



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DEL ESTADO DE
MORELOS**

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

(CIICAP)

**Síntesis y caracterización de los puntos de carbono a
partir de semilla de aguacate para aplicación en
remediación ambiental**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRIA EN INGENIERIA Y CIENCIAS APLICADAS

ING. JESÚS MEJÍA ÁVILA

DIRECTORES DE TESIS

DRA. VIVECHANA AGARWAL, DR. YOGESH KUMAR

**SINODALES: DRA. MIRIAM RANGEL AYALA, DR. EDUARDO ANTUNEZ
CERÓN, DR. VÍCTOR BARBA LÓPEZ**

CUERNAVACA, MORELOS

AGOSTO 2023

Resumen

Los puntos de carbono (CDs) son viables desde una perspectiva sostenible y escalable, siendo generados mediante métodos de síntesis de bajo impacto ambiental. Estos fueron obtenidos a partir de semillas de aguacate mediante procesos de carbonización llevados a cabo a diversas temperaturas (250, 400 y 600 °C). Posteriormente, se emplearon como nanosondas fluorescentes con el fin de detectar iones de metales pesados. Se encontró que los CDs demostraron una marcada selectividad hacia los iones Cr^{6+} y Cu^{2+} , funcionando como sensores fluorescentes de apagado. El aumento en la temperatura de carbonización no solo condujo a una reducción en las dimensiones de los CDs de 4.6 a 3.2 nm, sino que también mejoró su cristalinidad y su capacidad de detectar los iones $\text{Cu}^{2+}/\text{Cr}^{6+}$. A pesar de que los CDs se comportan como sensores ópticos precisos en un rango de concentraciones bajas para los iones Cu^{2+} , se observa que en concentraciones más elevadas se produce una floculación visible a simple vista. Esta característica limita su aplicabilidad para el tratamiento de agua en estas circunstancias. Se resalta la alta sensibilidad de los CDs sintetizados a 600 °C, evidenciada por su bajo límite de detección (LOD) de 0.04 nM y 0.09 nM para los iones Cr^{6+} y Cu^{2+} respectivamente. Además, se exploró la capacidad de los CDs para inducir la floculación de iones Pb^{2+} y Cd^{2+} , logrando porcentajes de remoción de hasta un 98%. Esta propiedad hace que los CDs sean potencialmente aplicables en la purificación de agua contaminada con estos metales pesados. Las pruebas de sensibilidad realizadas en muestras de agua de río/grifo respaldan con éxito la eficacia de estas partículas propuestas en diversas aplicaciones de la vida real.

Abstract

Carbon dots (CDs) are viable from a sustainable and scalable perspective, generated through environmentally friendly synthesis methods. These were derived from avocado seeds through carbonization processes carried out at various temperatures (250, 400, and 600 °C). Subsequently, they were employed as fluorescent nanoprobe for the detection of heavy metal ions. It was found that the CDs exhibited notable selectivity towards Cr^{6+} and Cu^{2+} ions, functioning as fluorescent turn-off sensors. The increase in carbonization temperature not only led to a reduction in CD dimensions from 4.6 to 3.2 nm, but also improved their crystallinity and their ability to detect $\text{Cu}^{2+}/\text{Cr}^{6+}$ ions. Despite behaving as accurate optical sensors within a low concentration range for Cu^{2+} ions, it's observed that at higher concentrations, visible flocculation occurs, limiting their applicability for water treatment under such circumstances. The high sensitivity of CDs synthesized at 600 °C is highlighted, demonstrated by their low limits of detection (LOD) of 0.04 nM and 0.09 nM for Cr^{6+} and Cu^{2+} ions, respectively. Additionally, the capacity of CDs to induce the flocculation of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions was explored, achieving removal percentages of up to 98%. This property potentially makes CDs applicable to purify water contaminated with these heavy metals. Successful sensitivity tests conducted on river/tap water samples endorse the efficacy of these proposed particles in various real-life applications.

Agradecimientos

Quiero expresar mi sincero agradecimiento a mi familia por su apoyo inquebrantable y aliento a lo largo de mi camino. Su confianza en mí ha sido una fuerza impulsora que me ha llevado hacia adelante.

Estoy profundamente agradecido con la Dra. Vivechana por su orientación, mentoría y dedicación a mi crecimiento. Su experiencia y perspicacia han sido invaluable para moldear mi comprensión y mejorar mis habilidades. Su pasión por la educación y la investigación es verdaderamente inspiradora. También agradezco al Dr. Yogesh por sus valiosas contribuciones y orientación. Su experiencia y disposición para compartir su conocimiento han sido fundamentales para ampliar mis perspectivas. También quiero agradecer sinceramente a los sinodales de mi tesis por su tiempo, expertise y contribuciones. Su evaluación y retroalimentación han enriquecido mi trabajo y me han ayudado a alcanzar un mayor nivel de excelencia en mi investigación. Estoy agradecido/a por su compromiso y dedicación en esta etapa crucial de mi formación académica. Un agradecimiento especial va para todo el equipo del grupo de investigación de la Dra. Vivechana. Su espíritu colaborativo, dedicación y trabajo arduo han creado un entorno dinámico y de apoyo para el aprendizaje y la innovación. Juntos, hemos alcanzado hitos notables y estoy orgulloso de ser parte de este equipo excepcional. Una vez más, gracias a todos por ser parte integral de mi camino. Su apoyo y mentoría han sido cruciales en mi crecimiento y desarrollo. Realmente tengo la suerte de tener a personas tan increíbles en mi vida.

Dedicatoria

Dedico este logro a mi amada familia, cuyo apoyo incondicional y amor constante han sido mi fuente de inspiración. Su aliento ha iluminado cada paso de este camino.

Contenido

Resumen	i
Abstract	ii
Agradecimientos	iii
Dedicatoria	iv
1.1 Introducción	17
1.2 Antecedentes.....	18
2.- Marco teórico.....	20
2.1- Clasificación de puntos de carbono	20
2.2 Propiedades de los CDs	21
2.4 Síntesis de puntos de carbono	23
2.5 Métodos de síntesis.....	24
2.6 Puntos de carbono obtenidos mediante síntesis verde.....	26
2.7 Contaminación del agua y sectores que la contamina	30
2.8 Contaminantes potenciales	31
2.9 Floculación.....	32
3.1.Planteamiento del problema.....	35
3.2.Justificación	35
3.3.Hipótesis.....	35
3.4 Objetivo.....	35
3.4.1 Objetivos específicos	36
4.1 Desarrollo experimental.....	36
5. Resultados	37
5.1.- Caracterización estructural y óptica de CDs	37
5.2.- Propiedades ópticas de los CDs	42

5.3.-Deteccion de iones metálicos	44
5.4.- Sensor fluorométrico Cr ⁶⁺ y Cu ²⁺ basado en CD	44
5.5.- Estudios de sensibilidad	46
5.6.- Floculación de complejos metálicos Cu ²⁺ Pb ²⁺ y Cd ²⁺	49
5.7.- Posibles mecanismos de extinción de emisiones	61
5.8.- Verificación de selectividad/sensibilidad en muestra de agua de grifo/río ...	66
6.- Conclusiones.....	69
7. Referencias.....	71
8. Apéndice	93
9.-Anexos.....	127

Índice de figuras

Figura 1. Diferentes colores de emisión de CDs variando tamaño de partícula.	18
Figura 2.- CDs fluorescentes, detección de tejidos dañados. ⁷	19
Figura 3.-Clasificación de CDs: GDs (puntos de grafeno), CDs (puntos de carbono), CNDs (nanopuntos de carbono) y CPDs (puntos de polímero carbonizados)	21
Figura 4.- Diagrama de Jablonski	22
Figura 5.- a) Diagrama esquemático que muestra el proceso de síntesis de los CD y b) Representación esquemática el efecto de la temperatura de síntesis sobre la dimensión media y el grado de grafitización de los CD.....	37
Figura 6.- Imagen TEM de puntos de carbono preparados a partir de semillas de aguacate sintetizadas a tres temperaturas de carbonización (a) 250 °C (escala: 20 nm), (b) 400 °C (escala: 10 nm) y (c) 600 °C (escala: 20 nm) (d) Histograma que demuestra la distribución del tamaño de las partículas. Las dimensiones promedio de 4,57, 3,8 y 3,2 nm para CD-250, CD-400 y CD 600 se estimaron sobre 150, 154 y 300 números de partículas, respectivamente (e) patrón XRD de puntos de carbono	38
Figura 7.- Análisis XPS del CD-600 (a) espectro de sondeo XPS (el recuadro muestra el espectro N1s de alta resolución), (b) espectro C1s de alta resolución, (c) espectro O1s de alta (d) FT- Espectros IR de CD-250, CD-400 y CD-600, y espectros de absorción UV-vis (línea negra), espectros de excitación PL (PLE: rojo) y espectros de emisión PL (PL: azul) (e) CD-400 y (f) CD-600.	40
Figura 8.-Composición elemental de CD calculada a partir del análisis XPS	40

Figura 9.-TGA de semillas de aguacate (velocidad de calentamiento 20° C por minuto).....41

Figura 10.-CD-250 (a) Espectros de absorción UV-vis (línea negra), excitación PL (PLE: rojo) medidos a una longitud de onda de emisión fija de 425 nm y espectros de emisión PL (PL: azul) de CD a 250 °C, (b) Espectros de emisión de CD a diferentes longitudes de onda de excitación y (c) Variación de la intensidad de longitud de onda máxima de emisión de PL en función de la longitud de onda de excitación. CD-400 (d) Espectros de absorción UV-vis (línea negra), excitación PL (PLE: rojo) medidos a una longitud de onda de emisión fija de 406 nm y espectros de emisión PL (PL: azul) de CD a 400 °C, (e) Espectros de emisión de CD a diferentes longitudes de onda de excitación y (f) Variación de la intensidad de longitud de onda máxima de emisión de PL en función de la longitud de onda de excitación. CD-600 (g) Espectros de absorción UV-vis (línea negra), excitación PL (PLE: rojo) medidos a una longitud de onda de emisión fija de 375 nm y espectros de emisión PL (PL: azul) de CD a 600 °C, (h) Espectros de emisión de CD a diferentes longitudes de onda de excitación y (i) Variación de la intensidad de longitud de onda máxima de emisión de PL en función de la longitud de onda de excitación. 43

Figura 11.- Estudio de selectividad del sensor fluorométrico a diferentes iones metálicos, basado en CDs obtenidos a (a) 250, (c) 400 y (e) 600 °C, y (b), (d) y (f) son la PL normalizada correspondiente (F/F_0 , donde F representa la intensidad PL de las CD en presencia de diferentes iones metálicos (2 mM) dividida por F_0 (señal PL del control, es decir, la intensidad PL de las CD en agua desionizada).....45

Figura 12.-Estudios de sensibilidad realizados en CD-400 (a) en función de la concentración de Cr^{6+} (de 0,01 μM a 400 μM), (b) Curva de calibración de Stern-Volmer de iones Cr^{6+} (0,01–0,05 μM), (c) El rango lineal para detectar iones Cr^{6+} de 50–300 μM , 3,8 mg/mL (d) Rango de concentración de Cu^{2+} (0,05–180 μM) (e) Curva de calibración Stern-Volmer de iones Cu^{2+} (0,01–

0,05 μM)47

Figura 13.-Estudios de sensibilidad realizados en CD-600 (a) con diferentes concentraciones de Cr^{6+} (de 0,5 nM a 200 μM), (b) Curva de calibración Stern-Volmer de iones Cr^{6+} (0,5–0,9 nM), (c) El rango lineal para detectar iones Cr^{6+} de 30–200 μM , (d) rango de detección de iones Cu^{2+} (0,006–5,2 μM), (e) curva de calibración Stern-Volmer de F_0/F de iones Cu^{2+} (0,006–0,009 μM) y (f) El rango lineal para detectar iones Cu^{2+} de 1.5-4. μM48

Figura 14.-Experimento de floculación visualizado a la luz del día (mitad superior) y luz ultravioleta (mitad inferior) en dos concentraciones diferentes de Cu^{2+} (a) CD-250; no se observó floculación (mostrado solo para alta concentración) (b) CD-400 (c) CD-600. Los recuadros muestran los flóculos después de la centrifugación.49

Figura 15.- (a) Espectros de absorbancia de CD (CD-600) a diferentes concentraciones (Recuadro: espectros de absorbancia de solución de Cu^{2+} a diferente concentración) como referencia/control y (b) espectros de absorbancia de Cu^{2+} (0,8 mM) + CD a diferentes concentraciones, recuadro: la absorbancia aumenta a 275 nm a medida que aumenta la concentración de CD con respecto a Cu^{2+} (analizado a 2 concentraciones 0,8 y 5 mM de Cu^{2+}) (c) porcentaje de extinción de PL de CD-600 en presencia de solución de Cu^{2+} (0,8 y 5 mM), estudiadas en función de las concentraciones de CD.51

Figura 16.- . a) Análisis de absorbancia manteniendo constante Pb^{2+} (2mM), cambiando concentración de CDs (rango de concentración 0.038 – 2.28 mg/mL), b) % de remoción con Pb^{2+} constante (2mM), c) Análisis de fotoluminiscencia manteniendo constante Pb^{2+} cambiando concentración de CDs (rango de concentración 0.038 – 2.28 mg/mL), d) % de quenching manteniendo CDs constante el Pb^{2+} . e) Análisis de absorbancia manteniendo constante CDs (0.38 mg/mL), cambiando concentración de Pb^{2+} (rango de concentración 9 – 0.126 mM), f) % de remoción con CDs constante (0.38

mg/mL), g) Análisis de fotoluminiscencia manteniendo constante CDs (0.38 mg/mL) cambiando concentración de Pb^{2+} (rango de concentración 9 – 0.126 mM), h) % de quenching manteniendo constante CDs (0.38 mg/mL) cambiando concentración de Pb^{2+} (9-0.126 mM).53

