo, P. Sarkar, K. Chakraborty, and S. Das, “Fluorescence turn-on and turn-off sensing of pesticides by carbon dot-based sensor,” *New J. Chem.*, vol. 43, no. 30, pp. 12137–12151, 2019, doi: 10.1039/C9NJ03192H.
[62] X. Pei *et al.*, “Reversible Phase Transfer of Carbon Dots between an Organic Phase and Aqueous Solution Triggered by $CO_2$,” *Angewandte Chemie*, vol. 130, no. 14, pp. 3749–3753, Mar. 2018, doi: 10.1002/ange.201800037.
[63] L. Wang, Y. Wang, J. Yang, W. Li, and D. Wen, “Bioresistive random access memory with an in-memory computing function based on graphene quantum dots,” *New J. Chem.*, vol. 47, no. 19, pp. 9459–9463, 2023, doi: 10.1039/D3NJ00076A.
[64] M. S. Islam *et al.*, “In-situ direct grafting of graphene quantum dots onto carbon fibre by low temperature chemical synthesis for high performance flexible fabric supercapacitor,” *Materials Today Communications*, vol. 10, pp. 112–119, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.mtcomm.2016.11.002.
[65] D. Arthisree and W. Madhuri, “Optically active polymer nanocomposite composed of polyaniline, polyacrylonitrile and green-synthesized graphene quantum dot for supercapacitor application,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 16, pp. 9317–9327, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.179.
[66] B. Liu *et al.*, “Water-soluble pillar[5]arene modified amphiphilic graphene quantum dots with excellent penetration for intracellular imaging,” *Applied Surface Science*, vol. 566, p. 150739, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150739.

[67] L. Wang, W. M. Choi, J. S. Chung, and S. H. Hur, “Multicolor Emitting N-Doped Carbon Dots Derived from Ascorbic Acid and Phenylenediamine Precursors,” *Nanoscale Res Lett*, vol. 15, no. 1, p. 222, Dec. 2020, doi: 10.1186/s11671-020-03453-3.
[68] J. T. Titantah and D. Lamoen, “Carbon and nitrogen 1s energy levels in amorphous carbon nitride systems: XPS interpretation using first-principles,” *Diamond and Related Materials*, vol. 16, no. 3, pp. 581–588, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.diamond.2006.11.048.
[69] D. Eeshwarasinghe, P. Loganathan, and S. Vigneswaran, “Simultaneous removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals from water using granular activated carbon,” *Chemosphere*, vol. 223, pp. 616–627, May 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.02.033.
[70] P. Loganathan, W. G. Shim, D. P. Sounthararajah, M. Kalaruban, T. Nur, and S. Vigneswaran, “Modelling equilibrium adsorption of single, binary, and ternary combinations of Cu, Pb, and Zn onto granular activated carbon,” *Environ Sci Pollut Res*, vol. 25, no. 17, pp. 16664–16675, Jun. 2018, doi: 10.1007/s11356-018-1793-9.
[71] C. Jiang, X. Wang, B. Hou, C. Hao, X. Li, and J. Wu, “Construction of a Lignosulfonate–Lysine Hydrogel for the Adsorption of Heavy Metal Ions,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 68, no. 10, pp. 3050–3060, Mar. 2020, doi: 10.1021/acs.jafc.9b07540.
[72] S. Wu, F. Xie, S. Chen, and B. Fu, “The removal of Pb (II) and Cd (II) with hydrous manganese dioxide: mechanism on zeta potential and adsorption behavior,” *Environmental Technology*, vol. 41, no. 24, pp. 3219–3232, Oct. 2020, doi: 10.1080/09593330.2019.1604814.
[73] Z. Liu *et al.*, “Preparation of cauliflower-like CdS/ZnS/ZnO nanostructure and its photoelectric properties,” *J Nanopart Res*, vol. 16, no. 6, p. 2446, Jun. 2014, doi: 10.1007/s11051-014-2446-7.
[74] H. S. Shahraki, A. Ahmad, Qurtulen, S. Gupta, and U. Meraj, “Carbon Dots from Natural-Product: Applications as Adsorbent and Sensing of Fe3+ Ions,” *J Inorg Organomet Polym*, Jun. 2023, doi: 10.1007/s10904-023-02707-8.
[75] T. Kalsi, S. K. Godara, R. Medwal, and P. Kumar, “Dopant mediated augmentation of nanotwinning and anomalous emission behaviour,” *Journal of Luminescence*, vol. 255, p. 119544, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.jlumin.2022.119544.
[76] J. Chen, W. Liu, L.-H. Mao, Y.-J. Yin, C.-F. Wang, and S. Chen, “Synthesis of silica-based carbon dot/nanocrystal hybrids toward white LEDs,” *J Mater Sci*, vol. 49, no. 21, pp. 7391–7398, Nov. 2014, doi: 10.1007/s10853-014-8413-y.
[77] T. Wang, G. Chen, L. Li, and Y. Wu, “Highly Fluorescent Green Carbon Dots as a Fluorescent Probe for Detecting Mineral Water pH,” *Sensors*, vol. 19, no. 17, p. 3801, Sep. 2019, doi: 10.3390/s19173801.
[78] W. M. E. M. M. Daniyal *et al.*, “X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis of Chitosan–Graphene Oxide-Based Composite Thin Films for Potential Optical Sensing Applications,” *Polymers*, vol. 13, no. 3, p. 478, Feb. 2021, doi: 10.3390/polym13030478.

[79] A. P. Dementjev, A. De Graaf, M. C. M. Van De Sanden, K. I. Maslakov, A. V. Naumkin, and A. A. Serov, "X-Ray photoelectron spectroscopy reference data for identification of the C3N4 phase in carbon–nitrogen films," *Diamond and Related Materials*, vol. 9, no. 11, pp. 1904–1907, Nov. 2000, doi: 10.1016/S0925-9635(00)00345-9.
[80] K. Jlassi, K. Eid, M. H. Sliem, A. M. Abdullah, M. M. Chehimi, and I. Krupa, "Rational synthesis, characterization, and application of environmentally friendly (polymer–carbon dot) hybrid composite film for fast and efficient UV-assisted Cd2+ removal from water," *Environ Sci Eur*, vol. 32, no. 1, p. 12, Dec. 2020, doi: 10.1186/s12302-020-0292-z.
[81] K. Radhakrishnan, P. Panneerselvam, and M. Marieeswaran, "A green synthetic route for the surface-passivation of carbon dots as an effective multifunctional fluorescent sensor for the recognition and detection of toxic metal ions from aqueous solution," *Anal. Methods*, vol. 11, no. 4, pp. 490–506, 2019, doi: 10.1039/C8AY02451K.
[82] D. Kurniawan, B. A. Anjali, O. Setiawan, K. K. Ostrikov, Y. G. Chung, and W.-H. Chiang, "Microplasma Band Structure Engineering in Graphene Quantum Dots for Sensitive and Wide-Range pH Sensing," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, no. 1, pp. 1670–1683, Jan. 2022, doi: 10.1021/acsami.1c18440.
[83] R. Wang *et al.*, "Hollow nanocage with skeleton Ni-Fe sulfides modified by N-doped carbon quantum dots for enhancing mass transfer for oxygen electrocatalysis in zinc-air battery," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 324, p. 122230, May 2023, doi: 10.1016/j.apcatb.2022.122230.
[84] X. Huang, X. Cao, W. Wang, H. Zhong, and Z. Cao, "Studies on the adsorption behaviors of Pb(II) onto an acyl-thiourea resin," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 39, no. 9, pp. 1316–1323, Sep. 2018, doi: 10.1080/01932691.2017.1398663.
[85] Y. Ma, Y. Chen, J. Liu, Y. Han, S. Ma, and X. Chen, "Ratiometric fluorescent detection of chromium(VI) in real samples based on dual emissive carbon dots," *Talanta*, vol. 185, pp. 249–257, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.talanta.2018.03.081.
[86] P. A. Sreekumar, M. A. Al-Harthi, and S. K. De, "Effect of glycerol on thermal and mechanical properties of polyvinyl alcohol/starch blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 123, no. 1, pp. 135–142, Jan. 2012, doi: 10.1002/app.34465.
[87] U. Habiba, A. M. Afifi, A. Salleh, and B. C. Ang, "Chitosan/(polyvinyl alcohol)/zeolite electrospun composite nanofibrous membrane for adsorption of Cr6+, Fe3+ and Ni2+," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 322, pp. 182–194, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.06.028.
[88] K. Stepanova *et al.*, "Composite Cement Materials Based on β-Tricalcium Phosphate, Calcium Sulfate, and a Mixture of Polyvinyl Alcohol and Polyvinylpyrrolidone Intended for Osteanagenesis," *Polymers*, vol. 15, no. 1, p. 210, Dec. 2022, doi: 10.3390/polym15010210.
[89] M. Mashkani, A. Mehdinia, A. Jabbari, Y. Bide, and M. R. Nabid, "Preconcentration and extraction of lead ions in vegetable and water samples

