

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERIA
Y CIENCIAS APLICADAS

NANO PARTÍCULAS DE CARBONO-NITRÓGENO
PASIVADAS CON POLI-ETILENGLICOL PARA LA
DETECCIÓN DE CONTAMINANTES

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

SERGIO EDUARDO SOTELO RIOS

DIRECTOR:

Dra. VIVECHANA AGARWAL

SINODALES:

Dr. NAVEEN KUMAR REDDY BOGIRREDY

Dr. DAVID BECERRA GARCIA

Dr. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRIGUEZ

Dr. ALBERTO ARMANDO ÁLVAREZ GALLEGOS

CUERNAVACA, MORELOS

MARZO, 2021

Cuernavaca, Morelos, 09 de febrero de 2021.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
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 NANO PARTÍCULAS DE CARBONO-NITRÓGENO PASIVADAS CON POLI-ETILENGLICOL PARA LA DETECCIÓN DE CONTAMINANTES, que presenta el alumno **SERGIO EDUARDO SOTELO RÍOS**, para obtener el título de **MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**.

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

Atentamente
Por una humanidad culta
Una universidad de excelencia

DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

DR. ALBERTO ARMANDO ÁLVAREZ GALLEGOS

DR. DAVID BECERRA GARCÍA

DR. NAVEEN KUMAR REDDY BOGIREDDY

DRA. VIVECHANA AGARWAL

Se adiciona efirma UAEM



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

NAVEEN KUMAR REDDY BOGIREDDY | Fecha:2021-02-15 12:08:39 | Firmante

BcYwIi/d4XgOG3W/u2y/3kKVg4ovEiivIARKOhHFA7FWdhBpU+JXXZ4caxSDGUB2pNH/7lh+Bl0jxrKyvUyz8rymHHMbVtUCXeHf34CfwBd7H/XSCE2ix9yMemlGea4FkORfhhih
UScFgUfOE0uFuJlineOwSyUd5TdqwFivBvdv783Tmp+94zm/3GT7vGRm6R967v7zR28ROuFucwRfjALiXCehPSI3Aex4mAl+PYUuGdLxh3y9XqW0gmZ/nl4t2jf5Tj7zEgbYiU7CQ
OPAb6SuuGrFkUwO3b7ckTR8M6ouKx5DsU+4ex+43nCDZnreo0EUaYCxNSM4RmAUbd5m5w==

DAVID BECERRA GARCÍA | Fecha:2021-02-15 12:23:55 | Firmante

nOdexPDWIDdLww5LPkEhlcBBul0kE+eklvTx10JIuXh/+nv0PgF3s3dyahWSxxcTWFEcGLGI5+ReGFIOzPcyJvVyC/Epo/EoDmVKOTpRaQvvah4XR5luwDnGf5Na/WIUKwsVCG
mgjRwmBUDyFfnPeVYRByxa32cle6RPtbHc5i3i7ZkNZBwmVhD+hqzs/E4z5y9vt6MvTetRdBycQLZoznQHSLJkAkPxfLPWT1JpK1AFHm9a+biXiakp+Hx9XQ8T08ZbMGEQljV1y
xblKIR9JS0SiH2x012niPgUtA2td09NYTaQy1uklzQXpWXoQKZo5Z5g1hy0dSb98o5zxlz==

VIVECHANA AGARWAL | Fecha:2021-02-15 13:37:02 | Firmante

DfQFhpsPG4qAVFFu/ye2pHNIVSPRR5znKjm0Mr7c6QbmAQ1em2MWFtoW8LJu/A5g3mPTCKXcayGicsM3Fain3d3IL31Z+5abzsHfnRqDbnbsrQzf+EoLMGcX3DCy5UxYcmXAY
alvZjTTxGN0y91ig1jVz8UuGHkK1ARe81mQ4yztlQxdvQAK34XUINxSSItS11tdWN+PGxwadnnuZxxnZPoaKnx+qjC5MLxnrQ2+A741a00VoyZpC7KnuPfxNAup9X/noxP8Z05gjE
OdS9QAuF5ZP/0H6xoDrxC2RYawfQUr+dRtCOIIL8LgtcMfoJZ9iImmrg2GOJlxOFD11arlw==

ALBERTO ARMANDO ALVAREZ GALLEGOS | Fecha:2021-02-15 14:59:43 | Firmante

SBc8YrUrfR6IoHY6m55lejU0YHAtqL3irccewB6yrYJfIdG1rP+RWm5p5iADlZrO9spLmgmSN9MhHGemFGeUa2SKAI+c/KbGHB2tVvgC/5utLQRaQHqa1kLuoXECbHyD4ILESF
A1HeorUa+kGex23iymqx5nBj0vS1sc9l28jZohub21qAbQY4gVsKb7Rartlazx3C8txj8+g+1pAZWTRBohc4N3Y3Cee4F5BKm6q0SEtsOnHJ+k8YmWHSUOGqY/rKJsLXuUn2tRNF
mM3QEdWiw304SdcNPzS39/rJurIB0qZWQ75gATKzuOkm1b57sk/84nzuf+4aXSPbLpWig==

JOSE GONZALO GONZALEZ RODRIGUEZ | Fecha:2021-02-15 15:01:44 | Firmante

ZUcJuh9mo1Gq2fRwSHJd6z+9CPSusMW7qXm3mtM+ciL4x3skNK0xsefAdCRvMzeRvPRy1YX/acMKq1/w+7ZLzAQcQfQ5oucyMokEvLmqAlnoT5M17CK7ceElqoXlw3NGnRtqX
jpHu0ng2DfilHEYqPwRp70/Jq8btF4YkX0Ui/cmB1C7SamVr794hhaQqjS2XDtXVvYqu7sOMDHBGRz9HQ1/Z6271PhRZOHF9PdsxRHXPBQGvo7LU/i37e3mu+iatEn9QhXRf4bBf7
MoxYQc0vax/byR.JXQ95N77v+e1oHBwdbNDY9v47+wrMPZeTerHwdZwgGq+DT+c+sXOT6/gJOA==

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



qgONRy

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/bnbxKNlqWb4XqxkS3Iro2YScfOlVfQq>



PRODUCTO DE INVESTIGACIÓN

ARTÍCULOS PUBLICADOS:

- Latha, M., Aruna-Devi, R., Bogireddy, N. K. R., **Rios, S. E. S.**, Mochan, W. L., Castrellon-Uribe, J., & Agarwal, V. (2020). N-doped oxidized carbon dots for methanol sensing in alcoholic beverages. *RSC Advances*, 10(38), 22522–22532.
<https://doi.org/10.1039/d0ra02694h>.
- Naveen Kumar Reddy Bogireddy, **Sergio Eduardo Sotelo Rios**, Vivechana Agarwal. Simple One Step Synthesis of Dual Emissive Heteroatom Doped Carbon Dots for Acetone sensing in Commercial Products and Cr (VI) reduction, *Chemical Engineering Journal*, 2021, 128830, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128830>.

RESUMEN

Las nanopartículas de carbono poseen propiedades fisicoquímicas únicas, como fotoluminiscencia, baja toxicidad/bio compatibilidad, estabilidad química y buena fotoestabilidad, por lo que son candidatos prometedores para aplicaciones innovadoras en las áreas de optoelectrónica, química, alimenticia, farmacéutica, tratadoras de residuos peligrosos y biológica. Debido a esto, en los últimos años el estudio de los CQDs se ha incrementado exponencialmente. Las diferentes aplicaciones de los CQDs dependen de factores como los tipos de portadores de carga, los grupos funcionales y la estructura de defectos.

Por otra parte, uno de los principales usos de polímeros en los puntos cuánticos (QDs, *quantum dots*) en materiales semiconductores ha sido como recubrimientos poliméricos sobre los QDs. Un ejemplo es formando ligaduras superficiales en QDs basados en seleniuro de cadmio (CdSe) para hacerlos biocompatibles. Sin embargo, los CQDs no necesitan un recubrimiento polimérico dado que son altamente biocompatibles. A pesar de esto, la pasivación de superficie y/o dopantes se han utilizado para modificar las propiedades de fluorescencia de los CQDs en aplicaciones de selectividad o sensibilidad. Así, las aplicaciones como los sensores ópticos han llevado a insertar nuevos defectos en los centros radiativos para reducir las recombinaciones al funcionalizar con diferentes polímeros.

En este trabajo, los CQDs se sintetizaron por método hidrotermal para la detección de iones metálicos pesados y contaminantes fenólicos. Los CQDs fueron fabricados con ácido cítrico, urea y poli-etilenglicol como precursores y donadores de grupos funcionales durante el tratamiento hidrotermal. Los CQDs fabricados presentan un pico máximo de intensidad de fotoluminiscencia en 441 nm, y una fotoluminiscencia de excitación en 344 nm, con una intensidad dependiente de la concentración. Además, poseen una

selectividad en disolventes orgánicos, que cambia al incrementar la concentración de PEG, mientras que en presencia de contaminantes fenólicos no muestran diferencia de selectividad, así como en los iones metálicos que tampoco muestran una diferencia significativa.

ABSTRACT

In the last years, the study of carbon quantum dots (CQDs) has exponentially increased as promising candidates for innovated applications in the optoelectronic and biological areas due to their unique physicochemical properties, such as photoluminescence (PL), low toxicity, chemical inertness, and good photo-stability. The different applications of CQDs are dependent of their properties (selectivity, carrier charge, functional groups and structure defects).

On the other hand, one of the first uses of polymers in inorganic quantum dots (QDs) has been polymer-coated QDs. For instance, while surface ligands in CdSe have to interact directly with the QD's for making CdSe bio-compatible, CQD's do not need to be polymer-coated, due to its biocompatibility. The applications such as fluorescence sensors lead to search to insert new defects in their non-radiative recombination centers by functionalization with different polymers highly biocompatible. Thus, the surface passivation and some dopants has been utilized to modify the fluorescence properties of CQDs for selectivity or sensibility applications.

In this work, CQDs were hydrothermally synthesized for the detection of metallic ions. CQDs were fabricated with citric acid ($C_6H_8O_7$), urea (CH_4N_2O) and poly-ethylene glycol (PEG) ($C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$) as precursor and source of functional groups in the reaction during hydrothermal treatment. The synthesized CQDs present a maximum PL intensity at 441 nm, while its photoluminescence excitation (PLE) is at 344 nm. Although such values remain constant on different concentrations of PEG, their intensity is dependent of their concentration. Besides, while their selectivity in organic solvents change when increase the concentration of PEG, their selectivity in phenolic pollutants don't show difference of selectivity and too in metallic ions do not show significant difference.

LISTA DE NOMENCLATURA

CQDs	-	Puntos cuánticos de carbono (por las siglas en inglés, <i>carbon quantum dots</i>)
np-C	-	Nano partículas de carbono
np-CN	-	Nano partículas de carbono dopadas con nitrógeno
np-CNPeg	-	Nano partículas de carbono dopadas con nitrógeno y pasivado con poli-etilenglicol
R-np-CN	-	Nano partículas de carbono dopadas con nitrógeno con emisión roja
PEG	-	Poli-etilenglicol
UV-vis	-	Ultra violeta – visible
PL	-	Fotoluminiscencia
PLE	-	Fotoluminiscencia de excitación
XPS	-	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X
XRD	-	Espectroscopia por difracción de rayos-X
TEM	-	Microscopía electrónica de transmisión
MeOH	-	Metanol
EtOH	-	Etanol
ISOp	-	Isopropanol
4-NF	-	4-Nitrofenol
QY	-	Rendimiento cuántico de fluorescencia (por las siglas en Inglés de <i>quantum yield</i>)

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a mi asesora de tesis, la Dra. Vivechana Agarwal, por haber brindado el apoyo tanto intelectual a lo largo de todo el proyecto, como en el aspecto personal y económico.

A los apoyos brindados por CONACYT por otorgar la beca, que me permitió realizar mi proyecto de tesis.

Agradezco a la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM) y al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) por abrirme las puertas al programa de Maestría en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (MICA) y permitirme el uso de sus instalaciones durante el proceso académico.

Agradezco también a mi ex compañero, amigo y *sensei*, el Dr. Naveen Kumar Reddy Bogireddy por sus enseñanzas, guía, consejos y la experiencia de trabajar a su lado, que me han permitido cumplir este logro.

Agradezco al Dr. Jesús Alberto Ramos Ramón por la amistad y apoyo moral brindado, como también sus recomendaciones para plasmar este trabajo de tesis.

Agradezco al Dr. David Becerra García por sus recomendaciones, apoyo moral, motivacional y económico para impulsarme a realizar este grado académico.

Agradezco a los miembros de mi jurado, el Dr. Yogesh Kumar Saluja y al Dr. David Becerra por su asistencia y recomendaciones dentro de mi comité tutorial.

Agradezco mi compañero M.I.C.A. Cristian Alfredo Ospina de la Cruz por su amistad, consejos y apoyo moral brindado durante el plazo de mi proyecto.

Agradezco al Dr. Yogesh Kumar Saluja por colaboración en los análisis realizados durante este proyecto.

*Dedicado a mis padres, Eduardo y
Socorro, por siempre motivarme a
continuar hasta lograr todas mis metas.*

¡Si se pudo, papá!

INDICE

Contenido

RESUMEN.....	1
ABSTRACT	3
LISTA DE NOMENCLATURA	4
AGRADECIMIENTOS	5
<i>CAPITULO 1</i>	13
1.1 ESTADO DEL ARTE	13
1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	19
1.3 JUSTIFICACIÓN	20
<i>CAPITULO 2</i>	24
MARCO TEÓRICO	24
2.1 Interacción luz - materia	24
2.2 Descubrimiento de la nanopartícula de carbono fotoluminiscente mediante el método de arco eléctrico.	25
2.3 Luminiscencia	26
2.4 Banda prohibida	27
2.5 Absorción de los compuestos orgánicos	28
2.6 Enlaces π-conjugados	29
2.7 Tipo de fotoluminiscencia	30
2.8 Relación tamaño-emisión	31
2.9 Centros radiativos y no radiativos de recombinación	32
2.10 Dispersión	34
<i>CAPITULO 3</i>	35
METODOLOGÍA	35
3.1.1 Síntesis de np-CN y np-CNPeg	35
3.1.2 Mecanismo de formación	36
MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN	38
3.2 Espectroscopia	38

3.2.1	UV-visible	38
3.2.2	Infrarrojo	42
3.2.3	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)	44
3.5	Rendimiento cuántico de fluorescencia	52
CAPITULO 4	53
RESULTADOS	53
4.1	Caracterización de fotoluminiscencia de NP-CN y NP-CN ₂ Peg	53
4.2	Absorbancia	55
4.3	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (<i>FT-IR, Fourier transform infrared</i>)	56
4.4	Potencial Z	61
4.6	Concentración.....	64
4.7	Estabilidad de intensidad/tiempo	64
CAPITULO 5	67
SENSADO ÓPTICO	67
5.1	Sensado de etanol.....	67
5.1.1	Selectividad en diferentes solventes	68
5.1.2	Sensibilidad de etanol	70
5.2	Sensado de 4-nitrofenol	73
5.2.1	Selectividad de contaminantes	73
5.2.2	Sensibilidad de 4-nitrofenol	75
5.3	Sensado Hg	78
5.3.1	Selectividad de iones metálicos	78
5.3.2	Sensibilidad de Hg.....	83
CAPITULO 6	87
6.1	Conclusiones y recomendaciones	87
6.2	Recomendaciones	89
BIBLIOGRAFIA	91
APÉNDICE	97
Apéndice 1	97
Apéndice 2	98
Apéndice 3	99

Apéndice 4	100
Apéndice 5	101
Apéndice 6	102
Apéndice 7	103
.....	103
Apéndice 8	104
Apéndice 9	105
ANEXOS.....	106
ARTÍCULOS PUBLICADOS:	106
TRABAJOS EXTRAS OBTENIDOS	108
R-np-CN.....	108
SÍNTESIS DE LAS np-CN CON EMISIÓN ROJA (R-np-CN)	108
SEPARACIÓN DE TAMAÑO DE LAS R-np-CN	108
ESPECTROSCOPIA DE PL y PLE	111
SELECTIVIDAD	112
SOLVENTES	113
CONTAMINANTES	114
Iones metálicas	115
FT-IR	117
Comparación de espectros de transmitancia (FT-IR)	117
CONCENTRACIÓN	118

LISTA DE FIGURAS

Gráfica 1 Fotoluminiscencia de emisión (PL) y de excitación (PLE) de las np-CN y np-CNPeg a) PL np-CN, b) PL np-CNPeg 12 dopadas al 0.08 nM, c) PL np-CNPeg 25 dopadas al 0.16 nM, d) PL np-CNPeg 50 dopadas al 0.32 nM ,	54
Gráfica 2 a) Comparación de la PL de las np-CN respecto a la concentración del dopante polimérico. b) PLE de todas las concentraciones de pasivación de PEG... 55	55
Gráfica 3 Comparación del espectro de absorbancia de las muestras np-CN y np-CNPeg.	56
Gráfica 4 Comparación del espectro infrarrojo de np-CN comparadas con np-CNPeg (en todas las concentraciones de PEG utilizadas).	57
Gráfica 5 Gráfica de análisis del potencial Z (mV) / número de conteos de la muestra, a)"np-CN", b)"np-CNPeg 12.5" c) "np-CNPeg 25" y d)"np-CNPeg 50".	62
Gráfica 10 Fotoluminiscencia de emisión (PL) máxima de las muestras np-CN, np-CNPeg 12, np-CNPeg 25 y np-CNPeg 50 frescas.	65
Gráfica 11 Fotoluminiscencia de emisión (PL) máxima de las muestras np-CN, np-CNPeg 12, np-CNPeg 25 y np-CNPeg 10 meses despues.	66
Gráfica 12 Comparación de picos máximos de emisión en $\lambda_{Em}=441$ nm excitando con $\lambda_{Ex}=344$ nm de las np-CN, np-CNPeg 12, np-CNPeg 25, np-CNPeg 50 despues de 10 meses de ser sintetizadas.	66
Gráfica 13 PL de las np-CN y np-CNPeg en diferentes solventes donde: a) PL np-CN, b) PL np-CNPeg dopadas al 0.08 nM, c) PL np-CNPeg dopadas al 0.16 nM, d) PL np-CNPeg dopadas al 0.32 nM.....	68
Gráfica 14 Comparación de PL en presencia de diferentes concentraciones de EtOH correspondiente a las np-CNPeg 25 (dopada al 0.16 nM y np-CNPeg 50 (dopada al 0.32nM)). Del lado derecho se muestra el espectro de fotoluminiscencia en presencia de diferentes concentraciones de EtOH. Del lado izquierdo el comportamiento de los picos máximos al incrementar la concentración de EtOH....	71
Gráfica 15 PL de las np-CN y np-CNPeg en diferentes contaminantes donde: a) PL np-CN, b) PL np-CNPeg dopadas al 0.08 nM, c) PL np-CNPeg dopadas al 0.16 nM,	

d) PL np-CNPEG dopadas al 0.32 nM e) PL np-CNPEG dopadas al 0.48 nM y f) PL en 4-NitroFenol / dopante polimérico.....	74
Gráfica 16 PL de np-CNPEG respecto a diferentes concentraciones de 4-NF	
donde: a) PL np-CNPEG dopadas al 0.08 nM , tendencia de PL / concentración de 4-NF, b) PL np-CNPEG dopadas al 0.08 nM, PL / Concentración 4-NF c) PL np-CNPEG dopadas al 0.16 nM, PL / concentración de 4-NF, d) PL np-CNPEG dopadas al 0.32 nM, tendencia PL / Concentración 4-NF y e) PL np-CNPEG dopadas al 0.48 nM, PL / Concentración 4-NF.....	76
Gráfica 17 Espectro de PL de las np-CN sin PEG dispersas en agua destilada con diferentes iones metálicos disueltos.	79
Gráfica 18 Espectro de PL de las np-CNPEG 12 dispersas en agua destilada con diferentes iones metálicos disueltos.	79
Gráfica 19 Espectro de PL de las np-CNPEG 25 dispersas en agua destilada con diferentes iones metálicos disueltos.	80
Gráfica 20 Espectro de PL de las np-CNPEG 50 dispersas en agua destilada con diferentes iones metálicos disueltos.	80
Gráfica 21 Gráfica de picos máximos de PL de las np-CN y np-CNPEG en presencia de diferentes iones metálicos	81
Gráfica 22 Espectro de PL con diferentes concentraciones molares de HgCl ₂ de: np-CN (esquina superior izquierda) np-CNPEG 12 (esquina superior derecha), np-CNPEG 25 (esquina inferior izquierda) y np-CNPEG 50 (esquina inferior derecha)..	84
Gráfica 23 Comparación de picos máximos de las muestras de np-CN y np-CNPEG con diferentes concentraciones de Hg.	85
Gráfica 24 Gráfica de PL de las muestras obtenidas durante los	110
Gráfica 25 Comparación de intensidad en los dos picos presentes en las R-np-CN ($\lambda_{Em1}= 455 \text{ nm}$ y $\lambda_{Em2}= 640 \text{ nm}$) utilizando una excitación con $\lambda_{Ex}= 250 \text{ nm}$	110
Gráfica 26 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) y fotoluminiscencia de excitación (PLE)	111
Gráfica 27 Espectro de PL de las R-np-CN en diferentes concentraciones, comparando intensidad / concentración.....	112
Gráfica 28 comparación de los picos máximos de PL en diferentes concentraciones para encontrar la dispersión óptima.....	112

Gráfica 29 Gráfica de PL de las R-np-CN dispersas en diferentes solventes.....	113
Gráfica 30 PI de las R-np-CN dispersos en soluciones acuosas de diferentes contaminantes (costado derecho).....	114
Gráfica 31 R-np-CN dispersas en diferentes soluciones acuosas con distintos iones metálicos.	116
Gráfica 32 Comparación de picos máximos de las R-np-CN dispersas en soluciones acuosas con diferentes contaminates.....	116
Gráfica 33 Espectro de transmitancia de la espectroscopia FT-IR de las R-np-CN	117
Gráfica 34 Comparación del espectro de las np-CN y R-np-CN en función de transmitancia de la espectroscopia FT-IR.....	118

CAPITULO 1

1.1 ESTADO DEL ARTE

Los primeros nanomateriales fotoluminiscentes (como PbSe, CdSe y ZnS) utilizados para diversas aplicaciones de detección de iones metálicos y utilizados en bioimagen, estaban fabricados de metales pesados, que son materiales altamente tóxicos y de muy alto costo. Por ejemplo, Torresan e Iglesias publicaron un artículo de crítica (tipo *review*) en el que explican las metodologías más utilizadas para la síntesis de puntos cuánticos de CdSe, el comportamientos de la fotoluminiscencia con relación al tamaño de la partícula, y su respuesta en el espectro de fotoluminiscencia en presencia de "estados trampa".(Torresan y Llorente, 2014). En un principio, los puntos cuánticos de CdSe destacaban por ser uno de los más utilizados.

Sin embargo, en los últimos años se ha trabajado para sustituirlos por otros materiales menos tóxicos. Las partículas de carbono tienen las propiedades ópticas similares sin utilizar materiales tóxicos, lo que reduce el costo de producción. Yang y sus colaboradores clasificaron las nano-partículas de carbono en 4 tipos de nanopartículas según su composición química y estructural en: puntos cuánticos de grafeno (GQDs, por las siglas en inglés de *graphene quantum dots*), puntos cuánticos de carbono (CQDs, *carbon quantum dots*), nano puntos de carbono (NPC), puntos de polímero carbonizados (CPDs, *carbonized polymer dots*) (Xia *et al.*, 2019a). Zhai y colaboradores han trabajado con una estructura híbrida de np-C en una matriz polimérica poli-pirrol, la hibridación utilizada de np-C a base de ácido cítrico y etilendiamina, el polímero junto con las np-C fueron dispersos en agua desionizada para posteriormente realizar el electrohilado. (Zhai *et al.*, 2018)

Además, Shen y colaboradores reportaron por primera vez puntos cuánticos de grafeno a partir de óxido de grafeno y poli-etilenglicol (PEG, Mw 1500) sometidos a un tratamiento hidrotermal. Este material presentaba la característica de tener una fotoluminiscencia con una emisión en el espectro UV-visible (364 nm) al ser excitados con luz infrarroja (980 nm) (J. Shen *et al.*, 2011). Asimismo Tang y colaboradores publicaron un *review* donde presentan la historia de las np-C, como fueron descubiertos, el comportamiento de sus propiedades de fotoluminiscencia en presencia de algunos contaminantes o disolventes, la influencia del dopante (nitrógeno, azufre, fosforo, cloro, flúor y potasio), la diversidad de factores que afectan al tamaño de las partículas de carbono, como también el gran campo de aplicaciones que se les puede dar en la industria. (P. Tian *et al.*, 2018). Similarmente, Lu y colaboradores ha reportado la síntesis de np-C utilizando como único precursor poli-etilenglicol (PEG), utilizando el método hidrotermal. Las variación del polímero con diferente tiende a cambiar la intensidad de la luminiscencia en las np-C, así como la dependencia en la longitud de onda de emisión (λ_{Em}) respecto a la longitud de onda de excitación (λ_{Ex}), tratándose de un comportamiento común en la luminiscencia de las np-C (Fan *et al.*, 2014). También, Massad-Ivanir y colaboradores han trabajado con las propiedades ópticas y la nanoestructura de las nanopartículas de carbono (np-C) que se sintetizan dentro de diferentes estructuras de p-Si como Reflectores Bragg. Se ha demostrado que al adaptar la ubicación de la banda fotónica del reflector de silicio poroso (p-Si) tipo Bragg y su nivel de oxidación, la emisión de np-C las características espectrales pueden ser sintonizadas. En particular, su emisión de fluorescencia puede ser significativamente mejorada cuando la banda de alta reflexión del host p-Si se superpone con el confinado de las np-C. (Massad-Ivanir *et al.*, 2018). Hu y colaboradores han reportado el uso de esferas de carbono en una estructura tipo core-shell, donde el núcleo corresponde a la esfera de carbono y el decorado a np de CdS utilizadas para la degradación de RhB utilizando fotocatalisis.(Y. Hu *et al.*, 2010)

Después de fabricar las primeras nano partículas de carbono dopadas con nitrógeno (np-CN) sintetizadas por el método hidrotermal, se utilizaron diferentes precursores para proporcionar el nitrógeno para el dopaje durante la reacción, así como poli-etilenglicol para pasivar su superficie en el intento de mejorar su fotoluminiscencia, pero se encontró una anomalía, donde después de realizar estas síntesis de np-CNPEG, al intentar sintetizar las np-CN sin utilizar PEG, estas tenían un comportamiento distinto en la selectividad, en la cual tenían una pasivación total de la luminiscencia al estar dispersas en metanol, a diferencia de las anteriores síntesis que solo presentan selectividad al exponerse en acetona. (Latha *et al.*, 2020)

Debido al cambio del comportamiento de selectividad reportado por Latha y colaboradores, el cual fue causado por una contaminación de PEG en el reactor hidrotermal, el presente trabajo pretende caracterizar el comportamiento que tiene la selectividad de las np-CN funcionalizando la superficie con PEG en diferentes concentraciones. Por lo que se estudia el cambio en las propiedades de los puntos cuánticos y np-C en relación del uso del PEG.

1.1.2 Comparación de las aplicaciones que ha tenido el PEG en puntos cuánticos y np-CN

Con respecto a lo que se ha reportado en la literatura, en la Tabla 1 se hace un resumen de algunos de los trabajos publicados anteriormente utilizando poli-etilenglicol con diferentes pesos moleculares (MW, *molecular weight*) para la funcionalización de np-CN.

Tabla 1 Comparación de las aplicaciones que ha tenido el PEG en puntos cuánticos y np-CN

Trabajo	Aplicación	MW	Referencia
Síntesis de QD's de CdSe por método de jeringa	-----	-----	(Torresan y Llorente, 2014)
Comparación de la fotoluminiscencia con PEG de diferentes MW	Pasivación de la superficie	2000, 500 y 200	(S. L. Hu et al., 2009)
np-C dopadas con sal ZnS y estructura core shell de PEG	Bioimagen	1500	(Yang <i>et al.</i> , 2009)
np-ZnS/CdSe estructura core shell	Sensado solventes y sales metálicas	200	(Gonçalves y Da Silva, 2010)
np-CdSe recubiertas con PEG	Aumento de biocompatibilidad		(L. Shen, 2011)
np-CdSe funcionalizados con PEG	Aumento de biocompatibilidad / Bioimagen		(Tomczak <i>et al.</i> , 2013)

np-Oxido de grafeno / PEG	Celdas Fotovoltaicas	1500	(L. Shen, 2011)
np-C de quitosano y E.coli usando PEG como dopante	Bioimagen	4000	(Sachdev <i>et al.</i> , 2013)
np-C en una matriz electrohilada de PVP K9	Eficiencia de la luminiscencia en estado solido	---	(Ding <i>et al.</i> , 2014)
Películas solidas de np-C/ PEG	incremento de las Diaminas (-NH ₂)	1500	(Hao <i>et al.</i> , 2014)
np-CN en matriz de PEG	Aplicación de memoria	600	(Mihalache <i>et al.</i> , 2014)
np-C biológicas/ PEG	Citotoxicidad	5000	(Chen <i>et al.</i> , 2015)
np-CN de Glucosa/PEG	Fotocatálisis / Sulfuros	200	(Fallah <i>et al.</i> , 2015)
np-CN / PEG	Aumento de la fotoluminiscencia	500	(Arsalani <i>et al.</i> , 2019)
np-C usando PEG y PVP	Bioimagen y LED orgánicos	1500	(F. Yan <i>et al.</i> , 2019)
Interacción de las np-C con PEG	Interpretación de la interacción del PEG	200, 500, 1500, 4000, 6000,	(Xia <i>et al.</i> , 2019b)

		8000, 15000	
Comparación de la fotoluminiscencia con PEG de diferentes MW	Comportamiento del PEG en diferentes síntesis	múltiples	(Peng <i>et al.</i> , 2020)

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La expansión de las grandes industrias textiles y farmacéuticas, así como el uso desmesurado de fertilizantes en la industria agrícola ha provocado varias fuentes de contaminación tanto en el agua como en los suelos. Debido a la liberación de aguas residuales en océanos y tierras utilizadas en la industria sin tener un tratamiento correcto, estas arrastran contaminantes que pueden ser tóxicos para la flora y fauna. Esto puede provocar que impacte en la salud humana a través de productos de consumo cotidiano. Para dar el tratamiento correcto a las aguas residuales de la industria y a las tierras, es necesario identificar el tipo de contaminante presente, así como su concentración para conocer la toxicidad en el medio, y posteriormente dar el tratamiento a una escala adecuada con la concentración del contaminante para poder liberar el agua y tierras al ambiente.