Figura 17.-Remoción de Pb^{2+} cambiando concentración de CDs54

Figura 18.- a) Análisis de absorbancia manteniendo constante Cd^{2+} (2mM), cambiando concentración de CDs (rango de concentración 0.038 – 2.28 mg/mL), b) % de remoción con Cd^{2+} constante (2mM), c) Análisis de fotoluminiscencia manteniendo constante Cd^{2+} cambiando concentración de CDs (rango de concentración 0.038 – 2.28 mg/mL), d) % de quenching manteniendo CDs constante el Cd^{2+} . e) Análisis de absorbancia manteniendo constante CDs (0.76 mg/mL), cambiando concentración de Cd^{2+} (rango de concentración 5 – 0.04 mM), f) % de remoción con CDs constante (0.76 mg/mL), g) Análisis de fotoluminiscencia manteniendo constante CDs (0.76 mg/mL) cambiando concentración de Cd^{2+} (rango de concentración 5 – 0.04 mM), h) % de quenching manteniendo constante CDs (0.76 mg/mL) cambiando concentración de Pb^{2+} (5 -0.04 mM)..56

Figura 19.- Remoción de Cd^{2+} cambiando concentración de CDs.....57

Figura 20.- Analisis de potencial z a) Cambiando concentración de CDs + Pb^{2+} (2mM), b) manteniendo la concentración de CDs (0,38mg/mL), cambiando la concentración de Pb^{2+} (0.126- 9 mM), c) Cambiando concentración de CDs + Cd^{2+} (2mM), d) manteniendo la concentración de CDs (0.76mg/mL), cambiando la concentración de Cd^{2+} (0.04 – 5.6 mM).....59

Figura 21.- a) FTIR de CDs + Cd^{2+} (residuo de la floculación) concentraciones de 10, 5, y 2 mM., b) FTIR de CDs+ Pb^{2+} (residuo de la floculación) en concentraciones de 10, 5, y 2 mM.61

Figura 22.- Estudios de sensibilidad realizados en agua de río utilizando CD-

400 (a) con diferentes concentraciones de Cr^{+6} (de $0,02 \mu\text{M}$ a $500 \mu\text{M}$), (b) Curva de calibración Stern-Volmer de iones Cr^{+6} ($0,02\text{--}0,05 \mu\text{M}$), (c) Rango lineal para iones Cr^{+6} ($10 \mu\text{M}\text{--}300 \mu\text{M}$), (d) Estudios de sensibilidad a diferentes concentraciones de Cu^{+2} (desde $0.0005 \mu\text{M}$ a $250 \mu\text{M}$), y (e) Calibración Stern-Volmer curva de iones Cr^{+6} e iones Cu^{+2} ($0,5\text{--}0,9 \text{nM}$) .62

Figura 23.-Estudios de sensibilidad realizados en agua de río utilizando CD-600 (a) con diferentes concentraciones de Cr^{+6} (de $0,1 \text{nM}$ a $90 \mu\text{M}$), (b) Curva de calibración Stern-Volmer de iones Cr^{+6} ($0,1\text{--}0,4 \text{nM}$), (c) Rango lineal para Cr^{+6} ($10 \mu\text{M}\text{--}90 \mu\text{M}$), (d) Estudios de sensibilidad realizados a diferentes concentraciones de Cu^{+2} (de $0,5 \text{nM}$ a $1000 \mu\text{M}$), y (e) Curva de calibración Stern-Volmer de Cu^{+2} iones ($0,05\text{--}0,9 \text{nM}$).65

Figura 24.-Mecanismo de extinción de CD en presencia de (arriba) ion Cr^{6+} (Cr^{6+} +absorbancia, espectros PL y PLE de CD), (abajo) ion Cu^{2+}66

Índice de tablas

Tabla 1.- Algunas fuentes naturales con las cuales se han fabricado CQD's	27
Tabla 2.-Fuentes de contaminación que se encuentran en el agua. ⁵²	30
Tabla 3.- Parámetros calculados correspondientes al estudio de sensibilidad de CDs en agua de río con Cr ⁶⁺ / Cu ²⁺	66
Tabla 4.-Comparación de la detección de Cr ⁶⁺ utilizando diferentes CD verdes y sintetizados químicamente. CD.....	67
Tabla 5.-Comparación de la detección y floculación de iones de cobre (Cu ²⁺) utilizando diferentes CD verdes y de síntesis química.....	68

Índice de apéndices

Apéndice 1.-Intensidad de fluorescencia integrada representada gráficamente frente a absorbancia para algunas concentraciones y el gradiente de la muestra y la rodamina 6G como referencia para el cálculo de QY.	93
Apéndice 2.- Efecto de la temperatura de síntesis de los CD en el valor LOD	93
Apéndice 3.- (a) Respuesta de emisión de PL de CD-250 (10 μ L de 3,8 mg/mL en el volumen total de 490 μ L) a las mediciones de sensibilidad realizadas a altas concentraciones de Cr^{+6} (1 mM a 500 mM), y (b) la curva de calibración de Stern-Volmer de F_0/F de iones Cr^{+6} (0- 7 μ M).	94
Apéndice 4.- (a) Respuesta de emisión de PL de CD-250 (10 μ L de 3,8 mg/mL en el volumen total de 490 μ L correspondiente a las mediciones de sensibilidad realizadas a altas concentraciones de Cu^{+2} (de 3 μ M a 800 μ M), y (b) la curva de calibración de Stern-Volmer de F_0/F de iones Cu^{+2} (3-8 μ M).	94
Apéndice 5.- a) Sensibilidad de CD-250 + diferentes concentraciones de Cr^{+6} (de 250 μ M a 10000 μ M), y (b) la curva de calibración Stern-Volmer de F_0/F de iones Cr^{+6} (500 - 1000 μ M).....	96
Apéndice 6.- (a) Estudios de sensibilidad de CD – 250 + diferentes concentraciones de Cu^{+2} (desde 720 μ M hasta 10 mM), y (b) la curva de calibración de Stern-Volmer de F_0/F de iones Cr^{+6} (0-5 mM).	97
Apéndice 7.- Estudios de sensibilidad (a) CD-400 diferentes concentraciones de Cr^{+6} (de 175 μ M a 10 mM), (c) CD-600 (de 10 μ M a 10 mM) y, la curva de calibración de Stern-Volmer de F_0/F de iones Cr^{6+} para (b) CD-400 y (d) CD-600.....	97
Apéndice 8.- Sensibilidad de (a) CD- 400 con diferentes concentraciones de Cu^{+2} (de 20 μ M a 10 mM), (c) CD-600 (de 100 μ M a 10 mM) y, la curva de	

calibración de Stern-Volmer de F_0/F de iones Cu^{2+} (b) CD- 400 y (d) CD- 600.
..... 98

Apéndice 9.- Imágenes fotográficas de CD (iluminados con UV y luz del día) dispersos en agua y en diferentes concentraciones de (a) soluciones de Cr^{6+} con CD-600 y (b) soluciones de Cu^{2+} con CD-400. Aunque se observa un cambio observable en un rango dado de concentraciones de iones Cu^{2+} , no se observó ningún cambio significativo en el color de la solución a la luz del día. 100

Apéndice 10.- (a) y (b) imágenes HR-SEM de flóculos de CDs- Cu^{2+} , (c) mapeo EDS y (d) análisis cuantitativo EDS. 101

Apéndice 11.- (a) Espectros de absorbancia de CD-600 (1,9 mg/mL) con diferentes concentraciones de iones metálicos en agua desionizada. (b) Espectros de absorbancia de CD-600 a diferentes concentraciones de CD y Cu^{2+} (0,8 mM) en agua del grifo que muestran la banda del complejo CD-metal a 275 nm. 102

Apéndice 12.- Estudios de sensibilidad en agua del grifo (respuesta de fotoluminiscencia de los CD en función de la concentración de iones metálicos metal) realizados en CD-400 (a) con diferentes concentraciones de Cr^{6+} (de 0,4 μM a 1500 μM en agua del grifo), (b) curva de calibración de Stern-Volmer de F_0/F de iones Cr^{6+} , (c) rango lineal para Cr^{6+} (40 μM -120 μM), (d) Estudios de sensibilidad realizados a diferentes concentraciones de Cu^{2+} (de 0,05 μM a 100 μM), y (e) Curva de calibración de Stern-Volmer de F_0/F de iones Cu^{2+}
..... 103

Apéndice 13.- Estudios de sensibilidad en agua del grifo (respuesta de fotoluminiscencia de los CD en función de la concentración de iones metálicos metal) realizados en CD-600 (a) con diferentes concentraciones de Cr^{6+} (de 0,4 μM a 200 μM) en agua del grifo, (b) curva de calibración de Stern-Volmer de F_0/F de iones Cr^{6+} , (c) rango lineal para Cr^{6+} (25 μM -200 μM), (d) Estudios

de sensibilidad realizados con diferentes concentraciones de Cu^{+2} (de 0,005 μM a 1000 μM), y (e) curva de calibración de Stern-Volmer de F_0/F de iones Cu^{+2} .	104
Apéndice 14.- Ensayo de interferencia realizado con CD-600 (a) Cr^{6+} y (b) Cu^{2+} , en presencia de otros iones metálicos. Concentración de la solución de iones metálicos: 2mM.	106
Apéndice 15.- Espectros de fluorescencia de tamaño ajustable de puntos cuánticos de CdSe (a) e ilustración de los tamaños de partículas relativos (b). (Smith A. M., Nie S. 2004. Análisis químico e imágenes celulares con puntos cuánticos.	107
Apéndice 16.- (a) modo de difracción y (b) modo de imagen en TEM. (Leng Y.: Caracterización de materiales: Introducción a los métodos microscópicos y espectroscópicos. 2008.	110
Apéndice 17.- El espectro XPS de nanopartículas de oro depositadas sobre un sustrato de silicio que contiene una capa de óxido de ~4 nm, registrada en ángulos de despegue de electrones de 90° y 30° .	117
Apéndice 18.- Diagrama esquemático de la espectroscopia UV-vis para una muestra.	119
Apéndice 19.- Equipo de Análisis termogravimétrico.	122
Apéndice 20.- Equipo de potencial z, diagrama paso por paso que se aplica en una medición.	124
Apéndice 21.- Material utilizado y caracterización.	126

Índice de Anexos

Anexo 1.- Artículo científico publicado en revista indexa127

Anexo 2.-“nanomateriales sostenibles para la identificación y eliminación de contaminantes en el agua” en congreso internacional CITID 2023.....128

1.1 Introducción

Los puntos de carbono (CDs por sus siglas en inglés) son nanomateriales que se encuentran por debajo del tamaño nanoescalar (<100 nm) y han sido ampliamente investigados desde su descubrimiento accidental durante la purificación de nanotubos de carbono.¹ Se ha utilizado el óxido de grafeno como precursor, donde las láminas de grafito oxidado se reducen a dimensiones nanométricas para formar los CDs². Estos materiales son ecológicos, relativamente no tóxicos y fotoestables. Comparado con los puntos de carbono inorgánicos (QDs) obtenidos mediante síntesis orgánica, que a menudo utilizan reactivos poco amigables con el medio ambiente. Desde el descubrimiento de los CDs, se han empleado diferentes métodos de síntesis que se pueden clasificar en dos categorías: el enfoque "de arriba hacia abajo" o descendente y el enfoque "de abajo hacia arriba" o ascendente.³ El enfoque "de arriba hacia abajo" implica descomponer el material en nanomateriales más pequeños, utilizando métodos como corte electroquímico, nanolitografía, exfoliación química y ablación láser. Por otro lado, el enfoque "de abajo hacia arriba" implica la formación de entidades más grandes a partir de unidades más pequeñas. Algunos ejemplos de métodos de síntesis incluyen síntesis térmica, combustión, irradiación de microondas, calentamiento hidrotérmal y calentamiento solvotérmal.⁴ Los CDs suelen obtenerse mediante métodos de química verde, que cumplen con requisitos como el uso de materias primas renovables, productos químicos intermedios menos tóxicos, productos finales más seguros y reducción del consumo de energía, entre otros. Por ejemplo, se pueden fabricar CDs utilizando fuentes de carbono orgánicas como frutas, extractos, cáscaras, desechos alimenticios, algas, bacterias, leche, orina humana, enzimas, vitaminas, polisacáridos, proteínas y otras biomoléculas presentes en las plantas.⁵ El uso de estos precursores para la síntesis de CDs ofrece ventajas como su disponibilidad a gran escala, facilidad de manejo y baja o nula toxicidad.⁶

1.2 Antecedentes

El descubrimiento de los QDs se realizó en 1981 por Alexei Ekimov. Los QDs son nanopartículas compuestas de materiales semiconductores. Los semiconductores son elementos que pueden comportarse como conductores o aislantes dependiendo de diferentes factores, como el campo eléctrico o magnético, la presión, la radiación incidente o la temperatura ambiental. Los semiconductores más utilizados son el silicio y el germanio, ya que presentan un comportamiento similar. También se utilizan combinaciones de elementos de los grupos 12 y 13 con los grupos 16 y 15, como GaAs, CdTe, CdSe y CdS. Posteriormente, el azufre comenzó a utilizarse. Todos estos materiales son tetravalentes, y el silicio tiene una configuración electrónica s^2p^2 .⁷ Sin embargo, las técnicas convencionales de fabricación de QDs utilizan reactivos altamente contaminantes y costosos. Debido a esto, en algunos países se ha prohibido la fabricación de QDs a partir de metales pesados, y se están buscando otras opciones para la fabricación de estos nanomateriales. Una de estas alternativas son los CDs, que se sintetizan a partir de carbono. Además, se busca emplear síntesis con enfoque de química verde para la fabricación de CDs. Los CDs presentan propiedades únicas que los diferencian de otros materiales, como su fluorescencia, excelente dispersabilidad, solubilidad en agua, afinidad con disolventes orgánicos, larga vida de fluorescencia y son amigables con el medio ambiente y la biocompatibilidad.⁷ La variación en el color de los CDs puede ocurrir por el cambio de tamaño en la partícula (figura 1).