by N-doped carbon quantum dot conjugated with Fe3O4 as a green and facial adsorbent," *Food Chemistry*, vol. 239, pp. 1019–1026, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.foodchem.2017.07.042.

[90] O. Rahmanian, M. Dinari, and M. K. Abdolmaleki, "Carbon quantum dots/layered double hydroxide hybrid for fast and efficient decontamination of Cd(II): The adsorption kinetics and isotherms," *Applied Surface Science*, vol. 428, pp. 272–279, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.09.152.

[91] X. Guo *et al.*, "A novel fluorescent nanocellulosic hydrogel based on carbon dots for efficient adsorption and sensitive sensing in heavy metals," *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 47, pp. 27081–27088, 2019, doi: 10.1039/C9TA11502A.

[92] Z. Liu *et al.*, "Target-oriented synthesis of high synthetic yield carbon dots with tailored surface functional groups for bioimaging of zebrafish, flocculation of heavy metal ions and ethanol detection," *Applied Surface Science*, vol. 538, p. 148118, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.148118.

[93] M. Yahaya Pudza, Z. Zainal Abidin, S. Abdul Rashid, F. Md Yasin, A. S. M. Noor, and M. A. Issa, "Eco-Friendly Sustainable Fluorescent Carbon Dots for the Adsorption of Heavy Metal Ions in Aqueous Environment," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 2, p. 315, Feb. 2020, doi: 10.3390/nano10020315.

[94] J. Zare Pirhaji, F. Moeinpour, A. Mirhoseini Dehabadi, and S. A. Yasini Ardakani, "Synthesis and characterization of halloysite/graphene quantum dots magnetic nanocomposite as a new adsorbent for Pb(II) removal from water," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 300, p. 112345, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2019.112345.

[95] P. Sricharoen, N. Limchoowong, Y. Areerob, P. Nuengmatcha, S. Techawongstien, and S. Chanthai, "Fe3O4/hydroxyapatite/graphene quantum dots as a novel nano-sorbent for preconcentration of copper residue in Thai food ingredients: Optimization of ultrasound-assisted magnetic solid phase extraction," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 37, pp. 83–93, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.ultsonch.2016.12.037.

[96] Z. Song *et al.*, "Luminescent carbon quantum dots/nanofibrillated cellulose composite aerogel for monitoring adsorption of heavy metal ions in water," *Optical Materials*, vol. 100, p. 109642, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2019.109642.

[97] H. Yuan *et al.*, "A 3D net-like structured fluorescent aerogel based on carboxy-methylated cellulose nanofibrils and carbon dots as a highly effective adsorbent and sensitive optical sensor of Cr( VI )," *Environ. Sci.: Nano*, vol. 7, no. 3, pp. 773–781, 2020, doi: 10.1039/C9EN01394F.

[98] M. A. Albakri, M. M. Abdelnaby, T. A. Saleh, and O. C. S. Al Hamouz, "New series of benzene-1,3,5-triamine based cross-linked polyamines and polyamine/CNT composites for lead ion removal from aqueous solutions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 333, pp. 76–84, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.09.152.

[99] P. Wang *et al.*, "Chitosan-based carbon nanoparticles as a heavy metal indicator and for wastewater treatment," *RSC Adv.*, vol. 11, no. 20, pp. 12015–12021, 2021, doi: 10.1039/D1RA00692D.

[100] X. Li, Z. Wang, Y. Liu, W. Zhang, C. Zhu, and X. Meng, “Bright tricolor ultrabroad-band emission carbon dots for white light-emitting diodes with a 96.5 high color rendering index,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 4, pp. 1286–1291, 2020, doi: 10.1039/C9TC06187H.
[101] A. Pramanik, S. Biswas, and P. Kumbhakar, “Solvatochromism in highly luminescent environmental friendly carbon quantum dots for sensing applications: Conversion of bio-waste into bio-asset,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 191, pp. 498–512, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.saa.2017.10.054.
[102] H. Zhang *et al.*, “One step synthesis of efficient red emissive carbon dots and their bovine serum albumin composites with enhanced multi-photon fluorescence for in vivo bioimaging,” *Light Sci Appl*, vol. 11, no. 1, p. 113, Apr. 2022, doi: 10.1038/s41377-022-00798-5.
[103] G. Cao *et al.*, “Influence of sulfur doping on the molecular fluorophore and synergistic effect for citric acid carbon dots*,” *Chinese Phys. B*, vol. 30, no. 9, p. 097802, Sep. 2021, doi: 10.1088/1674-1056/abfbd5.
[104] S. M. A. Pontes *et al.*, “One-pot Solvothermal Synthesis of Full-color Carbon Quantum Dots for Application in Light Emitting Diodes,” *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 32, p. 100917, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.nanoso.2022.100917.
[105] Q. Chang *et al.*, “Full color fluorescent carbon quantum dots synthesized from triammonium citrate for cell imaging and white LEDs,” *Dyes and Pigments*, vol. 193, p. 109478, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.dyepig.2021.109478.
[106] Y. Kang *et al.*, “Multicolor carbon dots assembled polyvinyl alcohol with enhanced emission for white light-emitting diode,” *Journal of Luminescence*, vol. 251, p. 119164, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.jlumin.2022.119164.
[107] V. D. Sharma, V. Kansay, A. Bhatia, and M. K. Bera, “Influence of intentional phosphorus doping on Brassica juncea-derived unintentionally N, Ca-doped carbon quantum dots@bioplastic composites for applications in LED and UV-tube down-conversion,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 303, p. 127834, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.matchemphys.2023.127834.
[108] X. Liu, J. Zheng, Y. Yang, Y. Chen, and X. Liu, “Preparation of N-doped carbon dots based on starch and their application in white LED,” *Optical Materials*, vol. 86, pp. 530–536, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.optmat.2018.10.057.
[109] R. Dai, X. Chen, N. Ouyang, and Y. Hu, “A pH-controlled synthetic route to violet, green, and orange fluorescent carbon dots for multicolor light-emitting diodes,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 431, p. 134172, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.134172.
[110] M. Maruthupandi, P. Varatharajan, I. B. Shameem Banu, M. Hafiz Mamat, and N. Vasimalai, “White light emitting diode and anti-counterfeiting applications of microwave assisted synthesized green fluorescent carbon dots derived from waste curry leaves,” *Results in Optics*, vol. 8, p. 100249, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.rio.2022.100249.