El uso de los puntos de carbono para aplicaciones de detección se ha incrementado en los últimos años debido a su bajo costo, sus propiedades fotoluminiscentes, bio-compatibilidad, estabilidad y selectividad, por lo que son candidatos prometedores para este tipo de aplicaciones.

1.3 JUSTIFICACIÓN

Durante las últimas décadas se ha mostrado gran interés sobre materiales de la familia del carbono, como lo es el grafeno, nanotubos de carbono fulerenos y fibras de carbono. En particular, las np-C son candidatos prometedores para aplicaciones de detección de contaminantes, bio-imagen, aplicaciones energéticas, fotocatalisis, etc. Suelen tener una excelente fotoestabilidad, buena biocompatibilidad, baja toxicidad y químicamente inertes. Uno de los comportamientos más comunes en este tipo de partículas es la pasivación de la luminiscencia un cambio en el gap de energía o corrimiento de banda en el cual resalta un cambio de longitud de onda en la emisión. Típicamente, las nanopartículas fotoluminiscentes se obtenían de metales. Sin embargo, debido a que son tóxicos y dañinos al medio ambiente, por lo que la cantidad de materia disponible se veía muy limitada, a lo que da como consecuencia el aumento del costo de producción. El uso de estas partículas es muy común en aplicaciones energéticas, de fotocatalisis, sensores, bioimagen y biomédicas.

Por otro lado al funcionalizar la superficie con PEG, los grupos funcionales carboxilos (COO^-) tienden a incrementar la interacción con el medio, por lo que su carga tiende a ser menor carga negativa y ser más estables en solución. Se usa PEG para funcionalizar la superficie de las np-C, lo que presenta una disminución de la luminiscencia respecto a la presencia del polímero así como su corrimiento de λ_{Em} respecto a su λ_{Ex} (Fan *et al.*, 2014). Este cambio puede significar un posible cambio en el comportamiento de la luminiscencia en presencia de diferentes contaminantes y disolventes utilizando las np-C dopadas con diferentes concentraciones de PEG (np-CPeg). Con ello se pretende conocer la existencia de alguna tendencia o cambio en la selectividad y sensibilidad de las np-CPeg respecto a la concentración de PEG al funcionalizar la superficie de las np-C. Se ha reportado el uso de PEG funcionalizando la superficie np-C, pero no existe un

estudio sistemático del efecto que la cantidad de PEG utilizado en la superficie otorga al comportamiento de selectividad al realizar detección de contaminantes.

1.4 HIPÓTESIS

El uso del PEG como precursor tiende a aumentar el número de interacciones de diaminas en la superficie de la np-CN. Esto tendría como consecuencia el incremento de la carga de atracción de las np-CN_{Peg}, lo que provocaría un cambio en su selectividad y el aumento de la sensibilidad de detección de los metales y contaminantes dispersos en el agua.

1.5 OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la funcionalización con poli-etilenglicol (PEG) en las propiedades fotoluminiscentes de nanopartículas de carbono dopado con nitrógeno (np-CN) para su aplicación como sensor óptico de contaminantes en soluciones acuosas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar y caracterizar np-CN por tratamiento hidrotermal.
2. Sintetizar y caracterizar np-CN por tratamiento hidrotermal con diferentes concentraciones de PEG.
3. Sintetizar y caracterizar np-CN por el método de solvotermal, utilizando ácido ascórbico.
4. Analizar el comportamiento fotoluminiscente de np-CN_{Peg} en presencia de diferentes contaminantes (disolventes o iones metálicos) respecto a la concentración de PEG utilizado.

MARCO TEÓRICO

2.1 Interacción luz - materia

Cuando un haz de luz que incide ($h\nu_0$) sobre un medio tiende a interactuar de 4 maneras; dónde la luz puede ser transmitida o refractada ($h\nu_T$), reflejada ($h\nu_R$), difundida ($h\nu_D$) y absorbida ($h\nu_A$) dónde puede provocar la emisión ($h\nu_1$) de luz con una energía distinta (véase Ilustración 1).

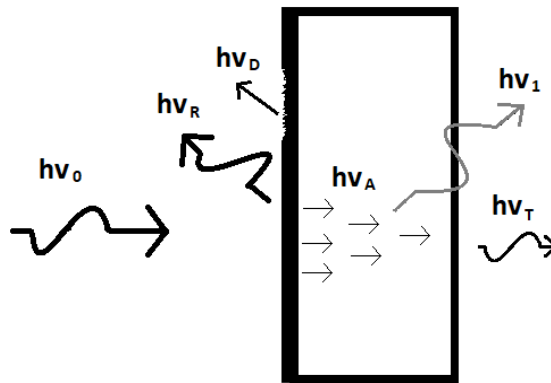


Ilustración 1 Representación de la interacción que tiene la luz al incidir en X material

Cuando el haz luminoso llega a una superficie que separa dos medios distintos, una parte de él es reflejada hacia el medio procedente ($h\nu_R$) y otra parte refractada hacia el otro medio ($h\nu_T$). Estos fenómenos toman lugar siguiendo la geometría. Dependiendo de la rugosidad de la superficie, en escala macroscópica, a mayor rugosidad la luz reflejada y refractada tienden a no seguir una geometría. A escala macroscópica, al tener mayor número de ángulos de interacción, la luz se dispersa siguiendo caminos de forma aleatoria, lo que se conoce como reflexión y transmisión difusas.

La dispersión de la luz por partículas trata de la interacción que tiene el haz luminoso con partículas coloidales o moleculares, ya que son desviadas de su dirección de propagación de forma aleatoria debido al cambio del índice de refracción entre el primer medio y el segundo (las partículas). Este fenómeno usualmente es utilizado para caracterizar el tamaño de las partículas dispersas en el medio.

La absorción de la luz requiere considerar el número de electrones que ocupan los orbitales con niveles bajos de energía, separados entre ellos por niveles bajos de energía. Por lo que, al incidir una luz monocromática en un medio, alguna de las energías puede coincidir con la de uno de los saltos energéticos posibles entre un nivel lleno y uno parcialmente lleno o vacío, entonces un electrón es excitado al nivel energético superior y la energía correspondiente es absorbida. El resto la luz que no es absorbida ni reflejada será transmitida en el medio.

La emisión de la luz en un medio puede ocurrir si cierta energía es absorbida por los electrones de los átomos del medio, de modo que estos dejen huecos en su posición original provocando inestabilidad de los electrones promovidos, esto conlleva a que los electrones de los niveles superiores pasen a ocupar el hueco, liberando parte de la energía absorbida en forma de energía luminiscente que corresponde al salto efectuado. (Mario Vendrell, 2002)

2.2 Descubrimiento de la nanopartícula de carbono fotoluminiscente mediante el método de arco eléctrico.

Los CQDs son materiales no dimensionales basados en carbono con un tamaño menor que 10 nm. Esta clase de material se reportó por primera vez por Yan y colaboradores (Y. Yan *et al.*, 2019), quienes, al sintetizar nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT, *single-walled carbon nanotubes*) por el

método de arco eléctrico, descubrieron que la solución restante, después purificarlos mediante el proceso de electroforesis, poseía fotoluminiscencia al utilizar un pH de 8.4 en el electrolito. Al emplear la técnica de microscopia electrónica de transmisión, pudieron calcular que el material fotoluminiscente es aproximadamente un 10% de la masa en suspensión de los SWCNT. Estas partículas tienen una emisión azul, verde y naranja. (Xu et al., 2004) De acuerdo con investigaciones recientes, se propone que los puntos cuánticos de carbono poliméricos (CPQDs, *carbon polymeric quantum dots*) crecen como una nueva estructura híbrida de carbono/polímero en lugar de una estructura principal de carbono. Esto se debe a la carbonización incompleta de los polímeros utilizados durante los métodos hidrotérmal/solvotérmal, normalmente conocidos sólo como CQDs. (Xia et al., 2019b)

El objetivo de utilizar poli-etilenglicol en conjunto de una diamina (PEG con terminación $-NH_2$) es pasivar las np-CN mediante la admisión de grupos funcionales carboxilos para mejorar el rendimiento de PL. Hao y su grupo de investigación proponen que la pasivación con PEG de la superficie estabiliza los sitios de la superficie facilitando la recombinación radiativa debido al menor número de centros no radiativos. (Hao et al., 2014)

2.3 Luminiscencia

La luminiscencia es todo proceso de emisión de luz donde su origen no es provocado exclusivamente por altas temperaturas, ya que puede presentarse a temperatura ambiente o baja, también conocida como una forma de luz fría. Al incidir una energía radiante (E_1) a un sólido, esta es absorbida por su estructura electrónica y posteriormente es emitida una energía radiante (E_2). Dependiendo de la E_1 que la origina, la luminiscencia puede clasificarse en electroluminiscencia, fotoluminiscencia, fosforescencia, quimioluminiscencia y termoluminiscencia. En la electroluminiscencia, la fuente de excitación

proviene de una corriente eléctrica aplicada que excita al material provocando que este emita luz. En la fotoluminiscencia la fuente de excitación proviene de luz en el rango ultravioleta (UV) o visible. Por lo general la luz emitida posee una longitud de onda mayor a la de excitación. La fotoluminiscencia se caracteriza por tener una luminiscencia restringida por un intervalo de tiempo menor a 10^{-8} s, mientras que la fosforescencia se trata de una luminiscencia que perdura una vez retirada la excitación (en el rango UV-vis) por un intervalo de tiempo mayor a 10^{-8} s. La quimioluminiscencia se origina en algunas reacciones químicas o bioquímicas, donde la energía liberada no solo se emite en forma de calor o de energía química sino también en forma de luz. Finalmente, en la termoluminiscencia se produce la emisión como resultado de un estímulo térmico.

2.4 Banda prohibida

El origen de la fotoluminiscencia proviene de la estructura electrónica del material, específicamente de los últimos niveles electrónicos, las cuales en el caso de los semiconductores se representan como banda de valencia más alto orbital molecular ocupado (HOMO, por sus siglas en inglés, *highest occupied molecular orbital*) y banda de conducción al más bajo orbital molecular desocupado (LUMO, por sus siglas en inglés, *lowest unoccupied molecular orbital*). Estas bandas están separadas por una diferencia energética llamada brecha prohibida o *band gap* (véase en la Ilustración 4).

2.5 Absorción de los compuestos orgánicos

Todos los compuestos orgánicos absorben radiación electromagnética, ya que contienen electrones de valencia que pueden ser excitados para llegar a niveles de energía superiores. La mayoría de la energía que constituye a la excitación en los enlaces sencillos es lo suficientemente alta para que quede restringida en una región conocida como ultravioleta de vacío ($\lambda < 185$ nm) dichas transiciones requieren de η electrones no enlazantes hacia orbitales σ^* . La mayoría de las aplicaciones de la espectroscopia de absorción de compuestos orgánicos se basan en las transiciones de enlaces η y π al estado excitado π^* , para esto la energía que contribuye a estos procesos se encuentra con energías dentro de la región UV-vis (200 a 700 nm). Las transiciones η - π^* y π - π^* requieren la presencia de un grupo funcional no saturado que aporte enlaces a los orbitales π (véase representado en la ilustración 2). (Skoog *et al.*, 2008)

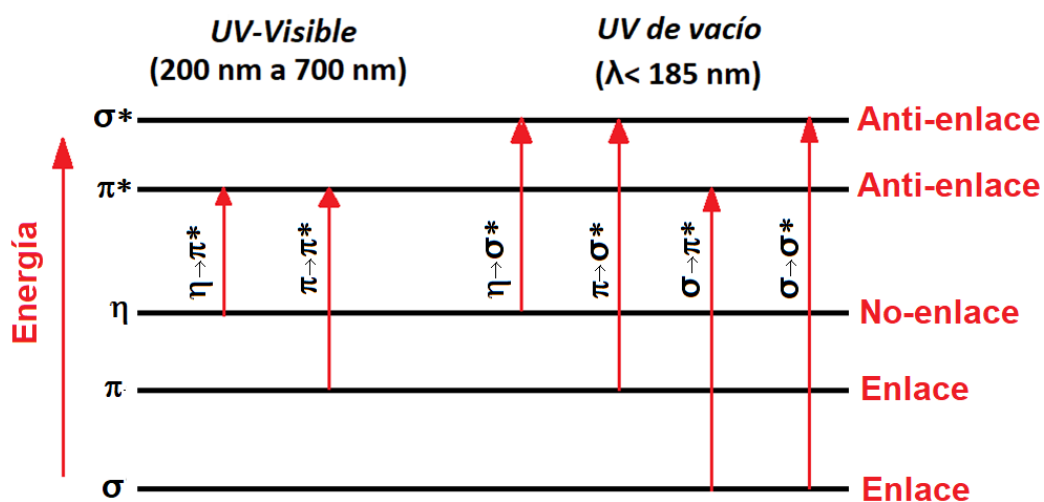


Ilustración 2 Interacción que tienen los enlaces σ y π respecto a la energía de excitación UV de vacío ($\lambda < 185$ nm) y UV-Visible ($\lambda > 200$ nm y $\lambda < 700$ nm).

2.6 Enlaces π -conjugados

Las np-CN están formadas por enlaces π -conjugados, donde sus átomos están unidos mediante enlaces covalentes con enlaces simples y dobles alternados (C=C-C=C-C), lo que lleva a producir una región con deslocalización electrónica, a diferencia de los enlaces presentes en una lámina de grafeno que no posee luminiscencia debido a la ausencia de electrones deslocalizados (véase Ilustración 3). Al aislar los enlaces sp^2 (como fragmentos de grafeno nanométricos) el confinamiento cuántico se vuelve significativo. Los métodos típicos de fabricación de esta estructura se basan en someter fragmentos de de grafito por oxidación por medio de ácidos (Shen, 2011) o en un tratamiento hidrotermal. Es durante la fragmentación del óxido de grafeno donde se ha reportado la presencia de una brecha energética prohibida (E_g) la PL hace presencia al pasar de un enlace tipo sp^3 a enlaces sp^2 aislados por tamaños menores a 10 nm. La presencia de enlaces sp^2 en partículas de tamaño cuántico presentan un gran potencial de localizar pares electrón-hueco, creando una E_g . (Dung *et al.*, 2019)

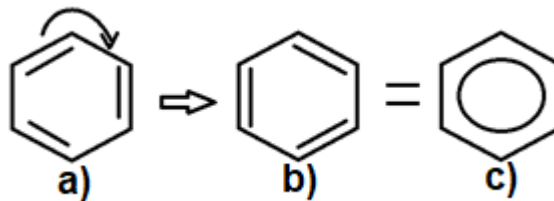


Ilustración 3 Representación gráfica de la deslocalización electrónica al intercalar enlaces covalentes de carbono dobles y sencillos. Dónde: a) representa un benceno con enlaces sencillos y dobles de carbono en su posición inicial, b) un benceno con enlaces sencillos y dobles de carbono con los electrones de los enlaces dobles deslocalizados en el siguiente enlace sencillo. Y c) un benceno con todos sus enlaces π deslocalizados.

2.7 Tipo de fotoluminiscencia

El proceso de fotoluminiscencia se produce cuando los electrones de la banda de valencia son excitados con un haz de determinada energía (igual o mayor a la E_g del material) a la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia. Cuando la excitación finaliza, se produce una combinación radiativa entre los electrones y huecos generados, lo que provoca la emisión de fotones con una energía definida por la separación de ambos niveles energéticos (véase Ilustración 4).

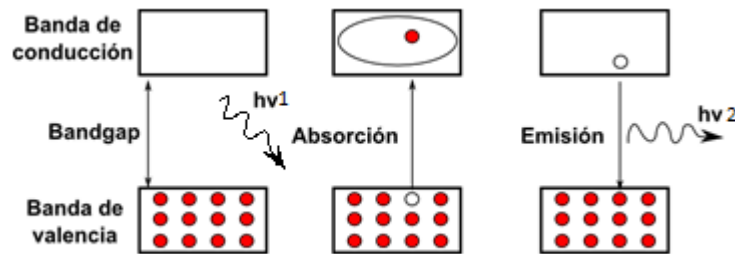


Ilustración 4 Representación de a fotoluminiscencia, al absorber una energía de excitación con $E1$ o $h\nu1$, un electrón pasará de la banda de valencia a la banda de conductividad dejando en su lugar un hueco, al terminar la excitación, el electrón regresa a su posición original liberando la energía absorbida en forma de $E2$ o $h\nu2$.

La fotoluminiscencia es una propiedad óptica donde la longitud de onda de incidencia ($\lambda1$ o $h\nu1$) difiere a la longitud de onda emitida ($\lambda2$ o $h\nu2$), donde $\lambda1 < \lambda2$ (denominado como *Stocks para una dispersión de conversión descendente*) o bien $\lambda1 > \lambda2$ (denominado como *anti-Stock* para una dispersión de dispersión ascendente). En términos de energía, esto se puede expresar de la siguiente manera (véase en la Ecuación 1):

$$E = h\nu \quad E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ecuación 1}$$

Dónde E es la energía, h la constante de Planck ($6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s), ν es la frecuencia (Hz o s^{-1}), c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda. Para

el caso de *downconversion*, al excitar un material con luz UV-Visible con E_1 y λ_1 la emisión obtenida tendrá una E_2 menor a E_1 y λ_2 mayor a λ_1 :

$$E_1 = \frac{hc}{\lambda_1} > E_2 = \frac{hc}{\lambda_2} \quad \text{Ecuación 2}$$

Por otro lado, para el caso de *upconversion*, al excitar un material con luz UV-Visible con E_1 y λ_1 la emisión obtenida tendrá una E_2 mayor a E_1 y λ_2 menor a λ_1 (véase Ilustración 5) (J. Shen *et al.*, 2011):

$$E_1 = \frac{hc}{\lambda_1} < E_2 = \frac{hc}{\lambda_2} \quad \text{Ecuación 3}$$

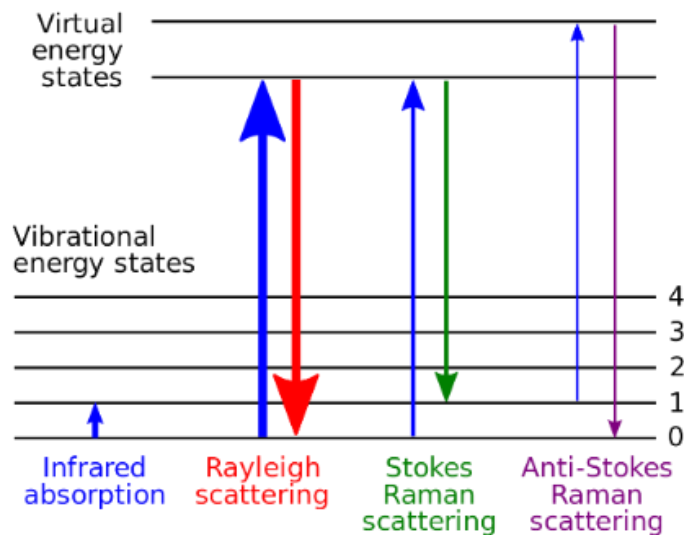


Ilustración 5 Representación del modelo de bandas haciendo referencia al tipo de emisión o dispersión de energía absorbida obtenida en el método de Microscopía de Raman. (Pavlina2.0, 2020)

2.8 Relación tamaño-emisión

En gran parte de la literatura, han reportado una relación inversamente proporcional de la E_2 con el tamaño de las np-C y directamente proporcional con la λ_{Em} , al aumentar el tamaño de la np-CN, la longitud de onda de emisión λ_{Em} aumenta el tamaño de la onda, pero disminuye la E_2 energía de emisión (Kang, 2010), se representa esta relación en la imagen (Véase en la ilustración 6). Esto solo es posible relacionar cuando se trabaja con una partícula, ya sea

con la misma composición química pero con diferentes condiciones, como el pH, donde la relación de los picos de emisión al cambiar el pH del electrolito, suele pasar de 440 nm a 625 nm, donde se obtiene una tamaño de banda distinto a cero y su λ_{Em} puede incrementar o disminuir al ajustarse con el tamaño y química de la superficie de las np-CN) (Yuan *et al.*, 2016, Cigales Canga, 2016).

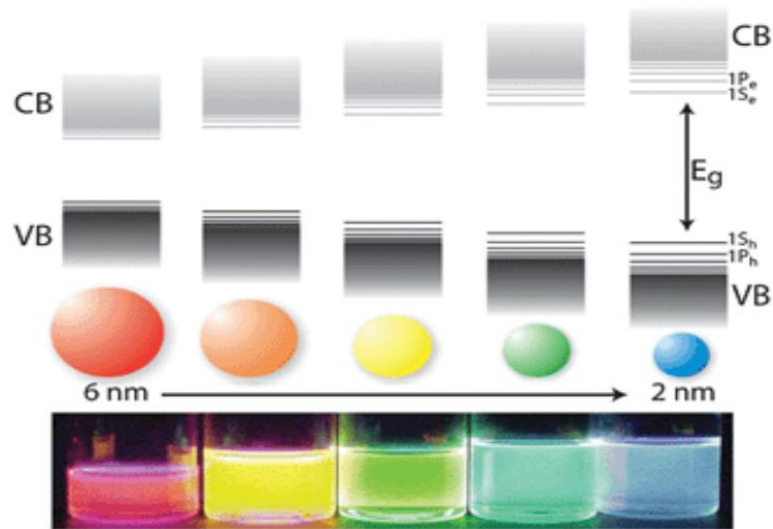


Ilustración 6 Representación de la relación directa del tamaño de la nano partícula de carbono con E_g inversamente proporcional para la longitud de onda de emisión (λ_{Em}). (Cigales Canga, 2016)

2.9 Centros radiativos y no radiativos de recombinación

En semiconductores la luminiscencia presenta diversos procesos en los cuales se excitan portadores desde los niveles ocupados a los niveles vacíos, estos son los llamados mecanismos de generación de portadores. La generación de portadores libres en un semiconductor puede deberse a causas internas (excitación térmica) o externas (radiación electromagnética, campos intensos, inyección desde otra zona del material, entre otros). Los portadores libres excitados por estímulos externos no permanecen indefinidamente en ese

estado, ya que existen diversos mecanismos que tienden a hacerlos volver al estado inicial. Son los llamados mecanismos de recombinación. La figura representa esquemáticamente varios de esos mecanismos (véase en la Ilustración 7). Entre ellos podemos señalar los siguientes: recombinación radiativa, que es el encuentro directo entre un electrón y un hueco que se recombinan emitiendo un fotón de energía igual a la banda prohibida (interacción entre dos partículas).

Por otra parte, la recombinación Auger sucede donde la energía del electrón que se recombina es cedida como energía cinética a otro electrón de la banda de conducción (interacción entre tres partículas). Recombinación por trampas ocurre si el electrón es capturado por un nivel localizado (trampa), quedando en un estado estable y cediendo el exceso de energía a la red, a través de la interacción entre ésta y el estado localizado, interacción que es, en general, intensa debido a que los niveles profundos producen una fuerte deformación de la red en torno a ellos. Posteriormente dicho nivel puede capturar un hueco de la banda de valencia, completándose así la recombinación. Toda la energía en exceso se cede a la red (interacción entre una partícula y un centro).(Bhattacharya y Mi, 2007)

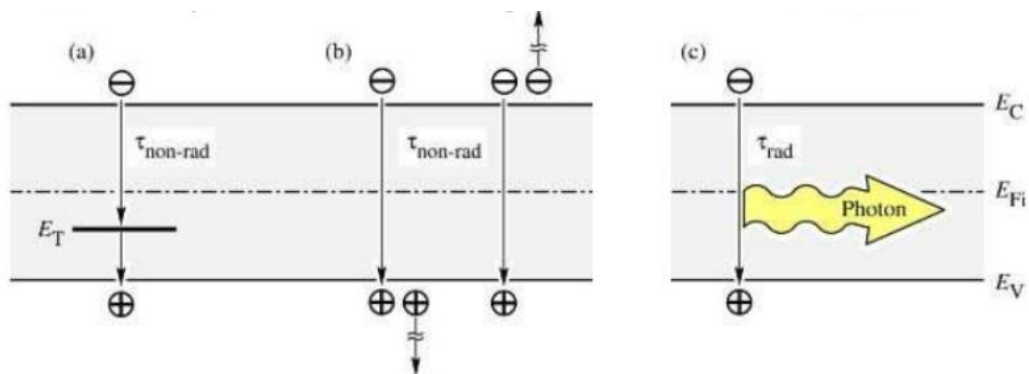


Ilustración 7 Representación del diagrama de bandas para: **a)** Recombinación por trampas, **b)** Proceso de Auger y **c)** Recombinación radiativa (Bhattacharya y Mi, 2007)

2.10 Dispersión

Dependiendo del número de partículas que están dispersas en medios acuosas y/o solventes, se originan tres posibles efectos luminiscentes, la auto extinción, baja luminiscencia u óptima luminiscencia. La auto extinción consiste en incidir un haz de luz en la solución en una solución con exceso de partículas dispersas las partículas superficiales tienden a interactuar con el haz de luz incidido. Esto se debe a que las partículas superficiales impiden la interacción de la luz con las demás partículas provocando que la luz emitida sea de menor intensidad. Por otro lado, la baja luminiscencia ocurre en una suspensión con un bajo número de partículas dispersas, al excitar la solución, la luz incidente interactúa con las partículas, pero que, al ser muy pocas, la intensidad de su luminiscencia de emisión es muy poca o casi nula y que depende del tipo de partículas. Finalmente, la óptima luminiscencia sucede cuando la dispersión de las partículas es la más eficiente, ya que todas (o bien, gran parte de ellas) están interactuando con el haz de luz de excitación, lo que provoca que la intensidad de la luminiscencia de emisión tenga su máxima intensidad.

METODOLOGÍA

3.1.1 Síntesis de np-CN y np-CNPEG

Para la síntesis de las np-CN, se disolvieron 0.2 g de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) y 0.3 g de urea (CH_4N_2O) en 50 ml de agua desionizada. Esta disolución se vertió en un recipiente de teflón e introducida en una autoclave de acero inoxidable. La autoclave se calentó a 180 °C durante 1 h con una resistencia de 650 W manejada con un controlador de temperatura (véase en la Ilustración 8) (Shchipunov *et al.*, 2015).

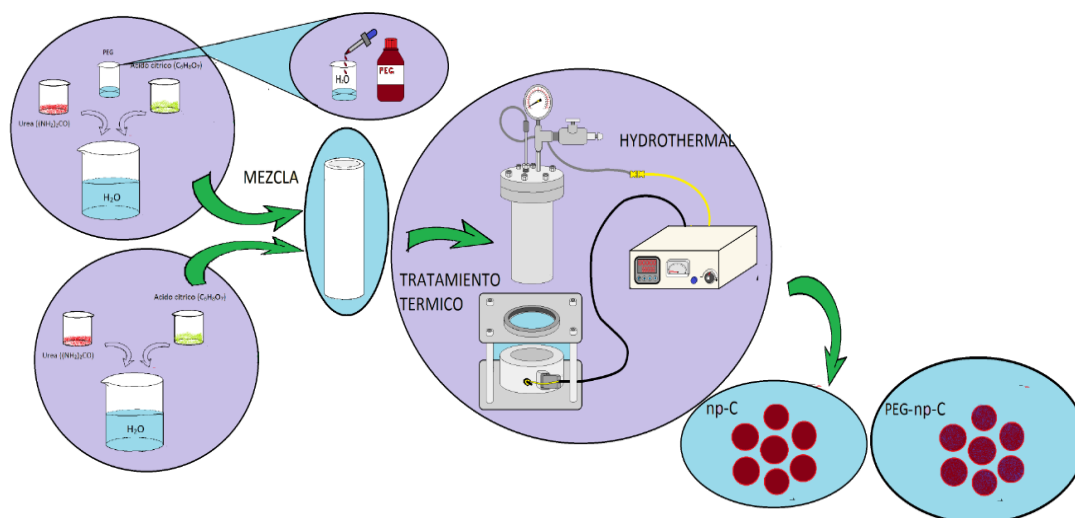


Ilustración 8 Pasos de la Síntesis de np-C por método hidrotermal donde se parte con Mezcla de reactivos, se introduce la mezcla en el cilindro de teflón, el cilindro se ensambla en el reactor hidrotermal, obtención de np-CN / np-CNPEG con propiedades de fotoluminiscencia.

Para la síntesis de np-CNPEG, se agrega la solución de PEG a la misma solución precursora de las np-CN utilizando 4 diferentes concentraciones. Para este fin se utilizaron las disoluciones mostradas en la Tabla 2 para sintetizar las np-CN y np-CNPEG.

Tabla 2 Tabla de volúmenes utilizados para el dopaje de PEG a diferentes concentraciones.

Funcionalización de las np-CN utilizando PEG						
Solución 1		Solución 2				Concentración
ρ_{PEG} (g/ml)	1.28					
Agua	PEG	Solución 1	Solución np-CN			Densidad/PEG
ml	μl	μl	Agua (ml)	Urea (g)	CA (g)	g/ml
5	2	50	50	0.375	0.200	3.5964×10^{-6}
5	2	25	50	0.375	0.200	1.7991×10^{-6}
5	2	12.5	50	0.375	0.200	8.63793×10^{-7}
5	2	0	50	0.375	0.200	0

3.1.2 Mecanismo de formación

Las np-C de ácido cítrico (CA, *citric acid*) y urea por método de hidrotermal incluyen polimerización, interacción de grupos funcionales, nucleación y crecimiento de np-C. Primero las moléculas de Urea reaccionan con el CA, lo cual primero generan nanopartículas de gran tamaño similares a la de los polímeros (de ahí se denomina polimerización). Después se tiene la interacción de los grupos funcionales, cuando moléculas de Urea interaccionan con el ácido cítrico (hidrocarburo) y da lugar a sus propiedades características de fotoluminiscencia, dependiendo la cantidad de interacciones molécula/hidrocarburo.