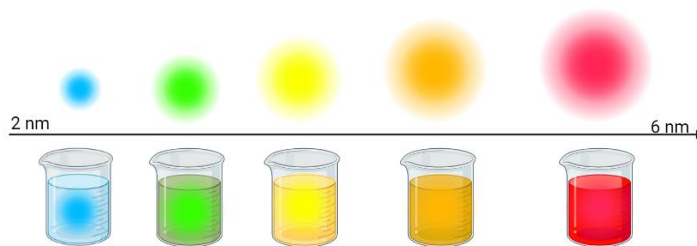


Figura 1. Diferentes colores de emisión de CDs variando tamaño de partícula.

En 2004, se descubrieron por primera vez los puntos de carbono (CDs) durante la purificación de nanotubos de carbono de pared simple, mediante electroforesis preparativa. Estos CDs son nanomateriales de carbono pequeños y fluorescentes con tamaños de partícula, inferiores a 10 nm. Se utilizan en diversos campos, como la bioimagen, entrega de medicamentos, biosensores, detección de enfermedades, química sintética y ciencia de materiales. Los CDs son solubles en agua, tienen baja toxicidad y bajos costos de producción. Además, ofrecen la capacidad de ajustar la emisión y la excitación de fluorescencia, son estables foto y físicoquímicamente, también son altamente biocompatibles. Estas características han generado un gran interés en la producción, y aplicaciones de los CDs (figura 7).⁸

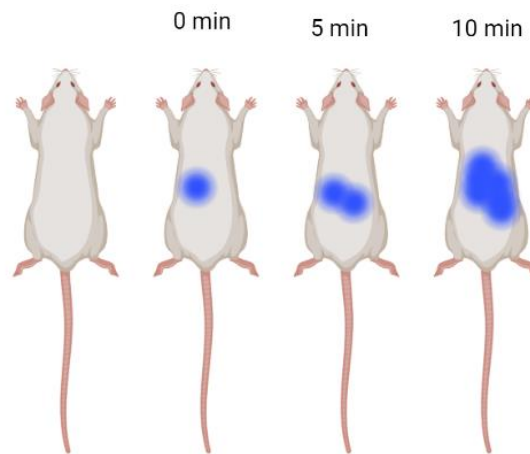


Figura 2.- CDs fluorescentes, detección de tejidos dañados.

Usualmente, la producción de CDs implica alteraciones en la estructura superficial de diminutas partículas de carbono a través del empleo de moléculas orgánicas y polímeros. Varios procedimientos de preparación se han desarrollado, como la ablación láser, la combustión/calefacción térmica por microondas, la oxidación electroquímica y la síntesis química. Algunos de estos métodos, sin embargo, requieren equipos y procesos complejos. Los métodos de síntesis hidrotérmica, solvotérmica y por microondas son especialmente valorados debido a su sencillez operativa y bajo costo.

También, tienen ventajas que ofrecen en términos de comodidad, economía, simplicidad y disponibilidad en la naturaleza con el uso de fuentes naturales para la síntesis de CDs.⁹

2.- Marco teórico

2.1- Clasificación de puntos de carbono

Los CDs, engloban una amplia gama de materiales de carbono con propiedades fluorescentes a nivel nanométrico. Esta categoría incluye puntos de grafeno, puntos de carbono, nanopuntos de carbono y puntos de polímero carbonizado, los cuales se clasifican según su estructura de carbono específica o por los grupos presentes en su superficie¹⁰.

Puntos de grafeno (GDs): Estos poseen una capa de restos de grafeno como su núcleo de carbono (GQDs de una sola capa) o presentan una estructura nanocristalina de grafito (GQDs de múltiples capas).¹⁰

Los CDs (puntos de carbono) tienen forma esférica, poseen red cristalina y grupos químicos en la superficie, que muestran luminiscencia en estado intrínseco y efecto de confinamiento cuántico, el confinamiento cuántico, se refiere a que los electrones en un material se encuentran restringidos a moverse en una región muy pequeña del espacio, ahí se dice que está confinado.¹⁰

Los nanopuntos de carbono (CNDs): Estas son nanopartículas de carbono cuasisféricas sin una red cristalina distintiva, compuestas predominantemente por carbonos sp^2/sp^3 o carbono amorfo, con regiones nanocristalinas híbridas sp^2 incrustadas.¹⁰

Los Puntos de polímeros (PDs): Estos son nanopartículas poliméricas agregadas o entrelazadas derivadas de polímeros lineales o monómeros.¹⁰

Figura 3.

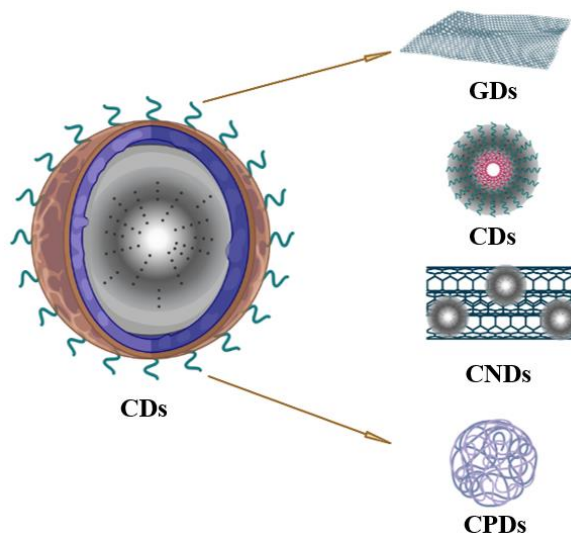


Figura 3.-Clasificación de CDs: GDs (puntos de grafeno), CDs (puntos de carbono), CNDs (nanopuntos de carbono) y CPDs (puntos de polímero carbonizados)

2.2 Propiedades de los CDs

Los CDs son estructuras esféricas de carbono que tienen propiedades únicas. Debido a que se pueden sintetizar CDs a partir de varios recursos naturales lo cual la mayoría de las veces esa característica los vuelven biocompatible y sumado a esto pueden ser de bajo costo, han despertado interesantes estudios para su uso en aplicaciones bioanalíticas.¹¹ Para lograr estas características, es necesario llevar a cabo una síntesis con pasos específicos. Los CDs se distinguen por su alta solubilidad en agua.¹¹

2.3 Propiedades ópticas Absorción

La absorción es el proceso mediante el cual la materia captura la radiación. Cuando esta captura ocurre dentro del rango de la luz visible, se denomina absorción óptica. Una vez que la radiación es absorbida, puede ser reemitida o transformada en otra forma de energía, como calor o energía eléctrica. En el caso de los CDs, presentan absorción óptica en la región ultravioleta del espectro. La capacidad de absorción de este tipo de nanomateriales se atribuye principalmente a las transiciones π - π^* de los enlaces dobles del

carbono (C=C) y también a las transiciones $n-\pi^*$ de los enlaces C=O.¹²

Fluorescencia

Una de las características importantes de los CDs es la intensa emisión de luminiscencia (fluorescencia) intrínseca. La fluorescencia es un tipo particular de luminiscencia que poseen las sustancias que son capaces de absorber energía en forma de radiaciones electromagnéticas y luego emitir parte de esa energía en forma de radiación electromagnética a una longitud de onda diferente. La energía total emitida es siempre menor a la energía total absorbida y la diferencia entre ambas es disipada en forma de calor, esto es así ya que, en la mayoría de los casos la longitud de onda emitida es mayor (por lo tanto, menor energía) que la absorbida. El mecanismo de fluorescencia típico implica tres pasos secuenciales, denominados: absorción, emisión no radiactiva y emisión. El ciclo completo es muy breve y transcurre en tiempos del orden de los nanosegundos.¹³

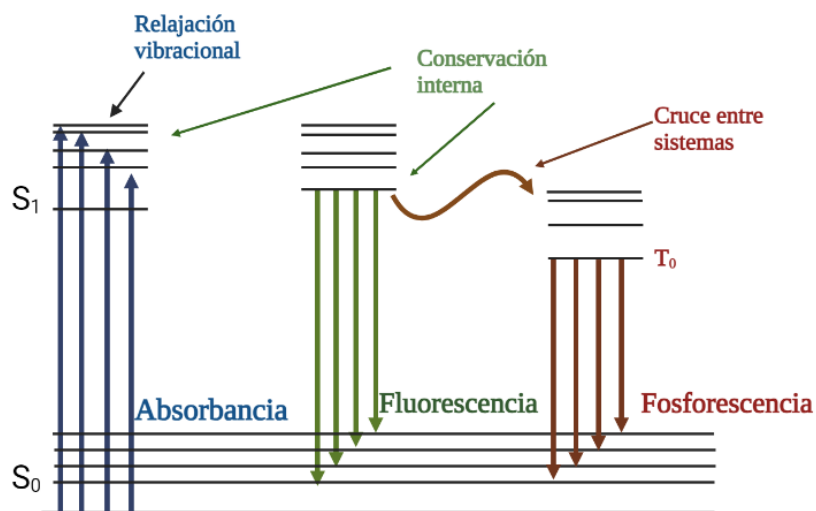


Figura 4.- Diagrama de Jablonski

El fenómeno de fluorescencia puede explicarse mediante el esquema representado en la Figura 4, conocido como el Diagrama de Jablonski. El

proceso se inicia con la excitación de un electrón de su estado basal (S_0) a un nivel excitado (S_1). Esta excitación ocurre cuando la molécula absorbe energía en forma de un fotón de luz. Una vez que el electrón se encuentra en un estado electrónico excitado, puede liberar parte de su energía en forma de radiaciones vibracionales, descendiendo a diferentes niveles vibracionales y cediendo energía en forma de calor. Finalmente, los electrones en estados excitados (S_1) regresan a su estado basal emitiendo luz (Fluorescencia) o perdiendo energía a través de procesos no radiativos.

Entre las teorías que explican la alta fluorescencia de los CDs, se incluyen teorías relacionadas con la presencia de grupos funcionales en la superficie de las nanopartículas, el pasivado de la superficie, el número de fluoróforos en su composición con diferentes grados de conjugación π , y la recombinación entre electrones y huecos localizados dentro de los clusters de carbono sp^2 incrustados en una matriz con carbonos sp^3 .¹⁴

2.4 Síntesis de puntos de carbono

Método de arriba hacia abajo

El enfoque de arriba hacia abajo consiste en reducir estructuras de carbono más grandes a fragmentos de tamaño nano mediante el uso de alguna forma de energía. Los métodos de síntesis incluyen la ablación láser, la descarga de arco y la oxidación electroquímica, los cuales permiten la obtención de CDs a partir de diversas fuentes de carbono, como membranas de grafeno de gran tamaño, nanotubos de carbono, grafito y carbón activado disponible comercialmente. Sin embargo, estos métodos requieren condiciones experimentales rigurosas, equipos costosos y pasos exhaustivos, lo que limita su viabilidad práctica y escalable.¹⁵

Método de abajo hacia arriba

El enfoque ascendente implica la transformación de moléculas pequeñas en CDs a través de procesos que puede ser a través de la carbonización y pasivación. Los métodos de síntesis en este enfoque incluyen el uso de microondas asistidas, la carbonización y los métodos hidrotermales/solvotérmicos.¹⁵ Los puntos de carbono solubles en agua generalmente se obtienen mediante técnicas de hidrotermal y microondas¹⁶. Estos métodos son económicos, de fácil implementación y requieren equipos sencillos para la síntesis de CDs. Los CDs resultantes presentan una estructura amorfa y una alta eficiencia cuántica.¹⁷ Dando algunos ejemplos, se tiene el tratamiento hidrotermal, como un método práctico y respetuoso con el medio ambiente, se utiliza ampliamente para la preparación de CDs a partir de diversas materias primas naturales, polímeros y moléculas pequeñas en general. De manera similar, la ruta solvotérmica también se utiliza ampliamente para la síntesis de CDs, utilizando diversos disolventes como formamida, glicol, etanol, DMF, entre otros. La polaridad de estos disolventes tiene un gran impacto en las propiedades ópticas de los CDs al regular el proceso de carbonización. Por lo tanto, la elección del disolvente es una estrategia crucial para ajustar las propiedades de los CDs¹⁸. Además, la síntesis por microondas, aumenta la velocidad de reacción, lo que hace que el uso de un horno microondas para la síntesis de CDs sea altamente eficiente y ampliamente utilizado en su preparación¹⁹. En este trabajo partimos de uno de los métodos ascendentes, por lo cual se hace una descripción de los mismos.