[111] G. Markou, D. Mitrogiannis, A. Çelekli, H. Bozkurt, D. Georgakakis, and C. V. Chrysikopoulos, “Biosorption of Cu2+ and Ni2+ by Arthrospira platensis with different biochemical compositions,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 259, pp. 806–813, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2014.08.037.
[112] L. Fang *et al.*, “Binding characteristics of copper and cadmium by cyanobacterium Spirulina platensis,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 190, no. 1–3, pp. 810–815, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.03.122.
[113] C. Solisio, A. Lodi, P. Torre, A. Converti, and M. Del Borghi, “Copper removal by dry and re-hydrated biomass of Spirulina platensis,” *Bioresource Technology*, vol. 97, no. 14, pp. 1756–1760, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.biortech.2005.07.018.
[114] N. Rangsayatorn, E. S. Upatham, M. Kruatrachue, P. Pokethitiyook, and G. R. Lanza, “Phytoremediation potential of Spirulina (Arthrospira) platensis: biosorption and toxicity studies of cadmium,” *Environmental Pollution*, vol. 119, no. 1, pp. 45–53, Aug. 2002, doi: 10.1016/S0269-7491(01)00324-4.
[115] F. Almomani and R. R. Bhosale, “Bio-sorption of toxic metals from industrial wastewater by algae strains Spirulina platensis and Chlorella vulgaris: Application of isotherm, kinetic models and process optimization,” *Science of The Total Environment*, vol. 755, p. 142654, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142654.
[116] L. S. Ferreira *et al.*, “Adsorption of Ni2+, Zn2+ and Pb2+ onto dry biomass of Arthrospira (Spirulina) platensis and Chlorella vulgaris. I. Single metal systems,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 173, no. 2, pp. 326–333, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.07.039.
[117] E. Finocchio, A. Lodi, C. Solisio, and A. Converti, “Chromium (VI) removal by methylated biomass of Spirulina platensis: The effect of methylation process,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, no. 2, pp. 264–269, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.10.015.
[118] R. Vannela and S. K. Verma, “Co2+, Cu2+, and Zn2+ Accumulation by Cyanobacterium Spirulina platensis,” *Biotechnol Progress*, vol. 22, no. 5, pp. 1282–1293, Sep. 2008, doi: 10.1021/bp060075s.
[119] A. Şeker, T. Shahwan, A. E. Eroğlu, S. Yılmaz, Z. Demirel, and M. C. Dalay, “Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead(II), cadmium(II) and nickel(II) ions on Spirulina platensis,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 154, no. 1–3, pp. 973–980, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.007.
[120] A. M. Abdel -Aty, N. S. Ammar, H. H. Abdel Ghafar, and R. K. Ali, “Biosorption of cadmium and lead from aqueous solution by fresh water alga Anabaena sphaerica biomass,” *Journal of Advanced Research*, vol. 4, no. 4, pp. 367–374, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.jare.2012.07.004.
[121] A. K. Singh *et al.*, “One pot hydrothermal synthesis of fluorescent NP-carbon dots derived from Dunaliella salina biomass and its application in on-off sensing of Hg (II), Cr (VI) and live cell imaging,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 376, pp. 63–72, May 2019, doi: 10.1016/j.jphotochem.2019.02.023.

[122] A. C. C. Pena, L. M. Raymundo, L. F. Trierweiler, and M. Gutterres, “Green carbon dots synthesized from Chlorella Sorokiniana microalgae biochar for chrome detection,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 117, pp. 130–139, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.jiec.2022.09.047.
[123] S. Feng, Z. Gao, H. Liu, J. Huang, X. Li, and Y. Yang, “Feasibility of detection valence speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples by spectrofluorimetric method with fluorescent carbon quantum dots,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 212, pp. 286–292, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.saa.2018.12.055.
[124] Y. Ji, X. Zou, W. Wang, T. Wang, S. Zhang, and Z. Gong, “Co-Doped S, N-Carbon dots and its fluorescent film sensors for rapid detection of Cr (VI) and Ascorbic acid,” *Microchemical Journal*, vol. 167, p. 106284, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.microc.2021.106284.
[125] Y. Feng, R. Li, P. Zhou, and C. Duan, “Non-toxic carbon dots fluorescence sensor based on chitosan for sensitive and selective detection of Cr (VI) in water,” *Microchemical Journal*, vol. 180, p. 107627, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.microc.2022.107627.
[126] S. Deng, J. Long, X. Dai, G. Wang, and L. Zhou, “Simultaneous Detection and Adsorptive Removal of Cr(VI) Ions by Fluorescent Sulfur Quantum Dots Embedded in Chitosan Hydrogels,” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 1817–1827, Feb. 2023, doi: 10.1021/acsanm.2c04768.

# ANEXO 1

## Figuras suplementarias

*. Tabla 7 comparativa de remoción de metales pesados realizado con Spirulina*

| ***Alga*** | ***Material modificación*** | ***Tiempo*** | ***Tratamiento*** | ***Metal*** | ***Remocion (%)*** | ***Detección*** | ***Ref.*** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Arthrospira platensis | Zarrouk | 15 min | No | $Cu^{2+}$<br>$Ni^{2+}$ | 17.3<br>52.6 | no | (127) |
| Spirulina platensis | BG-11 | 12 min | No | $Cu^{2+}$<br>$Cd^{2+}$ | 72.7<br>80.7 | no | [112] |
| Spirulina platensis | Schlosser | 60 min | No | $Cu^{2+}$ | 94-95 | no | [113] |
| Spirulina (Arthrospira) | Zarrouk | 5 min | No | $Cd^{2+}$ | 91.8 | no | (128) |
| Spirulina platensis | Zarrouk | 40 min | (Acido Sulfurico) | $Al^{3+}$<br>$Ni^{2+}$<br>$Cu^{2+}$ | 95<br>87<br>63 | no | [115] |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Spirulina (Arthrospira) | Schlösser | 60 min | No | $Ni^{2+}$<br>$Zn^{2+}$<br>$Pb^{2+}$ | 54.4<br>72.6<br>86.5 | no | [116] |
| Spirulina platensis | Schlösser | 60 min | Metilacion ($CH_3OH$) | $Cr^{6+}$ | 80 | no | [117] |
| Spirulina platensis | liofilizacion | 120 min | No | $Co^{2+}$<br>$Cu^{2+}$<br>$Zn^{2+}$ | 64<br>65<br>63 | no | [118] |
| Spirulina platensis | Zarrouk's | 60 min | No | $Pb^{2+}$<br>$Cd^{2+}$<br>$Ni^{2+}$ | 80<br>87<br>59 | no | [119] |
| Anabaena sphaerica | BG11 | 60 min | No | $Cd^{2+}$<br>$Pb^{2+}$<br>$Cu^{2+}$ | 84.5<br>88.3<br>91.1 | no | [120] |