Debido a la deshidratación intermolecular del polímero en el proceso de calentamiento, las nanopartículas se encojen. Durante esta etapa, se forman enlaces tipo C-N y C-C. Al alcanzar el punto de sobresaturación en algunas zonas, comienza la Nucleación de las np-C. Debido a la alta temperatura con tiempos de reacción prolongados, el tamaño y el número de np-C incrementa, hasta desaparecer definitivamente las nanopartículas en forma de polímeros,

quedando así solo con np-CN y np-CNPEG (véase en la Ilustración 9 y 10).
(Das *et al.*, 2018)

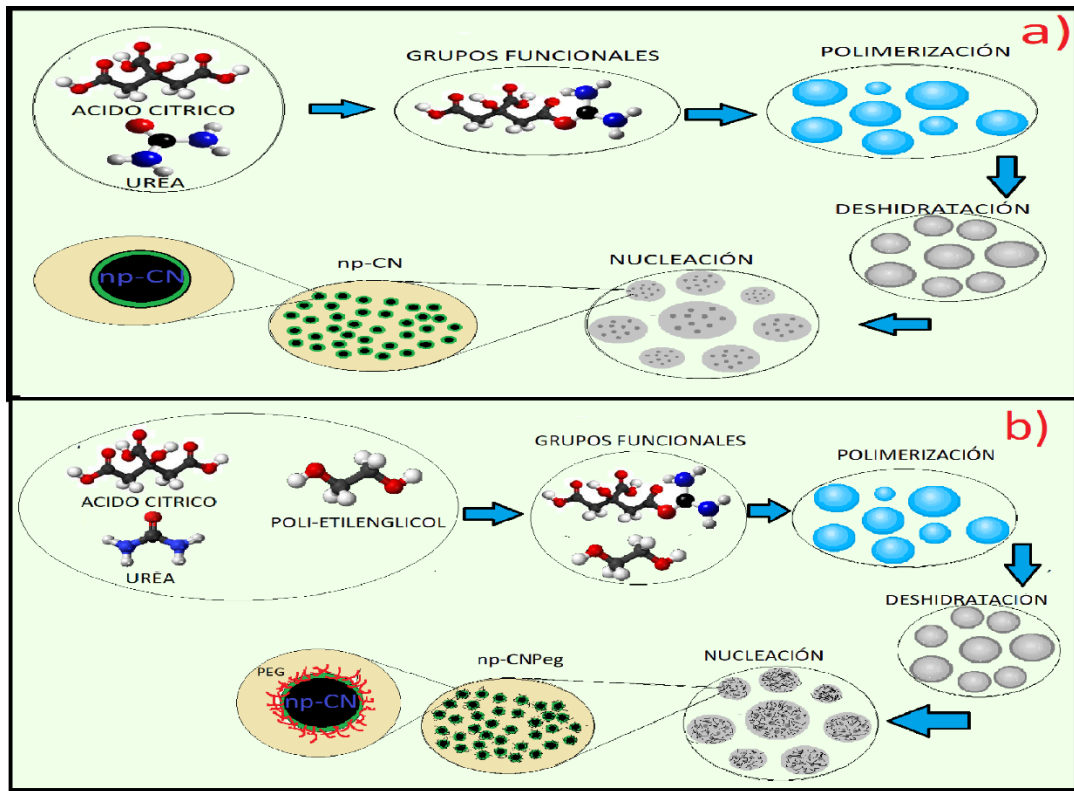


Ilustración 9 Representación de la formación en: a) Las np-CN y b) np-CNPEG

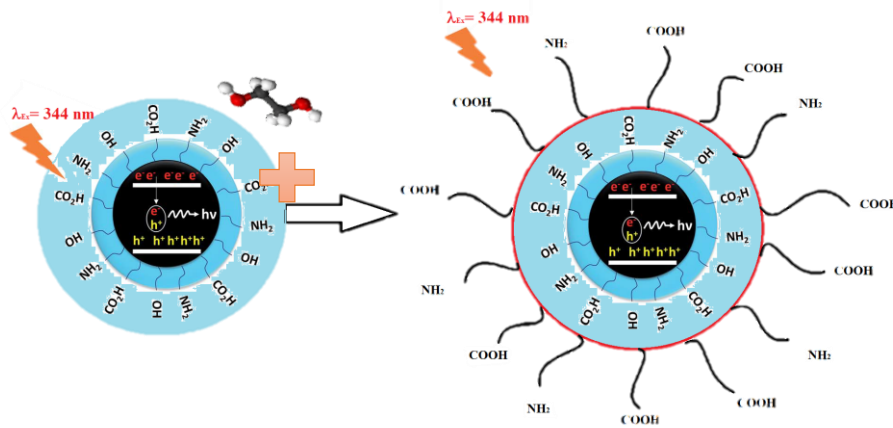


Ilustración 10 Del lado izquierdo se representa el modelo de las np-CN y del lado derecho las np-CN_{Peg}. (Latha et al., 2020)

MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

3.2 Espectroscopia

Es el estudio de las interacciones entre la luz con la materia utilizando varios tipos de radiación, dónde proporciona información de los niveles energéticos de los átomos que componen la materia, teniendo como fin relacionar sus propiedades ópticas, electrónicas y mecánicas con el comportamiento que tiene al ser expuesta a la radiación electromagnética dentro del rango UV-visible o infrarrojo entre las longitudes de onda $\lambda = 180$ nm y $\lambda = 780$ (para UV-visible) y $\lambda = 780$ nm a $\lambda = 3000$ nm (para el infrarrojo).

3.2.1 UV-visible

Se encarga de estimular a las moléculas de la materia utilizando radiación con longitudes de onda entre 180 nm y 780 nm para obtener información de absorción o transmitancia, identificando su transición electrónica y si la muestra es orgánica o inorgánica.

3.2.1.1 Absorbancia

La absorbancia de un material es ampliamente utilizada para la determinación cuantitativa de una gran cantidad de materiales. Esta técnica consiste en incidir un haz de luz monocromática al analito depositado en un recipiente transparente (véase en la ilustración 11) idealmente de cuarzo, primero

obteniendo el espectro de la luz monocromática restante que logra traspasar el medio dónde el analito está disperso, obteniendo una línea base de la interacción que el haz de luz monocromático tiene con el medio de dispersión, luego se compara con el espectro de la luz monocromática restante que interactúa con el material y el medio, obteniendo la absorbancia (**A**) y transmitancia (**T**) del material mediante las ecuaciones 4 y 5.

$$T = P_{\text{solución}} / P_{\text{solvente}} = P / P_0 \quad \text{Ecuación 4}$$

$$A = \log P_{\text{solvente}} / P_{\text{solución}} = \log (P_0/P) \quad \text{Ecuación 5}$$

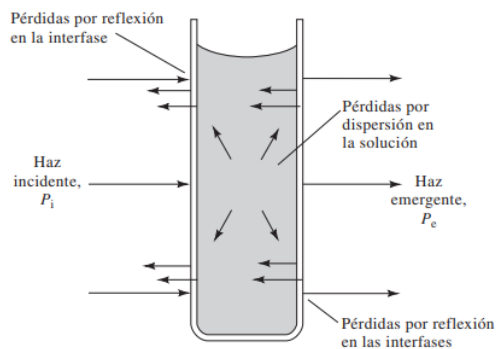


Ilustración 11 Representación de las interacciones que tiene la luz en una celda de cuarzo utilizada para caracterizar la absorción y transmisión de materiales dispersos en solventes. Dónde el haz incidente (P_i) nunca es igual a (P_e), ya que siempre existen pérdidas por: Reflexión en la interfase, dispersión en la solución y reflexión en las interfaces. (Skoog et al., 2008)

Cómo en todo tipo óptico de caracterización, existen pérdidas por dispersión en la solución como también por reflexión por la interacción de la luz al traspasar diferentes medios o fases de la materia.

Para obtener los espectros de absorción de utilizó el espectrofotómetro de absorción o transmisión PerkinElmer, Lambda 950 UV/VIS manual de doble haz, que está compuesto por una fuente con un filamento de tungsteno (W) y una de deuterio (D_2), las cuales irradian un haz de luz monocromática atraviesa una rendija de entrada en el monocromador de red. Después de que sale del monocromador, un divisor de haz divide la radiación en dos haces. El troceador contiene un segmento transparente y un segmento pulido además

de los dos segmentos oscuros. Después de que los haces atraviesan las celdas, un segundo troceador los recombina y chocan contra el tubo fotomultiplicador en momentos diferentes. El tubo fotomultiplicador ve la siguiente sucesión: haz de la muestra, oscuridad, haz de la referencia, oscuridad (véase en la Ilustración 12) (Skoog *et al.*, 2008).

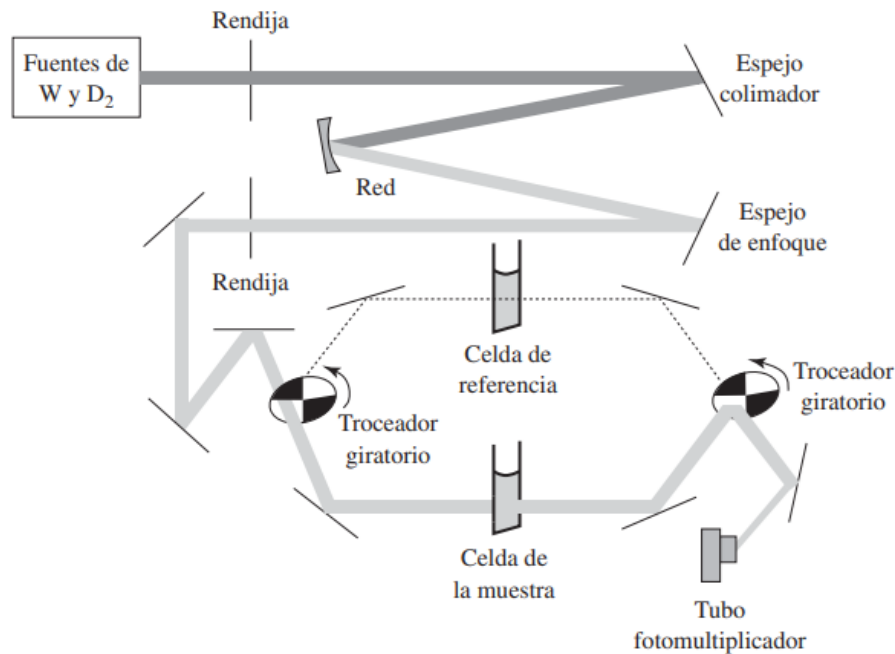


Ilustración 12 Diagrama de componentes del espectrofotómetro de absorción de doble haz (Skoog *et al.*, 2008).

3.2.1.2 Fotoluminiscencia

Para fluorescencia y la fosforescencia tienen en común que la fuente de excitación se obtiene al absorber fotones, a menudo estos dos términos se describen como fotoluminiscencia como término general. Estos dos tipos de emisiones difieren únicamente por el tiempo que requieren para que todos los electrones excitados (al ser excitados por un haz de luz λ_1) de su banda de conductividad regresen a la banda de valencia dónde estos liberan toda la energía absorbida en forma de radiación (λ_2), para el caso de la fluorescencia

se refiere a tiempos menores a tiempo menor a 10^{-8} segundos, y para la fosforescencia requiere tiempos mayores a 10^{-8} segundos. Usualmente la radiación de excitación debe tener una energía entre 1.0 a 5.0 eV (véase en la ilustración 13).

Para la caracterización de la fluorescencia se utilizó el fluorómetro Cary Eclipse de la marca Varian. El equipo utiliza dos monocromadores de red. La radiación que procede del monocromador de excitación se divide en dos: una parte se dirige hacia el fotomultiplicador de referencia y la otra hacia la muestra. La radiación fluorescente resultante, después de ser dispersada en el monocromador de emisión, es detectada por un segundo fotomultiplicador (Skoog *et al.*, 2008).

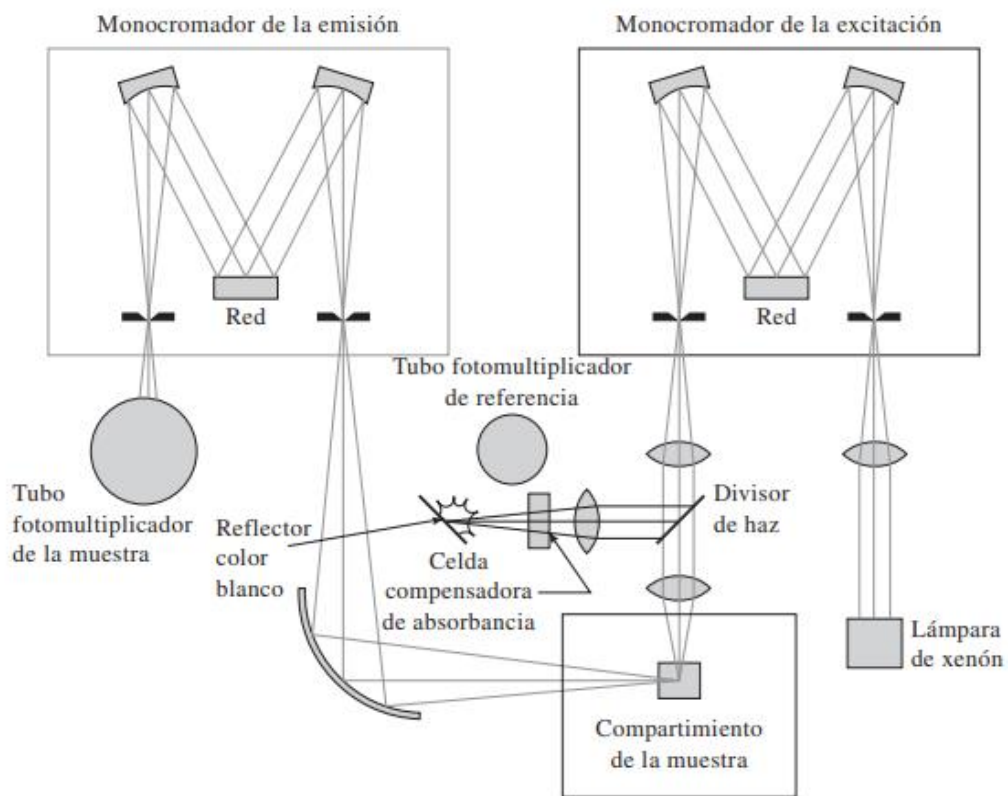


Ilustración 13 Diagrama de componentes del espectrofotómetro de fluorescencia. (Skoog *et al.*, 2008)

3.2.2 Infrarrojo

La región infrarroja (IR) del espectro comprende radiación con una longitud de onda de 0.78 a 1000 μm con número de onda entre 12,800 y 10 cm^{-1} . Para las aplicaciones como en los instrumentos, es más conveniente dividir el espectro en 3 regiones presentadas en la tabla 3 (Simmons, 2000).

Tabla 3 Tabla de clasificación del espectro infrarrojo: Infrarrojo cercano: con una longitud de onda (λ) entre 0.78 y 2.5 μm y un número de onda (ν) entre 12 800 y 4000 cm^{-1} , infrarrojo medio con λ entre 2.5 y 50 μm y ν entre 4000 a 200 cm^{-1} infrarrojo lejano con λ entre 50 y 1000 μm y ν entre 200 a 10 cm^{-1} (Skoog et al., 2008)

Región	Longitud de onda (λ), μm	Número de onda (ν), cm^{-1}
Infrarrojo cercano	0.78 a 2.5	12 800 a 4000
Infrarrojo medio	2.5 a 50	4000 a 200
Infrarrojo lejano	50 a 1000	200 a 10

3.2.2.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de fourier (FT-IR)

La radiación infrarroja no posee la energía suficiente para producir una transición electrónica que comúnmente se obtienen con radiación UV y visible; la radiación infrarroja se limita a ser absorbida en gran parte de especies moleculares en las cuales existen pequeñas diferencias de energía en el momento dipolar durante sus estados vibracionales y rotacionales (Z. Tian et al., 2017) (Simmons, 2000).

El uso generalizado para la espectroscopía infrarroja es para identificar los grupos funcionales presentes en el material se utiliza el principio de interferometría de Michelson que consta de un dispositivo que parte un haz de luz por mitad con potencias casi iguales y luego los recombina haciendo que

las variaciones de intensidad del haz de luz recombinado se puedan identificar en las longitudes de las trayectorias de los rayos. Para ello se debe realizar una línea base de absorción del medio donde se encuentra disperso el material, en el caso de las np-CN y np-CNPeg es en agua destilada, dónde toma como referencia la absorción del agua la cual se resta del espectro resultante y se toma como 0% de absorción o 100% de transmitancia, posteriormente se toma el espectro de las np-CN y np-CNPeg dispersas y se obtendrá el espectro de absorción o transmitancia del material disperso (Skoog *et al.*, 2008).

En una rama del interferómetro, la radiación de la fuente IR pasa por el divisor de Haz y llega hasta el espejo fijo, regresa al divisor de haz y atraviesa la muestra para llegar al transductor de IR. En la otra rama, la radiación de la fuente OR viaja al divisor del haz, se refleja en el espejo móvil y regresa por el divisor de haces hasta la muestra y llega al transductor. Al encontrarse de nuevo en el divisor de haces ambos haces de luz, tienen la aptitud de interferir uno con el otro si la diferencia de la trayectoria es apropiada (véase en la ilustración 14). El transductor IR interpreta estas señales contra el desplazamiento del espejo, dónde contiene información respecto a todas las frecuencias de absorción o transmisión presentes en la muestra.

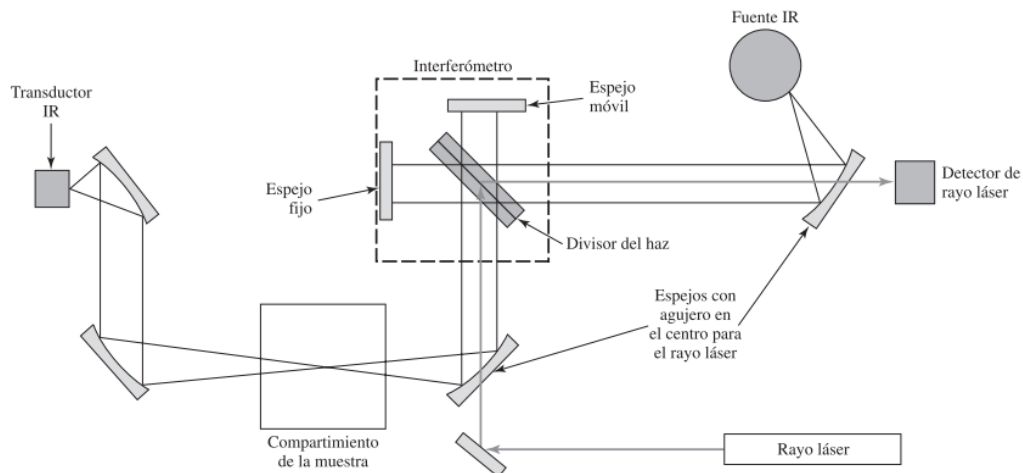


Ilustración 14 Diagrama de componentes del espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

El espectrofotómetro infrarrojo con un solo haz de IR de transformada de Fourier de la marca Varian, modelo 660 IR se utilizó para la caracterización infrarroja fue utilizado el equipo. El equipo divide el haz por mitad dejando sus potencias casi iguales, dónde por medio de interferometría se pueden identificar las variaciones de la intensidad en las diferentes longitudes de onda que interactúan con el material. Posteriormente se hace una comparación de la interacción que tiene el medio del material con y sin el material, se elimina la señal del medio y se obtiene la señal del material.

3.2.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X es una herramienta común utilizada para examinar la composición química, estado químico y estados electrónicos de la superficie del analito puesto bajo un ambiente de ultra alto vacío, es iluminado con un haz de radiación de rayos-X con una energía de 1.5 keV. Los rayos-X interactúan con los últimos cinco nanómetros de espesor en las capas de la muestra dónde excita electrones (los denominados

fotodectrones) los cuales posteriormente son utilizados para examinar los niveles centrales de la muestra. (véase en la Ilustración 15)

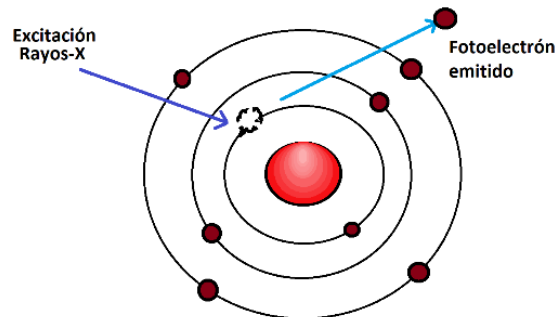


Ilustración 15 Interpretación de la interacción que tiene el haz de rayos-X con los niveles S de los átomos de la muestra para obtener un electrón emitido por la excitación del haz de rayos-X.

El proceso de la generación del fotoelectrón es representado en la (Véase en la ecuación 6)

$$A + h\nu = A + e^- \quad \text{Ecuación 6}$$

Dónde A puede ser un átomo, molécula o ion, y A^* es un ion electrónicamente excitado con una carga mayor a A, h es la constante de Plank (6.62×10^{-34} J s), ν es la frecuencia (Hz) de la radiación y e^- es la energía del electrón. Considerando que la energía del electrón sigue estando presente pero únicamente como energía cinética (KE) de puede medir en un espectrómetro de electrones. Dónde el término de energía de enlace (E_b) del electrón se puede calcular mediante la ecuación 7 que (véase representado el proceso de la Ilustración 16).

$$KE = h\nu - E_b \quad \text{Ecuación 7}$$

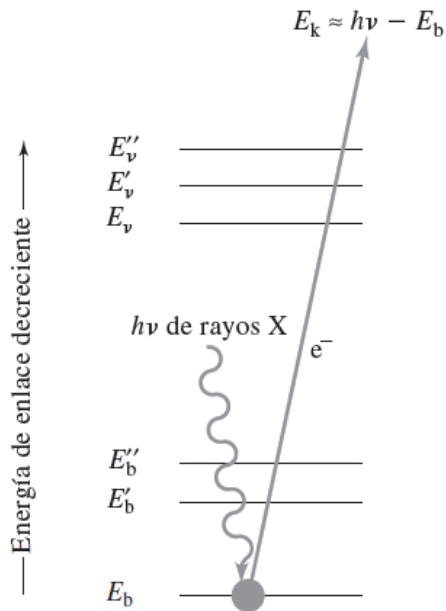


Ilustración 16 Interacción de los rayos-X con los niveles electrónicos representado en un Diagrama de bandas.). (Jolm F. Moulder, 1993)

En un espectrómetro de campo (semiesférico en su mayoría) el haz de electrones es desviado por efecto del campo electrostático de un capacitor semiesférico. Los electrones se mueven siguiendo la trayectoria del capacitor desde la lente hasta el transductor multicanal, analizador multicanal y la pantalla de salida. El radio de la curva depende de KE y del campo electrostático. El espectro final se obtiene después de variar el campo electrostático para enfocar los electrones de varias KE en el transductor (Véase en la Ilustración 17). (Jolm F. Moulder, 1993) (BOGIREDDY, 2020)

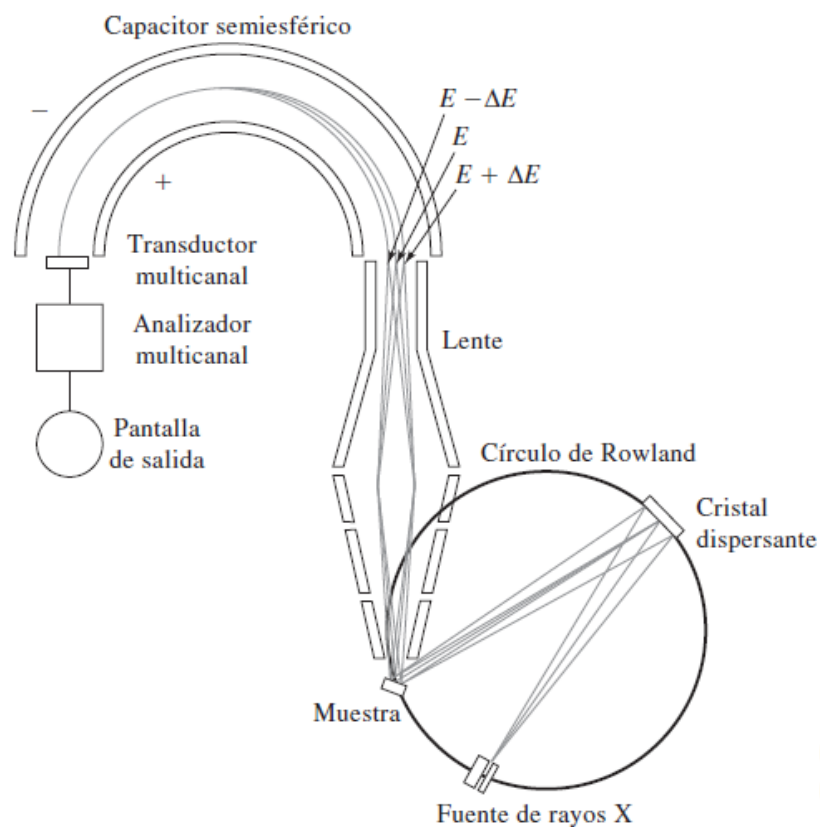


Ilustración 17 Diagrama de componentes de un espectrofotómetro de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS). (Jolm F. Moulder, 1993)

El espectroscopio de electrones foto emitidos de la marca Thermo scientific, modelo Escalab 250Xi fue utilizado para caracterizar la energía de enlace de los elementos superficiales de las np-CN y np-CNPEG, las cuales fueron depositadas en forma de película sobre una oblea de silicio cristalino por el método de goteo (véase en la ilustración 23) posteriormente fueron montadas en el equipo para obtener el espectro de electrones liberados, resultante de la excitación por rayos-X

3.2.4 Potencial z (ζ)

También denominado como potencial electrocinético, el potencial Z es una magnitud física que define la carga neta que presentan las partículas coloidales (véase en la Ilustración 18), que es utilizada para determinar la estabilidad o tendencia de las nanopartículas a aglomerarse, que comúnmente están dispersas en agua.

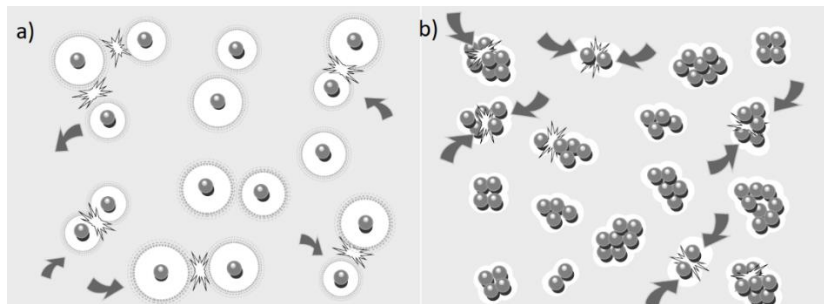


Ilustración 18 Representación de la interacción de las partículas dispersas con y sin carga; dónde: a) son partículas cargadas negativamente, por lo que tienden a repelerse y tener una buena estabilidad, mientras que en b) las partículas sin carga negativa, tienden a estar libres para chocar y aglomerarse perdiendo su estabilidad. (Inc., 2008)

El potencial Z refleja la diferencia potencial entre la doble capa eléctrica (EDL) de partículas electroforéticamente móviles y la capa dispersante a su alrededor en el plano de deslizamiento. (Bogireddy, 2020) La doble capa, se refiere al modelo de visualización de la atmósfera iónica en la superficie de un coloide cargado; La primera de ellas se refiere a la capa de Stern y a la capa difusa, donde la capa de Stern está compuesta por iones positivos (contra-ión) alrededor de la superficie del coloide, mientras que la capa difusa es el resultado de un equilibrio dinámico de algunos contra-iones atraídos por el coloide negativo pero rechazados por la capa de Stern, así como por otros iones positivos que intentan acercarse al coloide así como un déficit de iones

negativos (co-iones) que tienen la misma carga que el coloide. De esta manera los contra-iones de la capa de Stern y los de la capa difusa, son los que se forman la llamada “doble capa” (véase en la Ilustración 19). (Bermejo, Raquel; Moreno, 2000)

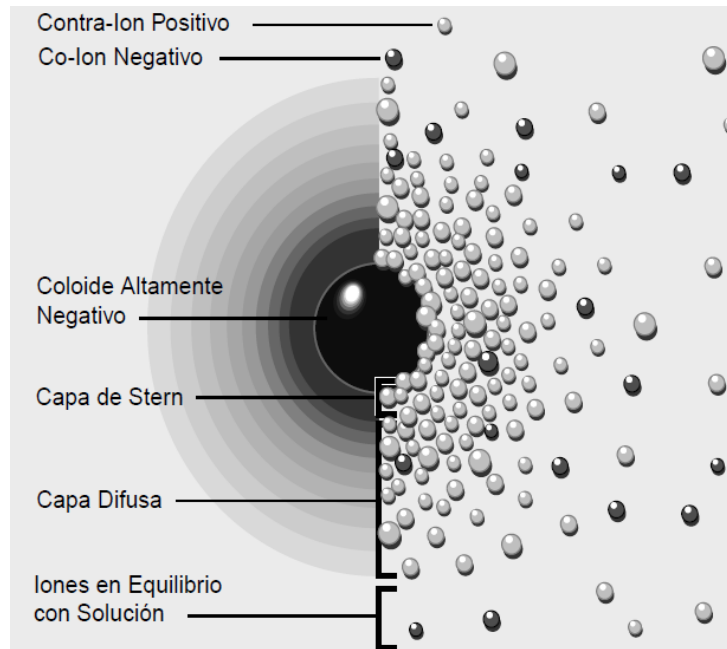


Ilustración 19 La parte izquierda representa el cambio de densidad de la carga alrededor de un coloide. La parte derecha representa la distribución de iones positivos y negativos de un coloide cargado. (Inc., 2008)

Las mediciones del potencial Z se realiza de forma indirecta, midiendo la dispersión de la luz en presencia de un campo eléctrico utilizando una celda especial para esta caracterización (véase en la Ilustración 27 b)). La ecuación 8 vincula la movilidad de las partículas con su potencial Z es:

$$U_E = \frac{2\epsilon z f(Ka)}{3\eta} \quad \text{Ecuación 8}$$

Dónde U_E es la movilidad de la partícula, ϵ la constante dieléctrica del medio, η la viscosidad y $f(Ka)$ representando la función de Henry. La movilidad se calcula a partir de las medidas de dispersión de la luz (Botasini, 2016). La carga negativa de un coloide y su atmósfera con cargas positivas producen un

potencial eléctrico relativo a la solución, el cual tiene un valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. El punto de mayor interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern, este potencial es el comúnmente llamado “potencial Z” (véase en la Ilustración 20)

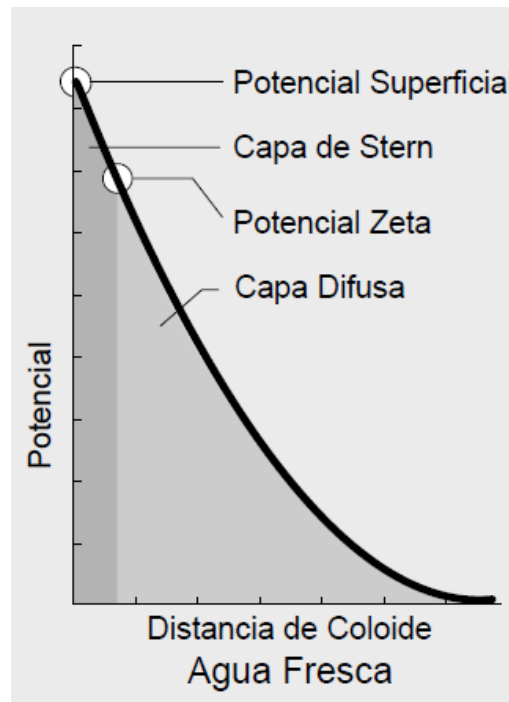


Ilustración 20 Relación del potencial Z con el potencial superficial y posicionado entre la capa difusa y la capa de Stern. (Inc., 2008)

La caracterización fue realizada con el equipo Zetasizer Malvern, modelo ZS el cual consta de 6 componentes básicos (véase en la Ilustración 21 a)):

- 1) El láser que es utilizado como fuente de luz para iluminar las partículas.
- 2) La celda especial para medir el potencia Z que consta de un par de electrodos de latón a los costados. (Véase en la ilustración 27 b))
- 3) El detector: utilizado para medir la intensidad de la luz dispersada, que en este quipo se encuentra a 175°.
- 4) El atenuador: utilizado para reducir la intensidad del láser y por lo tanto reducir la intensidad de la luz disperzada.