2.5 Métodos de síntesis

Síntesis por carbonización:

Es un método muy sencillo y económico, lo que lo hace factible para la

producción en masa de CDs altamente luminiscentes. Sin embargo, es necesario trabajar a altas temperaturas, lo que dificulta la separación de los CDs y las moléculas pequeñas de las materias primas.²⁰

Síntesis por microondas:

Presenta una distribución de temperatura homogénea en todo el sistema, calentamiento directo de las moléculas objetivo, reacciones a temperaturas más bajas. Factibilidad de síntesis en estado sólido. Alta velocidad de reacción.²¹

Método hidrotermal:

Este método se caracteriza por obtener materiales de alta pureza, buena dispersión, considerado método de un solo paso. Otra de las ventajas es que con este método obtienes un tamaño controlado.²²

Método solvotermal:

Los reactivos dispersos en la solución se vuelven más activos y los productos se forman lentamente. Los CD obtienen propiedades influenciadas por el tipo de solvente. Presentan bajo rendimiento y pureza, y uniformidad en el tamaño y la morfología del producto.²³

Método de ablación laser:

El estado de la superficie es ajustable, morfología y tamaño fácilmente controlables, se obtienen materiales de alta pureza. Presentan bajo rendimiento cuántico y el empleo de esta técnica es de alto costo. Su operación es complicada, limita la oportunidad de producción a gran escala.²⁴

Síntesis química:

El proceso consiste en calentar ácido cítrico y urea a una temperatura de entre 200 y 240 °C durante un minuto. De esta manera, mediante esta sencilla reacción química, es posible obtener CDs a partir de carbohidratos como la glucosa, sacarosa o almidón.²⁵

Método electroquímico:

En este método se utilizan barras de grafito como ánodo y cátodo, los solventes pueden ser una mezcla de etanol y NaOH acuoso como electrolito. Durante la electrólisis, se aplica una intensidad actual en el rango de 10-200 mAcm⁻². Como resultado, se obtuvo un conjunto homogéneo de CDs con fluorescencia uniforme y tamaño promedio de entre 4-9 nm.²⁶

2.6 Puntos de carbono obtenidos mediante síntesis verde

La síntesis de puntos de carbono implica la carbonización de materiales que contengan carbono. Entre los diferentes recursos, las fuentes naturales son usadas como precursores verdes, tienen varias ventajas porque son de fáciles de conseguir, renovables, favorables para el medioambiente y rentables.²⁷ Por lo tanto, se han hecho varias investigaciones para sintetizar CDs a partir de abundantes recursos naturales. Por ejemplo, los CDs derivados de alga marina, CDs derivados de semillas de nanche o semilla de aguacate. Además de varias frutas, desechos de plantas tales como cáscara de cacahuete, la cáscara de sandía, cascara de plátano, cerveza, sangre, entre muchos otros.²⁸ Se han empleado diferentes materias primas para la síntesis de CDs, como la hoja de guamúchil, además de la utilización de síntesis basada en plasma.²⁹ En la tabla 1 se presentan algunos precursores para la síntesis de CDs, su método y algunas especificaciones para los cuales son selectivos a algunos metales pesados.³⁰

Material	Método	Especificaciones
Jugo de limón y L-arginina ³¹	Acoplamiento térmico	Selectivo para Cu ²⁺ Límite de detección de 0.047 μM Rango de concentración lineal de 0-15 μM
Kelp natural y polietilenimina ³²	Hidrotermal	Selectivo para Cu ²⁺ Límite de detección de 7 nM Rango de concentración lineal de 1-12.45 μM Detección de Cu ²⁺ en muestras de yogurt y muestras de suero humano
Césped ³³	Hidrotermal	Selectivo para Cu ²⁺ Límite de detección de 1 nM Rango de concentración lineal de 0-50 μM
Hojas de bambú cubiertas con polietilenimina ramificada ³⁴	Hidrotermal	Selectivo para Cu ²⁺ Límite de detección de 0.115 μM Rango de concentración lineal de 0-66 μM
Té Pu-erh ³⁵	Método elaborado	Selectivo para Cu ²⁺ Límite de detección de 51 nM Rango de concentración lineal de 0-22 μM
Residuos de papaya (carica papaya) ³⁶	Pirolisis	Selectivo para Cr ⁶⁺ Límite de detección de .708 ppm Rango de concentración lineal de 10-100 ppm
Jugo de piña. ³⁷	Hidrotermal	Selectivo para Cr ⁶⁺ Límite de detección de .052 μM Rango de concentración lineal de 0-18 μM
Hojas de tulsi ³⁸	Hidrotermal	Selectivo para Cr ⁶⁺ Límite de detección de 4.45 ppm Rango de concentración lineal de 1.6-50 μM
Residuos de cáscara de limón ³⁹	Oxidación	Selectivo para Cr ⁶⁺ Límite de detección de 0.51 M Rango de concentración lineal de 0-20 μM
Hojas (hojas de tulsi) ⁴⁰	Hidrotermal	Selectivo para Pb ²⁺ Límite de detección 0.59 nM Rango de concentración lineal 10–1000 mM

Tabla 1.- Algunas fuentes naturales con las cuales se han fabricado CQD's

También, se han producido CDs utilizando residuos orgánicos de cáscaras de granada y sandía, los cuales exhiben aplicaciones biológicas con actividad

antimicrobiana contra *Fusarium oxysporum*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis* y *Escherichia coli*. El estudio demostró que los CDs obtenidos a partir de la cáscara de granada tienen un efecto más pronunciado en comparación con aquellos sintetizados a partir de la piel de sandía, en términos de sus propiedades terapéuticas.⁴¹ Se han reportado trabajos donde han utilizado la hojas de apio, estos CDs presentaban una emisión de fluorescencia azul bajo la irradiación de una lámpara UV.⁴² La dispersión de los puntos de carbono condujo a una intensa fotoluminiscencia azul, lo que abre la posibilidad de explorar su aplicación en la investigación de biosensores, dispositivos electrónicos y catálisis.⁴³

Los CDs también han sido obtenidos a través del proceso de carbonización, como es el caso de la fruta del mango, utilizándose para desarrollar materiales que permiten obtener imágenes biológicas no tóxicas. Los CDs preparados mostraron fluorescencia en tonos azul, verde y amarillo, resultado del método de carbonización controlada. Además, se observaron diámetros en el rango de 5-15 nm, lo que presenta un gran potencial para aplicaciones clínicas.⁴⁴

Incluso se han usado proteínas específicas obtenidas de igual forma de productos naturales, tal cual es el ejemplo de la caseína, mediante la exposición a microondas. El análisis mediante TEM y la curva de distribución del tamaño de partículas revelaron que aproximadamente el 85% de las partículas tenían un diámetro menor a 10 nm, y presentaban una forma esférica. Además, el análisis mediante HRTEM mostró que los puntos de carbono exhibían una estructura de celosía con un espaciado de 0.21 nm, correspondiente al plano (100) del grafito. Los estudios de fluorescencia espectral indicaron un desplazamiento hacia el rojo en el pico de emisión, que pasó de 420 a 450 nm conforme la longitud de onda de excitación aumentó de 300 a 340 nm.⁴⁵

También se han desarrollado puntos de carbono utilizando semillas de diferentes frutos, como las semillas de lichi como material precursor. La preparación de los puntos de carbono se llevó a cabo mediante un proceso de

carbonización. Estos puntos de carbono fueron utilizados como detectores fluorescentes para la detección de azul de metileno (MB). Este sistema de detección demostró una excelente sensibilidad y selectividad hacia el MB, con un límite de detección de 50 mM. Además, se exploró la posible aplicación de los puntos de carbono preparados para la obtención de imágenes en células vivas. Se evaluó la citotoxicidad inherente de los puntos de carbono utilizando células HepG2, la viabilidad celular era superior al 90 % después de la adición de los puntos de carbono en un rango de concentración de 0 a 1000 $\mu\text{g} / \text{ml}$.⁴⁶

La cerveza puede ser utilizada para lograr una biocompatibilidad destacada, con propiedades fluorescentes sobresalientes, lo que la convierte en un material seguro para la obtención de imágenes biológicas y para guiar la administración de fármacos en terapias contra el cáncer.⁴⁷

La pulpa de bagazo de caña de azúcar fue cortada en trozos pequeños y posteriormente se secó al aire libre durante 6 días. Después, la pulpa se sometió a una combustión a 60 °C en una atmósfera abierta para obtener carbón. Luego, se dispersó la solución de carbón resultante utilizando ultrasonidos durante 1 hora y se centrifugó a 10,000 rpm a temperatura ambiente durante 30 minutos. Una vez se removió el precipitado negro, se recolectó el líquido sobrenadante, que finalmente fue diluido con etanol. Estos procedimientos proporcionan un gran potencial para ser utilizados en biosensores, imágenes biomédicas, suministro de fármacos y aplicaciones de células solares.⁴⁸

En el campo de la síntesis de CDs a partir de residuos naturales, también se ha realizado investigación en la detección de metales pesados, como el caso de los puntos de carbono sintetizados a partir de algas marinas mediante un proceso hidrotermal. Se encontró que la fluorescencia de estos CDs se apagaba efectivamente en presencia de Cr (VI). En condiciones óptimas, se logró detectar Cr^{6+} en un rango de concentración de 0.01 a 50 μM , con un límite de detección de 0.52 μM .

Además, estos CDs sintetizados se emplearon como sensores óptico para

determinar Cr^{3+} y Cr^{6+} en muestras de agua ambiental, obteniendo recuperaciones satisfactorias en el rango del 94% al 107%.⁴⁹ Del mismo modo se produjeron puntos de carbono con un método hidrotermal a partir de residuos de cáscara de plátano enano. Estos puntos de carbono lograron detectar el ion Fe^{3+} de manera eficiente con un LOD de $0.66 \mu\text{M}$.⁵⁰

2.7 Contaminación del agua y sectores que la contamina

En los últimos años, la disponibilidad de agua potable libre de contaminantes ha sido limitada, principalmente debido a la intervención humana que la vuelve inadecuada o peligrosa para el consumo. Aunque la contaminación del agua también puede provenir de fuentes naturales, como cenizas de volcanes, la mayor parte de la contaminación se origina por actividades humanas. Esto ocurre debido a la liberación de residuos y contaminantes que se vierten en corrientes de agua y son posteriormente transportados hacia ríos, penetrando en acuíferos subterráneos o desembocando en lagos y mares.⁵¹ En la tabla 2 se muestran algunos ejemplos de fuentes de contaminación en el agua.

*Tabla 2.-Fuentes de contaminación que se encuentran en el agua.*⁵²

Fuentes de Contaminación	Tipos de contaminantes
Actividad agrícola	Nitratos, amoniac, pesticidas, MO fecales.
Pesticidas	Algunos hidrocarburos, halógenos, fenoles, arsénico, metales pesados.
Industrias metalúrgicas	Tricloroetileno, tetracloroetileno, metales, algunos hidrocarburos halogenados.
Lavanderias	Tricloroetileno, tetraloroetileno, percloroetileno.
lotación y extracción de petróleo y gas	Cloruro de sodio, hidrocarburos aromáticos.

La industrialización conlleva un aumento significativo en el consumo de agua y una generación considerable de residuos, muchos de los cuales terminan

en ríos y océanos a través de medios de transporte acuático. Además, los derrames de petróleo o combustible son a menudo responsables de la contaminación del agua. Las aguas superficiales son particularmente susceptibles a la contaminación de origen humano debido a su exposición directa a la actividad humana, mientras que las aguas subterráneas suelen ser menos vulnerables en comparación.⁵²

2.8 Contaminantes potenciales

El Cu^{2+} se encuentra en el medio ambiente,⁵³ las industrias y en aparatos electrodomésticos.⁵⁴ La ingesta de cobre tiene efectos perjudiciales para la salud humana que incluyen trastornos del sistema nervioso,⁵⁵ inmune, reproductivo, endócrino y gastrointestinal⁵⁶. En casos más severos, puede haber sangre en las heces, vómito negro o de color arcilla, ictericia y agrandamiento del hígado. La ruptura de los glóbulos resulta en el colapso circulatorio y shock. Según la OMS y la Agencia de Protección Ambiental, los límites permisibles de Cu^{2+} en agua potable es de 2 y 1.3 mg L⁻¹. Por lo tanto, la separación y eliminación de Cu^{2+} del medio ambiente sigue siendo un tema de interés debido a su efecto tóxico sobre la salud humana⁵⁷. Se han reportado muchos protocolos para la eliminación de Cu^{2+} del agua como ósmosis inversa, intercambio iónico, eliminación electroquímica y adsorción.⁵⁸

La contaminación por Cr^{6+} en el agua se produce a partir de diversas fuentes, como la industria de la tenería, de la pintura y metalúrgica. Según la recomendación de la OMS, el nivel máximo permitido de Cr^{6+} en el agua potable es de 0.05 mg / L.⁵⁹ Los efectos clínicos de una intoxicación aguda son vómitos, diarrea, hemorragia en el tracto gastrointestinal que finalmente provocando un shock cardiovascular. Las secuelas de la exposición aguda son necrosis hepática y renal. Produce daño en el ADN, mutaciones genéticas, intercambio entre cromátidas hermanas, aberraciones cromosómicas, transformaciones celulares y mutaciones letales.

El plomo (Pb) es un metal tóxico, conocido por provocar trastornos

perjudiciales en el organismo humano. Concentraciones de Pb^{2+} superiores a $5 \mu\text{mole/L}$ en la sangre pueden dar lugar a enfermedades como discapacidad mental, pérdida de memoria, anemia, migraña e incluso llevar al fallecimiento. La Agencia de Protección Ambiental (EPA) ha establecido un límite de ingesta de Pb en el agua potable de menos de 15.0 ppb .⁶⁰

El Cadmio (Cd) es un metal pesado, tóxico para los humanos y el medio ambiente. El límite permisible para cadmio será de 0.005 mg/L para todas las localidades. Ingerir alimentos o tomar agua con niveles de cadmio muy altos produce irritación grave del estómago, lo que produce vómitos y diarrea y en ciertas ocasiones la muerte. Ingerir niveles de cadmio más bajos durante un período prolongado puede producir acumulación de cadmio en los riñones. Si se alcanza un nivel suficientemente alto, se producirá daño del riñón.⁶¹

2.9 Floculación

La floculación es un proceso químico mediante el cual, con la adición de sustancias denominadas floculantes, se aglutinan las sustancias coloidales presentes en el agua, facilitando de esta forma su decantación. Esto da paso para posterior hacer un filtrado y poder usar el agua residual para uso doméstico, industrial y en la industria minera.⁶² El proceso de floculación es precedido por la coagulación, por eso se suelen combinar los dos procesos de los procesos de coagulación-floculación⁶³. Estos facilitan la retirada de las sustancias en suspensión y de las partículas coloidales:

- La coagulación es la desestabilización de las partículas coloidales causadas por la adición de un reactivo químico llamado coagulante el cual, neutralizando sus cargas electrostáticas, hace que las partículas tiendan a unirse entre sí.
- La floculación es la aglomeración de partículas desestabilizadas en microfloculos y después en los floculos más grandes que tienden a depositarse en el fondo de los recipientes construidos para este fin, denominados sedimentadores⁶⁴.