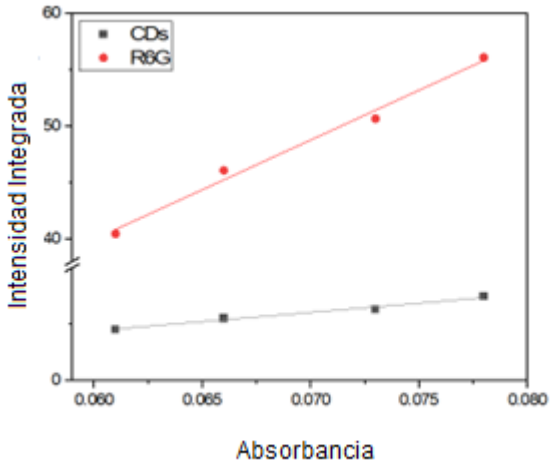



*Figura 25.Intensidad integrada frente a absorbancia de CDs y rodamina G6 para la determinación del rendimiento cuántico relativo a 370 nm.*

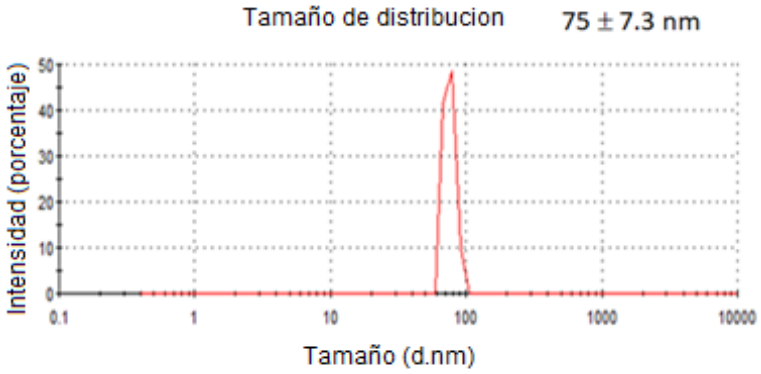



*Figura 26.Mediciones de DLS para determinar la distribución del tamaño de los CDs.*

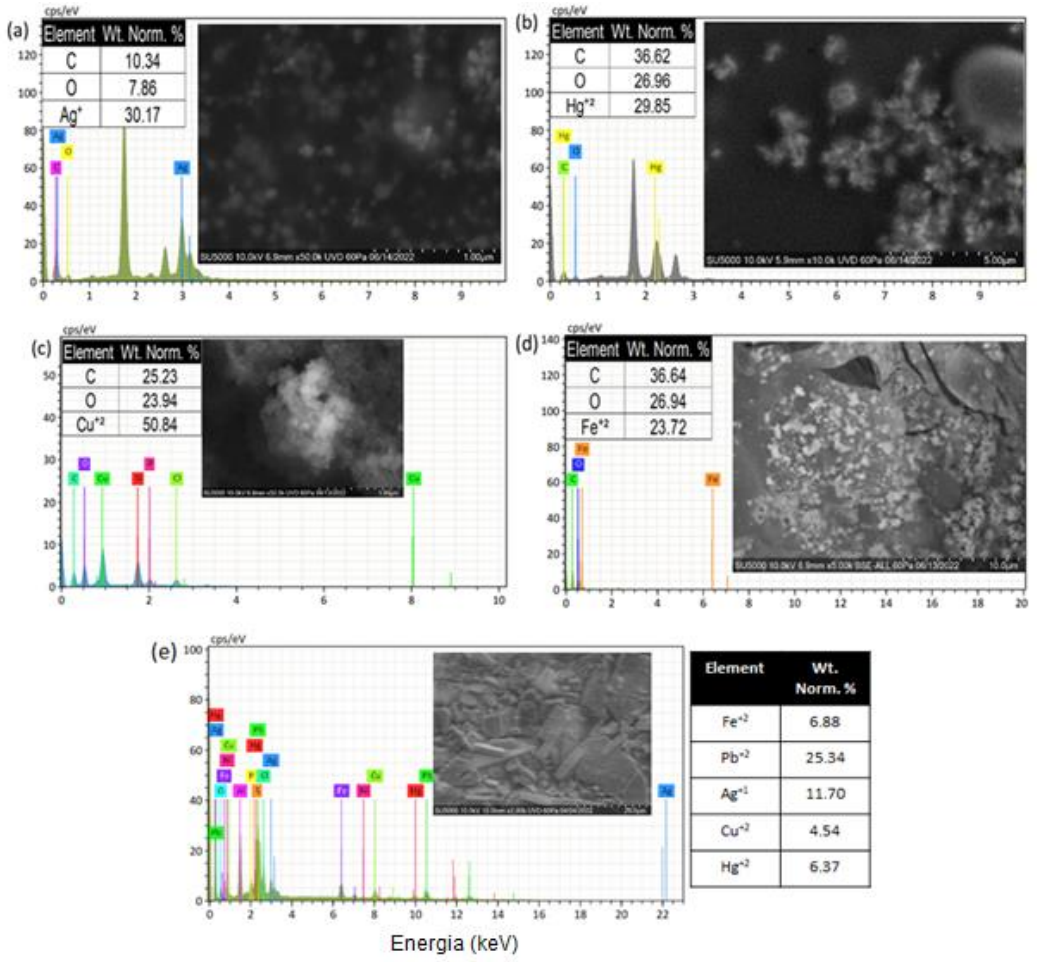


*Figura 27.Imágenes FE-SEM y análisis EDS de micropartículas después de la adsorción de metales pesados de (a) $Ag^{1+}$/CDs, (b)$Hg^{2+}$/CDs, (c) $Cu^{2+}$/CDs y (d) $Fe^{2+}$/CDs, (e) $Fe^{+2}$, $Pb^{+2}$, $Ag^{+1}$, $Cu^{+2}$ y $Hg^{+2}$.*

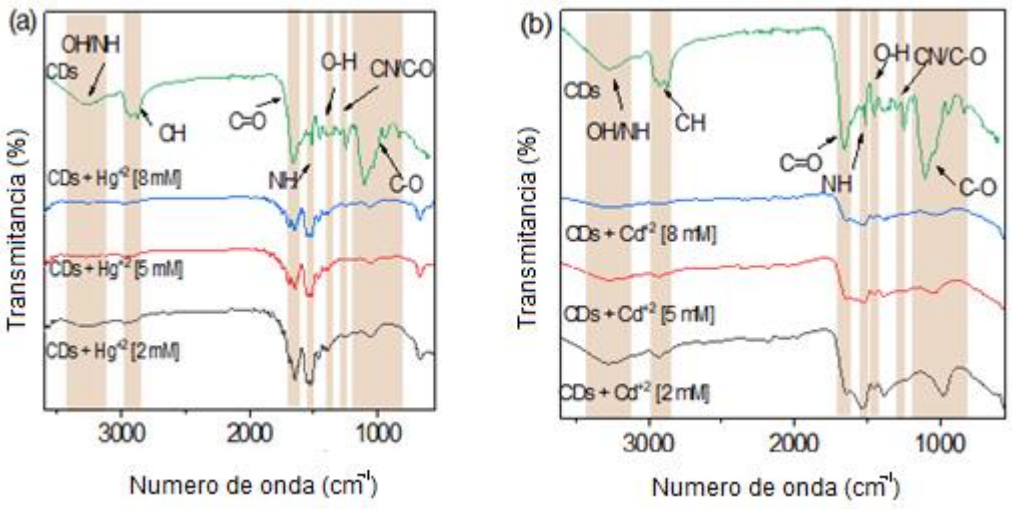



*Figura 28. Espectros FTIR de CDs y sedimentos de metales pesados CDs a 3 concentraciones diferentes de iones metálicos (de 2 a 8 mM) para (a) $Hg^{2+}$ y (b)$Cd^{2+}$.*