5) El correlacionador: compara las intensidades de la luz dispersada en varios intervalos de tiempo.

6) La computadora: utilizada para interpretar los datos obtenidos.

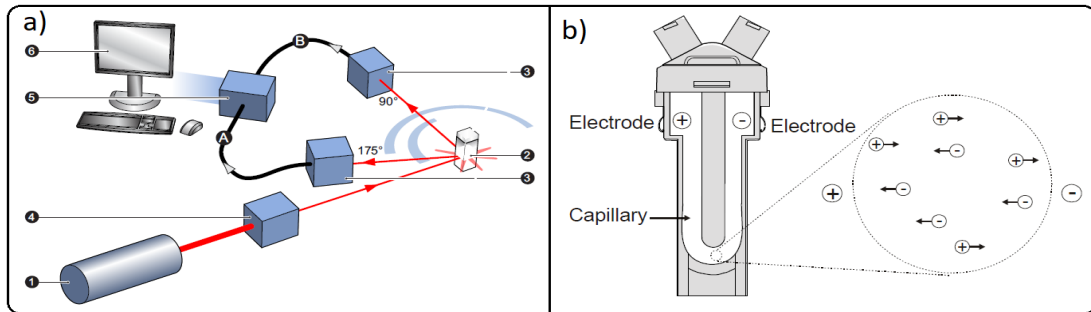


Ilustración 21 a) Diagrama de componentes del equipo Z-Sizer: 1) Láser, 2) Celda, 3) Detector, 4) Atenuador, 5) Correlacionador, 6) Computadora, b) Vista frontal de la celda utilizada para medir el potencial Z. (Inc., 2008)

3.5 Rendimiento cuántico de fluorescencia

El rendimiento cuántico de fluorescencia (QY, por sus siglas en inglés, *quantum yield*) es una propiedad característica básica de un material fluorescente que indica la relación del número de fotones emitidos a través de la fluorescencia, al número de fotones absorbidos por el material fluorescente. (Lawson-wood, 2018) (F. Yan *et al.*, 2019)

$$\Phi_S = \left(\frac{\text{número de fotones emitidos a través de luminiscencia}}{\text{número de fotones absorbidos}} \right) \quad \text{Ecuación 9}$$

Se obtuvo el QY mediante el método relativo, es decir, comparando sus propiedades con una referencia determinada con su QY determinado. Para ello se toma como referencia el QY de la Rodamina G6, utilizando la ecuación 10. (Brouwer, 2011)

$$\Phi_S = \Phi_r \left(\frac{A_r}{A_s} \right) \left(\frac{E_s}{E_r} \right) \left(\frac{n_r}{n_s} \right)^2 \quad \text{Ecuación 10}$$

Dónde para el caso de la rodamina G6, se tienen las características presentes en la tabla 4:

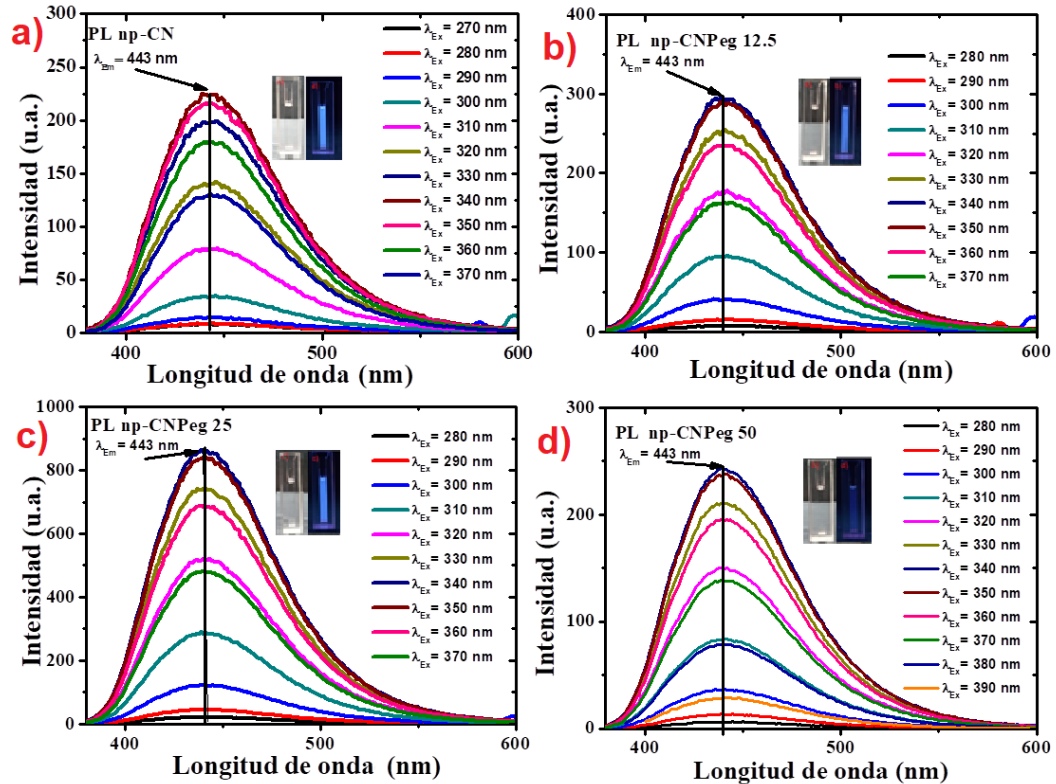
Tabla 4 Características ópticas de la rodamina G6 dispersa en agua (Brouwer, 2011)

Rodamina G6				
Emisión	Excitación	Solvente	n	QY
552 nm	530 nm	H ₂ O	1.33	0.92 ± 0.02

RESULTADOS

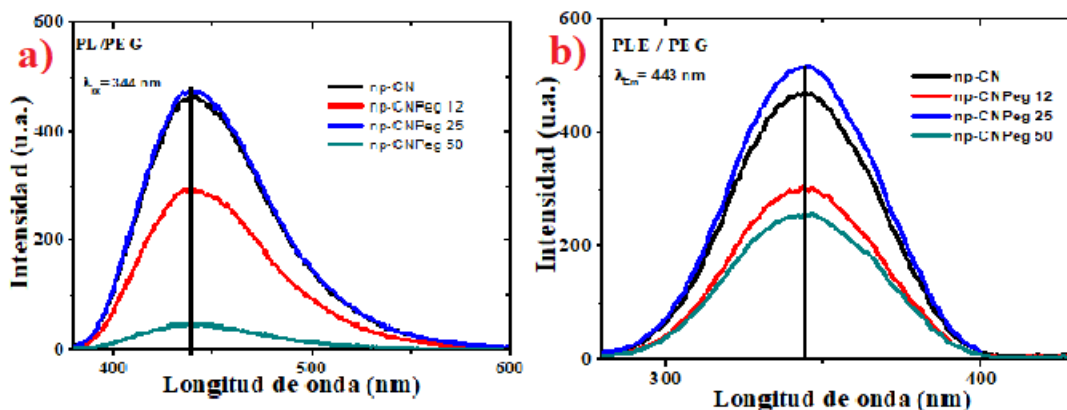
4.1 Caracterización de fotoluminiscencia de NP-CN y NP-CN_{Peg}

Se realizaron cuatro tipos de estructuras de np-CN: sin y con dopante polimérico (PEG) de las cuales una es la línea base sin dopante polimérico y otros tres con diferentes concentraciones del mismo. Al medir su PL, es posible apreciar un decremento de la intensidad máxima de luminiscencia, el cual no es totalmente dependiente de la cantidad de PEG utilizado en cada síntesis (véase en la Ilustración 22), ya que las cadenas poliméricas (oligómeros) tienden a tener diferentes interacciones en la superficie de la partícula al respecto a la concentración añadida (Xia et al., 2019) (Tomczak *et al.*, 2013). Los espectros de emisión obtenidos al excitar con un haz de luz con longitudes de onda entre 280 nm y 370 nm con intervalos de 10 nm, esto para identificar la longitud de onda del pico máximo de emisión, el espectro obtenido se tiene un rango entre 400 nm y 550 nm aproximadamente, dónde en todas las muestras el pico máximo de emisión se encuentra en $\lambda=443$ nm (véase en la gráfica 1).



Gráfica 1 Fotoluminiscencia de emisión (PL) y de excitación (PLE) de las np-CN y np-CNPEG a) PL np-CN, b) PL np-CNPEG 12 dopadas al 0.08 nM, c) PL np-CNPEG 25 dopadas al 0.16 nM, d) PL np-CNPEG 50 dopadas al 0.32 nM.

Al obtener la longitud de onda del pico máximo de emisión, se procede a identificar la longitud de onda de excitación máxima con la cual se tiene la mayor intensidad de emisión posible, para ello se realiza un barrido excitando la muestra con un rango de 280nm a 370 nm con intervalos de 1 nm, tomando lectura de la intensidad de emisión a una longitud de onda de 443 nm (véase en la gráfica 2 b) dónde todas las muestras tienen un pico máximo de excitación en $\lambda=344$ nm.



Gráfica 2 a) Comparación de la PL de las np-CN respecto a la concentración del dopante polimérico. **b)** PLE de todas las concentraciones de pasivación de PEG.

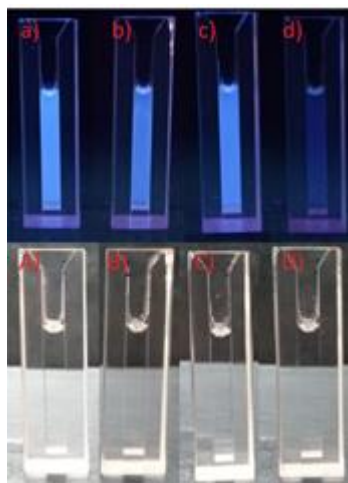
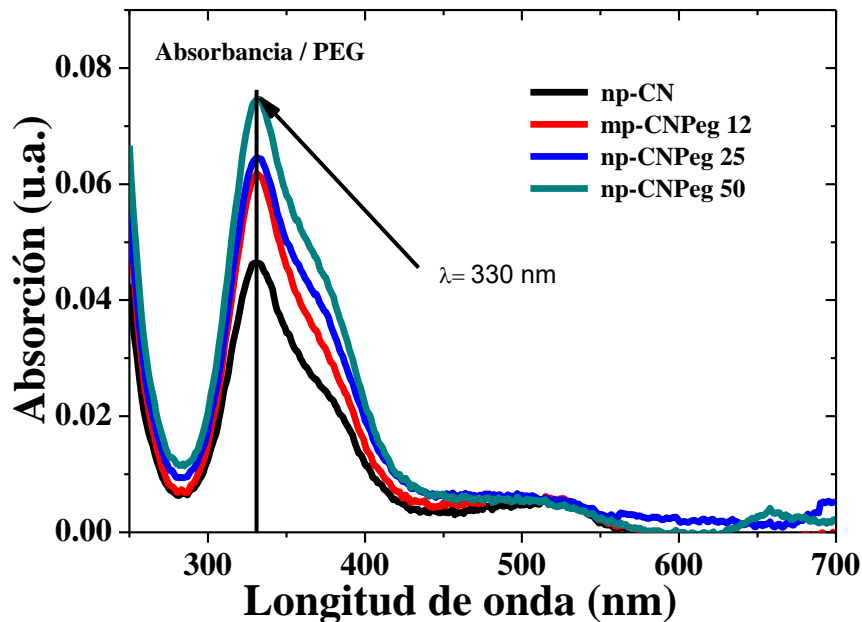


Ilustración 22 np-CN (a y A) y np-CNPEG (b,c,d, y B, C, D,) dispersas en agua destilada, expuestas a con lampara de luz UV ($\lambda_{Ex}= 365 \text{ nm}$) en: a) np-CN, b) np-CNPEG 12, c) np-CNPEG 25, d) np-CNPEG 50) y luz visible (A) np-CN, B) np-CNPEG 12, C) np-CNPEG 25, D) np-CNPEG 50.

4.2 Absorbancia

Al caracterizar las PL y PLE de las np-CN y np-CNPEG se puede apreciar un incremento del pico de absorción situado en 330 nm el cual se atribuye al aumento gradual de la concentración de PEG de cada muestra.

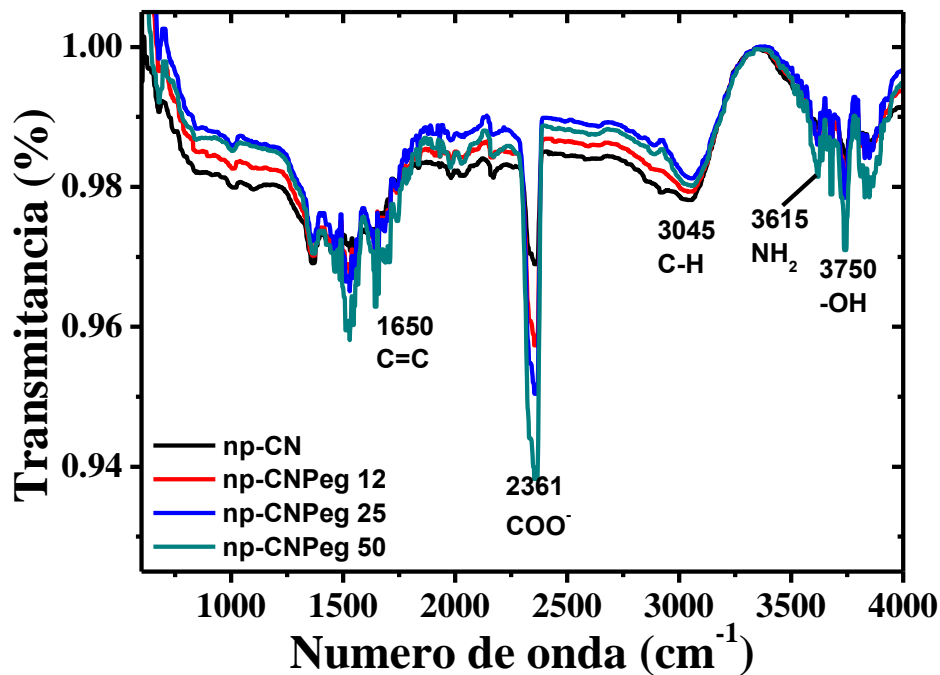


Gráfica 3 Comparación del espectro de absorción de las muestras np-CN y np-CNPEG.

4.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR, Fourier transform infrared)

Como podemos apreciar en la ilustración 22 y en la gráfica 2 a), la intensidad de la luminiscencia disminuye al incrementar la concentración de PEG utilizado, a pesar de este decremento, los picos máximos de λ_{Em} y λ_{Em} se mantienen constantes en todas las muestras. Todo esto indica una interacción de radicales peroxilo (HOO°), los cuales pueden reaccionar con las cadenas de carbono durante la formación de las np-CN. (Fan *et al.*, 2014)

Al realizar la espectroscopia FT-IR podemos respaldar la interacción del PEG en las np-CNPEG, ya que el número de onda de los enlaces de carbono nitrógeno (NH_2) aumentan con la concentración de PEG.(véase en la gráfica 4)

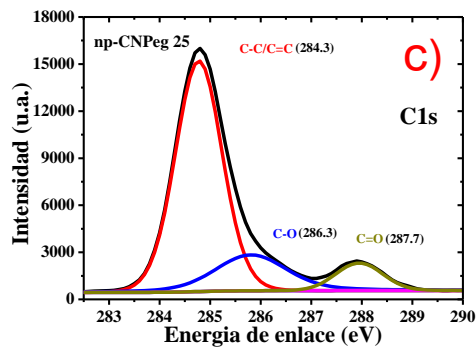
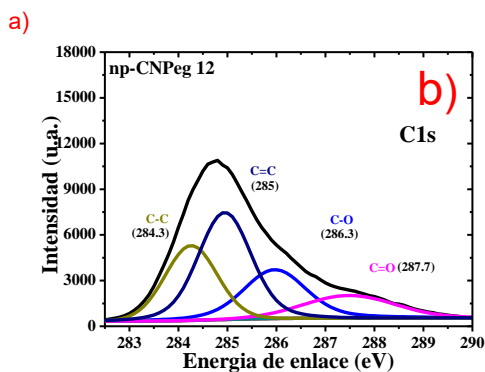
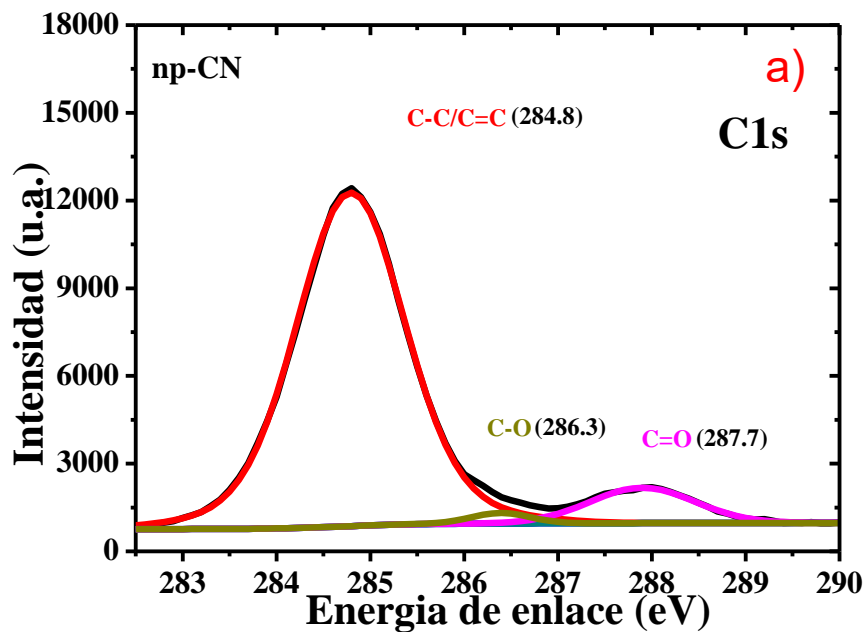


Gráfica 4 Comparación del espectro infrarrojo de np-CN comparadas con np-CNPEG (en todas las concentraciones de PEG utilizadas).

4.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (X-PS)

Los resultados obtenidos por XPS son utilizados para identificar el estado químico de las np-CN y np-CNPEG, al comparar los datos obtenidos con los datos previamente reportados en la literatura y trabajos anteriores (Naveen Kumar Reddy Bogireddy et al., 2019, N. K.R. Bogireddy et al., 2020). Los espectros obtenidos muestran que los picos más grandes tienen una energía de 532 eV que es característico de los enlaces O1s, 400 eV respectivos de los enlaces N1s y 285 eV correspondiente a los enlaces C1s. Posteriormente los espectros de los picos de C 1s, N 1s y O 1s se deconvolucionan para conocer

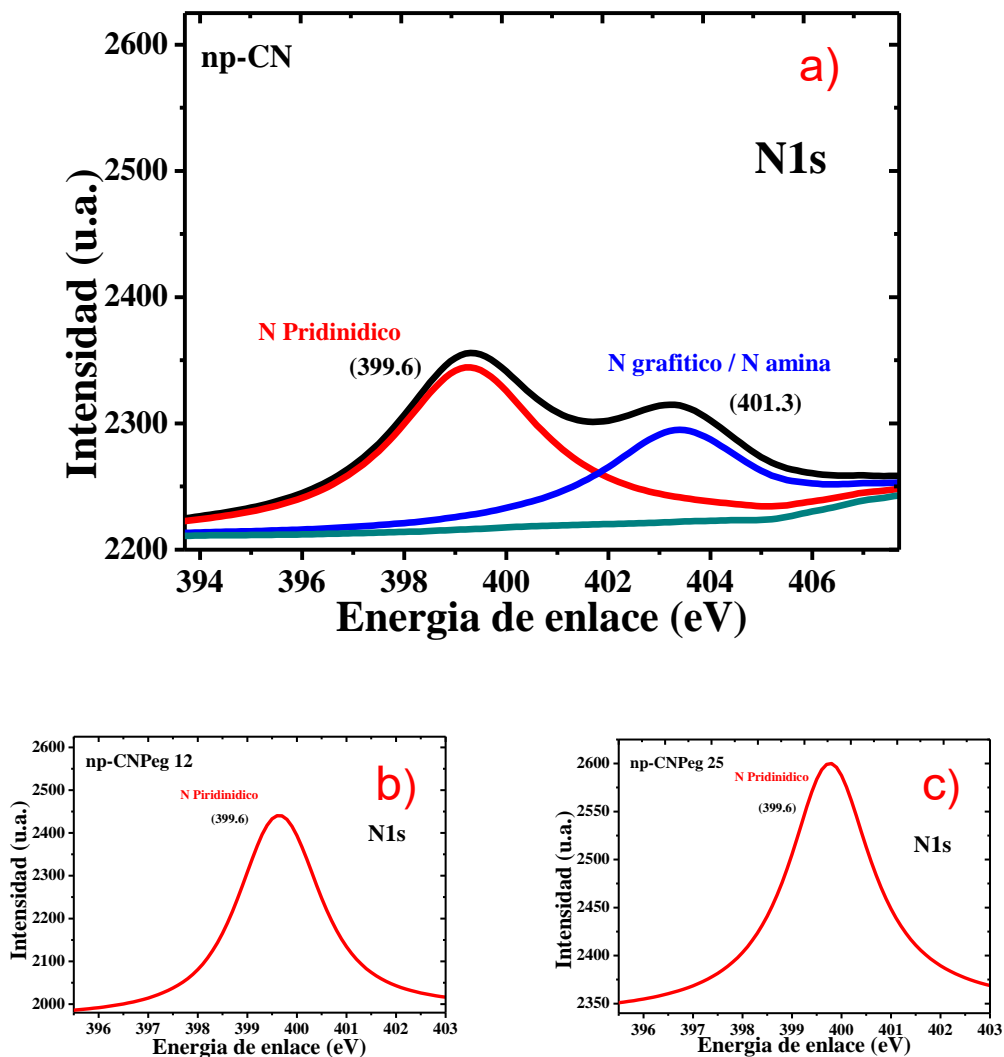
los tipos de enlaces presentes en las np-CN y np-CNPEG obteniendo los espectros de las gráficas 5 6 y 7.



Gráfica 5 Deconvolución de espectros X-PS de enlaces C1s: a) np-CN, b) np-CNPEG 12 y c) np-CNPEG 25

Como se aprecia en la gráfica 5, que corresponde a los enlaces C1s, hay un aumento de intensidad en una energía de 284.8 eV correspondiente a enlaces C-C y C=C, que en las np-CNPEG 12 aumentan los enlaces simples de C-C y posteriormente en las np-CNPEG 25 aumentan a la par los enlaces simples C-

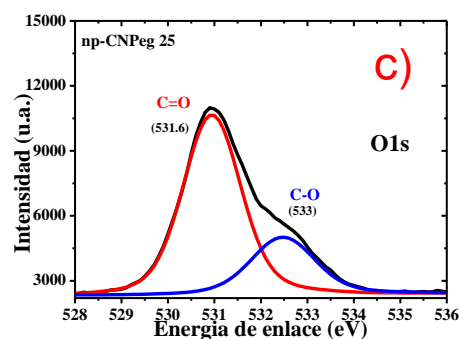
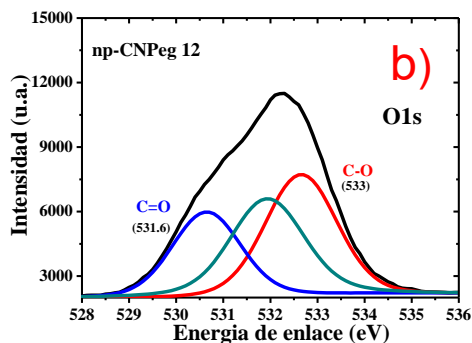
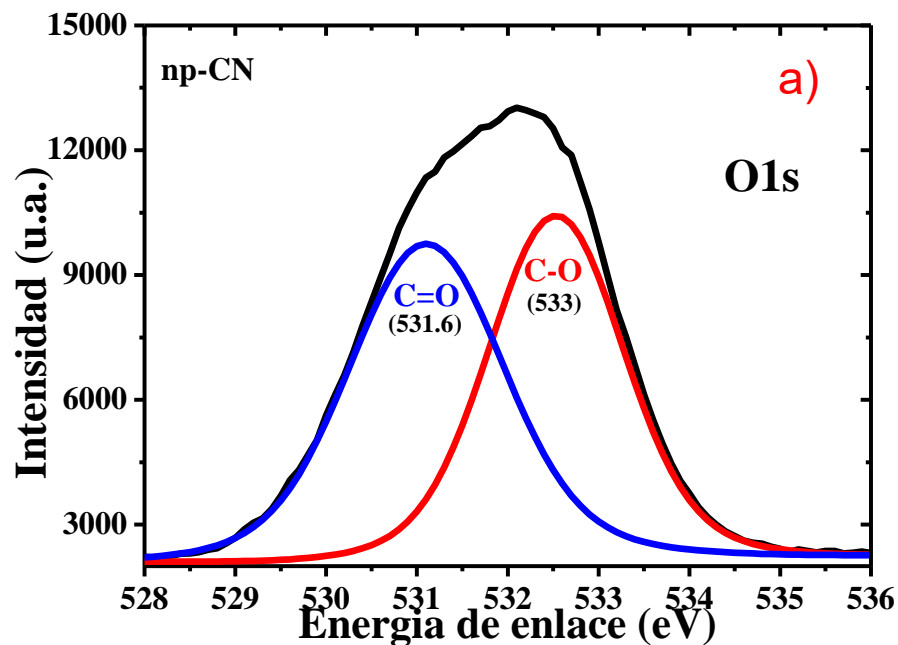
C y dobles C=C, mientras que los enlaces con una energía de 286.3 eV (C-O) aumentan al utilizar PEG y se mantiene estable en las np-CNPEG 12 y las np-CNPEG 25.



Gráfica 6 Deconvolución de espectros X-PS de enlaces N1s: a) np-CN, b) np-CNPEG 12 y c) np-CNPEG 25

La gráfica 6 corresponde a los enlaces tipo N1s de las np-CN y np-CNPEG dónde se observan 2 picos, el primero con una energía de 399.6 eV correspondiente a enlaces N pirinidicos, que están presentes en todas

muestras y 401.3 para enlaces N grafitico y N amina que solo se encuentran en las np-CN y en las np-CNPEG disminuye drásticamente. (Lorne et al., 2017)



Gráfica 7 Deconvolución de espectros X-PS de enlaces O1s: a) np-CN, b) np-CNPEG 12 y c) np-CNPEG 25

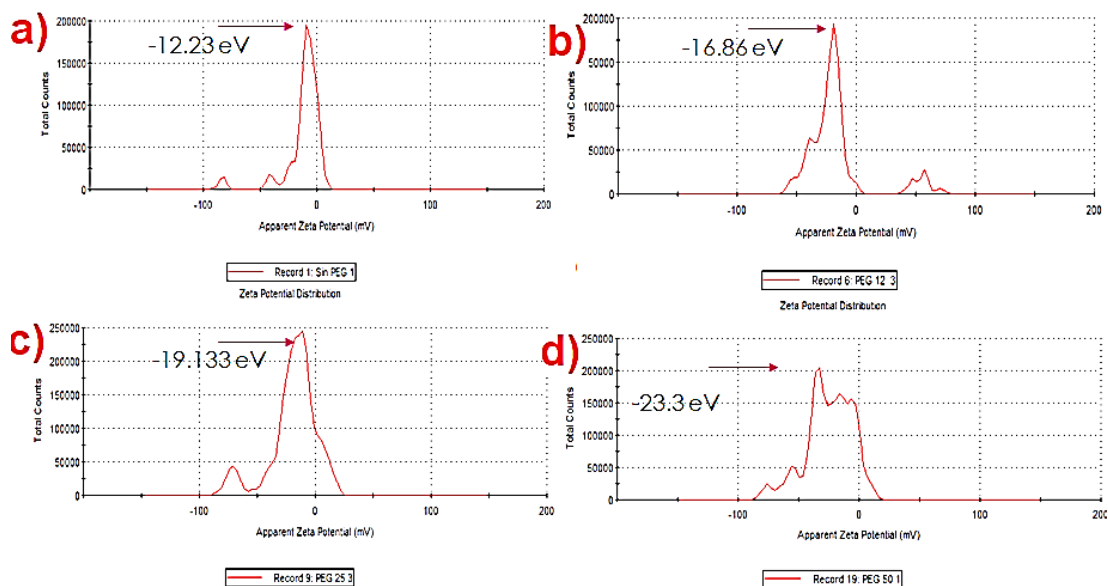
Por otro lado en la gráfica 7 el pico con una energía de 532 eV, correspondiente a los enlaces O1s, cambia al agregar PEG en la solución disminuyendo la intensidad del pico con energía de 531.6 eV correspondiente a los enlaces sencillos C-O y aumentando la intensidad del pico con energía

de 533. eV que pertenece a los enlaces dobles C=O respecto a la concentración de PEG utilizado.