Los factores que pueden promover la coagulación-floculación son el gradiente

de la velocidad, el tiempo y el pH. El tiempo y el gradiente de velocidad son importantes al aumentar la probabilidad de que las partículas se unan y da más tiempo para que las partículas descendan, por efecto de la gravedad, así se acumulen en el fondo. Por otra parte el pH es un factor prominente en la acción desestabilizadora de las sustancias coagulantes y floculantes.³¹

Los objetivos básicos de la floculación son reunir microflóculos para formar partículas con peso específico superior al del agua y compactar el flóculo disminuyendo su grado de hidratación para producir baja concentración volumétrica, lo cual produce una alta eficiencia en los procesos posteriores como sedimentación y filtración.³²

Tipos de floculantes

Los floculantes son sustancias empleados para inducir la floculación, es decir, la desestabilización de las partículas coloidales suspendidas en el agua. La función del floculante es neutralizar las cargas electrostáticas de los contaminantes en disolución en el agua, de modo que se reducen las fuerzas de repulsión entre ellos para que las partículas se unan entre sí, formando flóculos cada vez más grandes que se pueden filtrar y eliminar con facilidad. En la actualidad existe una variedad de floculantes de diferentes tipos que tienen una excelente efectividad y resultados. Los floculantes se clasifican de tres formas: minerales, orgánicos e inorgánicos.

Floculantes minerales

Los floculantes de origen mineral son factibles, dan excelentes resultados y permiten trabajar en aplicaciones con pH alcalino. Se recomiendan especialmente para la precipitación de metales pesados como el arsénico, el cadmio, el zinc, entre otros que se encuentran suspendidos en la solución.

Floculantes orgánicos

Los floculantes orgánicos son polímeros fabricados con productos naturales

como las algas (alginatos), gomas, almidones de granos vegetales y derivados de la celulosa. Usualmente se usan en combinación con sales férricas; como ya mencionamos, se extrae de las algas marinas, particularmente del género laminaria para extraer el ácido algínico que se utiliza en tratamientos de agua potable en todo el mundo gracias a su origen natural.

Floculantes inorgánicos

Los floculantes inorgánicos se componen de sales metálicas como aluminio o hierro, suelen estar compuestos de sales metálicas, normalmente de aluminio o hierro, siendo el sulfato de aluminio, el sulfato de hierro y el cloruro de hierro los más utilizados.³³

3.1. Planteamiento del problema

En los últimos años se han observado muchos problemas relacionados con la salud y contaminación de agua por actividades humanas relacionada con la industria metalúrgica, farmacéutica y alimenticia, problemas como metales pesados en agua potable, pesticidas que se encuentran en alimentos de consumo humano, así como también colorantes alimenticios que pueden llegar a ser incluso cancerígenos.

3.2. Justificación

Debido a los impactos negativos de los contaminantes en el agua, su detección y remoción es indispensable. Por lo tanto es importante fabricar nanomateriales que funcionen como sensores para la detección y remoción de sustancias contaminantes y metales pesados en el agua, es por ello que este proyecto se planea fabricar un nanomaterial que sirva como sensor de dichos contaminantes, y que sea amigable con el ambiente.

3.3. Hipótesis

A partir de algunas investigaciones donde se han utilizado diferentes tipos de materiales orgánicos para obtener CDs, se considera que es posible obtener CDs a base de semilla de aguacate usando un método de carbonización. Los CDs pueden ser de gran utilidad para la detección de contaminantes peligrosos para la salud y el medio ambiente.

3.4 Objetivo

Sintetizar, caracterizar y aplicar los CDs derivados de la semilla de *Persea americana* (aguacate).

3.4.1 Objetivos específicos

- Sintetizar los CDs a partir de semilla de aguacate con método de carbonización.
- Caracterización de los CDs.
- Analizar la selectividad de los CDs hacia metales pesados para su detección óptica.
- Estudiar la sensibilidad de los CDs en presencia de iones metálicos.
- Analizar los resultados de la floculación que sucede con la combinación de CDs con los iones de Cu^{2+} , Pb^{2+} y Cd^{2+} .

4.1 Desarrollo experimental

La semilla de aguacate se seca en un secador para alimentos marca Hamil durante 12 h. Posteriormente se pulveriza en un molino para café convencional, se depositan en un crisol 3 g de semilla de aguacate pulverizada y se somete a carbonización en una mufla a 400 °C durante 2 h. Este mismo procedimiento se realiza 2 veces más usando temperaturas de 250 °C y 600 °C durante 2 h. Una vez finalizado el proceso de carbonización el material sintetizado se muele mecánicamente hasta obtener un polvo negro muy fino. Después se pesan 500 mg, los cuales son depositados en un tubo para centrifuga, añadiendo 50 mL de agua desionizada, para después ser sometido a baño ultrasónico durante 4 h. La dilución se filtra en papel filtro de celulosa, posteriormente se centrifuga a 13000 rpm durante 30 min y se toma el líquido sobrenadante. El sobrenadante centrifugado de CDs se almacenó en el refrigerador para su posterior caracterización (figura 5a). Los Material utilizado e instrumentos de caracterización se encuentran en el anexo 21.

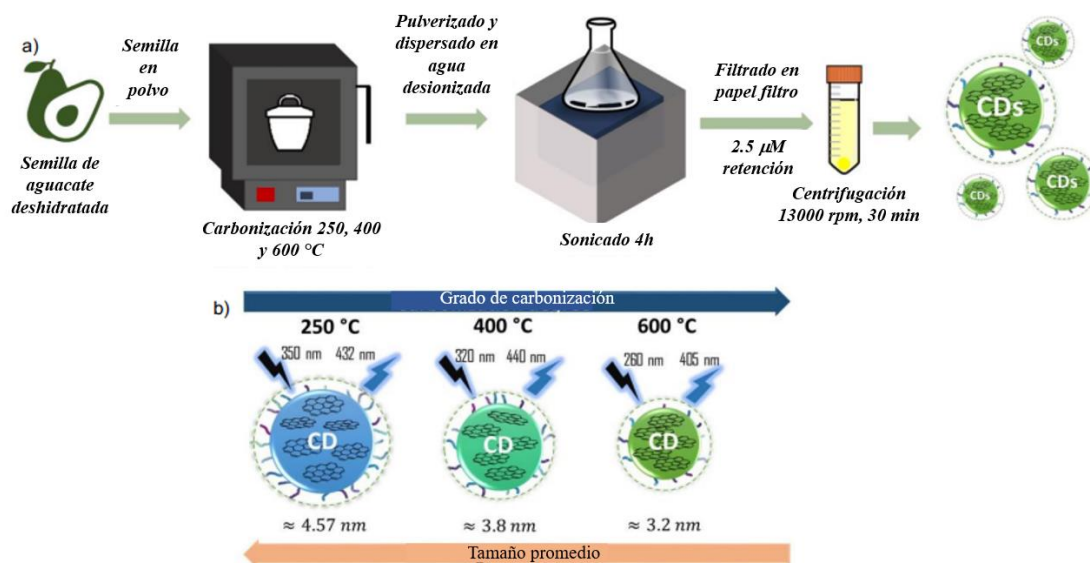


Figura 5.- a) Diagrama esquemático que muestra el proceso de síntesis de los CD y b) Representación esquemática el efecto de la temperatura de síntesis sobre la dimensión media y el grado de grafitización de los CD.

5. Resultados

5.1.- Caracterización estructural y óptica de CDs

La morfología y microestructura de los CDs, analizadas a través de imágenes HRTEM (Fig. 6), revelaron CDs cuasi esféricos y bien dispersos con un tamaño promedio decreciente de 4.6 nm a 3.2 nm, con un aumento en la temperatura de carbonización de 250 °C a 600 °C respectivamente. En particular, los tamaños de partícula variaron de 2.8 – 7.1 nm, 2.2 nm - 6.0 nm y 1.9 nm - 4.5 nm para las partículas carbonizadas a 250 °C (Fig. 6(a)), 400 °C (Fig. 6(b)) y 600 °C (Fig. 6(c)) respectivamente. Similar a mecanismo de formación propuesto por Tao et al. en 2019, durante la síntesis hidrotérmal, el aumento de la temperatura favorece la generación de colisiones intermoleculares que provocan la deshidratación de los grupos funcionales seguida de un intenso movimiento térmico que promueve las vías de reacción

para la formación de cadenas poliméricas más grandes.

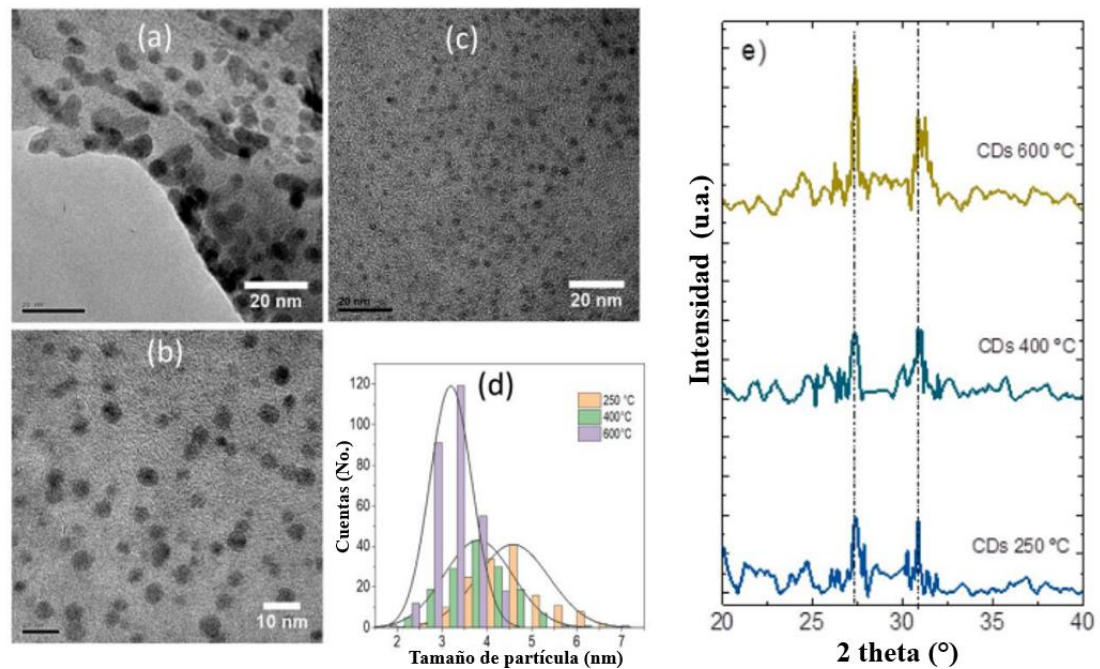


Figura 6.- Imagen TEM de puntos de carbono preparados a partir de semillas de aguacate sintetizadas a tres temperaturas de carbonización (a) 250 °C (escala: 20 nm), (b) 400 °C (escala: 10 nm) y (c) 600 °C (escala: 20 nm) (d) Histograma que demuestra la distribución del tamaño de las partículas. Las dimensiones promedio de 4,57, 3,8 y 3,2 nm para CD-250, CD-400 y CD 600 se estimaron sobre 150, 154 y 300 números de partículas, respectivamente (e) patrón XRD de puntos de carbono

Por lo tanto, con el aumento de la temperatura, el movimiento térmico más intenso y las vías de reacción recién iniciadas conducen a la formación de cadenas y grupos reticulados (microcristalinos) que forman el núcleo de los CDs⁶⁵. Tan et al., sintetizaron CDs a partir de residuos de sagú y encontraron que temperaturas de carbonización por debajo de 400 °C podrían causar una carbonización incompleta, y por encima de 400 °C, sugieren una descomposición de la estructura orgánica con formación de cenizas⁶⁶.

En el presente caso, un aumento en la temperatura de carbonización hasta 600 °C da como resultado una estructura compacta altamente reticulada o semi-gráfica del núcleo (disminuyendo la dimensión promedio de los CD a medida que aumenta la temperatura de síntesis) (Fig.5b). Los patrones XRD

de los CDs (Fig. 6(e)) revelan un pico de difracción principal centrado alrededor de 27° , que está cerca del pico característico del plano de cristal gráfico (002) en 26.1° .⁶⁷ Además del pico más ancho correspondiente a las CDs a 250°C , un aumento en la intensidad del pico con un aumento en la temperatura de carbonización demuestra un aumento de la cristalinidad de los CDs a temperaturas más altas. Además, en las tres temperaturas, la presencia de un pico a 31° posiblemente podría estar asociada con la presencia de nitrógeno en las CD generadas con biomasa. El espectro de la encuesta XPS se realizó para validar aún más la composición elemental y los grupos funcionales de los CD preparados.

El espectro muestra la existencia de dos picos pronunciados en C1s, O1s y una señal muy débil de N1s en el recuadro de la Fig. 7(a) para CD-600. El análisis elemental en % atómico se muestra en la Fig. 8. La deconvolución del espectro de alta resolución de C 1 s (Fig. 7(b)) muestra tres picos bien resueltos ubicados en 284.79, 288.2 y 287.7 eV, adscritos a los siguientes grupos funcionales diferentes C = O, C–C⁶⁸, C = O/C = N⁶⁹ o C–C/C–H⁶⁹ y, C = O⁷⁰. De manera similar, para el espectro O1s (Fig. 7 (c)), la deconvolución conduce a los cuatro picos conspicuos a 531.6 eV (C = O) / CO ^{71,72}, 532.7 eV (CO)⁷³, 530.6 eV (podría estar asociado con el oxígeno adsorbido físicamente en la superficie de los CD) y 530 eV (CO)^{74,75} asociado a la presencia de grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo en la superficie de los CD.