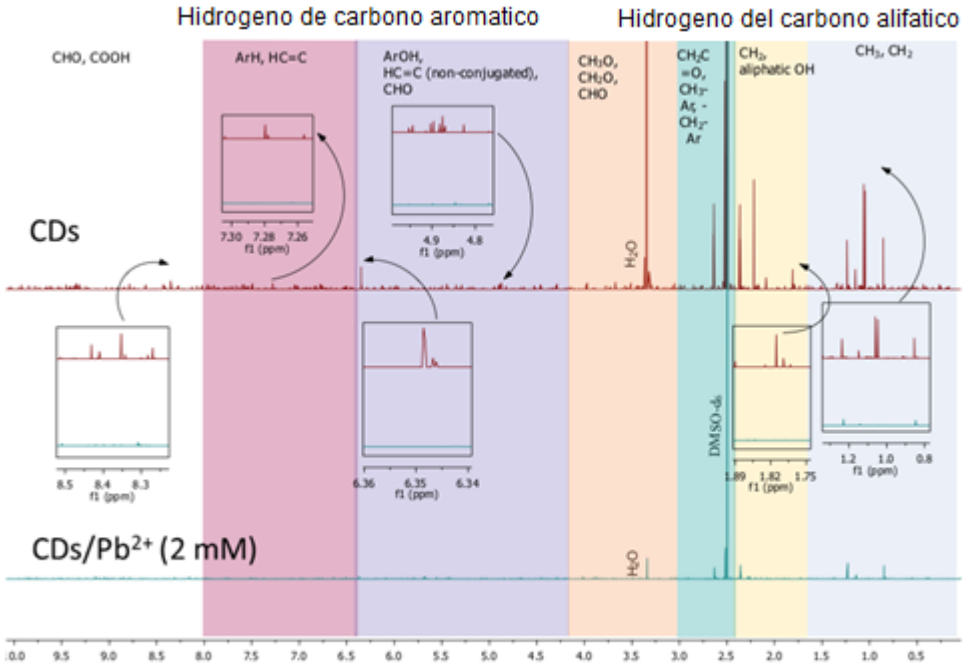


*Figura 29.-Espectros de RMN $^{1}H$ de los CDs y de las micropartículas CDs/$Pb^{2+}$ medidos en DMSO-d6 como disolvente.*

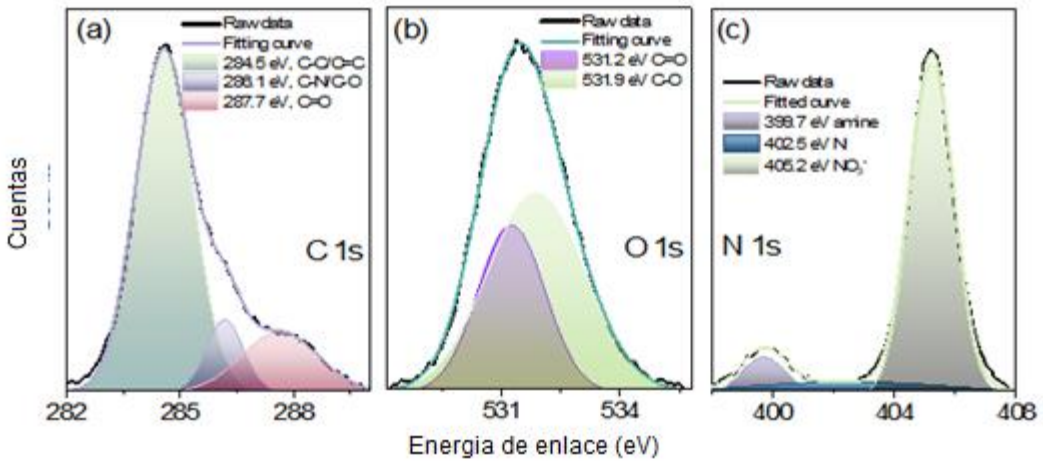



*Figura A1. Deconvolución de los espectros de XPS de alta resolución para (a) O 1s y (b) N 1s de SP-CDs/$Cd^{2+}$.*

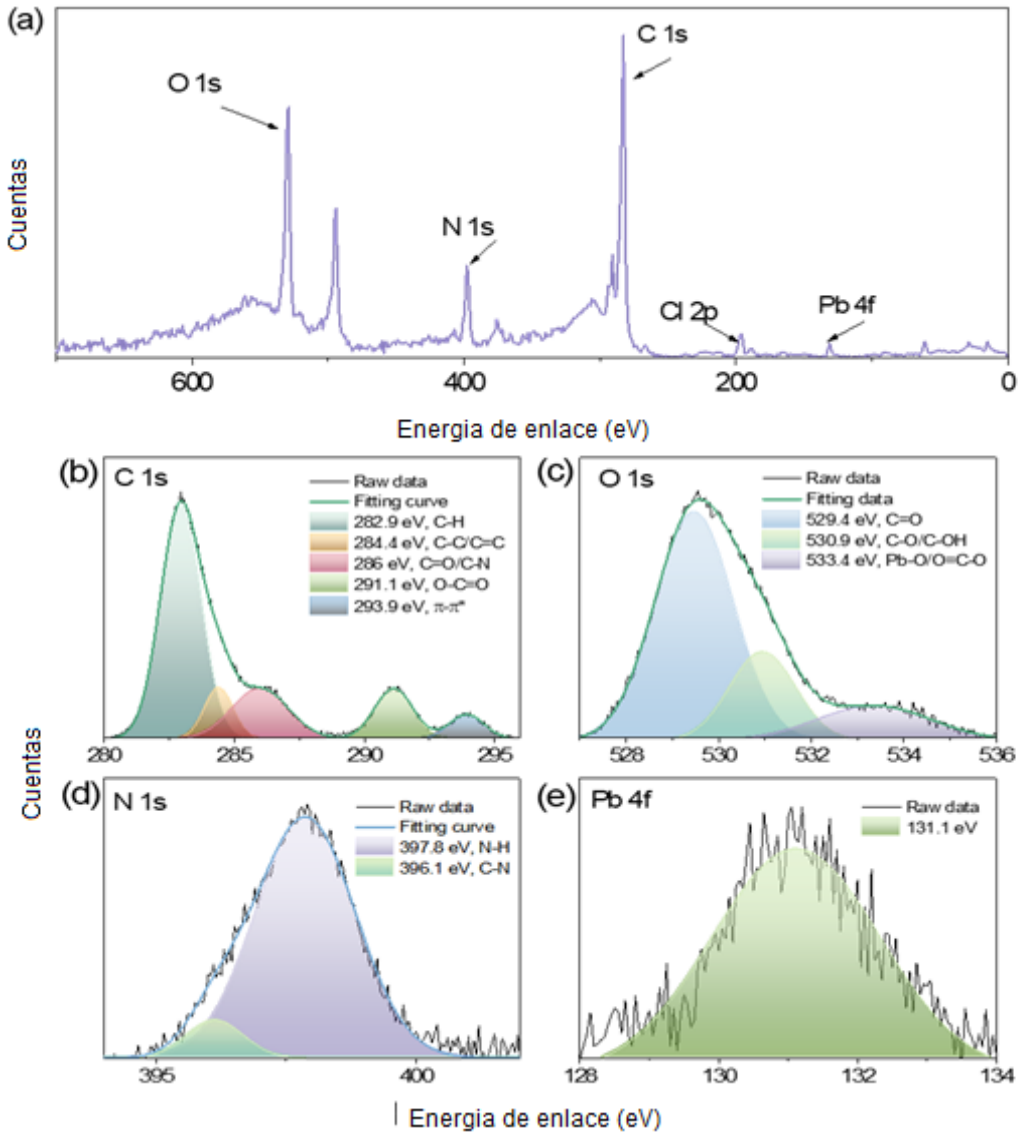



*Figura 30.Análisis XPS de micropartículas CDs/$Pb^{2+}$ obtenidas después del proceso de adsorción (a) escaneo topográfico; Espectro deconvolutado de alta resolución de (b) C 1s, (c) O 1s, (d) N 1s, (e) Pb 4f.*