Al hacer la identificación de los picos obtenidos en la deconvolución de C1s de las np-CN y np-CNPEG, C-C / C=C (eV) , C-O (eV) y C=O (eV) como se observa en la gráfica *****, que indica la existencia de grupos funcionales carbonilo y carboxilo. Además al analizar los picos de N1s, el primero con una energía de 399.6 eV respectivo de N piridico que está presente en las muestras de np-CN así como en las np-CNPEG, y el segundo con una energía de 401.3 eV correspondiente a N gráfico y N amina que se encuentran en las np-CN y desaparecen en las np-CNPEG. También se realizó la deconvolución de O1s con energías entre 531 y 532.5 eV que corresponden a enlaces C=O y C-O respectivamente, por lo que se confirma la presencia de grupos funcionales que contienen oxígeno.

4.5 Potencial Z

La caracterización del potencial Z es utilizada para determinar la carga promedio de las partículas dispersas en la solución, con ello se puede determinar la estabilidad del sistema coloidal, así como determinar la tendencia de preferencia de selectividad de las np-CN en contaminantes de la carga opuesta. (Véase en: la gráfica 8, y en el apéndice 6 - 10)



Gráfica 8 Gráfica de análisis del potencial Z (mV) / número de conteos de la muestra, a) “np-CN”, b) “np-CNPEG 12.5” c) “np-CNPEG 25” y d) “np-CNPEG 50”.

4.6 Rendimiento cuántico de fluorescencia

Después de realizar las caracterizaciones de fotoluminiscencia y absorbancia se procede a calcular el QY de las np-CN y np-CNPEG se utilizaron los datos de absorbancia (A) 330 nm de cada muestra, la integral de la intensidad de la luminiscencia al emitir en 443 nm y el índice de refracción del solvente (n) con un valor de 1.33 para el caso del agua. Se realizaron dichas caracterizaciones utilizando concentraciones de 2 μ l, 4 μ l y 6 μ l de la rodamina G6, las np-CN y las np-CNPEG dispersas por cada mililitro de agua utilizado en las mediciones (véase en la tabla 5).

Tabla 5 Recopilación de datos de absorbancia obtenidos tras realizar mediciones de absorbancia en una $\lambda=330$ nm y la intensidad integrada de luminiscencia en rodamina, las np-CN y np-CNPEG con diluciones de 2 μ l , 4 μ l y 6 μ l para calcular la eficiencia cuántica de fluorescencia.

	Concentración	Absorbancia	luminiscencia	QY	QY PROM
	n	en 330 nm	en 443 nm		(%)
		(%)	(Intensidad)		
Rodamina G6	2 μ l	0.01068	11927.3521	0.92	92.0001594
	4 μ l	0.01587	19271.4523	0.920004783	
	6 μ l	0.02202	28656.0202	0.92	
np-CN	2 μ l	0.01753	2627.04141	0.123452544	8.7467176
	4 μ l	0.04628	4534.0176	0.074223669	
	6 μ l	0.07823	7162.39458	0.064725316	
np-CNPEG 12	2 μ l	0.02082	2857.05435	0.11304538	8.9420716
	4 μ l	0.04413	4661.62235	0.080030536	
	6 μ l	0.06143	6533.25429	0.075186231	
np-CNPEG 25	2 μ l	0.01667	2658.97391	0.131399441	9.943675
	4 μ l	0.04394	5152.97997	0.088848678	
	6 μ l	0.06424	7093.43639	0.078062133	
np-CNPEG 50	2 μ l	0.0167	2871.83986	0.141663768	10.7364442
	4 μ l	0.05042	6448.22737	0.096892479	
	6 μ l	0.07427	8776.13793	0.083537079	

Al calcular el QY de las np-CN y np-CNPEG, donde se obtuvo un 8.74% para las np-CN, 8.94 % para las np-CNPEG 12, 9.94 % para las np-CNPEG 25 y 10.73 % para las np-CNPEG 50, donde al comparar el QY calculado de las np-CN con todas las np-CNPEG, se aprecia un incremento del QY proporcionalmente atribuido a la concentración del PEG utilizado en las np-CNPEG, ya que el QY mínimo obtenido (8.74 %) corresponde a la muestra sin PEG y este aumenta al incrementar la concentración de PEG de 8.74 % a 8.94 %, 9.94 % y 10.73 % respectivamente.

4.7 Concentración

Se realizó la caracterización de concentración de np-CN sin PEG y np-CNPeg (en todas sus concentraciones de trabajo) mediante el método de goteo (drop casting) deshidratando la solución stock de las np-CN (PEG) sobre una oblea de silicio aumentando su temperatura a 50 °C y posteriormente obtener su peso utilizando la microbalanza obteniendo de esta manera un aproximado de la concentración de las np-CN (PEG) dispersas por cada mililitro de la solución (véase en: Ilustración 23 y las tablas: apéndice 1 a 4). Dónde se aprecian concentraciones entre 5.39 mg/ml y 6.83 mg/ml, dónde en la muestra np-CN tiene la mayor concentración en relación volumen/peso con 6.83 mg/ml, a diferencia de las np-CNPeg 12.5 que posee la menor concentración en volumen peso, siguiendo con la muestra np-CNPeg 25 con 6.28 mg/ml y las np-CNPeg 50 con 6.39 mg/ml

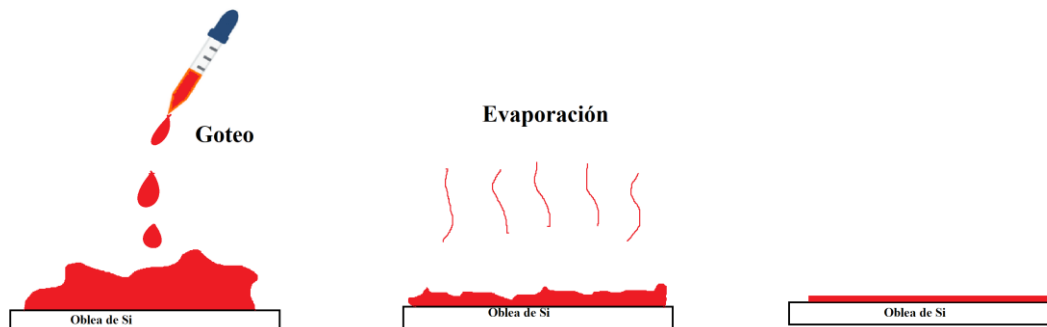
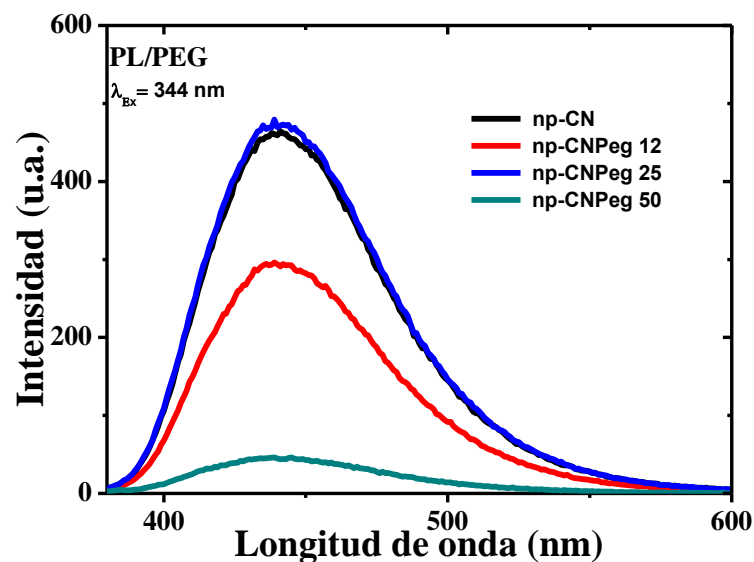


Ilustración 23 Representación esquemática del método de goteo (drop casting) utilizado para la estimación de la concentración de las soluciones de np-CN y np-CNPeg.

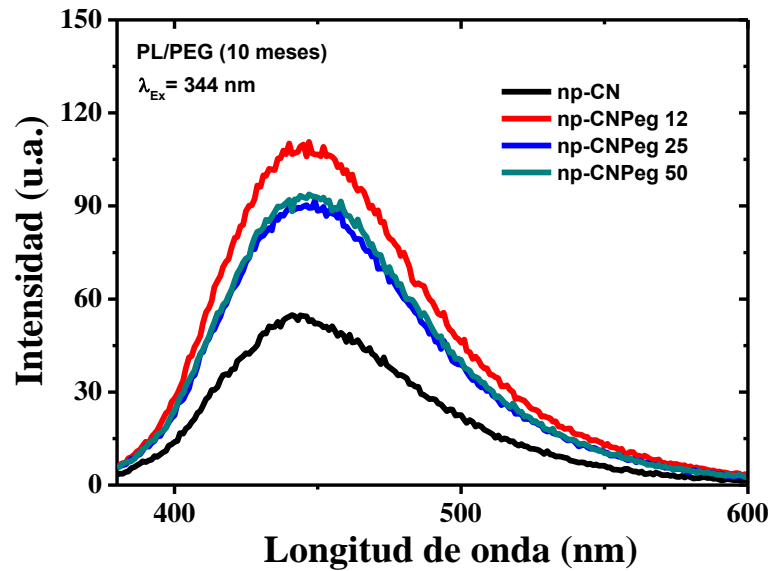
4.8 Estabilidad de intensidad/tiempo

Al paso de 10 meses después de realizar las síntesis, se procede a realizar una comparación de intensidad de emisión respecto al tiempo de todas las

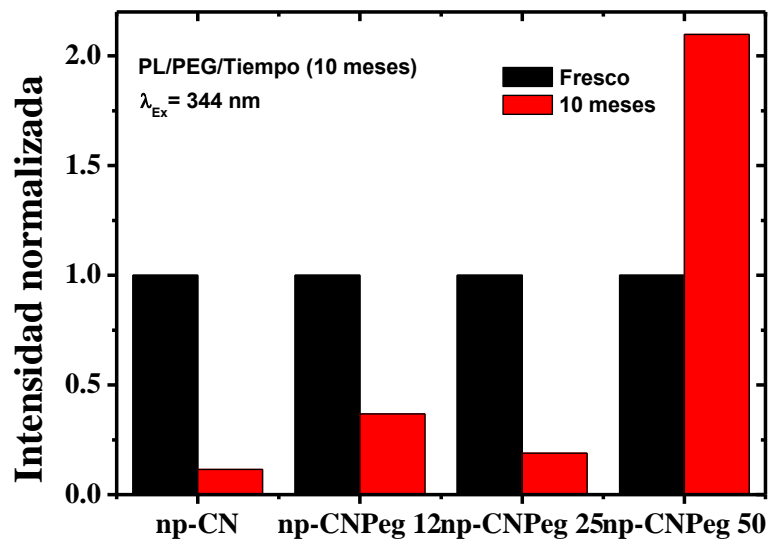
muestras, dónde al medir la intensidad de luminiscencia bajo las mismas concentraciones de dispersión de np-CN y np-CNPEG diluyendo por cada 1 ml de agua destilada 5 μ l de solución stock dentro de la celda de cuarzo de 1.2 ml de la solución stock fresca y 10 meses después (véase en las gráficas 9 y 10). Al comparar los picos máximos se aprecia una disminución de intensidad de luminiscencia en las muestras np-CN, np-CNPEG 12 y np-CNPEG 25, así como un incremento de la luminiscencia en la muestra np-CNPEG 50 (véase en la gráfica 11)



Gráfica 9 Fotoluminiscencia (PL) de las muestras np-CN, np-CNPEG 12, np-CNPEG 25 y np-CNPEG 50 frescas.



Gráfica 10 Fotoluminiscencia (PL) de las muestras np-CN, np-CNPEG 12, np-CNPEG 25 y np-CNPEG 10 meses despues.



Gráfica 11 Comparación de picos máximos de emisión en $\lambda_{Em}=441 \text{ nm}$ excitando con $\lambda_{Ex}=344 \text{ nm}$ de las np-CN, np-CNPEG 12, np-CNPEG 25, np-CNPEG 50 despues de 10 meses de ser sintetizadas.

SENSADO ÓPTICO

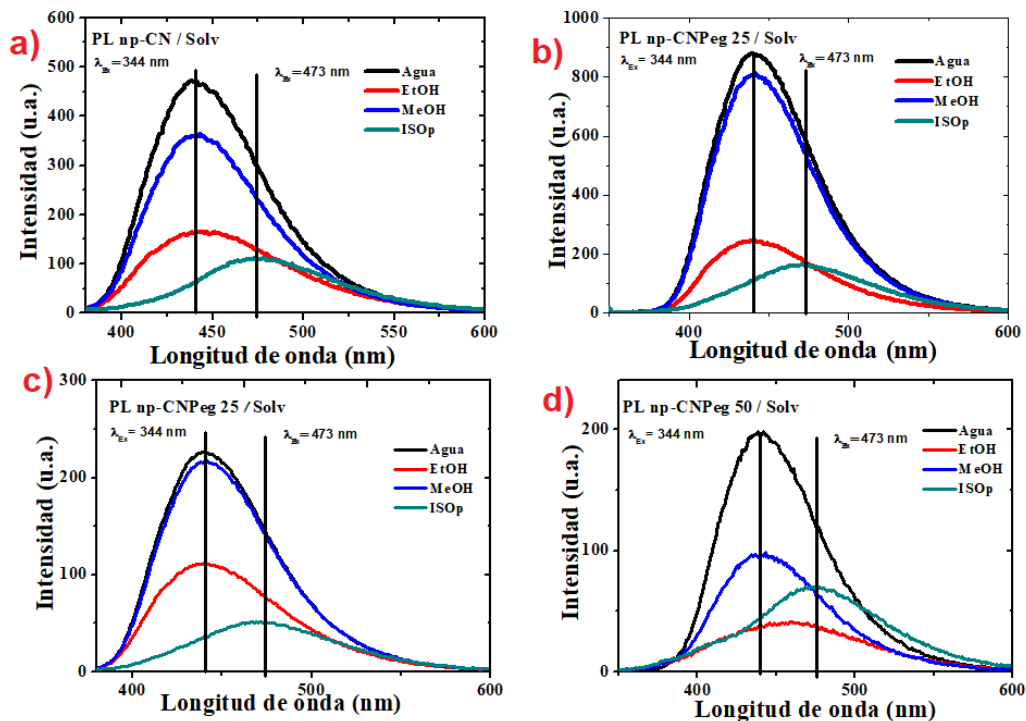
5.1 Sensado de etanol

El sensado óptico de alcoholes en este trabajo tiene el objetivo de identificar bebidas alcohólicas adulteradas debido a la fabricación y distribución descontrolada de bebidas alcohólica en México, con ello se pretende detectar los tipos de alcoholes presentes en bebidas adulteradas o con pésimos estándares de calidad en su producción, y cuantificar la concentración de alcoholes presentes en la bebida. Después de identificar al PEG como el contaminante proveniente del reactor hidrotermal responsable del comportamiento de selectividad en presencia de metanol (MeOH) en el trabajo publicado por nuestro grupo de investigación (Latha *et al.*, 2020), se consideró utilizar PEG en muy bajas concentraciones para estudiar el comportamiento de la selectividad en la PL.

5.1.1 Selectividad en diferentes solventes

Al obtener los picos máximos de λ_{Ex} y λ_{Em} , se procede a repetir la solución con np-CN en los diferentes solventes disponibles: methanol (MeOH), ethanol (EtOH), alcohol isopropilico (ISOp), comparando el comportamiento de la fotoluminiscencia de las np-CN y np-CNPEG dispersas en diferentes alcoholes. Para ello se realizó una dispersión de 5 uL del stock de las np-CN en 1 ml de Agua (siempre tomando como línea base su PL en agua) y repitiendo la misma concentración de np-CN y np-CNPEG en los diferentes solventes en todas las concentraciones de PEG añadido.

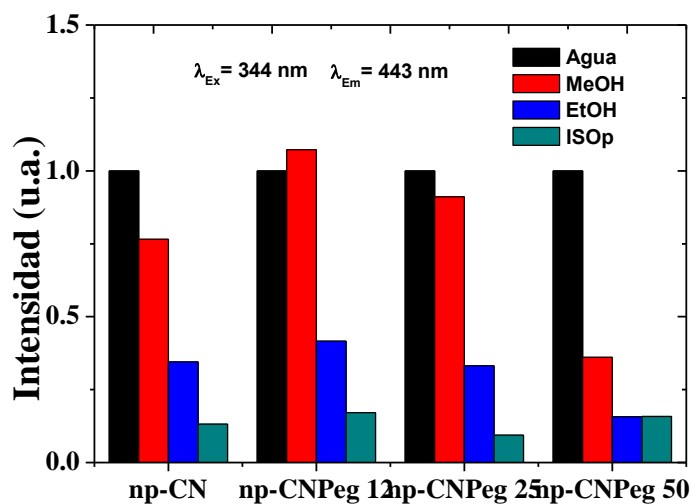
Al comparar el comportamiento de las np-CNPEG 12.5, al estar dispersas en MeOH se muestra un aumento en la fotoluminiscencia, a diferencia de los demás solventes de las np-CN y np-CNPEG que presentan una desactivación parcial de la luminiscencia.



Gráfica 12 PL de las np-CN y np-CNPEG en diferentes solventes donde: **a)** PL np-CN, **b)** PL np-CNPEG 12, **c)** PL np-CNPEG 25, **d)** PL np-CNPEG 50



Ilustración 24 np-CNPEG dispersas en diferentes solventes expuestas a luz UV ($\lambda=365$ nm) del lado izquierdo de cada solvente y luz visible del lado derecho respectivamente en cada solvente



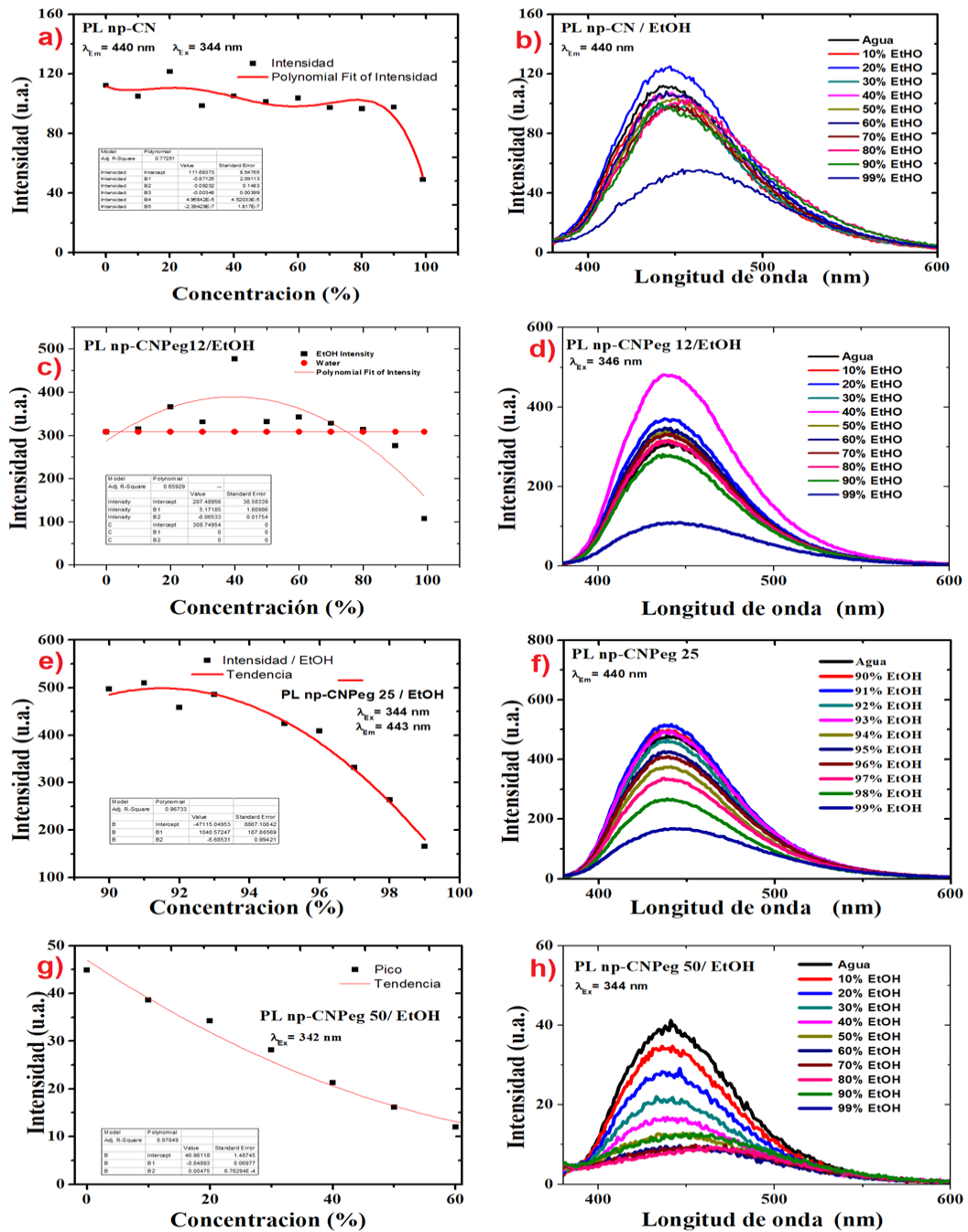
Gráfica 13 Comparación de intensidades de PL en $\lambda_{Em}=443$ nm excitando con $\lambda_{Ex}=344$ nm de las np-CN y np-CNPEG dispersos en diferentes solventes

5.1.2 Sensibilidad de etanol

Al comparar la PL en la ilustración 24 y gráfica 10, se aprecia un cambio en la luminiscencia dependiente del solvente donde las np-CN y np-CNPEG están dispersas, esto sugiere una sensibilidad a los enlaces C-H (Correspondientes a los solventes utilizados), y un corrimiento de λ_{Em} respecto al alcohol isopropílico. El cambio en la PL de las np-CNPEG, el cual al ser dispersas en MeOH, cambia respecto a la concentración del dopante polimérico. Así como también hay una pasivación de la luminiscencia en presencia de EtOH, este comportamiento es dependiente de la concentración de EtOH en el medio de dispersión de las np-CNPEG el cual posee una tendencia cuantificable que se aprecia en la gráfica 10. Dicho comportamiento tiende a cambiar respecto a la concentración del dopante polimérico.

Al estudiar el comportamiento de los picos máximos de emisión de las np-CNPEG, es apreciable un cambio en el comportamiento debido al aumento de la concentración de PEG utilizado en la síntesis (véase en la Gráfica 14).

En las muestras de np-CN, np-CNPEG 12, y np-CNPEG 25 no se tiene un comportamiento de disminución de la luminiscencia proporcional a la concentración de etanol presente en la solución donde se encuentran dispersas las np-C, a diferencia de la muestra np-CNPEG 50, donde hay un comportamiento de disminución de luminiscencia en función de la concentración de etanol presente, el cual tiene un rango de detección entre 99% y 60%, donde los radicales libres del O tienden a pasivar los pares electrón-hueco de la superficie (véase en la Ilustración 11) de las np-CNPEG 50, con ello disminuyendo la luminiscencia parcialmente, lo que hace posible identificar la concentración de etanol en agua.(Latha *et al.*, 2020)



Gráfica 14 Comparación de PL en presencia de diferentes concentraciones de EtOH correspondiente a las np-CN (sin PEG), np-CNPEG 12 (utilizando 0.8 nM de PEG), np-CNPEG 25 (0.16 nM de PEG), y np-CNPEG 50 (0.32nM de PEG). Del lado derecho se muestra el espectro de fotoluminiscencia en presencia de diferentes concentraciones de EtOH. Del lado izquierdo el comportamiento de los picos máximos al incrementar la concentración de EtOH

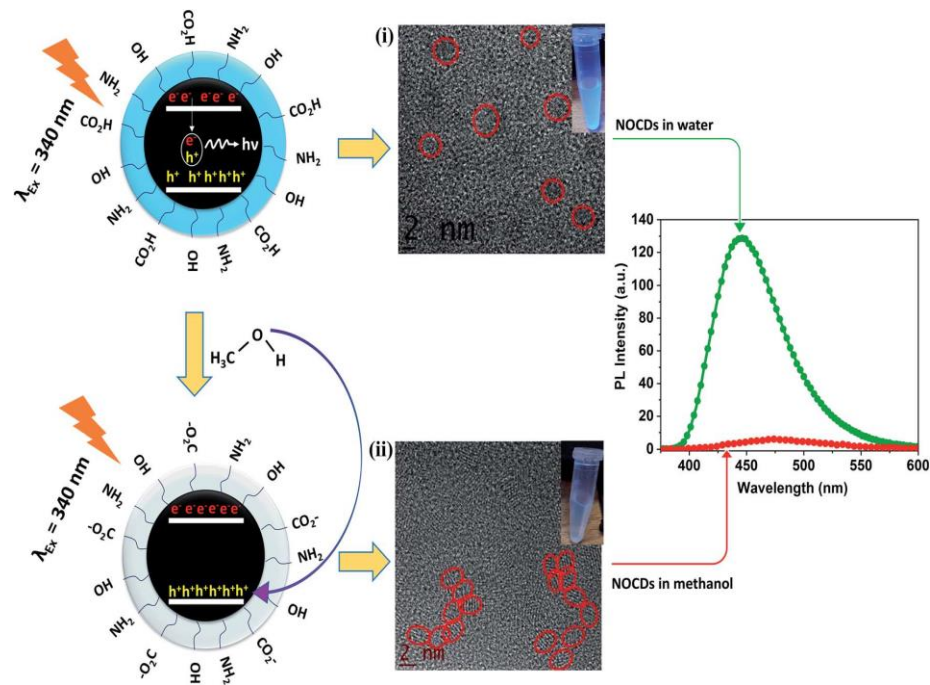


Ilustración 25 Mecanismo de pasivación de la luminiscencia de las np-CN con metanol (a diferencia de la muestra np-CN_{Peg} 50 que presenta un comportamiento de pasivación de luminiscencia en presencia de etanol) reportado por una síntesis contaminada (Latha et al., 2020)

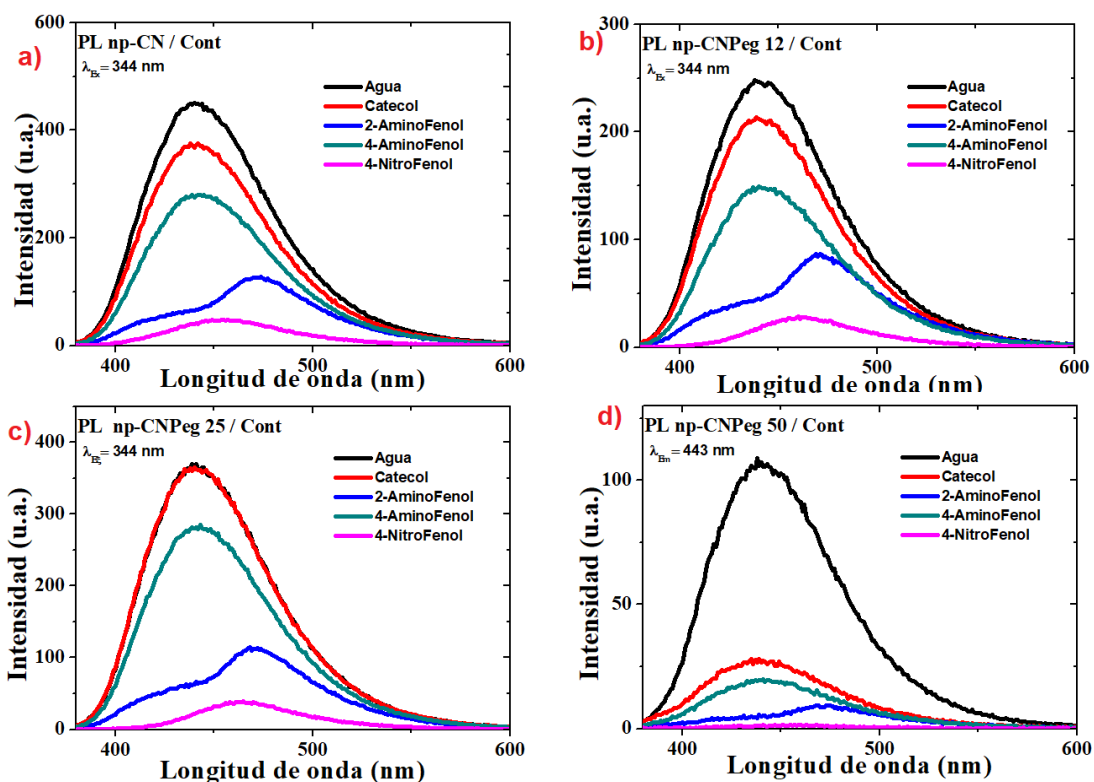
Nuestro grupo de investigación reporta un límite de detección menor a 0.11% de metanol en las np-CN fabricadas en un reactor hidrotermal contaminado, a diferencia de las np-CN_{Peg}, pero debido a la contaminación (aún no reproducible) que funcionalizó las np-CN se tiene un comportamiento de selectividad y detección en etanol.