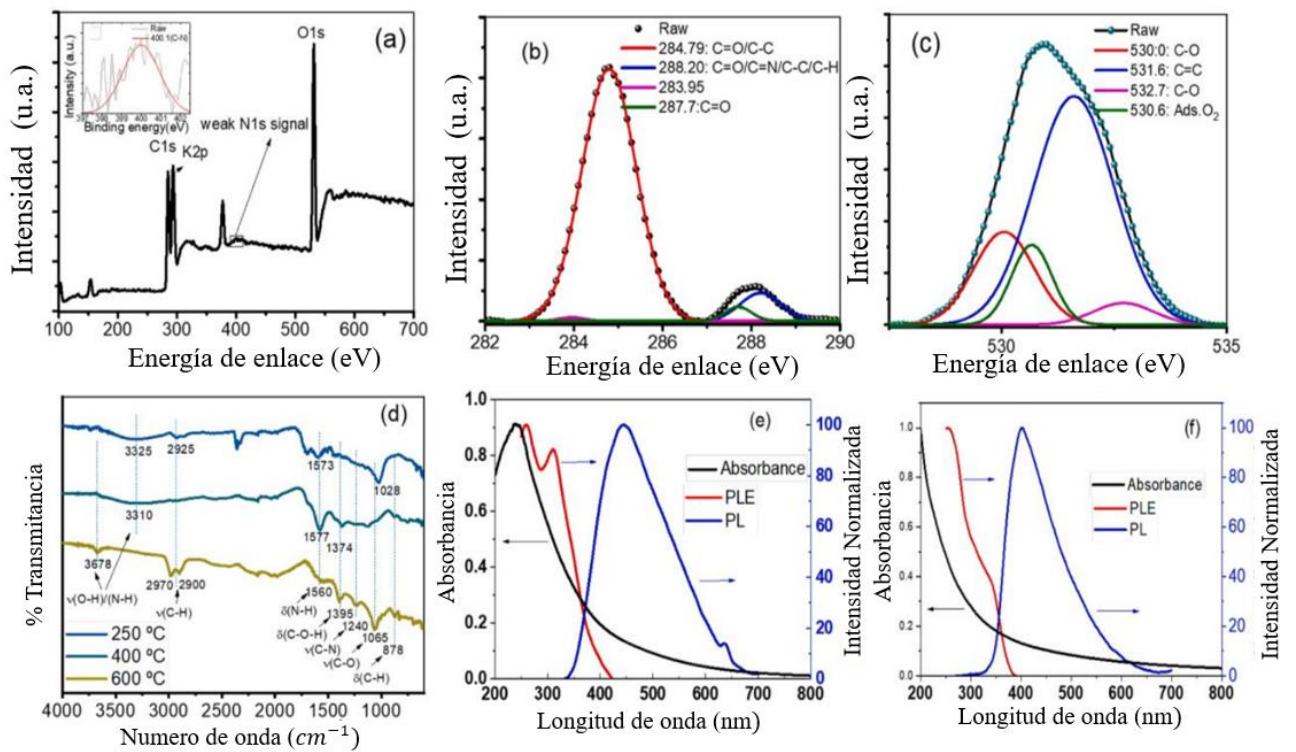


Figura 7.- Análisis XPS del CD-600 (a) espectro de sondeo XPS (el recuadro muestra el espectro N1s de alta resolución), (b) espectro C1s de alta resolución, (c) espectro O1s de alta (d) FT- Espectros IR de CD-250, CD-400 y CD-600, y espectros de absorción UV-vis (línea negra), espectros de excitación PL (PLE: rojo) y espectros de emisión PL (PL: azul) (e) CD-400 y (f) CD-600.

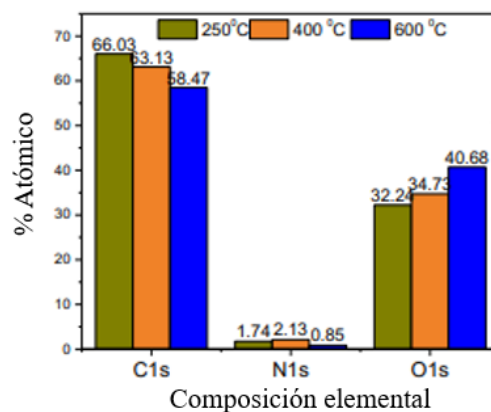


Figura 8.-Composición elemental de CD calculada a partir del análisis XPS

Aparte de esto, una señal de nitrógeno muy débil (Recuadro de la Fig. 7 (a)), observada a 400,1 eV, podría atribuirse a $CN^{76,77,78}$. Además, la presencia de $C = N$ a 288,2 eV también indica la incorporación de N en los CD (Fig. 7 (b)).

Además, a medida que la temperatura de síntesis aumenta de 250 a 600 °C, el análisis elemental de C1s, O1s y N1s revela un contenido decreciente de C1s (y contenido de nitrógeno) con un aumento simultáneo en el contenido de oxígeno (Fig. 8).

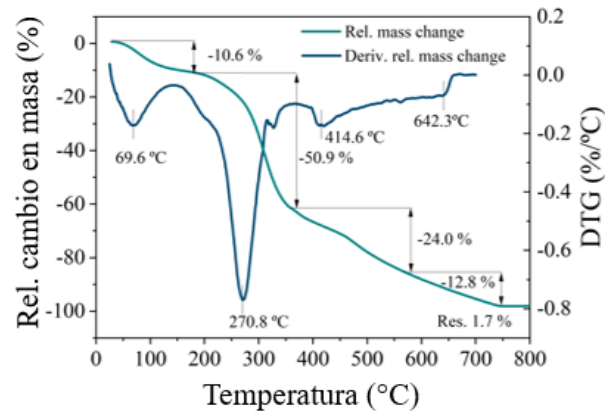


Figura 9.-TGA de semillas de aguacate (velocidad de calentamiento 20° C por minuto).

La función que contiene oxígeno se ha atribuido a la posible oxidación de los radicales libres presentes en la superficie durante la carbonización al aire libre y por lo tanto, conducen a un aumento en el contenido de oxígeno. Además, la materia prima fue estudiada por TGA (Fig. 9) para una mejor comprensión del proceso de carbonización. Los resultados de TGA indican la degradación de algunos biopolímeros con mayor peso molecular cerca de los 600 °C y la volatilización de alquitrans pesados a temperaturas > 600. Para comprender la presencia de diferentes grupos funcionales, se llevó a cabo un análisis FT-IR inmediatamente después de la carbonización al aire libre (Fig. 7(d)). Los picos de absorción más notables de los CD se encuentran ubicados alrededor de 3300 cm^{-1} , que es una banda ancha correspondiente a, estiramiento del enlace O-H y superpuesto con la banda de vibración de N-H (3400–3500 cm^{-1}) (principalmente para CD-250 y CD-400). En el caso del CD-600, la banda ancha correspondiente a 3310 cm^{-1} se reduce y la señal OH se detecta a 3678 cm^{-1} ⁷⁹. La doble banda en 2900-2970 cm^{-1} es congruente con la banda de estiramiento C-H^{80,81} y 1560 cm^{-1} es la vibración de la banda de

flexión media de N-H del NH₂ tijera⁸². La banda en 1395 cm⁻¹ está relacionada con la banda de flexión C-O-H en el plano⁸³, 1240 cm⁻¹ es la vibración de estiramiento de C-N⁸⁴, 1065 cm⁻¹ denota una banda de estiramiento de C-O^{85,86,87} y cerca de 878 cm⁻¹ se puede observar una vibración de flexión correspondiente a C-H^{88,89}. La presencia de estos grupos funcionales que contienen oxígeno, como carbonilo, carboxilo e hidroxilo, contribuye a la extremadamente buena solubilidad en agua de las CDs. Además, los grupos funcionales activos proporcionan sitios de reacción que podrían unirse específicamente a otras moléculas⁹⁰.

5.2.- Propiedades ópticas de los CDs

Los CDs preparados, dispersos en agua, muestran una emisión de fluorescencia azulada bajo exposición UV (365 nm). Las figuras 7(e) y (f) muestran los espectros de absorción para el CD-400 y el CD-600. El gráfico de absorción correspondiente al CD-250 se presenta en la Fig. 10 (a). A partir de los espectros de absorción se puede observar una banda ancha, sin ningún pico característico aparente. Un pico notable centrado en 220 nm podría deberse a la transición π - π^* de C = C desde el núcleo⁹¹. La ausencia de la joroba de absorción cerca de 340 nm se atribuye a la presencia de una distribución de tamaño relativamente amplia de CDs⁸⁴. Las propiedades de emisión dependientes de la longitud de onda de excitación (que aumentan con el aumento de la temperatura de síntesis) de los CDs preparados a 250, 400 y 600 °C junto con su análisis se analizan en la Fig. 10 (b,c).

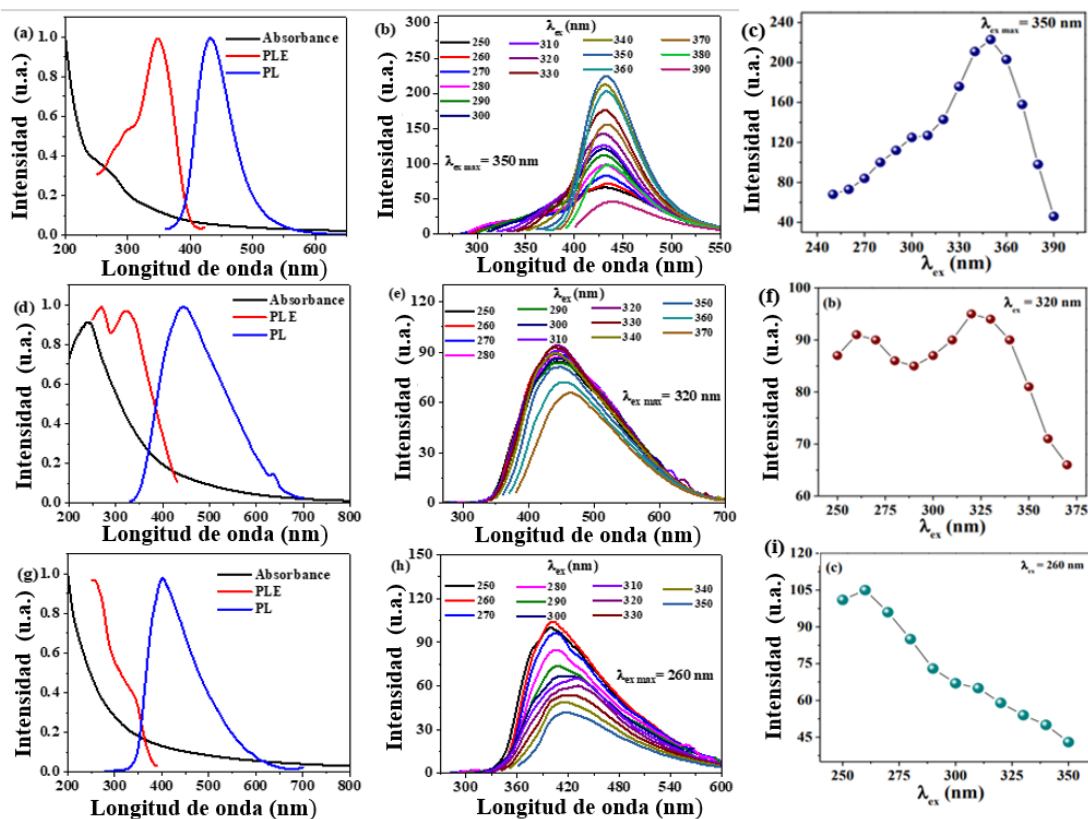


Figura 10.-CD-250 (a) Espectros de absorción UV-vis (línea negra), excitación PL (PLE: rojo) medidos a una longitud de onda de emisión fija de 425 nm y espectros de emisión PL (PL: azul) de CD a 250 °C, (b) Espectros de emisión de CD a diferentes longitudes de onda de excitación y (c) Variación de la intensidad de longitud de onda máxima de emisión de PL en función de la longitud de onda de excitación. CD-400 (d) Espectros de absorción UV-vis (línea negra), excitación PL (PLE: rojo) medidos a una longitud de onda de emisión fija de 406 nm y espectros de emisión PL (PL: azul) de CD a 400 °C, (e) Espectros de emisión de CD a diferentes longitudes de onda de excitación y (f) Variación de la intensidad de longitud de onda máxima de emisión de PL en función de la longitud de onda de excitación. CD-600 (g) Espectros de absorción UV-vis (línea negra), excitación PL (PLE: rojo) medidos a una longitud de onda de emisión fija de 375 nm y espectros de emisión PL (PL: azul) de CD a 600 °C, (h) Espectros de emisión de CD a diferentes longitudes de onda de excitación y (i) Variación de la intensidad de longitud de onda máxima de emisión de PL en función de la longitud de onda de excitación.

A alta temperatura de carbonización (>300 °C), el origen de los PL se atribuye al núcleo carbogénico y la señal óptica se ve considerablemente disminuida debido a la reducción de las cadenas poliméricas reticuladas superficialmente o precursores remanentes. Aunque el núcleo de carbono es altamente fotoestable, los centros PL son más débiles que los de los defectos

superficiales de los CDs (dominantes en los CDs sintetizados a temperaturas más bajas)^{90,91}. El QY relativo calculado con respecto a la rodamina 6G fue del 9,2 % para las CD obtenidas a 250 °C, y de ~2–3 % para las CDs a 400 y 600 °C respectivamente (Anexo 1). Además, LOD disminuye con un aumento en la temperatura de síntesis (Anexo 2).

5.3.-Deteccion de iones metálicos

Para investigar la selectividad de los CDs hacia diferentes iones metálicos, se agregaron 10 µL de CDs (3.8 mg/mL) a 490 µL de 2 mM de AgNO₃, HgCl₂, CuCl₂, K₂Cr₂O₇, NiSO₄, CdCl₂, ZnCl₂ y Mg(NO₃)₂. Para determinar la sensibilidad relativa de los CDs hacia Cr⁶⁺ y Cu²⁺, se registró la intensidad fluorescente a diferentes concentraciones de solución metálica en los CDs (Fig. 11). Para demostrar la dependencia de la sensibilidad en la concentración relativa de CDs, también se probó una relación volumétrica diferente de 3:2 (solución madre de CDs: solución de iones metálicos) para determinar su viabilidad como sensor óptico a concentraciones más altas de Cr⁶⁺ /Cu²⁺.