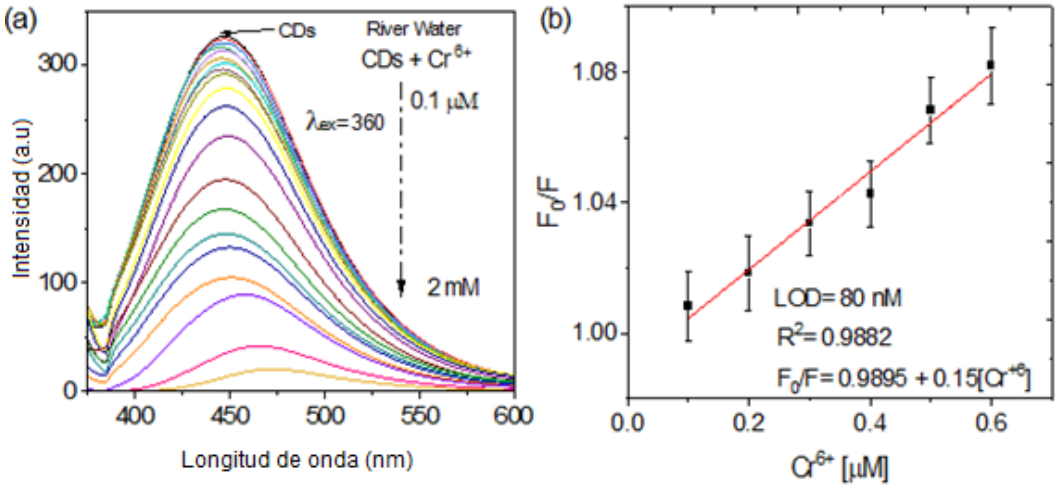



*Figura 31.(a) Sensibilidad de los CD hacia $Cr^{6+}$ en agua de río y (b) Ajuste de Stern-Volmer para $Cr^{6+}$ en el rango de 0,1 a .6µM.*

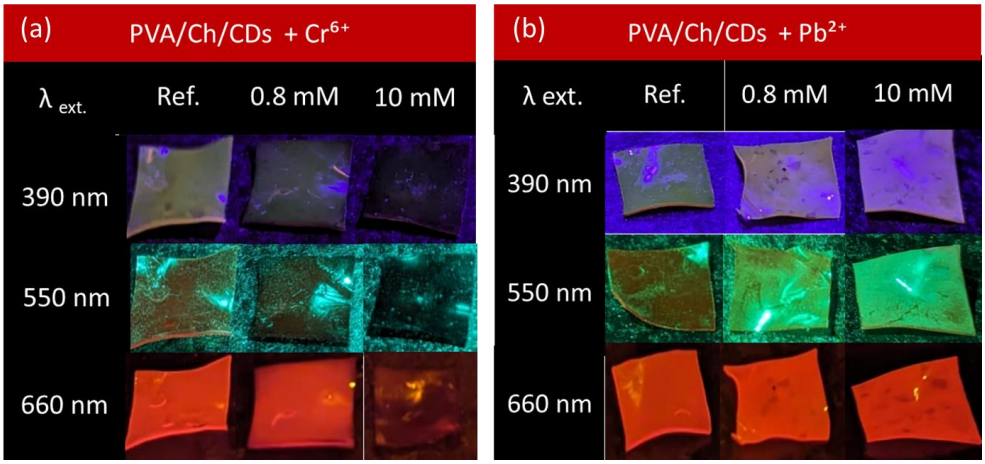



*Figura 32.Compuestos de PVA/Ch/CDs después de ser sumergidos en $Cr^{6+}$ y $Pb^{2+}$ a una concentración de 0.8 y 10 mM (fotografiados bajo diferentes longitudes de onda de excitación: 390, 550 y 660 nm).*

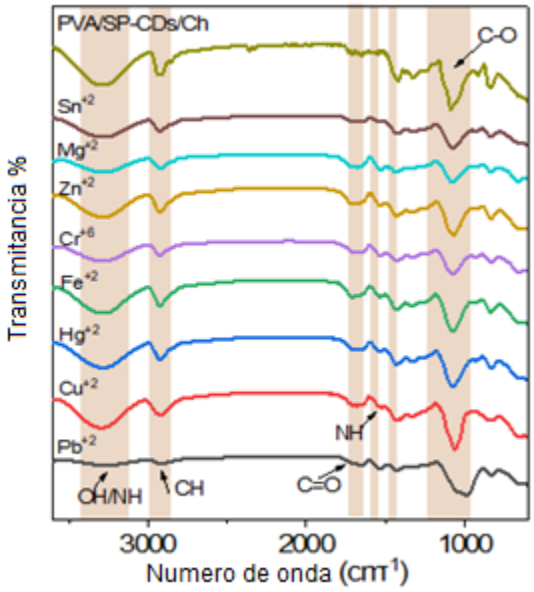



*Figura 33.Espectros FTIR para compuestos PVA/CDs/Ch antes y después de la exposición a diferentes iones metálicos (10 mM).*

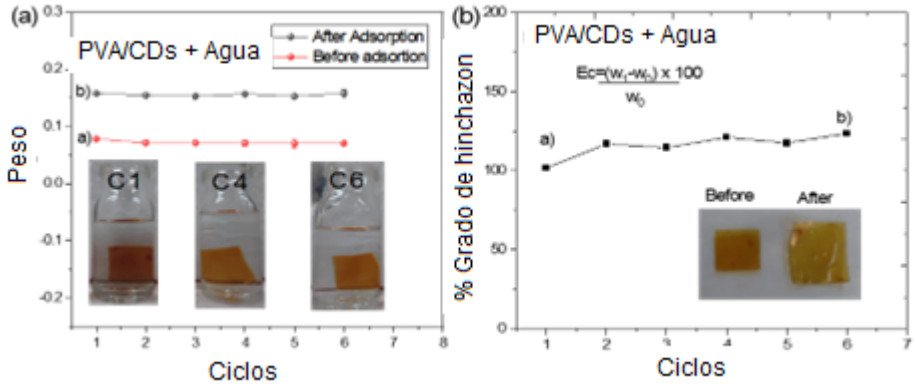



*Figura 34. (a) Método gravimétrico para determinar la degradación y (b) el grado de hinchamiento de PVA/CDs/Ch.*

*Tabla 8.-**Comparación de puntos de carbono de diferentes algas para detectar $Cr^{6+}$.***

| Sensor líquido | material | Detección de Cr (VI) LOD µm | Ref. |
|---|---|---|---|
| *Dunaliella salina* | Puro | 0.018 | [121] |
| *Chlorella Sorokiniana* | *Puro* | *0.25* | [122] |
| Kelp | *Puro* | *0.52* | [123] |
| ***Arthrospira platensis (Spirulina)*** | ***Puro*** | ***0.066*** | ***Este trabajo*** |
| | ***Remanente después del proceso de adsorción*** | ***0.039*** | |