5.2 Sensado de 4-nitrofenol

El creciente aumento de la industria farmacéutica ha provocado el que la contaminación de aguas residuales utilizadas durante la fabricación de medicamentos, uno de los contaminantes presentes más comunes y peligrosos es el 4-nitrofenol, utilizado en la industria farmacéutica para la síntesis de compuestos como el paracetamol, así como también en la producción de fungicidas e insecticidas. (Kunugita *et al.*, 1999)

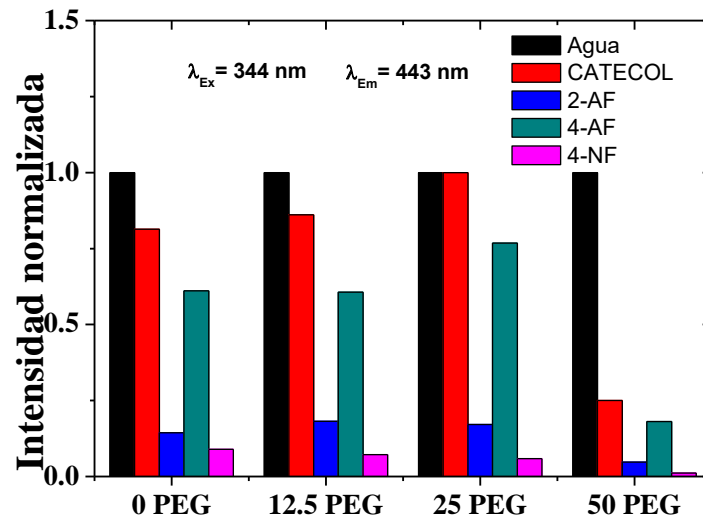
5.2.1 Selectividad de contaminantes

A continuación, se realizaron pruebas de PL en presencia de diferentes contaminantes (Catecol, 2-aminofenol, 4-aminofenol y 4-nitrofenol) los cuales fueron disueltos en una disolución acuosa (agua destilada) con una concentración de 1 mM, su comportamiento también fue comparado respecto a la concentración de PEG utilizado (Véase en la gráfica 15 y 16).



Gráfica 15 PL de las np-CN y np-CNPEG en diferentes contaminantes donde: **a)** PL np-CN, **b)** PL np-CNPEG 12, **c)** PL np-CNPEG 25, **d)** PL np-CNPEG 50

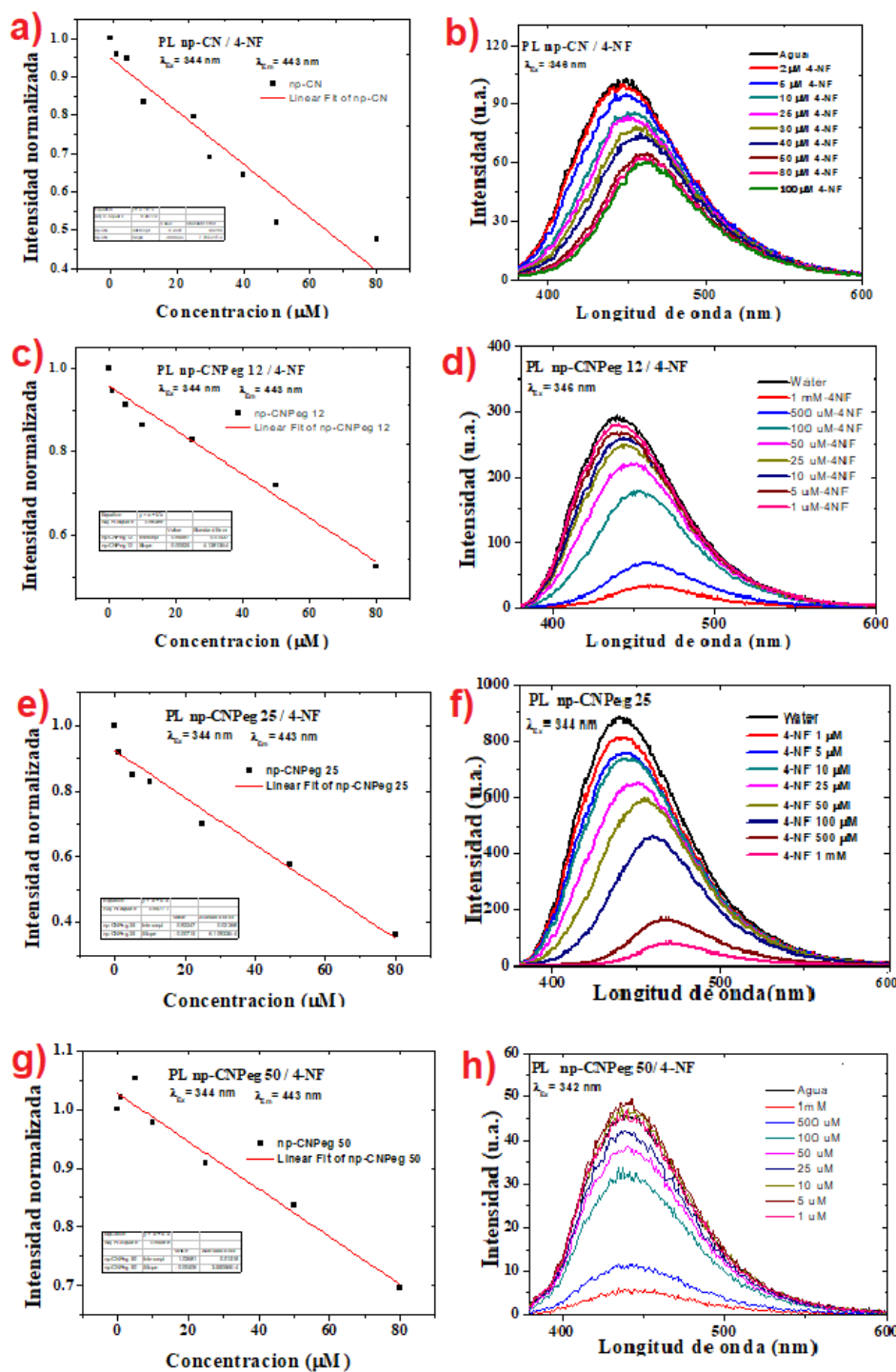
Al observar su comportamiento de pasivación de PL casi al 100% en presencia de 4NF al 1 mM (cuyo comportamiento resalta entre los demás contaminantes), se prosede a realizar una prueba de sencibilidad con menores concentraciones (500 μ M, 100 μ M, 50 μ M, 25 μ M, 10 μ M, 5 μ M y 1 μ M) para conocer cual es la menor concentración de 4-NF que las np-CNPEG pueden detectar (véase en la gráfica 12). Debido a su comportamiento, el aumento en la intensidad de PL, puede aumentar la sencibilidad (véase en la gráfica 13) hasta nM.



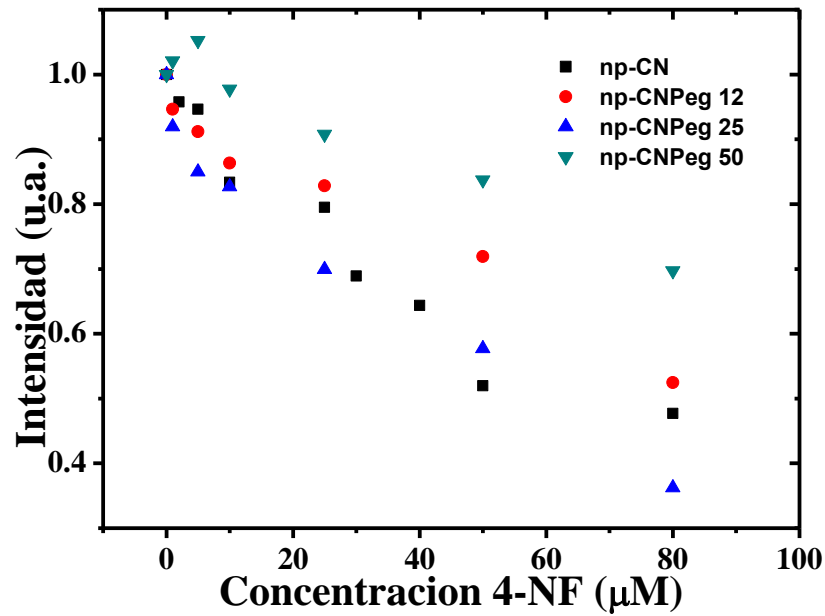
Gráfica 16 Comparación de intensidades de PL en $\lambda_{Em} = 441$ nm excitando con $\lambda_{Ex} = 344$ nm de las np-CN y np-CNPEG con diferentes contaminantes fenólicos.

5.2.2 Sensibilidad de 4-nitrofenol

Al reducir el 4-NF en la superficie de las np-CN y np-CNPEG, tienden a interactuar con los grupos funcionales que contienen oxígeno, perdiendo oxígenos en el proceso de reducción del 4-NF a interactuando con los OH dando como resultado la extinción de la luminiscencia. (N. K.R. Bogireddy et al., 2020)



Gráfica 17 PL de np-CN-Peg respecto a diferentes concentraciones de 4-NF donde: **a)** PL np-CN-Peg dopadas al 0.08 nM, tendencia de PL / concentración de 4-NF, **b)** PL np-CN-Peg dopadas al 0.08 nM, PL / Concentración 4-NF **c)** PL np-CN-Peg dopadas al 0.16 nM, PL / concentración de 4-NF, **d)** PL np-CN-Peg dopadas al 0.32 nM, tendencia PL / Concentración 4-NF y **e)** PL np-CN-Peg dopadas al 0.48 nM, PL / Concentración 4-NF.



Gráfica 18 Gráfica de picos máximos de PL de las np-CN y np-CNPEG en presencia de diferentes contaminantes fenólicos.

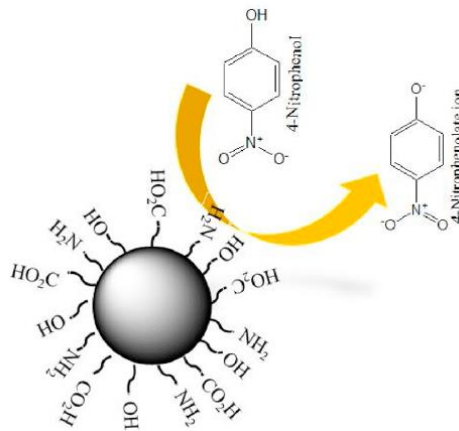


Ilustración 26 Representación del posible mecanismo de sensado de 4-NF. (N. K.R. Bogireddy et al., 2020)

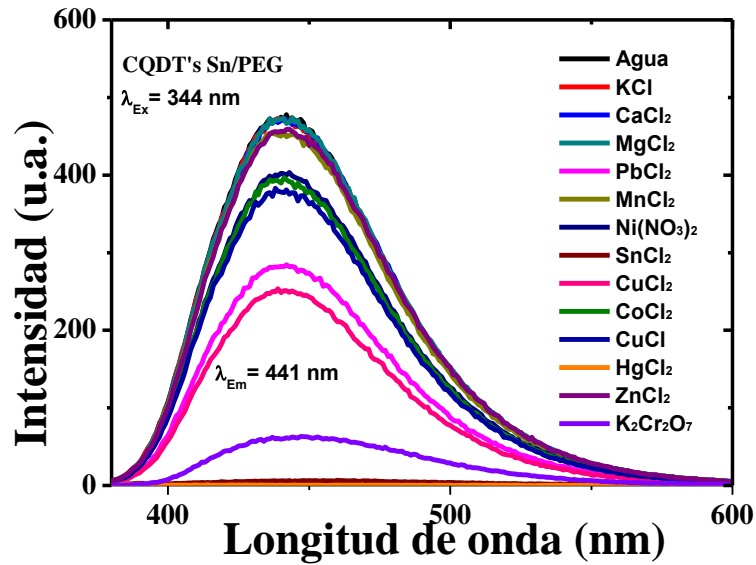
Nuestro grupo de investigación ha reportado una detección mínima de 1 µM de 4-NF en agua utilizando las np-CN sintetizadas por método hidrotermal. Este comportamiento es reproducible, y en la muestra np-CNPEG 25 su límite de detección se reduce a 800 nM.

5.3 Sensado Hg

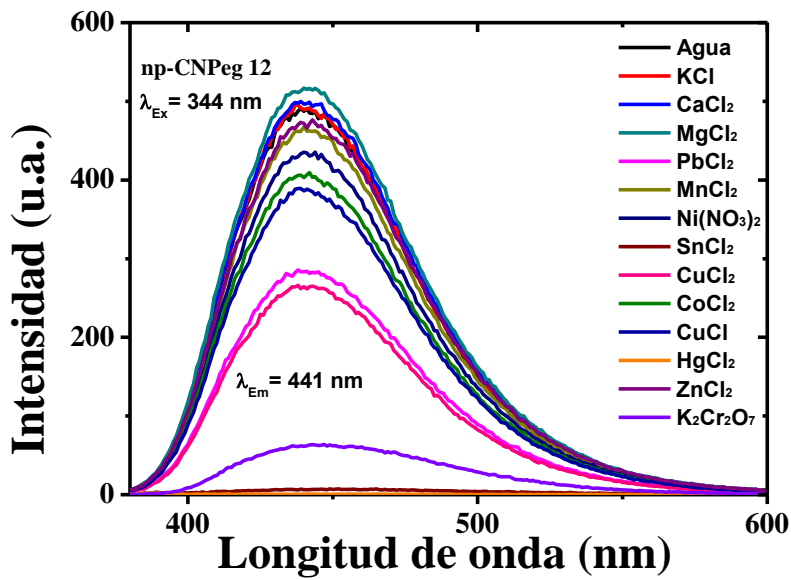
El mercurio está presente en tres formas: mercurio elemental, en compuestos inorgánicos (principalmente el cloruro de mercurio) y compuestos orgánicos del mercurio (principalmente metil mercurio). Uno de los principales problemas es la acumulación de mercurio en el organismo, el cual proviene principalmente del consumo de mariscos, en conjunto con los iones presentes en el agua proveniente de contaminantes de residuos industriales y farmacéuticos. (Arrhenius *et al.*, 1972)

5.3.1 Selectividad de iones metálicos

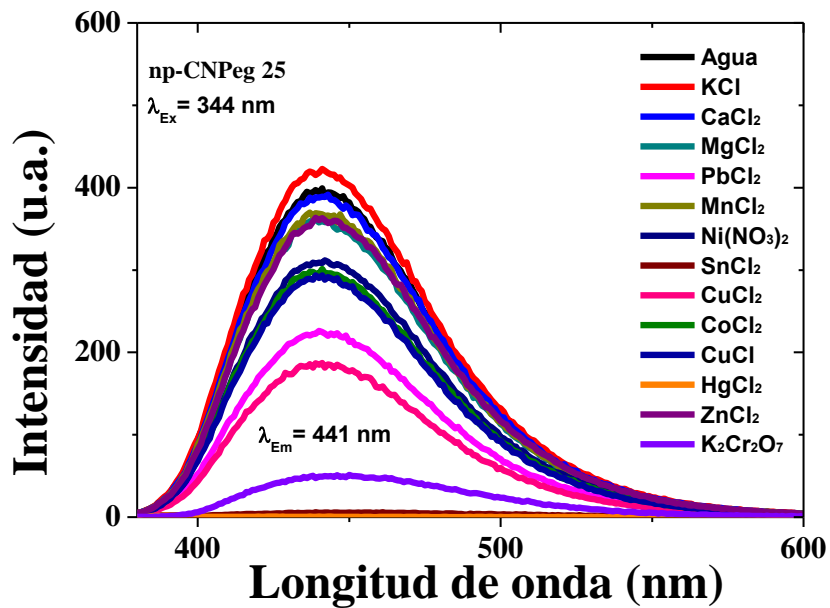
Después de realizar pruebas de selectividad en diferentes solventes y agua con diferentes contaminantes, se procede a verificar si existe selectividad en agua destilada con distintos iones metálicos, cuyo fin es poder identificar la presencia de metales pesados en el agua y una cuantificación de la concentración del ion metálico respecto a la intensidad de PL. Para ello se utilizaron 13 sales metálicas disueltas en agua destilada con una concentración de 1mM: KCl, CaCl₂, MgCl₂, PbCl₂, MnCl₂, Ni(NO₃)₂, SnCl₂, CuCl₂, CoCl₂, CuCl, HgCl₂, ZnCl₂ y K₂Cr₂O₇ en las diferentes síntesis de np-CN y np-CNPEG en sus diferentes concentraciones (PEG 12, PEG 25, PEG 50), donde su respuesta en comparación de su pico máximo de PL obteniendo una extinción de la luminiscencia en presencia de HgCl₂, SnCl₂ y K₂Cr₂O₇. (Véase en las gráficas 19-22)



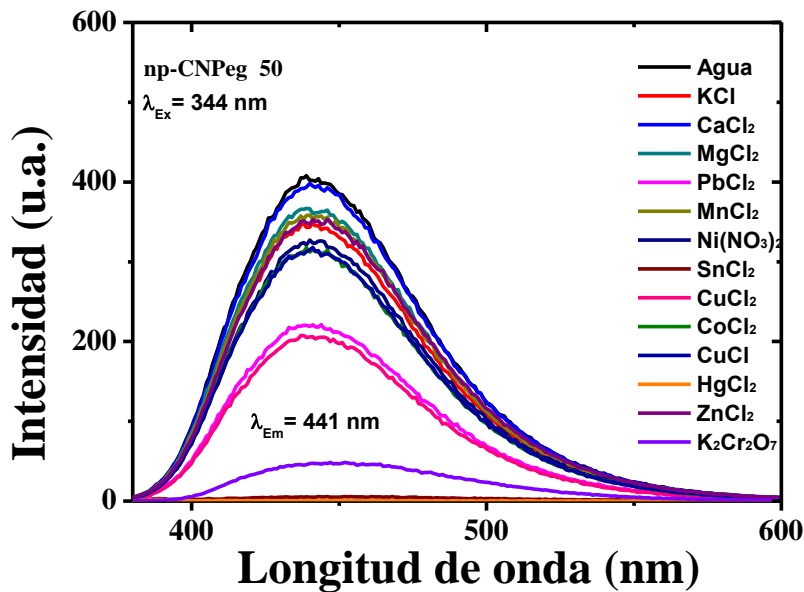
Gráfica 19 Espectro de PL de las np-CN sin PEG dispersas en agua destilada con diferentes iones metálicos disueltos.



Gráfica 20 Espectro de PL de las np-CNPEG 12 dispersas en agua destilada con diferentes iones metálicos disueltos.

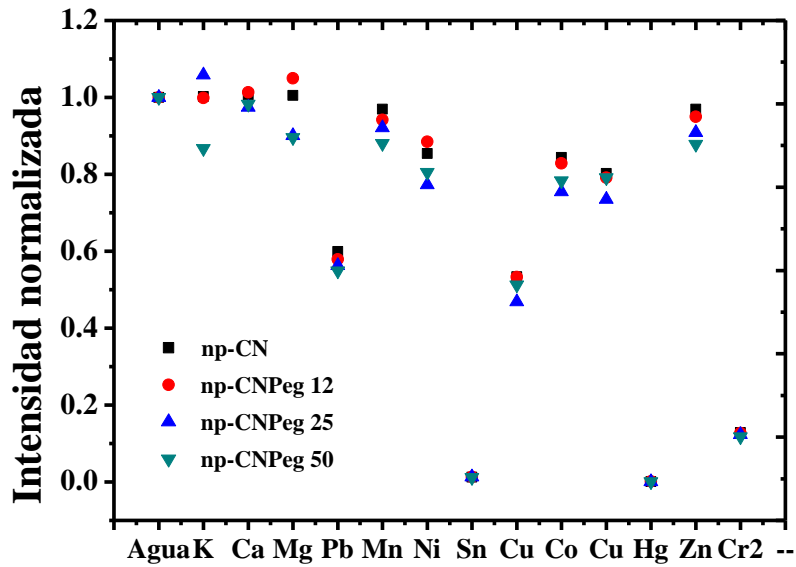


Gráfica 21 Espectro de PL de las np-CNPEG 25 dispersas en agua destilada con diferentes iones metálicos disueltos.



Gráfica 22 Espectro de PL de las np-CNPEG 50 dispersas en agua destilada con diferentes iones metálicos disueltos.

AL comparar los picos se obtiene un comportamiento muy parecido en todas las soluciones, lo cual indica un posible cambio en la sensibilidad y no en la selectividad de iones metálicos al aumentar la concentración de PEG, ya que a diferencia de los solventes no presenta cambios en la selectividad al incrementar la concentración de PEG (véase en la gráfica 23).



Gráfica 23 Gráfica de picos máximos de PL de las np-CN y np-CNPEG en presencia de diferentes iones metálicos

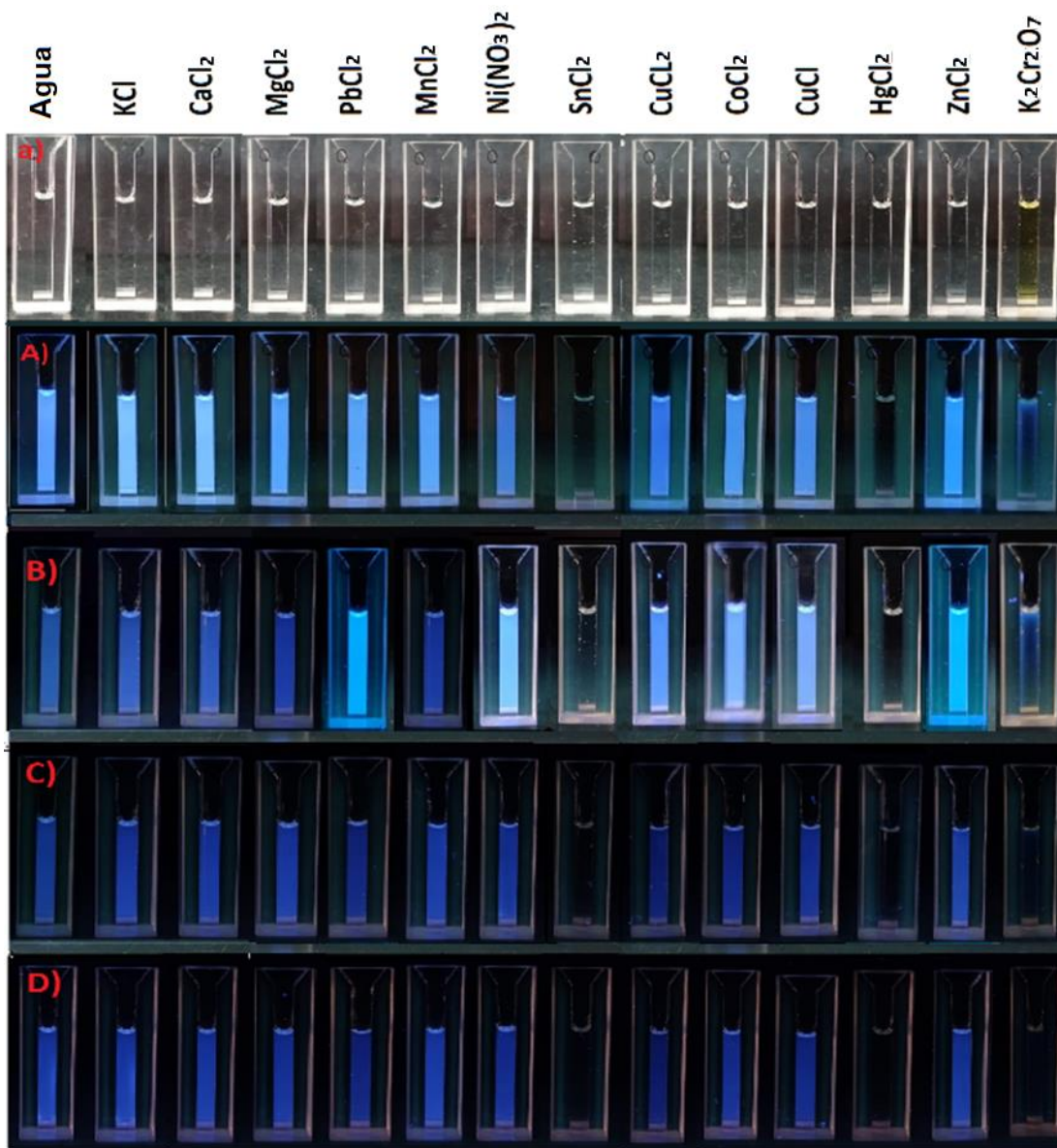


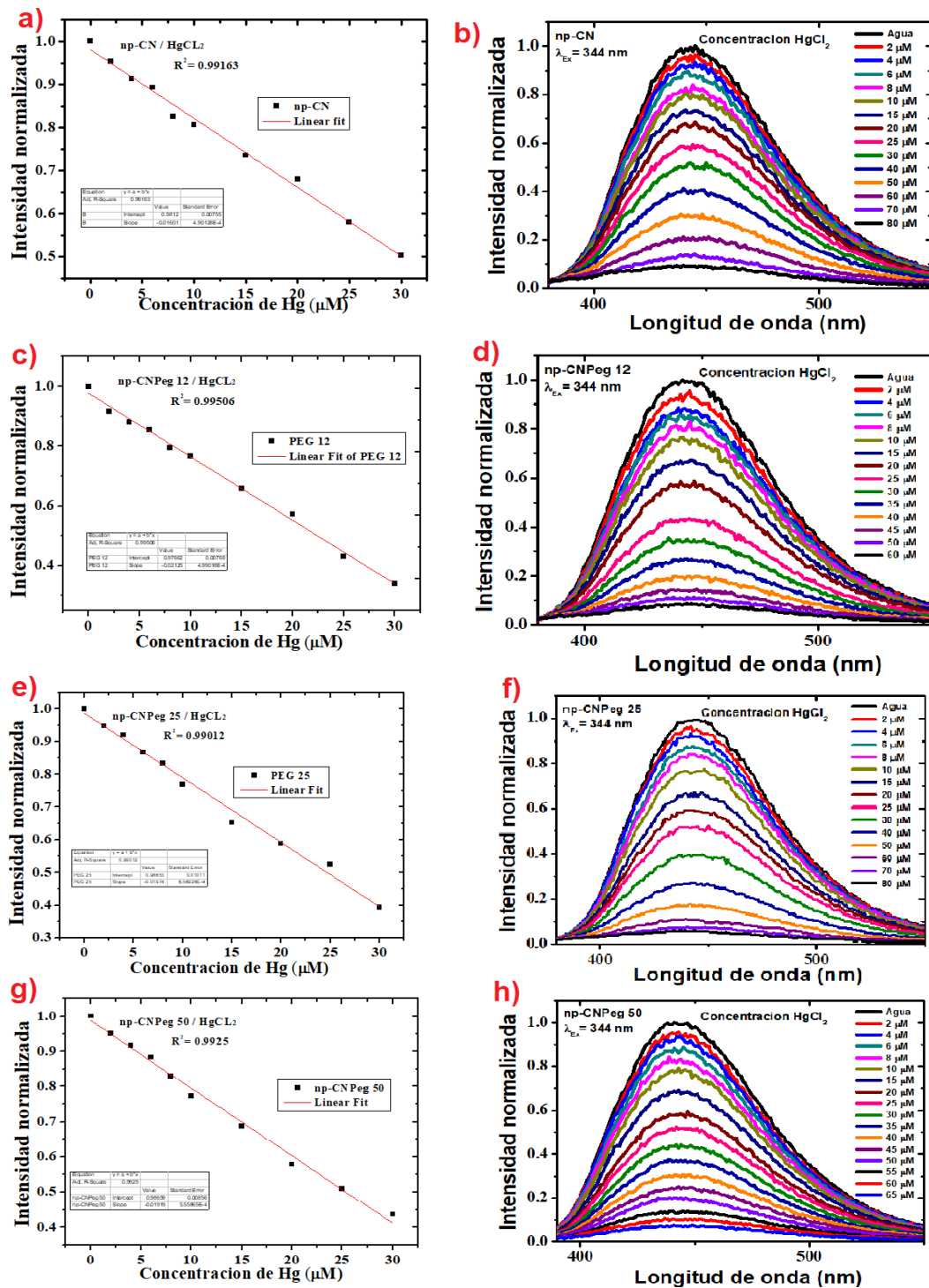
Ilustración 27 Comparación de np-CN (A), np-CNPEG 12.5 (B), np-CNPEG 25 (C), np-CNPEG 50 (D) dispersas en agua destilada con diferentes sales metálicas bajo luz visible (a) y expuestas a luz UV $\lambda_{Ex}=364\text{ nm}$ (A, B, C, D)

La fotoluminiscencia de los CDT's se atribuye a los centros radiativos de recombinación de los pares electrón-hueco disponibles en la superficie, los cuales están presentes en los diferentes grupos funcionales que componen la superficie del CDT's. Al poseer los mismos grupos funcionales en las np-CN y

np-CNPEG, el uso de PEG incrementa el número de diaminas (NH_2) en la superficie, lo ayuda a aumentar el número de interacciones de los iones metálicos con las np-CN y np-CNPEG (SnCl_2 , HgCl_2 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) al ser excitadas con luz UV, estos extinguen la fotoluminiscencia de emisión (véase en la Ilustración 27).