5.4.- Sensor fluorométrico Cr⁶⁺ y Cu²⁺ basado en CD

Estudios de selectividad: según la temperatura de síntesis, se observa una extinción parcial o casi completa de la señal de PL en presencia de Cu²⁺ (extinción de PL inferior al 26 % para CD-250, 87 % para CD-400 y 95 % para CD- 600) y Cr⁶⁺ PL quenching 50 % extinción de PL) entre las CD y los iones Cu²⁺ /Cr⁶⁺, en particular válida para los CD sintetizados a temperaturas más altas (400 y 600 °C). Por el contrario, otros iones metálicos como Ni²⁺, Hg²⁺, Ag²⁺ y Fe²⁺ mostraron una influencia menos notoria en las emisiones de PL (quenching de PL inferior al 10 % para CD-250, 60 % para CD-400 y 80 %

para CD-600) y esto podría deberse a la baja transferencia de energía o carga entre los iones metálicos y los CDs⁹². Además, los CD-250 solo son selectivos para Cr⁶⁺, mientras que CD-400 y CD-600 fueron selectivos para Cr⁶⁺ y Cu²⁺ (Fig. 11(b), (d) y (f)).

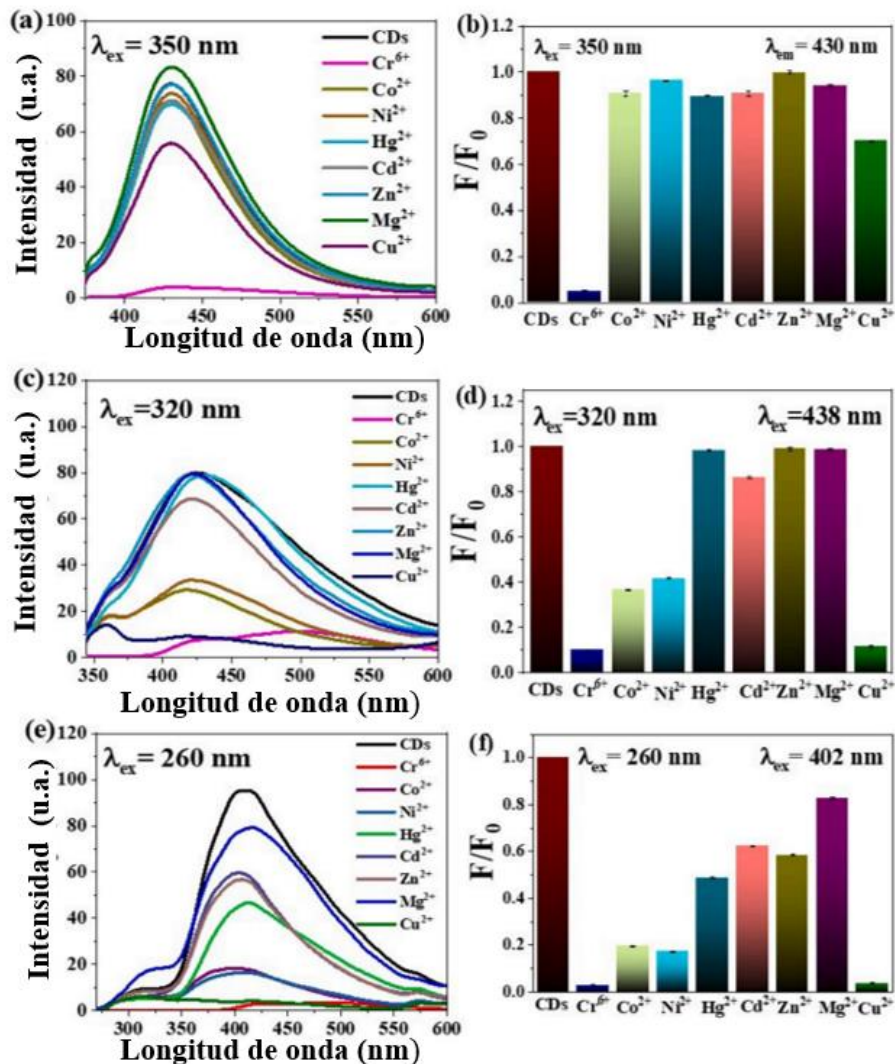


Figura 11.- Estudio de selectividad del sensor fluorométrico a diferentes iones metálicos, basado en CDs obtenidos a (a) 250, (c) 400 y (e) 600 °C, y (b), (d) y (f) son la PL normalizada correspondiente (F/F_0 , donde F representa la intensidad PL de las CD en presencia de diferentes iones metálicos (2 mM) dividida por F_0 (señal PL del control, es decir, la intensidad PL de las CD en agua desionizada).

5.5.- Estudios de sensibilidad

Como los CDs resultaron ser selectivos para Cu^{2+} y Cr^{6+} , se evaluó la sensibilidad de los CDs (proporción volumétrica de 1:49, es decir, 10 μL de 3,8 mg/ml en el volumen total de 490 μL) a diferentes concentraciones de Cr^{6+} y Cu^{2+} . Se observa que la intensidad de PL disminuye con el aumento de la concentración de Cr^{6+} (Fig. 12(a) y 5(a)) y Cu^{2+} (Fig. 12(d) y 13(d)) junto con un desplazamiento consistente de los picos de emisión (resultados para CD-250 incluidos en los anexos 3 y 4). El desplazamiento observado en la longitud de onda del pico PL abre la posibilidad de un desplazamiento del pico PL basado en la doble confirmación de las concentraciones desconocidas de Cr^{6+} o Cu^{2+} . Los resultados de sensibilidad se han analizado más a fondo mediante la ecuación de Stern-Volmer (ref. a Ec. 1 anexo 4) junto con la estimación de LOD y LOQ (más detalles en anexo 4). Los CDs fabricados a 400 °C mostraron un rango de detección y un ajuste lineal de 0.01 a 0.05 μM con un coeficiente de correlación (R^2) de 0.9875 y el LOD se determinó en 5.5 nM para los iones Cr^{6+} (Fig. 12(b)). En el caso del Cu^{2+} , el rango de detección muy bajo es de 0.01 a 0.05 μM y el R^2 de 0.9727 junto con un LOD de 7.5 nM (Fig. 12(e)). Para las nanosondas CD-600, el rango de detección lineal es de 0.5 a 0.9 nM, el R^2 de 0.9954 y el LOD de 0.07 nM (Fig. 13(b)).

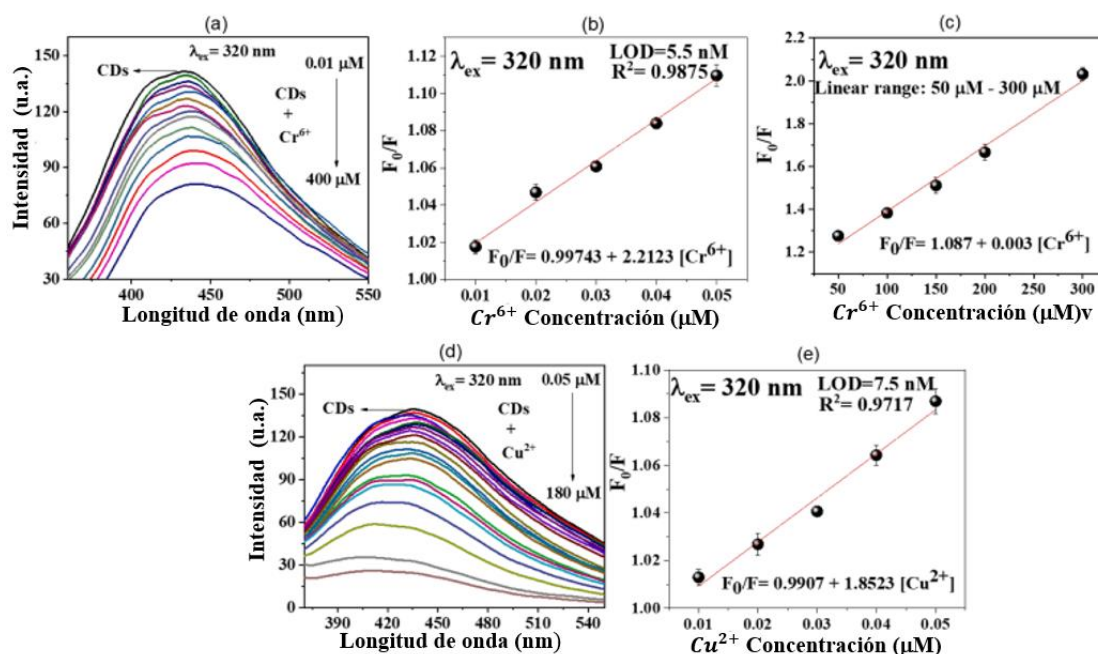


Figura 12.-Estudios de sensibilidad realizados en CD-400 (a) en función de la concentración de Cr^{6+} (de 0,01 μM a 400 μM), (b) Curva de calibración de Stern-Volmer de iones Cr^{6+} (0,01–0,05 μM), (c) El rango lineal para detectar iones Cr^{6+} de 50–300 μM , 3,8 mg/mL (d) Rango de concentración de Cu^{2+} (0,05–180 μM) (e) Curva de calibración Stern-Volmer de iones Cu^{2+} (0,01–0,05 μM).

De forma similar, los iones Cu^{2+} mostraron una relación lineal de 6-9 μM , R^2 de 0.9670 y LOD de 2 nM para CDs a 600 °C (Fig. 13(e)). El CD-400 y el CD-600 demostraron otra respuesta óptica lineal en el intervalo 50-300 μM , (3,8 mg/ml) (Fig. 12(c)) y 30-200 μM (Fig. 13(c)), respectivamente. En el caso del Cu^{2+} , el CD-600 mostró relativamente amplio, es decir, de 1.5 a 4 μM (Fig. 13(f)). Para el CD-250, los detalles de sensibilidad se presentan en el anexo 3 y 4. Las ecuaciones de Stern-Volmer y los parámetros relacionados con el análisis de sensibilidad se resumen en el anexo 4 Tabla S1. Además, la sensibilidad y los LOD de los CDs en Cu^{2+} y Cr^{6+} medidos para concentraciones más altas de CDs (proporción volumétrica 3:2 para CDs: solución de ion metálico) se dan en el anexo 5 y 6 para CD-250, y el anexo 7 y 8 para CD-400 y CD-600, junto con los resultados resumidos en el anexo 8 Tabla S2. Las correspondientes imágenes de CDs dispersos en diferentes concentraciones de Cr^{6+} (de 10 a 10.000 μM), de 10 a 10.000 μM), irradiados

con UV (365 nm) y luz natural, se muestran en el anexo 9.

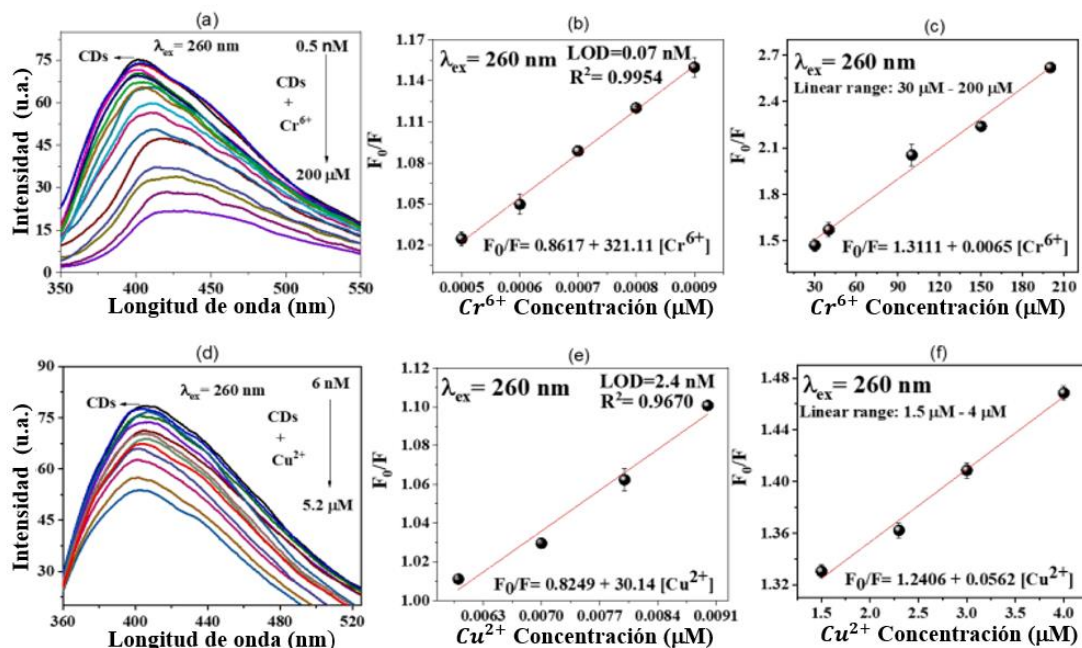


Figura 13.-Estudios de sensibilidad realizados en CD-600 (a) con diferentes concentraciones de Cr⁶⁺ (de 0,5 nM a 200 μM), (b) Curva de calibración Stern-Volmer de iones Cr⁶⁺ (0,5–0,9 nM), (c) El rango lineal para detectar iones Cr⁶⁺ de 30–200 μM, (d) rango de detección de iones Cu²⁺ (0,006–5,2 μM), (e) curva de calibración Stern-Volmer de F_0/F de iones Cu²⁺ (0,006–0,009 μM) y (f) El rango lineal para detectar iones Cu²⁺ de 1.5-4.μM.

Aunque la selectividad y sensibilidad de diferentes materias primas hacia ciertos iones metálicos específicos ha sido un reto para la comunidad científica^{80,93}, la alta sensibilidad de las nanosondas propuestas se atribuye a las complejas características inherentes de las semillas de aguacate^{94,95}, que lo hacen altamente medicinal^{96,97} (aunque escasamente utilizada). En general, la semilla de aguacate tiene un alto contenido en hidratos de carbono (49 g/100 g), lípidos (17,9 g/100 g), proteínas (15,5 g/100 g) y humedad (15 g/100 g). En el rango inferior, también posee oxalato total (15 mg/100 g), tanino (7 mg/100 g) y ácido fítico (3,2 mg/ 100 g). Además, fitosteroles, triterpenos, ácidos grasos y dos glucósidos de ácido abscísico están presentes en la estructura de las semillas de aguacate⁹⁸. Las propiedades de las nanosondas

propuestas se han atribuido a la combinación de compuestos (Fig. 9 y 10(a,b,c)), que tras la carbonización de carbono funcionalizadas (de alto peso molecular) para propiciar la coordinación con iones de cobre.