*Tabla 9.- **Comparación de puntos de carbono en películas poliméricas para detectar metales pesados.***

| Sensor sólido | Límite de detección (µm) | | | Ref. |
|---|---|---|---|---|
| | Cr (VI) | Pb (II) | Hg (II) | |
| S, N-CDs/PVA | 0.092 | no | no | [124] |
| Ch-CD/PVA | 2.83 | no | no | [125] |
| Ch-SQDs | 0.176 | no | no | [126] |
| ***PVA/CDs/Ch*** | ***0.34*** | ***1.12*** | ***0.97*** | ***Este trabajo*** |

# ANEXO 2

## PRODUCTOS OBTENIDOS

### Artículos

1. Algae derived carbon dots and its polymeric composites for white light emission. B.U. Mendoza Enriquez, Miriam Rangel, Y. Kumar, S. Khandual, V. Agarwal. Journal of Luminescence, 277, 120955 (2025), https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120955 (Publicado)

Journal of Luminescence 277 (2025) 120955

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin

Full Length Article

# Algae derived carbon dots and its polymeric composites for white light emission

B.U. Mendoza Enriquez [a], Miriam Rangel [a,b], Y. Kumar [a,c], S. Khandual [d], V. Agarwal [a,*]

[a] Investigation Center for Engineering and Applied Sciences (CIICAp-IICBA), Autonomous State University of Morelos, Av. Univ. 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, 62209, Mor., Mexico
[b] Academic Unit in Science and Technology of the Light and Matter, Autonomous University of Zacatecas, Zacatecas-Guadalajara highway km. 6, ejido la Escondida Campus UAZ Siglo XXI, Zacatecas, Zac., 98160, Mexico
[c] Faculty of Physics and Mathematics (FCFM-UANL), Autonomous University of Nuevo Leon, Cd. Universitaria, San Nicolás de Los Garza, N.L., 66451, Mexico
[d] Center for Research and Assistance in Technology and Design of the State of Jalisco, AC, (CIATEJ), Guadalajara, 44680, Mexico

ARTICLE INFO

*Keywords:*
Carbon dots
Multi-emission
White-LEDs

ABSTRACT

Nanomaterials with multicolor emission have been of great interest due to their versatility. Recently, environmentally friendly carbon dots (CDs) with excitation wavelength/solvent/dopant dependent emission have been used for designing different types of white light emitting diodes (W-LED). In this work, single-green precursor (*Arthrospira platensis*) derived CDs from a one-step hydro/solvothermal synthesis, have been implemented in the elaboration of W-LEDs. The white emission of CDs was modulated by the solvent engineering and doping strategies. A CDs/PVA composite based W-LED with a color render index (CRI) upper to ~90 %, Commission Internationale Eclairage (CIE) coordinates of (0.31, 0.33) and correlated color temperature (CCT) of ~ 6500 K is demonstrated. These findings suggest that white CDs derived from *A. platensis* possess promising potential in the field of optoelectronic devices, especially in the production of efficient and high-quality white illumination.

2. Device Fabrication from Recycled Electronic Spare Parts: Dip Coating Device and High Voltage Power Supply Adapted for Electrospinning Device

ICIEE-2022 IOP Publishing
Journal of Physics: Conference Series 2261 (2022) 012001 doi:10.1088/1742-6596/2261/1/012001

# Device Fabrication from Recycled Electronic Spare Parts: Dip Coating Device and High Voltage Power Supply Adapted for Electrospinning Device

**S S Kumar Agarwal[1,3,*], B U Mendoza Enríquez[2] and D Hernández Rivera[2,*]**

[1] Colegio Marymount Cuernavaca, Estrella del Norte 6, Rancho Tetela, Cuernavaca, 62210 Morelos,México
[2] Center for Research in Engineering and Applied Sciences, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Col. Chamilpa, Cuernavaca, 62209 Morelos, México
[3] Summer research activity in Center for Research in Engineering and Applied Sciences, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Col. Chamilpa, Cuernavaca, 62209 Morelos, México

* shbhmsaluja@gmail.com, daniel.hr@uaem.edu.mx

**Abstract.** Considering the rapidly increasing amounts of electronic waste, the task of its recycling and disposal is essential and increasingly important all over the world. Recycled components were used to create lab equipment, namely a high voltage power source, an electrospinning device, and a dip coating device. The high voltage power source was created with the purpose of powering the electrospinning device using electronic waste from microwaves, air conditioners, and cars although it can also be modified to power devices such as X-ray machines or ozone generators. On the other hand, the dip coating device was assembled using spare parts from a discarded printer. The validation of their functioning was demonstrated through the presence of sufficiently high voltages and the synthesis of polymeric nanofibers, which were found to be comparable to those produced in a BIOINICIA FLUIDNATEK LE 10. The production of homogeneous films estimated to be of nanometric proportions validated the functioning of the dip coating device. Such equipment can benefit research in locations with a lack of funds, as it is far more economic than the devices from well-established companies.

3. Multifunctional Arthrospira Platensis Biomass Derived Carbon Dots: Sensing/Removal of Heavy Metal Ions, High-power Light-emitting Devices, and Machine Learning Assisted Approaches. B.U. Mendoza Enriquez, M. Rangel-Ayala, Y. Kumar, J. Escorcia Garcia, J F Gomez-Aguilar, S. Khandual and V. Agarwal. (Borrador)

**Participación en congresos**

1. *Arthrospira platensis* based carbon dots for use in environmental remediation and optoelectronic applications. 1er. Congreso de Materiales del Estado de Morelos, modalidad **póster,** (SMMATER Capítulo Estudiantil Morelos, 22 de marzo de 2024). Mendoza Enriquez Braian Uziel, Rangel Ayala Miriam, Kumar Yogesh, Khandual Sanghamitra, Agarwal Vivechana.

2. XXV aniversario del CIICAp, concurso de pósters. UAEM. Sensing and Removal of Cd(II), Pb(II), Hg(II), Cu(II), Fe(II) and Ag(I) Using Arthrospira platensis Derived Carbon Dots and its Polymer Composites, modalidad póster (14 marzo 2024). Mendoza Enriquez Braian Uziel, *Rangel Ayala Miriam*, Kumar Yogesh, Khandual Sanghamitra, Agarwal Vivechana.





EL CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

Universidad Autónoma del Estado de Morelos

Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas

*Otorga el presente reconocimiento a:*

*Braian Uziel Mendoza Enriquez*

*Por su destacada participación en el concurso de pósters, organizado en el marco del XXV Aniversario del Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas.*

*Cuernavaca, Mor. a 14 de Marzo de 2024*

Atentamente
***Por una humanidad Culta***

**DR. J JESÚS ESCOBEDO ALATORRE**
DIRECTOR DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS DE LA UAEM



32 INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS 2024

Sociedad Mexicana de Materiales A.C.

MATERIALS RESEARCH SOCIETY

The Organizing Committee
Acknowledges the Participation of

**Braian Uziel Mendoza Enriquez**

in the

**32nd International Materials Research Congress**
held in Cancun, Mexico
from August 18 to 23, 2024

**Dr. Jesús González Hernández**
SMMater President

Cuernavaca, Morelos, 12 de febrero de 2025.