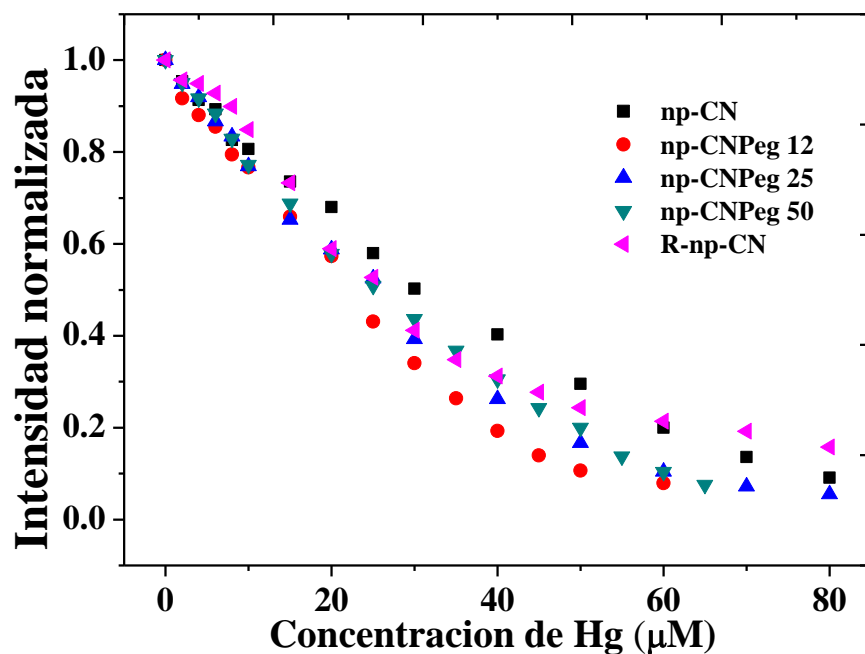
5.3.2 Sensibilidad de Hg

Para identificar el límite o valor mínimo de detección de las np-CN y np-CNPEG, (para el caso de Hg) es preparada una solución de HgCl_2 al 1 mM de concentración, diluyendo 2 μL de solución de Hg a un volumen total fijo de 1 ml dentro de una cubeta de cuarzo para medir PL, donde se obtuvieron los resultados de la gráfica 24:



Gráfica 24 Comportamiento del espectro de PL con diferentes concentraciones molares de HgCl₂ de: a) es el comportamiento de intensidad del espectro b) de las np-CN, c) el comportamiento de intensidad del espectro d) de las np-CNPEG 12, e) el comportamiento de intensidad del espectro f) de las np-CNPEG 25 y g) el comportamiento de intensidad del espectro h) de las np-CNPEG 50.

Al comparar los puntos máximos de emisión de las diferentes síntesis, podemos apreciar una diferencia en la sensibilidad donde en np-CN es la muestra estándar, y al utilizar una baja concentración de PEG la luminiscencia tiende a extinguirse con menos concentración de HgCl₂ dispersa en la solución acuosa. (Véase en la gráfica 25)



Gráfica 25 Comparación de picos máximos de las muestras de np-CN y np-CNPEG con diferentes concentraciones de Hg.

Para que exista una extinción de la luminiscencia es necesario que se tenga una transferencia de electrones entre las np-CN o np-CNPEG con el ión de mercurio Hg²⁺ coordinándose con los grupos funcionales amino, hidroxilo y carboxilo presentes en la superficie de las np-CN y np-CNPEG donde los donadores de electrones son los átomos N y O.

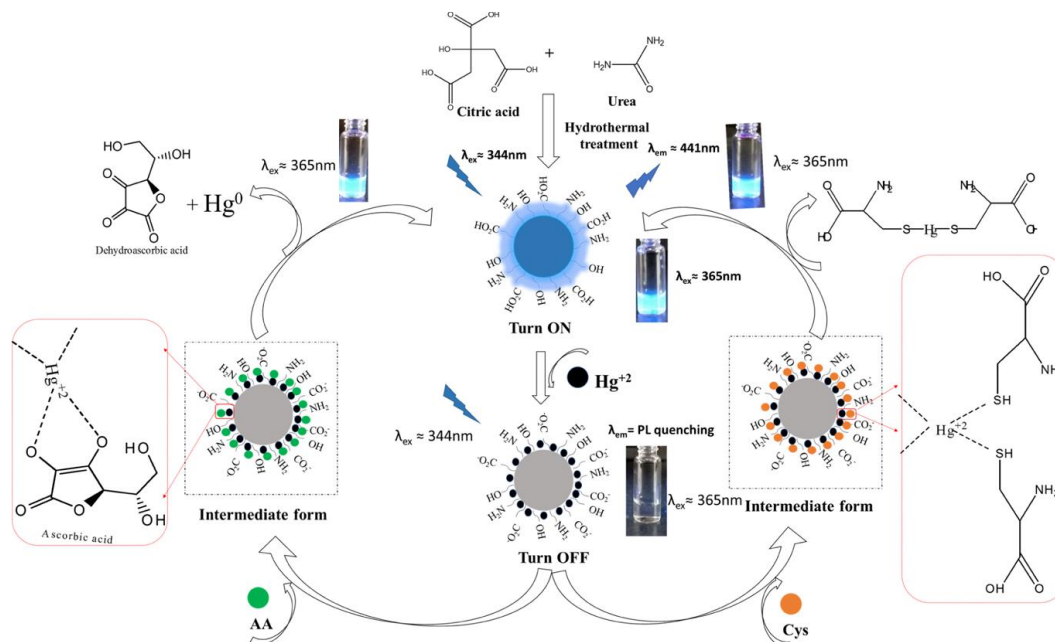


Ilustración 28 Mecanismo en la detección de iones de Hg^{2+} y reactivando la luminiscencia utilizando cisteína (Cys, por su abreviatura del inglés) y ácido ascórbico (AA). (Naveen Kumar Reddy Bogireddy et al., 2019)

Nuestro grupo de investigación ha reportado un límite de detección de $0.2 \mu\text{M}$ en el ion de Hg^{2+} en H_2O_2 utilizando las np-CN sintetizadas por el método hidrotermal utilizando ácido cítrico y urea, obteniendo resultados reproducibles. (Naveen Kumar Reddy Bogireddy et al., 2019)

6.1 Conclusiones y recomendaciones

El uso de poli-etilenglicol para funcionalizar la superficie de las np-CN obtenidos de urea y ácido cítrico por método hidrotermal tiende a aumentar la absorbancia en función de la concentración de PEG.

La intensidad de la luminiscencia de las np-CN tiene un comportamiento inversamente proporcional a la concentración de PEG cuando la solución stock es fresca y proporcional al pasar un lapso de 10 meses de la síntesis.

Las np-CNPeg tuvieron una aplicación como sensor para la detección de alcoholes, iones metálicos y contaminantes en agua.

La selectividad de los alcoholes se inclina a tener la mínima intensidad de luminiscencia con un corrimiento de la longitud de onda de emisión al espectro rojo al estar dispersos en isopropanol.

La pasivación de la luminiscencia de las np-CNPeg en MeOH es proporcional a la concentración de PEG (en bajas concentraciones), a diferencia del EtOH e ISOp que mantienen el mismo comportamiento al aumentar la concentración de PEG.

En la detección de iones metálicos son selectivos en Sn (II), Hg (II) y Cr (VI), es decir, tienen una pasivación o desactivación casi total de la luminiscencia. En este trabajo se evaluó únicamente el comportamiento del ion Hg, con un rango de detección entre 500 nM y 80 μ M, donde su límite de detección se encuentra en las np-CNPeg 12.5.

En la detección de contaminantes se tiene una selectividad 4-Aminofenol y 4 Nitrofenol. Para este trabajo únicamente se evaluó el comportamiento de 4-

Nitrofenol, que tiene un rango de detección entre 350 nM y 500 μ M, donde el límite de detección se encuentra en las np-CNPEG 25 con una concentración mínima de detección de 800 nM.

La caracterización de potencial Z, nos permite conocer que la carga de la partícula es proporcional a la concentración de PEG, desde -8 eV hasta -29.66 eV.

Al caracterizar las np-CN y np-CNPEG por FT-IR se aprecia que al incrementar la concentración de PEG los grupos funcionales carbonilos (COO^-) y diaminas (NH_2), así como fue incrementando proporcionalmente.

El rendimiento cuántico de fluorescencia tiende a aumentar proporcionalmente según la concentración utilizada, ya que este va desde 8.74% hasta 10.73%

6.2 Recomendaciones

Se recomienda lavar la autoclave en ultrasonido, sumergiendo todas las partes del reactor dentro de isopropanol, esto para evitar contaminaciones.

Se recomienda usar el mismo cilindro de teflón del reactor hidrotermal para todas las síntesis, sintetizando las np-CN primero y a continuación las np-CN_{peg} de menor a mayor concentración de PEG.

Es recomendable realizar todas las pruebas de selectividad y sensibilidad con soluciones frescas.

Para tener un mejor control de concentración en las pruebas de selectividad, se recomienda hacer diluciones por medio de una solución madre, la cual será utilizada para realizar todas las mediciones de sensibilidad a lo largo del trabajo.

Es recomendable lavar la celda de cuarzo con agua regia después de realizar cualquier medición de detección, ya que las soluciones de los iones metálicos tienden a aglomerarse en las esquinas de la celda, lo cual afecta a mediciones futuras.

No se recomienda solo dejar secar el interior de la celda de cuarzo, ya que las partículas tienden a adherirse a la superficie, por lo que se debe limpiar con una toalla de papel para evitar que las partículas restantes procedentes de la solución se queden pegadas.

Durante las mediciones de sensibilidad, es recomendable asegurarse de agitar muy bien la solución.

En dado caso de no tener una respuesta esperada de pasivación de luminiscencia durante las pruebas de sensibilidad, se recomienda repetir la medición para evitar errores de medición

Al utilizar el equipo de FT-IR debe asegurarse de purgar muy bien con N₂ de alta pureza para evitar ruidos de humedad y CO₂ en el espectro.

No es recomendable realizar la medición de tamaño por el equipo de dispersión de luz dinámica (DLS, dynamic light scattering) ya que la luz dispersada tiende a cambiar de energía al entrar en contacto con las np-CN y np-CN_{Peg}.

BIBLIOGRAFIA

Arrhenius, E., Löfroth, G., & Ramel, C. (1972). Mercury compounds [4]. *Science*, 176(4039), 1072. <https://doi.org/10.1126/science.176.4039.1072>

Arsalani, N., Nezhad-Mokhtari, P., & Jabbari, E. (2019). Microwave-assisted and one-step synthesis of PEG passivated fluorescent carbon dots from gelatin as an efficient nanocarrier for methotrexate delivery. *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology*, 47(1), 540–547. <https://doi.org/10.1080/21691401.2018.1562460>

Bermejo, Raquel; Moreno, A. (2000). *A instrumental náalisis*.
<https://www.sintesis.com/data/indices/9788490770337.pdf>

Bhattacharya, P., & Mi, Z. (2007). Quantum-dot optoelectronic devices. *Proceedings of the IEEE*, 95(9), 1723–1740. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2007.900897>

Bogireddy, N. K.R., Cruz Silva, R., Valenzuela, M. A., & Agarwal, V. (2020). 4-nitrophenol optical sensing with N doped oxidized carbon dots. *Journal of Hazardous Materials*.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121643>

Bogireddy, Naveen Kumar Reddy, Barba, V., & Agarwal, V. (2019). Nitrogen-Doped Graphene Oxide Dots-Based “turn-OFF” H₂O₂, Au(III), and “turn-OFF-ON” Hg(II) Sensors as Logic Gates and Molecular Keypad Locks. *ACS Omega*.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00858>

Brouwer, A. M. (2011). Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 83(12), 2213–2228.
<https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-09-31>

Chen, J., Sun, H., Ruan, S., Wang, Y., Shen, S., Xu, W., He, Q., & Gao, H. (2015). In vitro and in vivo toxicology of bare and PEGylated fluorescent carbonaceous nanodots in mice and zebrafish: The potential relationship with autophagy. *RSC Advances*, 5(48), 38547–38557. <https://doi.org/10.1039/c5ra05201g>

- Cigales Canga, J. (2016). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de carbono luminiscentes: Carbon Quantum Dots (CQDs)*. 70.
<http://digibuo.uniovi.es/dspace/handle/10651/38769>
- Das, P., Ganguly, S., Mondal, S., Bose, M., Das, A. K., Banerjee, S., & Das, N. C. (2018). Heteroatom doped photoluminescent carbon dots for sensitive detection of acetone in human fluids. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 266, 583–593.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.03.183>
- Ding, H., Zhang, P., Wang, T. Y., Kong, J. L., & Xiong, H. M. (2014). Nitrogen-doped carbon dots derived from polyvinyl pyrrolidone and their multicolor cell imaging. *Nanotechnology*, 25(20). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/20/205604>
- Dung, M. X., Tuan, M. Van, Long, P. T., & Mai, N. T. (2019). Tuning the Emission Color of Hydrothermally Synthesized Carbon Quantum Dots by Precursor Engineering. *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*. <https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4831>
- Fallah, R. N., Azizian, S., Dwivedi, A. D., & Sillanpää, M. (2015). Adsorptive desulfurization using different passivated carbon nanoparticles by PEG-200. *Fuel Processing Technology*, 130(C), 214–223. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.10.018>
- Fan, R. J., Sun, Q., Zhang, L., Zhang, Y., & Lu, A. H. (2014a). Photoluminescent carbon dots directly derived from polyethylene glycol and their application for cellular imaging. *Carbon*, 71, 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.01.016>
- Fan, R. J., Sun, Q., Zhang, L., Zhang, Y., & Lu, A. H. (2014b). Photoluminescent carbon dots directly derived from polyethylene glycol and their application for cellular imaging. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.01.016>
- Gonçalves, H., & Da Silva, J. C. G. E. (2010). Fluorescent carbon dots capped with PEG 200 and mercaptosuccinic acid. *Journal of Fluorescence*, 20(5), 1023–1028.
<https://doi.org/10.1007/s10895-010-0652-y>
- Hao, Y., Gan, Z., Xu, J., Wu, X., & Chu, P. K. (2014). Poly(ethylene glycol)/carbon quantum

- dot composite solid films exhibiting intense and tunable blue-red emission. *Applied Surface Science*, 311, 490–497. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.095>
- Hu, S. L., Niu, K. Y., Sun, J., Yang, J., Zhao, N. Q., & Du, X. W. (2009). One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation. *Journal of Materials Chemistry*, 19(4), 484–488. <https://doi.org/10.1039/b812943f>
- Hu, Y., Liu, Y., Qian, H., Li, Z., & Chen, J. (2010). Coating colloidal carbon spheres with CdS nanoparticles: Microwave-assisted synthesis and enhanced photocatalytic activity. *Langmuir*. <https://doi.org/10.1021/la103191y>
- Inc., Z.-M. (2008). Potencial Zeta: Un Curso Completo en 5 Minutos. *Zeta-Meter Inc.*, 1–22.
- Kunugita, N., Kawamoto, T., & Katoh, T. (1999). p-Nitrophenol. *Nippon Rinsho. Japanese Journal of Clinical Medicine*, 57 Suppl(1), 463–466.
- Latha, M., Aruna-Devi, R., Bogireddy, N. K. R., Rios, S. E. S., Mochan, W. L., Castellon-Uribe, J., & Agarwal, V. (2020). N-doped oxidized carbon dots for methanol sensing in alcoholic beverages. *RSC Advances*, 10(38), 22522–22532. <https://doi.org/10.1039/d0ra02694h>
- Lawson-wood, K. (2018). Determination of Relative Fluorescence Quantum Yields using the FL6500 Fluorescence Spectrometer. *Fluorescence Spectroscopy*, 1–5.
- Lorne, T., Jiménez-Ruiz, M., Rols, S., Escudier, J. M., Rubio-Zuazo, J., Zbiri, M., Galibert, A. M., Soula, B., & Flahaut, E. (2017). Competition between covalent and non-covalent grafting of fluorescein isothiocyanate on double-walled carbon nanotubes: A quantitative approach. *Carbon*, 123(July 2018), 735–743. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.070>
- Mario Vendrell. (2002). Interacción Luz-Materia. *Optica Cristalina*, 85–102.
- Massad-Ivanir, N., Bhunia, S. K., Jelinek, R., & Segal, E. (2018). Porous Silicon Bragg reflector/Carbon dot hybrids: Synthesis, nanostructure, and optical properties. *Frontiers in Chemistry*, 6(NOV), 1–10. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00574>

- Mihalache, I., Radoi, A., Munteanu, C., Kusko, M., & Kusko, C. (2014). Charge storage and memory effect in graphene quantum dots - PEG 600 hybrid nanocomposite. *Organic Electronics*, 15(1), 216–225. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2013.10.031>
- Peng, Z., Ji, C., Zhou, Y., Zhao, T., & Leblanc, R. M. (2020). Polyethylene glycol (PEG) derived carbon dots: Preparation and applications. In *Applied Materials Today*. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100677>
- Sachdev, A., Matai, I., Kumar, S. U., Bhushan, B., Dubey, P., & Gopinath, P. (2013). A novel one-step synthesis of PEG passivated multicolour fluorescent carbon dots for potential biolabeling application. *RSC Advances*, 3(38), 16958–16961. <https://doi.org/10.1039/c3ra42415d>
- Shchipunov, Y. A., Khlebnikov, O. N., & Silant'ev, V. E. (2015). Carbon quantum dots hydrothermally synthesized from chitin. *Polymer Science - Series B*, 57(1), 16–22. <https://doi.org/10.1134/S1560090415010121>
- Shen, J., Zhu, Y., Chen, C., Yang, X., & Li, C. (2011). Facile preparation and upconversion luminescence of graphene quantum dots. *Chemical Communications*. <https://doi.org/10.1039/c0cc04812g>
- Shen, L. (2011). Biocompatible Polymer/Quantum Dots Hybrid Materials: Current Status and Future Developments. *Journal of Functional Biomaterials*, 2(4), 355–372. <https://doi.org/10.3390/jfb2040355>
- Skoog, D., Holler, F., & Crouch, S. (2008). Espectroscopía atómica. In *Principios de análisis fundamental*.
- Tian, P., Tang, L., Teng, K. S., & Lau, S. P. (2018). Graphene quantum dots from chemistry to applications. In *Materials Today Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.09.007>
- Tian, Z., Zhang, X., Li, D., Zhou, D., Jing, P., Shen, D., Qu, S., Zboril, R., & Rogach, A. L. (2017). Full-Color Inorganic Carbon Dot Phosphors for White-Light-Emitting Diodes. *Advanced Optical Materials*, 5(19), 1–9. <https://doi.org/10.1002/adom.201700416>

- Tomczak, N., Liu, R., & Vancso, J. G. (2013). Polymer-coated quantum dots. *Nanoscale*, 5(24), 12018–12032. <https://doi.org/10.1039/c3nr03949h>
- Torresan, P., & Llorente, B. (2014). Metodologías para la obtención de puntos cuánticos de cristales semiconductores de CdSe. *Bitácora Digital*, 2(4), 1–5.
- Xia, C., Zhu, S., Feng, T., Yang, M., & Yang, B. (2019a). Evolution and Synthesis of Carbon Dots: From Carbon Dots to Carbonized Polymer Dots. In *Advanced Science*. <https://doi.org/10.1002/adv.201901316>
- Xia, C., Zhu, S., Feng, T., Yang, M., & Yang, B. (2019b). Evolution and Synthesis of Carbon Dots: From Carbon Dots to Carbonized Polymer Dots. *Advanced Science*, 6(23). <https://doi.org/10.1002/adv.201901316>
- Xu, X., Ray, R., Gu, Y., Ploehn, H. J., Gearheart, L., Raker, K., & Scrivens, W. A. (2004). Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society*, 126(40), 12736–12737. <https://doi.org/10.1021/ja040082h>
- Yan, F., Sun, Z., Zhang, H., Sun, X., Jiang, Y., & Bai, Z. (2019). The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: a review. *Microchimica Acta*, 186(8). <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3688-y>
- Yan, Y., Xia, L., & Ma, L. (2019). Solvent-controlled synthesis of multicolor photoluminescent carbon dots for bioimaging. *RSC Advances*, 9(42), 24057–24065. <https://doi.org/10.1039/c9ra04241e>
- Yang, S. T., Cao, L., Luo, P. G., Lu, F., Wang, X., Wang, H., Meziani, M. J., Liu, Y., Qi, G., & Sun, Y. P. (2009). Carbon dots for optical imaging in vivo. *Journal of the American Chemical Society*, 131(32), 11308–11309. <https://doi.org/10.1021/ja904843x>
- Yuan, F., Li, S., Fan, Z., Meng, X., Fan, L., & Yang, S. (2016). Shining carbon dots: Synthesis and biomedical and optoelectronic applications. In *Nano Today*. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.08.006>

Zhai, Y., Bai, X., Cui, H., Zhu, J., Liu, W., Zhang, T., Dong, B., Pan, G., Xu, L., Zhang, S., & Song, H. (2018). Carbon dot/polyvinylpyrrolidone hybrid nanofibers with efficient solid-state photoluminescence constructed using an electrospinning technique. *Nanotechnology*. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa99be>

APÉNDICE

Apéndice 1

np-CNPEG (PEG 0)			Masa Aproximada / ml		
Volumen de stock deshidratado (μ l)	Peso	Masa/CDT's	g/ml	Volumen (ml)	Promedio
0	0.118037	0	0	0	0
50	0.11839	0.000353	0.0059195	0.05	0.00706
100	0.11865	0.000613	0.011865	0.1	0.00613
150	0.11987	0.001833	0.0179805	0.15	0.01222
200	0.11921	0.001173	0.023842	0.2	0.005865
250	0.1195	0.001463	0.029875	0.25	0.005852
300	0.1199	0.001863	0.03597	0.3	0.00621
350	0.12017	0.002133	0.0420595	0.35	0.00609429
400	0.12059	0.002553	0.048236	0.4	0.0063825
450	0.12084	0.002803	0.054378	0.45	0.00622889
500	0.12108	0.003043	0.06054	0.5	0.006086
				PROMEDIO	0.00681287

Tabla 6 Datos utilizados para calcular la concentración de masa por ml para la muestra "np-CN" (PEG 0)

Apéndice 2

np-CN PEG 12.5			Masa Aproximada / ml		
Volumen de stock deshidratado (μ l)	Peso	Masa/CDT's	g/ml	Volumen (ml)	Promedio
0	0.12002	0	0	0	0
50	0.1203	0.00028	0.006015	0.05	0.0056
100	0.12059	0.00057	0.012059	0.1	0.0057
150	0.12086	0.00084	0.018129	0.15	0.0056
200	0.12117	0.00115	0.024234	0.2	0.00575
250	0.12129	0.00127	0.0303225	0.25	0.00508
300	0.12157	0.00155	0.036471	0.3	0.00516667
350	0.1219	0.00188	0.042665	0.35	0.00537143
400	0.12209	0.00207	0.048836	0.4	0.005175
450	0.12235	0.00233	0.0550575	0.45	0.00517778
500	0.12266	0.00264	0.06133	0.5	0.00528
				PROMEDIO	0.00539009

Tabla 7 Datos utilizados para calcular la concentración de masa por ml para la muestra "np-CNPEG" (PEG 12.5)

Apéndice 3

np-CN PEG 25			Masa Aproximada / ml		
Volumen de stock deshidratado (μ)	Peso	Masa/CDT's	g/ml	Volumen (ml)	Promedio
0	0.139667	0	0	0	0
50	0.13992	0.000253	0.006996	0.05	0.00506
100	0.14034	0.000673	0.014034	0.1	0.00673
150	0.14066	0.000993	0.021099	0.15	0.00662
200	0.14095	0.001283	0.02819	0.2	0.006415
250	0.1412	0.001533	0.0353	0.25	0.006132
300	0.14165	0.001983	0.042495	0.3	0.00661
350	0.14193	0.002263	0.0496755	0.35	0.00646571
400	0.14221	0.002543	0.056884	0.4	0.0063575
450	0.14246	0.002793	0.064107	0.45	0.00620667
500	0.14277	0.003103	0.071385	0.5	0.006206
				PROMEDIO	0.00628029

Tabla 8 Datos utilizados para calcular la concentración de masa por ml para la muestra "np-CNPeg" (PEG 25)

Apéndice 4

np-CN PEG 50			Masa Aproximada / ml		
Volumen de stock deshidratado (μ l)	Peso	Masa/CDT's	g/ml	Volumen (ml)	Promedio
0	0.14315	0	0	0	0
50	0.14351	0.00036	0.0071755	0.05	0.0072
100	0.14379	0.00064	0.014379	0.1	0.0064
150	0.14407	0.00092	0.0216105	0.15	0.00613333
200	0.14443	0.00128	0.028886	0.2	0.0064
250	0.1447	0.00155	0.036175	0.25	0.0062
300	0.14501	0.00186	0.043503	0.3	0.0062
350	0.14534	0.00219	0.050869	0.35	0.00625714
400	0.14569	0.00254	0.058276	0.4	0.00635
450	0.14604	0.00289	0.065718	0.45	0.00642222
500	0.14636	0.00321	0.07318	0.5	0.00642
				PROMEDIO	0.00639827

Tabla 9 Datos utilizados para calcular la concentración de masa por ml para la muestra "np-CNPEG" (PEG 50)

Apéndice 5

R-np-CN			Masa Aproximada / ml		
Volumen de stock deshidratado (μ l)	Peso	Masa/CDT's	g/ml	Volumen (ml)	Promedio
0	0.14192	0	0	0	0
10	0.14193	1E-05	0.0014193	0.01	0.001
20	0.14193	1E-05	0.0028386	0.02	0.0005
30	0.14193	1E-05	0.0042579	0.03	0.00033333
40	0.14193	1E-05	0.0056772	0.04	0.00025
50	0.14193	1E-05	0.0070965	0.05	0.0002
100	0.14193	1E-05	0.014193	0.1	0.0001
150	0.14194	2E-05	0.021291	0.15	0.00013333
200	0.14198	6E-05	0.028396	0.2	0.0003
250	0.14199	7E-05	0.0354975	0.25	0.00028
300	0.142	8E-05	0.0426	0.3	0.00026667
350	0.14201	9E-05	0.0497035	0.35	0.00025714
400	0.14202	0.0001	0.056808	0.4	0.00025
				PROMEDIO	0.00026095

Tabla 10 Datos utilizados para calcular la concentración de masa por ml para la muestra "R-np-CN"

Apéndice 6

Record	Type	Sample Name	Measurement Date and Time	T °C	ZP mV	Mob μmcm/Vs	Cond mS/cm
97	Zeta	CDT's 1	viernes, 20 de marzo de 2020 11:19:58 a.m.	25	-9.04	-0.7088	1.43
Mean 97				25	-9.04	-0.7088	1.43

Record	Type	Sample Name	Measurement Date and Time	T °C	ZP mV	Mob μmcm/Vs	Cond mS/cm
98	Zeta	CDT's 2	viernes, 20 de marzo de 2020 11:22:04 a.m.	25	-6.87	-0.5387	1.53
Mean 98				25	-6.87	-0.5387	1.53

Record	Type	Sample Name	Measurement Date and Time	T °C	ZP mV	Mob μmcm/Vs	Cond mS/cm
99	Zeta	CDT's 3	viernes, 20 de marzo de 2020 11:22:44 a.m.	25	-10.2	-0.796	1.55
Mean 99				25	-10.2	-0.796	1.55

Tabla 11 Datos arrojados por el equipo Z-sizer al caracterizar el potencial Z de la muestra “np-CN” (PEG 0.)

Apéndice 7

Record	Type	Sample Name	Measurement Date and Time	T °C	ZP mV	Mob μmcm/Vs	Cond mS/cm
103	Zeta	CDT's PEG 12.5 1	viernes, 20 de marzo de 2020 05:07:30 p.m.	25.1	-26.2	-2.052	1.69
Mean 103				25.1	-26.2	-2.052	1.69

Record	Type	Sample Name	Measurement Date and Time	T °C	ZP mV	Mob μmcm/Vs	Cond mS/cm
104	Zeta	CDT's PEG 12.5 2	viernes, 20 de marzo de 2020 05:10:56 p.m.	25	-30.1	-2.359	1.89

Record	Type	Sample Name	Measurement Date and Time	T °C	ZP mV	Mob μmcm/Vs	Cond mS/cm
105	Zeta	CDT's PEG 12.5 3	viernes, 20 de marzo de 2020 05:11:57 p.m.	25	-32.7	-2.562	2.01
Mean 105				25	-32.7	-2.562	2.01

Tabla 12 Datos arrojados por el equipo Z-sizer al caracterizar el potencial Z de la muestra “np-CN” (PEG 0.)

Apéndice 8

Record	Type	Sample Name	Measurement Date and Time	T	ZP	Mob	Cond
				°C	mV	μmcm/Vs	mS/cm
107	Zeta	CDT-s PEG 25 1	lunes, 23 de marzo de 2020 12:00:04 p.m.	25.1	-8.79	-0.6887	1.69
Mean 107				25.1	-8.79	-0.6887	1.69

Record	Type	Sample Name	Measurement Date and Time	T	ZP	Mob	Cond
				°C	mV	μmcm/Vs	mS/cm
108	Zeta	CDT-s PEG 25 2	lunes, 23 de marzo de 2020 12:02:09 p.m.	25.1	-9.45	-0.7407	1.82
Mean 108				25.1	-9.45	-0.7407	1.82

	Type	Sample Name	Measurement Date and Time	T	ZP	Mob	Cond
				°C	mV	μmcm/Vs	mS/cm
109	Zeta	CDT-s PEG 25 3	lunes, 23 de marzo de 2020 12:02:49 p.m.	25	-8.64	-0.6775	1.87
Mean 109				25	-8.64	-0.6775	1.87

Tabla 13 Datos arrojados por el equipo Z-sizer al caracterizar el potencial Z de la muestra “np-CN” (PEG 0.)

Apéndice 9

Record	Type	Sample Name	Measurement Date and Time	T	ZP	Mob	Cond
				°C	mV	µmcm/Vs	mS/cm
100	Zeta	CDT's PEG 50 1	viernes, 20 de marzo de 2020 04:48:53 p.m.	25	-10.5	-0.8254	1.64
Mean 100				25	-10.5	-0.8254	1.64

Record	Type	Sample Name	Measurement Date and Time	T	ZP	Mob	Cond
				°C	mV	µmcm/Vs	mS/cm
101	Zeta	CDT's PEG 50 2	viernes, 20 de marzo de 2020 04:51:58 p.m.	25.1	-8.29	-0.65	1.78
Mean 101				25.1	-8.29	-0.65	1.78

Record	Type	Sample Name	Measurement Date and Time	T	ZP	Mob	Cond
				°C	mV	µmcm/Vs	mS/cm
102	Zeta	CDT's PEG 50 3	viernes, 20 de marzo de 2020 04:52:44 p.m.	25.1	-10.4	-0.8172	1.88
Mean 102				25.1	-10.4	-0.8172	1.88

Tabla 14 Datos arrojados por el equipo Z-sizer al caracterizar el potencial Z de la muestra “np-CN” (PEG 0.)