**DR. ARTURO MOLINA OCAMPO**
**COORDINADOR DEL POSGRADO**
**EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**
**P R E S E N T E**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: **Síntesis y caracterización de puntos de carbono para aplicaciones optoelectrónicas y remediación ambiental**, que presenta el alumno **Braian Uziel Mendoza Enriquez**, para obtener el título de **Doctorado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO.**

Atentamente
***Por una humanidad culta***

| |
|---|
| **DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ** |
| **DR. DARWIN MAYORGA CRUZ** |
| **DR. EDGAR EDUARDO ANTÚNEZ CERÓN** |
| **DR. JOSÉ FRANCISCO GÓMEZ AGUILAR** |
| **DR. YOGESH KUMAR** |
| **DRA. MIRIAM RANGEL AYALA** |
| **DRA. VIVECHANA AGARWAL** |

Se adiciona efirma UAEM

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento con firma electrónica UAEM, soportada por el certificado vigente a la fecha de su elaboración y con efectos plenos de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS PUBLICADOS en el ÓRGANÓ INFORMATIVO UNIVERSITARIO "ADOLFO MENÉNDEZ SAMARÁ" número 117 de fecha 20 de abril de 2021.

Sello electrónico

**YOGESH KUMAR | Fecha:2025-02-12 12:47:38 | FIRMANTE**

RcHSPUXKx+cRIZOZT9+t6mSloSv4l99Vr8+GR3kfSpPnv0ZxmUVrJFNEaubJh9PFRQApzVqhClmxsYo/xVqTgqtVDflVWlhzx1ce4aymnRhoey0hzSM8+e2VrU5xh/LhtLnqelFfDK
DARp03bY+hA6OdQ4pKOHz29XbbXhIu3GCjVM07RRDmbntf+/80YZvcA7dy11SiTLz/Lri8SfNmmJZdEql95UF3dK43fVuRyXPOM0PYLnt1mKNeEq/xNKFni8GpmxFS7mA3j6W2
D7UqAzg3gWdhObhyl3S0qJ6I5SbgZPqyPCMHWciCLBtPyE6EQphsVFWIE2rFdcVal5q3AA==

**JOSE GONZALO GONZALEZ RODRIGUEZ | Fecha:2025-02-18 11:53:21 | FIRMANTE**

mjYL4w1znEKZNkYZrfhOkcbqShe4O5TckoCEbRwR8Cip1qE9iwoCjetWVLSfA73XaxHH9VFClwFhFzuPsfCgrwTKyhzkoBSseHYdAbllCVWhIjRcRALwEBXAOBvJmvDhNnh0wrZ
p9x3TKzQ9FX+vyi/hZ1hzN3rJLR6/4HzKKCWoVf5cXd0f6R7FT2e3IznObwbMSGz97BpPMB8oxVuerGvBR4u4dOT2i9yA2gM/TXCUnCJp1ameTUYowhsFa/exJ7Y0fsDWHq8rdH
K6ZzBcPIP6FYwKTLbsNqBJRZBTvYaSbHW/gWqVyl1N22IqxS7NsxVd06qMkPAng+fgddQP4Q==

**VIVECHANA AGARWAL | Fecha:2025-03-05 22:19:09 | FIRMANTE**

aNQ3GNru6tfHggsp33x8iPy5gLHNQK5qF8w2d0jIyOf0ozz3ZYYsTBLC4qr5M8lhMVtz89yokNDsYEnJZTuS4lXb2PsgFIy3CwytOhM9dbptS+Vj7fz60KoFtHTm6iBU0/2JX8XuA8a4
x4Z7HycUYYqfYWh8CjM01UKGAJoDILmc0+qS7XJxGWfdqif4uSsGhzz/wMFfx9W1fJZhrrqPd4R7F87qAacmsMisqPCWloZqr/T5BC8o9HSb+ZZn+c837r0hYvFSkzuzY3R6kAZI9
zlnbrA32elpYR+v/zoK05NwCsg6kbxa65xPfiSGQJfidG9en87/MwT3qhjrDbYjHQ==

**MIRIAM RANGEL AYALA | Fecha:2025-03-06 09:49:47 | FIRMANTE**

CwClJRGMkaYQmtacJllivT7A83bTlSIBJt8Z5BoShVAKunjj5r+/5dIIslvL28WQQbLWr5nj7bMo28RCNLLnbzFwQrhka7au+7cDrhN+SiR4C3LskSzFh/NwsepurlpAEIMPu3sKAKOYc
Oyii9EYm/TahhAMZCMKCFj+BAiUdx2tDbaXmdWQ0cyreQiU+3KMVkrvjWlppLovdzFo+JUE55lY3u3cJXlQLV2j2FMobBDXEtw5tDQQhoQjUGTtz6TiVcDhC6EEB5vzXt1UH4Y7S
bfwaSc01ujMl0tcLKFRDeRHdjtDK636NUM+03PY3rU+keqhFJuhX+JqgVBAh6OYBQ==

**EDGAR EDUARDO ANTUNEZ CERON | Fecha:2025-03-07 11:53:10 | FIRMANTE**

Vb0H3i+3O0WzdP99zv+CNGACUnTx+LUSbfl077+hTO9ij8Nmpzo4M3kuiVGJe+5qTxHqePwKi139LAKnD0964A9R5PIvlyXFCWX5oqjFS52nlfbTNF/Lc6TfGt/5rK+iy6fFYjYHQXB
8VTvPYRN3sD8XQVbzizRpJvLct6DxWYNpQ6WPacWYBZoIRRwVHFP7Hy+bJkrd9Tracs0FYAk+7SepHNivZ3PvG4idTukPxyb8+EYdJSl9xtVNi4sZgoYLoibZr+zHLn4dcnW2Az
F74+/bGLoQ1rhS8rpB7Kmi+Z/si/6KGp6aqSuDeVsoVWHcyT5mZHEGQnh1oRc6pKvSew==

**JOSE FRANCISCO GOMEZ AGUILAR | Fecha:2025-03-13 23:35:18 | FIRMANTE**

qfTT4LQMCGeb+WBIWUDQQlg3Xun04mRI9OR2A+8RqStwmtoyNA78nQrGQf0xtF5C4S+sEBFHoH5HAlPD/46vlLLT8/o2rNZ+C9aC3BpmbzheYOVBybdWPtHbGneLlWFf/N3nk
Dt894HyK40OuiDD2MmYO19iDScyFlc7PH9iUfvFKvKxa3QpK33fpGhYvnXbDw8U18IdDYJzWYyd82VFs5/h5giiveSJOtwfJ0/MuWN7Ip+cNlXGGmFeBxXqyKhXVqt0ldQ64mewiR
7GSWIyEVHpvGga3ILm/VrTE5hCko57CL41qz3LJ5WXYoRmCpBOpTtYuvzc6TEAHscp5IJ0Eg==

**DARWIN MAYORGA CRUZ | Fecha:2025-03-18 13:06:38 | FIRMANTE**

pP5ClELkG9RXRO/POhnbiAFRcqpkgfuVICtrnUS33tmtaLGVf17xKjhupV56tKb7QDhTmeNNhTJ045YMOrzVQsL90wDYfl/iY8B/KGla5dplpe06hIQ39GstT1X4zCz+n1j0idRZlAQW
TBZrYrt9R8CkRfxhf/fpYGSPOY1oB0XiF/YNxdLgWiP4jfcjU+oW/0tX+2B+pbbmlavQjjt0SstC2OXyMvO+nzTDgyNDY5Yxoz8CfQyk9lnadQ8oW4qK7js6FYXOZbeLvNLsjBBoHV2ip
QmXj+kv3qYzzaNhFMvzdJrFt1gmovu5qurYVOOFXuYp74EUVaw7rNQZ3BVx5Q==

**Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:**

**KaI81WwYJ**

https://efirma.uaem.mx/noRepudio/YbtgfKzUOZmJB848HE5SdBVwFrdQFXSn