ANEXOS

ARTÍCULOS PUBLICADOS:

Latha, M., Aruna-Devi, R., Bogireddy, N. K. R., **Rios, S. E. S.**, Mochan, W. L., Castellon-Uribe, J., & Agarwal, V. (2020). N-doped oxidized carbon dots for methanol sensing in alcoholic beverages. *RSC Advances*, 10(38), 22522–22532. <https://doi.org/10.1039/d0ra02694h>.



RSC Advances

PAPER



Cite this: *RSC Adv.*, 2020, 10, 22522

N-doped oxidized carbon dots for methanol sensing in alcoholic beverages†

M. Latha,^a R. Aruna-Devi,^a N. K. R. Bogireddy,^a Sergio E. S. Rios,^a W. L. Mochan,^b J. Castellon-Uribe^a and V. Agarwal^{b**a}

Methanol (MeOH) adulteration in alcoholic beverages resulting in irreparable health damage demands highly sensitive and cost-effective sensors for its quantification. As carbon dots are emerging as new biocompatible and sustainable light-emitting detectors, this work demonstrates the hydrothermally prepared nitrogen-doped oxidized carbon dots (NOCDs) as on-off fluorescent nanoprobe to detect MeOH traces in water and alcoholic beverages. The presence of 1% of MeOH in distilled water is found to decrease the NOCD fluorescent emission intensity by more than 90% whereas up to 70% ethanol (EtOH) content changes the signal to within 20% of its initial value. HR-TEM analysis reveals the agglomeration of the nanoprobe suspended in MeOH. Due to their selectivity towards MeOH, the fluorescent nanoprobe were successfully tested using a few MeOH spiked branded and unbranded Mexican alcoholic beverages. Varying degrees of signal quenching is observed from the fluorescent nanoprobe dispersed in different pristine beverages with a detection limit of less than 0.11 v%. Herein, we establish a new perspective towards economically viable non-toxic fluorescent probes as a potential alternative for the detection of MeOH in alcoholic beverages.

Received 24th March 2020
Accepted 2nd June 2020

DOI: 10.1039/d0ra02694h

rsc.li/rsc-advances

Naveen Kumar Reddy Bogireddy, **Sergio Eduardo Sotelo Rios**, Vivechana Agarwal. Simple One Step Synthesis of Dual Emissive Heteroatom Doped Carbon Dots for Acetone sensing in Commercial Products and Cr (VI) reduction, Chemical Engineering Journal, 2021, 128830, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128830>.



Chemical Engineering Journal

Available online 7 February 2021, 128830

In Press, Journal Pre-proof



Simple One Step Synthesis of Dual Emissive Heteroatom Doped Carbon Dots for Acetone sensing in Commercial Products and Cr (VI) reduction

Naveen Kumar Reddy Bogireddy  , Sergio Eduardo Sotelo Rios, Vivechana Agarwal  

Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, UAEM, Av. Univ. 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos, 62209, México

Received 10 August 2020, Revised 25 January 2021, Accepted 31 January 2021, Available online 7 February 2021.

71

TRABAJOS EXTRAS OBTENIDOS

R-np-CN

Para la síntesis de los CDT's de emisión roja, el aumento en el potencial de hidrógenos disponibles en el solvente de la solución precursora se ha utilizado para obtener mejores resultados en síntesis de CDT's con multi-emisión obteniendo mayor cambio en los centros radiativos y no radiativos de recombinación, con ello se busca insertar subniveles en el gap con menores energías para obtener una emisión de menor energía y mayor longitud de onda. Se ha comprobado que al utilizar los mismos precursores se puede obtener un gradiente de tamaños de las np-CN (entre 2.4 nm y 4.2nm) utilizando diferentes solventes durante el método de solvotermal. (Y. Yan et al., 2019)

SÍNTESIS DE LAS np-CN CON EMISIÓN ROJA (R-np-CN)

Para sintetizar las R-np-CN se disolvieron 0.8333 g de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) y 1.6666 g de urea (CH_4N_2O) en una disolución al 0.01 M de ácido clorhídrico (HCl) en ácido fórmico (CH_2O_2) con un agitador magnético durante 15 minutos, posteriormente la solución fue colocada en el cilindro de teflón dentro del autoclave de acero inoxidable (con un volumen total de 25 ml), cerrado e introducido a la mufla para someterlo a un tratamiento térmico a 160 °C durante 4 h. (Y. Yan et al., 2019)

SEPARACIÓN DE TAMAÑO DE LAS R-np-CN

Para la separación de tamaño, la solución obtenida después del tratamiento solvotermal se somete a ciclos de lavado, centrifugando cada la solución a 15,000 rpm durante 15 minutos (Yan Y. , 2019) retirando el sobrenadante, agregando agua destilada cada ciclo de lavado, introduciendo al ultrasonido la solución durante 15 minutos y repitiendo el ciclo de centrifuga (véase en la Ilustración), hasta retirar la mayoría de las np-CN más pequeñas (presentes

en el sobrenadante) y obtener en el sedimento las partículas más grandes, que en su mayoría R-np-CN (aglomeraciones presentes en el sedimento). Durante los lavados se obtuvieron 5 muestras en distintas partes del ciclo de lavado, las cuales se muestra su espectro de PL (véase en la gráfica 16-17 y en la Ilustración 13)

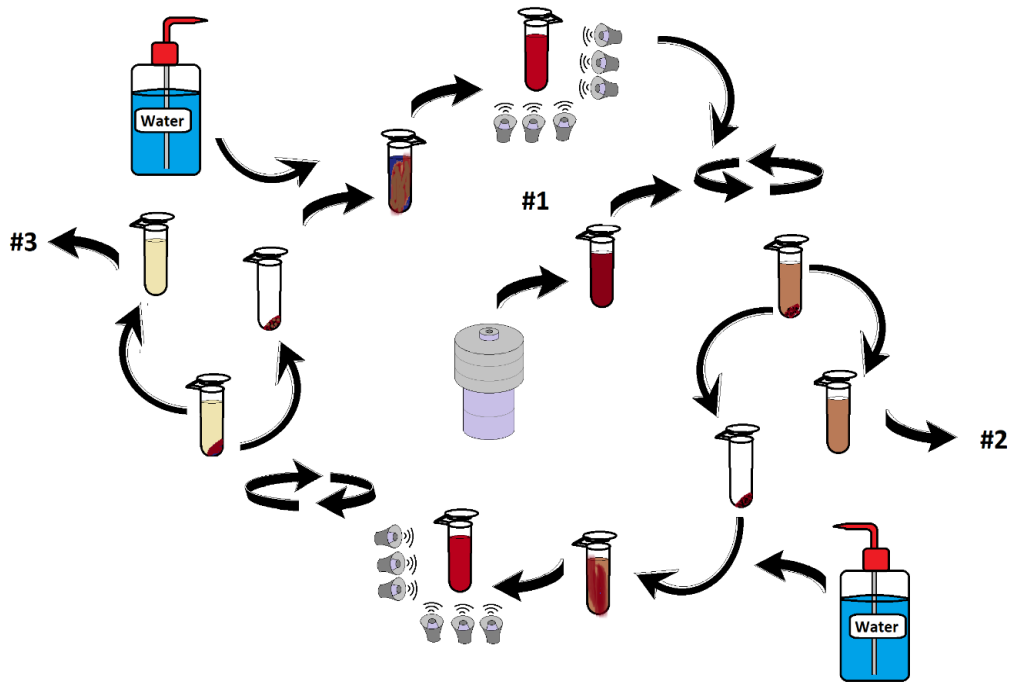
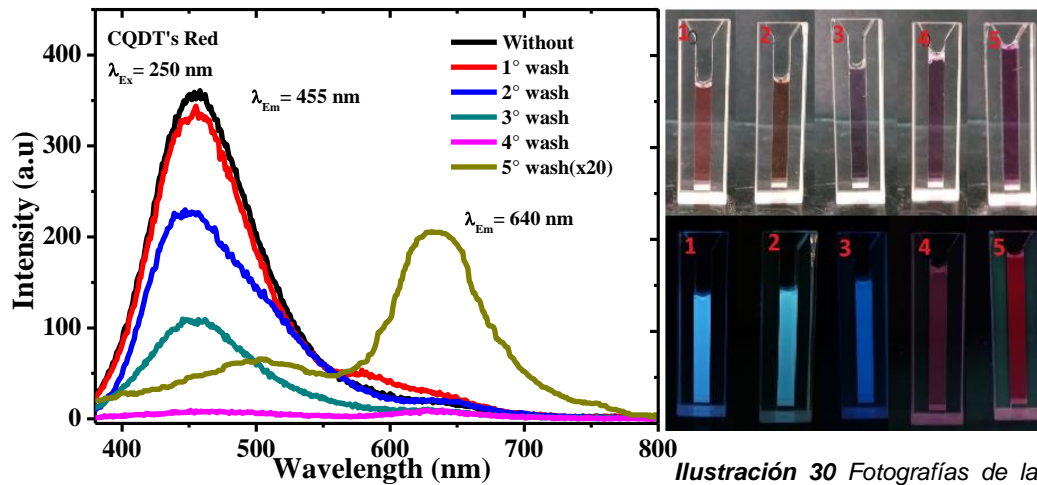
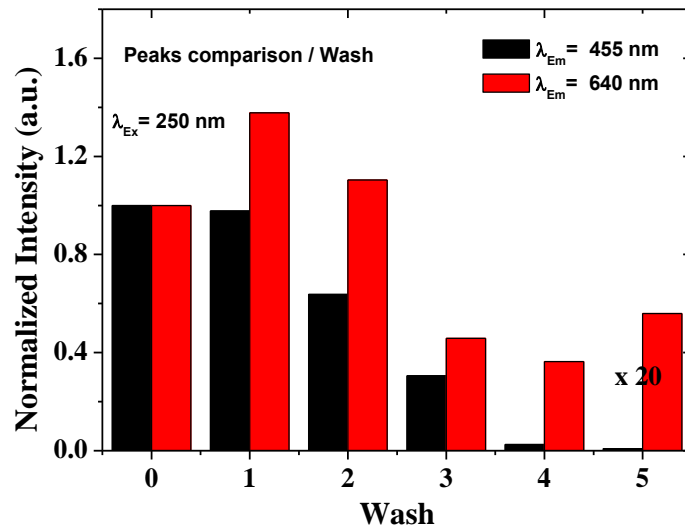


Ilustración 29 Ciclo de lavado y separación de las R-np-CN; Dónde al retirar del autoclave (se obtiene la muestra 1), la solución se centrifuga, se separa el sobrenadante del sedimento (el sobrenadante se retira como muestra 2), se agrega agua destilada al sedimento, se introduce al ultrasonido durante 15 minutos, la solución se centrifuga, se separa el sobrenadante del sedimento (el sobrenadante se retira como muestra 3) se agrega agua destilada al sedimento, se mete al ultrasonido 15 minutos, y se repite el proceso las veces necesarias.



Gráfica 26 Gráfica de PL de las muestras obtenidas durante los ciclos de lavado (de lado izquierdo).

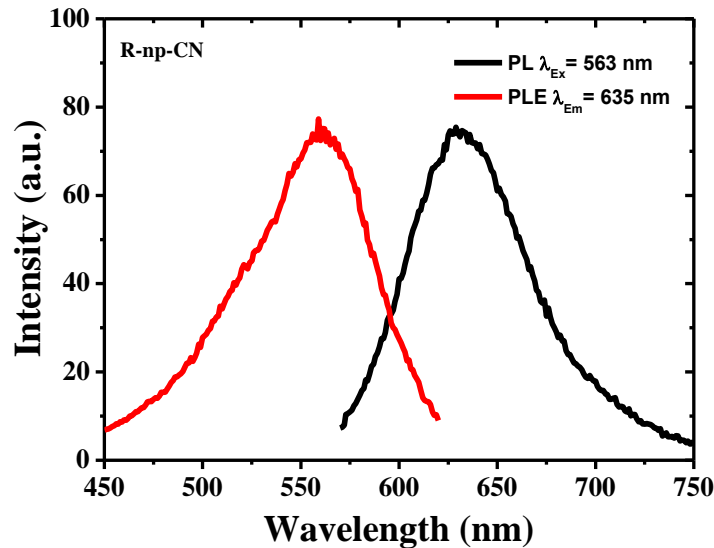
Ilustración 30 Fotografías de las muestras obtenidas durante el ciclo de lavado con luz visible (parte superior) y con luz UV $\lambda=364$ nm (parte inferior) (de lado derecho).



Gráfica 27 Comparación de intensidad en los dos picos presentes en las R-np-CN ($\lambda_{Em1}= 455$ nm y $\lambda_{Em2}= 640$ nm) utilizando una excitación con $\lambda_{Ex}=250$ nm

ESPECTROSCOPIA DE PL y PLE

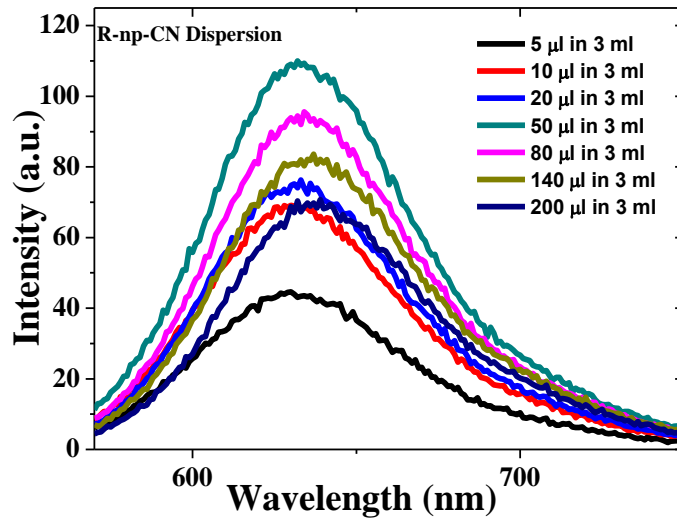
Al obtener las R-np-CN lavadas y separadas de las demás np-CN de menor tamaño a 4.2 nm, donde se obtuvieron los espectros de PL y PLE (Véase en la gráfica 18)



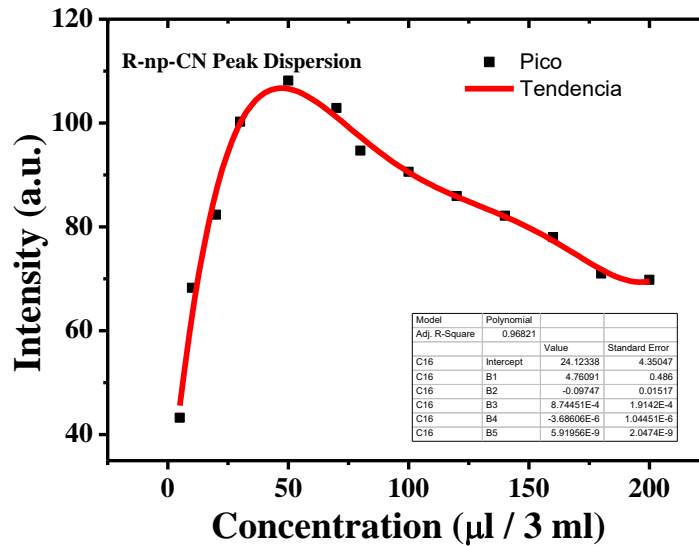
Gráfica 28 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) y fotoluminiscencia de excitación (PLE)

Para algunas aplicaciones (dependiendo de la intensidad de luminiscencia de la partícula) es necesario obtener la dispersión óptima de np-CN por cada ml, de esta manera aumentará la eficiencia del volumen de R-np-CN para realizar las pruebas a lo largo de este trabajo.

Al realizar la prueba de dispersión, podemos apreciar que la dispersión óptima en las R-np-CN es de 50 μ l de la muestra por 1 ml de agua (Véase en la gráficas 19)



Gráfica 29 Espectro de PL de las R-np-CN en diferentes concentraciones, comparando intensidad / concentración



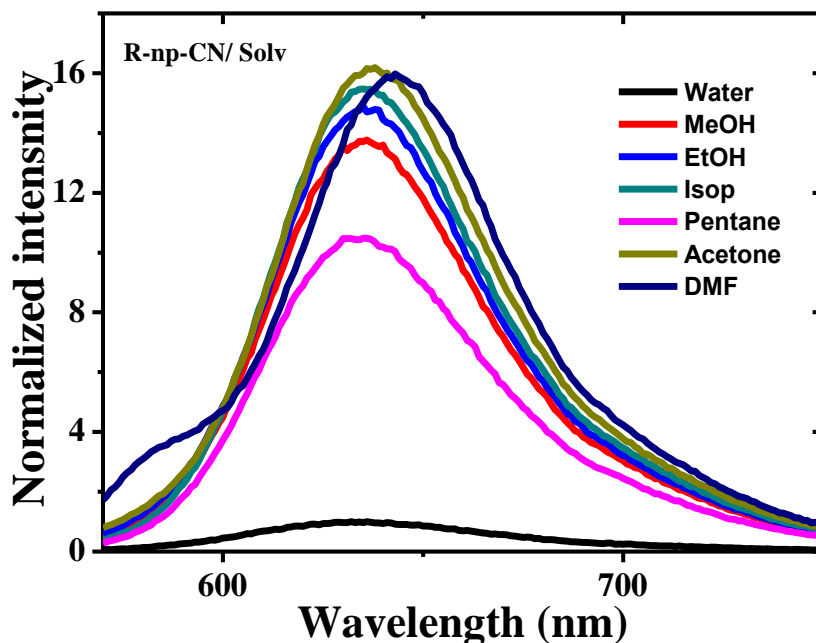
Gráfica 30 comparación de los picos máximos de PL en diferentes concentraciones para encontrar la dispersión óptima.

SELECTIVIDAD

Al tener la óptima dispersión de R-np-CN se procede a realizar pruebas de selectividad, esto busca estudiar un cambio en la PL, ya sea un cambio del pico de emisión (qué provocaría un cambio de color de emisión y/o un cambio en su intensidad) en presencia de diferentes contaminantes, por lo tanto se procede a medir la luminiscencia de las R-np-CN dispersas en: diferentes solventes, algunos contaminantes y en iones metálicos dispersos en agua desionizada.

SOLVENTES

Para la selectividad en solventes, primero se toma la referencia de la PL de las R-np-CN dispersas en agua desionizada, utilizando 50 μ l de la muestra por 1 ml de solvente, a lo que normalizando la intensidad de PL se obtuvieron los siguientes espectros al comparar la PL de las R-np-CN dispersas en algunos los solventes. (Véase en la gráfica 20 & ilustración 13)



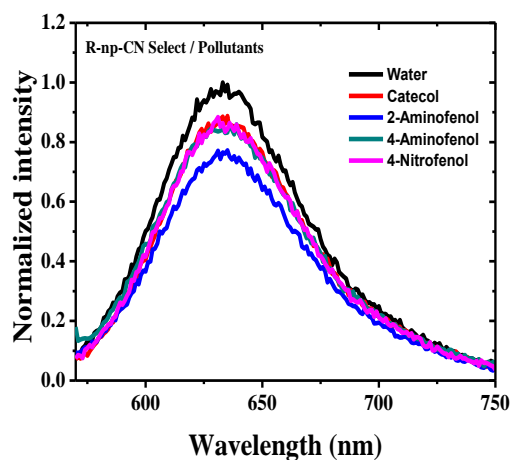
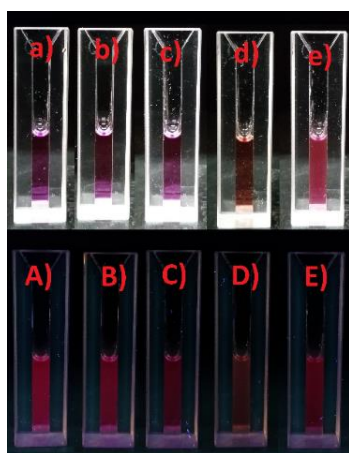
Gráfica 31 Gráfica de PL de las R-np-CN dispersas en diferentes solventes.



Ilustración 31 *R-np-CN* dispersas en: **a)** y **A)** Agua, **b)** y **B)** Metanol, **c)** y **C)** Etanol, **d)** y **D)** Isopropanol, **e)** y **E)** Pentano, **f)** y **F)** Acetona, **g)** y **G)** DMF, dónde **a), b), c), d), e) f) y g)** Están en expuestas a luz visible y **A), B), C), D), E) F) y G)** están expuestas a luz UV ($\lambda = 364 \text{ nm}$).

CONTAMINANTES

Para la selectividad de algunos contaminantes (Catecol, 2-Aminofenol, 4-Aminofenol, 4-Nitrofenol) se utilizaron soluciones a una concentración de 1 mM en agua desionizada, posteriormente fueron agregados 50 μl de la muestra por 1 ml de la solución preparada. Dónde se obtuvieron las siguientes respuestas. (Véase en la gráfica 21 & Ilustración 14)



Gráfica 32 *PI* de las *R-np-CN* dispersos en soluciones acuosas de diferentes contaminantes (costado derecho).

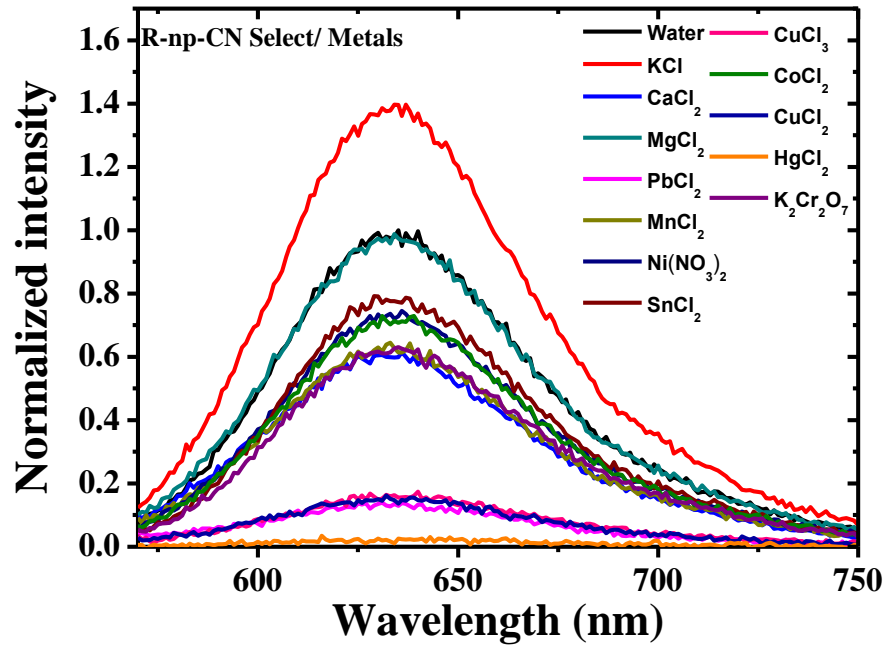
Ilustración 32 R-*np*-CN dispersas en: **a)** y **A)** Agua, **b)** y **B)** Catecol, **c)** y **C)** 2-Aminofenol, **d)** y **D)** 4-Aminofenol, **e)** y **E)** 4-Nitrofenol, dónde **a), b), c), d) & e)** Están en expuestas a luz visible y **A), B), C), D) & E)** están expuestas a luz UV ($\lambda = 364 \text{ nm}$) (costado izquierdo).

Iones metálicas

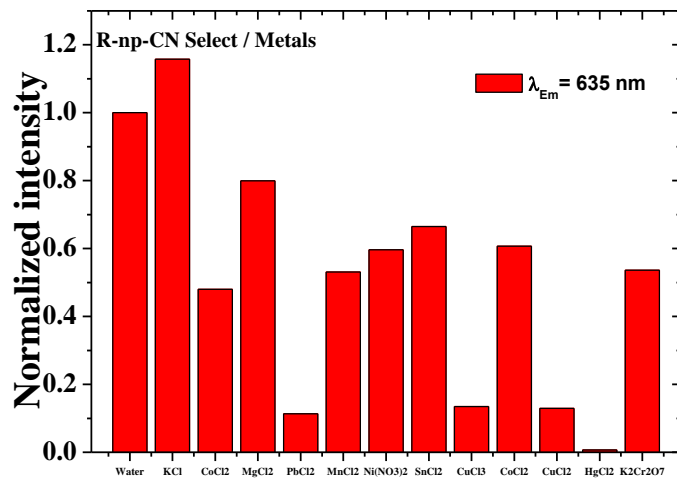
Al igual que en las pruebas de selectividad en contaminantes, se realizaron soluciones acuosas con una concentración de 1 mM de sales metálicas (KCl, CaCl₂, MgCl₂, PbCl₂, MnCl₂, Ni(NO₃)₂, SnCl₂, CuCl₂, CoCl₂, CuCl, HgCl₂ y K₂Cr₂O₇) en agua desionizada agregando 50 μl de la muestra por 1 ml de solución y se procedió a medir la PL, dónde se obtuvieron los siguientes resultados (Véase en la ilustración 15 y Gráficas 22 y 23)



Ilustración 33 R-*np*-CN dispersas en: **a)** y **A)** Agua, **b)** y **B)** KCl, **c)** y **C)** CaCl₂, **d)** y **D)** MgCl₂, **e)** y **E)** PbCl₂, **f)** y **F)** MnCl₂, **g)** y **G)** Ni(NO₃)₂, **h)** y **H)** SnCl₂, **i)** y **I)** CuCl₂, **j)** y **J)** CoCl₂, **k)** y **K)** CuCl, **l)** y **L)** HgCl₂, **m)** y **M)** K₂Cr₂O₇ dónde **a), b), c), d), e), f), g), h), i), j), k), l) y m)** Están en expuestas a luz visible y **A), B), C), D), E), F), G), H), I), J), K), L) y M)** están expuestas a luz UV ($\lambda = 364 \text{ nm}$).



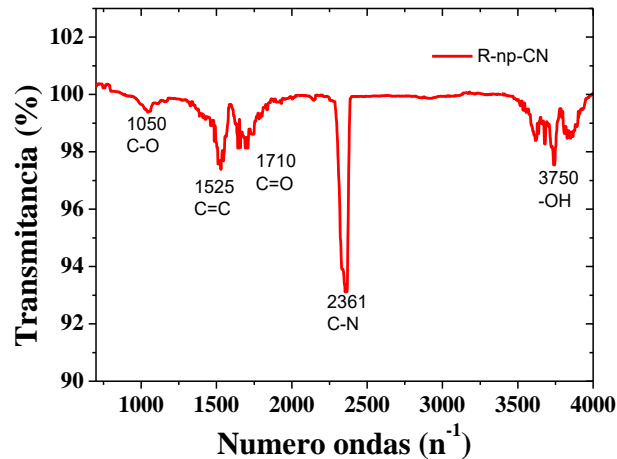
Gráfica 33 R-np-CN dispersas en diferentes soluciones acuosas con distintos iones metálicos.



Gráfica 34 Comparación de picos máximos de las R-np-CN dispersas en soluciones acuosas con diferentes contaminantes.

FT-IR

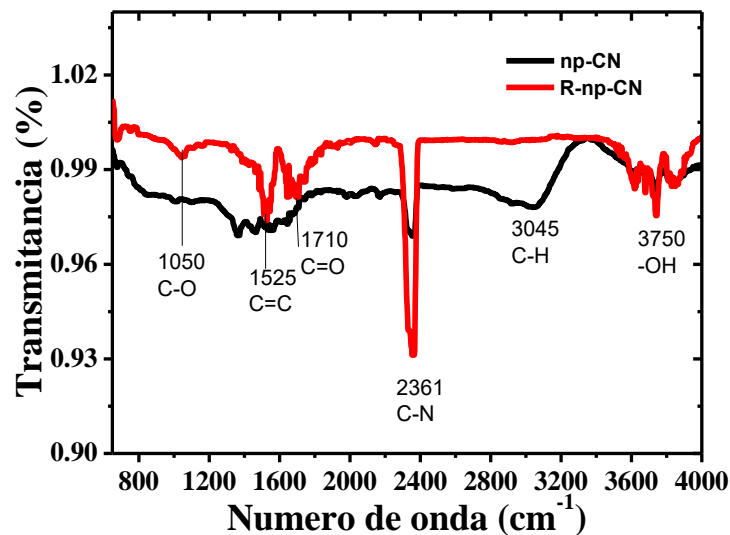
La caracterización FT-IR se realizó en las R-np-CN, obteniendo un espectro mostrado en la gráfica 24. Obteniendo picos de absorción en los números de onda: 1050 n^{-1} correspondiente a enlaces simples de (C-O), 1525 n^{-1} correspondiente a enlaces dobles de carbono (C=C), 1710 n^{-1} correspondiente a enlaces dobles de carbono y oxígeno (C=O), 2361 n^{-1} correspondiente a enlaces simples de carbono y nitrógeno (C-N) y 3750 n^{-1} correspondiente a terminaciones de oxígeno e hidrógeno (-OH). (Yan Y. , 2019)



Gráfica 35 Espectro de transmitancia de la espectroscopia FT-IR de las R-np-CN

Comparación de espectros de transmitancia (FT-IR)

Debido a que se utilizaron los mismos precursores para las muestras np-CN y R-np-CN, pero con diferentes tratamientos, uno en hidrotérmico y el otro en solvotérmico con un electrolito ácido, se procede a comparar los cambios que hay entre las np-CN y las R-np-CN donde difieren en algunos números de onda como en el número de onda 3045 n^{-1} correspondiente a enlaces simples de carbono e hidrógeno (C-H) y los demás concuerdan con los demás picos. (Véase en la gráfica 25)



Gráfica 36 Comparación del espectro de las np-CN y R-np-CN en función de transmitancia de la espectroscopia FT-IR

CONCENTRACIÓN

Tras caracterizar las propiedades ópticas y selectivas de las R-np-CN en la solución base, se procede a caracterizar la concentración de las R-np-CN dispersas por ml para posteriormente ser utilizadas en diferentes aplicaciones. Para ello se depositaron dos volúmenes constantes (10 ul y 50 ul) de la solución base sobre una oblea de Si cristalino (con una dimensión de 1 cm²) por el método de “Drop Casting” obteniendo los datos mostrados en la tabla 7