5.6.- Floculación de complejos metálicos Cu^{2+} Pb^{2+} y Cd^{2+}

Aunque no se observó floculación usando CD-250 (Fig. 14a), se puede observar una fuerte agregación de los complejos metálicos CDs + Cu^{2+} formados a simple vista para el CD-400 (Fig. 14b) y CD-600 antes y después de la centrifugación (Figura 14c). La solución de control de CDs (sin la adición de Cu^{2+}) reveló la emisión de PL que se extingue completamente después de la floculación. La creciente concentración de Cu^{2+} exhibe un aumento en la cantidad de flóculos (Fig. 14; recuadros en (b) (c)). El análisis EDS de la parte sedimentada (anexo 10) reveló un alto contenido de cobre ($36 \pm 3,2$ % en masa), carbono ($32,2 \pm 4,3$ % en masa) y oxígeno ($21,1 \pm 1,2$ % en masa).

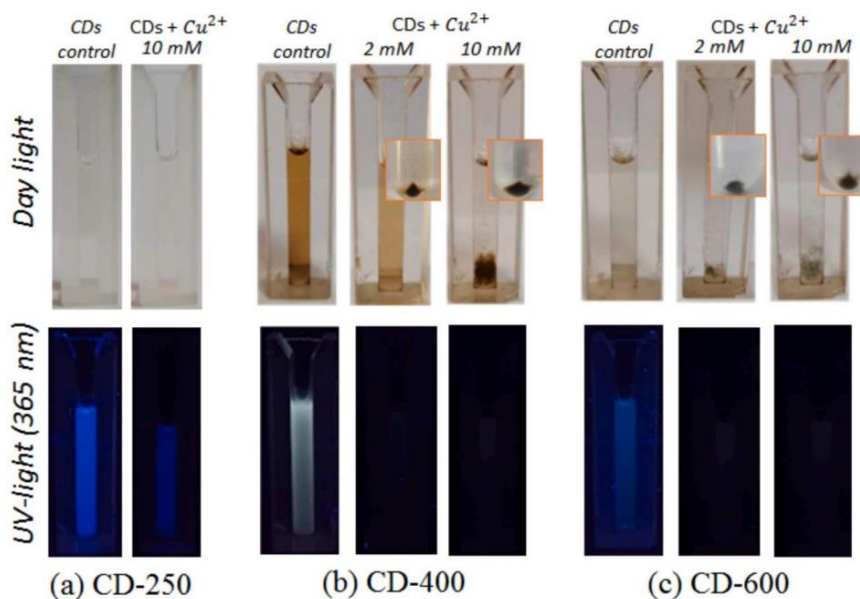


Figura 14.-Experimento de floculación visualizado a la luz del día (mitad superior) y luz ultravioleta (mitad inferior) en dos concentraciones diferentes de Cu^{2+} (a) CD-250; no se observó floculación (mostrado solo para alta concentración) (b) CD-400 (c) CD-600. Los recuadros muestran los flóculos después de la centrifugación.

Para verificar el efecto de la concentración de CD en el proceso de floculación, se probaron un rango de concentraciones de CDs (0.07–1.9 mg/ml) con diferentes concentraciones de Cu^{2+} (solución 0.8 y 5 mM) (Fig. 15). A simple vista, se encuentra que 0.8 mM de Cu^{2+} es la concentración más baja que puede conducir a la floculación, que se inicia después de 8 min de agregar CD a la solución de cobre. Los espectros de absorbancia de referencia, medidos individualmente a diferentes concentraciones de CDs (Fig. 15a) e iones Cu^{2+} (recuadro de la Fig. 15a), revelan un aumento en la señal óptica con un aumento en la concentración correspondiente. La adición de iones Cu^{2+} a la solución que contiene CDs genera cambios significativos en los espectros de absorción (Fig. 15b), es decir, la aparición de una nueva banda a 275 nm. La aparición de la nueva banda podría atribuirse a la formación de complejos de iones CDs Cu^{2+} ^{99,100}. Se encuentra que la concentración de complejos formados aumenta con un aumento en la concentración de CDs. La absorbancia obtenida tiende hacia un estado estacionario a medida que la concentración de CDs alcanza 1 mg/ml (recuadro de la Fig. 15b) para una concentración de 0.8 mM de Cu^{2+} . Del mismo modo, la adición de una mayor concentración de iones Cu^{2+} (5 mM) da como resultado una tendencia similar, aunque con una absorbancia relativamente mayor (recuadro de la Fig. 15b; consulte también anexo 11a). Los resultados con la misma tendencia se obtuvieron con mediciones de fluorescencia (Fig. 15c) y, por lo tanto, podría recomendarse ~1 mg/ml como la concentración inicial de las CD propuestas para propósitos prácticos de operación. También se realizaron experimentos de floculación en agua del grifo y se obtuvieron resultados comparables (anexo 11b). La absorbancia de CDs + Cu^{2+} en agua del grifo (anexo 11b), también muestra la formación de la banda correspondiente al complejo metálico. Debido a la floculación, el uso de las nanosondas como sensores está limitado únicamente a un rango de concentración bajo de Cu^{2+} .

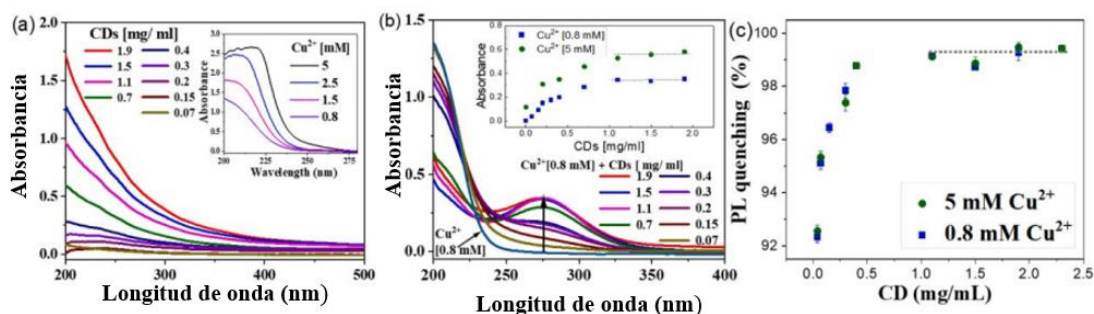


Figura 15.- (a) Espectros de absorción de CD (CD-600) a diferentes concentraciones (Recuadro: espectros de absorción de solución de Cu^{2+} a diferente concentración) como referencia/control y (b) espectros de absorción de Cu^{2+} (0,8 mM) + CD a diferentes concentraciones, recuadro: la absorción aumenta a 275 nm a medida que aumenta la concentración de CD con respecto a Cu^{2+} (analizado a 2 concentraciones 0,8 y 5 mM de Cu^{2+}) (c) porcentaje de extinción de PL de CD-600 en presencia de solución de Cu^{2+} (0,8 y 5 mM), estudiadas en función de las concentraciones de CD.

Se realizó la remoción de iones de Pb^{2+} (2 mM) modificando la concentración de CDs (0.076–2.28 mg/mL) con una concentración constante de Pb^{2+} (2 mM). Los espectros de absorción a diferentes concentraciones de CDs (Figura 16a) revelan un incremento en la señal óptica a medida que se aumenta la concentración de CDs. Adicionalmente se forma una nueva banda en la región de 275 nm. La aparición de la banda podría atribuirse a la formación de complejos de iones CDs y Pb^{2+} ^{99,100}. En la figura 16b se observa que el aumento en el porcentaje de remoción de Pb^{2+} está estrechamente relacionado con el aumento de la concentración de los CDs. El mayor porcentaje de remoción se presenta en la concentración de 1.14 mg/mL de CDs (figura 16b) con un máximo de 98%. En la figura 16c se observan las gráficas correspondientes a la combinación de CDs (a diferentes concentraciones) + Pb^{2+} , se aprecia que la intensidad luminiscente disminuye, comparada con la que presentan los CDs. De acuerdo con las figuras 16b y 16d el máximo porcentaje de remoción y la mayor disminución de la luminiscencia ocurre en la concentración 1.14 mg/mL de CDs. En figura 17 se observa que la remoción de Pb^{2+} ocurre de forma gradual a medida que la concentración aumenta de izquierda a derecha en la imagen.

El siguiente experimento se mantuvo constante una concentración de CDs (figura 16e) y se variaron las concentraciones de Pb^{2+} (0.126×10^{-9} mM). Se seleccionó una concentración de CDs 0.38 mg/mL dado a que esta es la dosis óptima, se obtuvo un porcentaje de remoción mínima 75 a 98 % (figura 16f). En la figura 16g se presentan los resultados de fotoluminiscencia. Se observó una extinción casi total de la luminiscencia al incrementar la concentración de Pb^{2+} . Posteriormente, se realizó el análisis del porcentaje de quenching (Figura 16h), obteniendo un máximo de quenching del 94%.

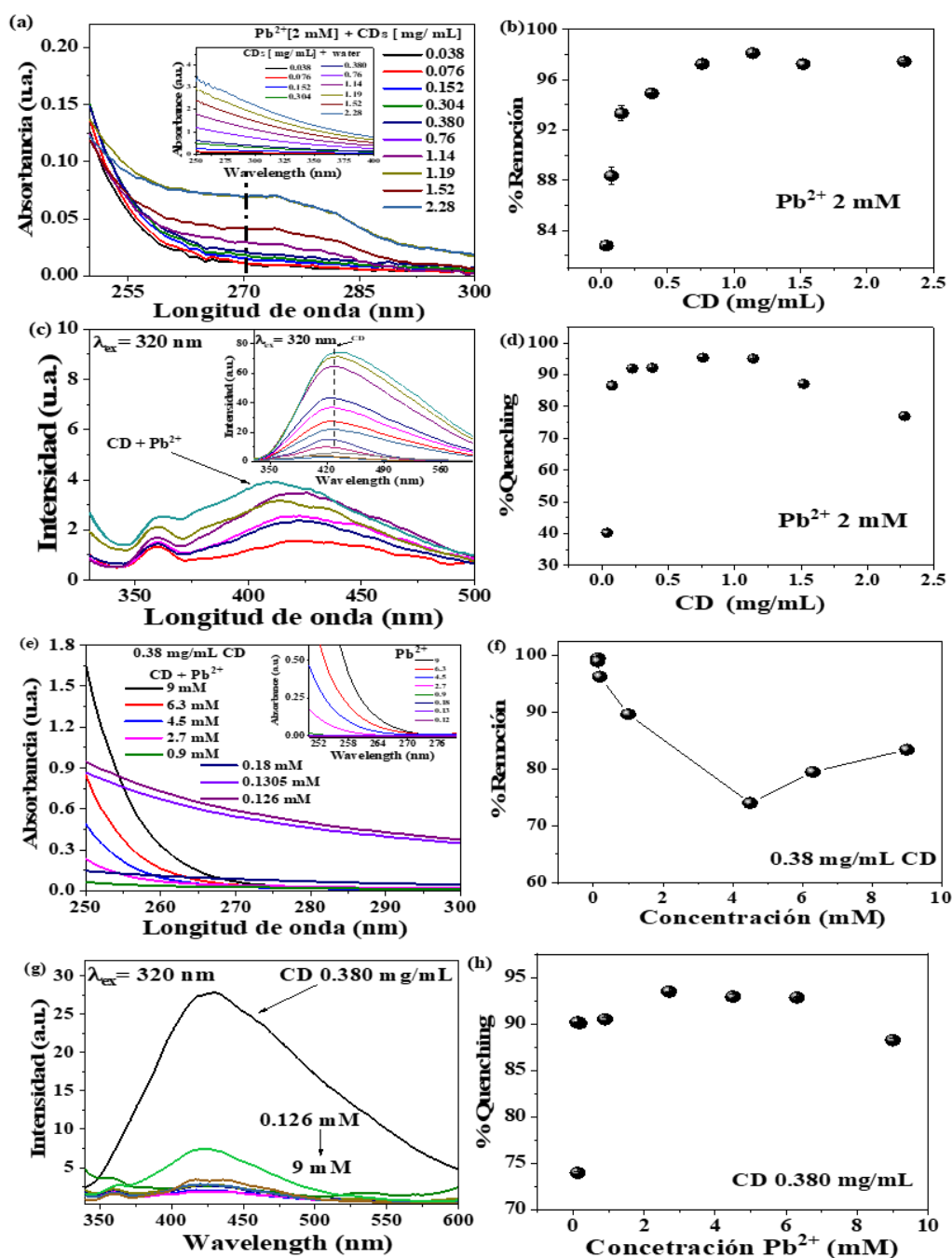


Figura 16.- a) Análisis de absorbancia manteniendo constante Pb^{2+} (2mM), cambiando concentración de CDs (rango de concentración 0.038 – 2.28 mg/mL), b) % de remoción con Pb^{2+} constante (2mM), c) Análisis de fotoluminiscencia manteniendo constante Pb^{2+} cambiando concentración de CDs (rango de concentración 0.038 – 2.28 mg/mL), d) % de quenching manteniendo CDs constante el Pb^{2+} . e) Análisis de absorbancia manteniendo constante CDs (0.38 mg/mL), cambiando concentración de Pb^{2+} (rango de concentración 9 – 0.126 mM), f) % de remoción con CDs constante (0.38 mg/mL), g) Análisis de

fotoluminiscencia manteniendo constante CDs (0.38 mg/mL) cambiando concentración de Pb^{2+} (rango de concentración 9 – 0.126 mM), h) % de quenching manteniendo constante CDs (0.38 mg/mL) cambiando concentración de Pb^{2+} (9-0.126 mM).










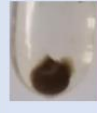
0.038 mg/mL	0.076 mg/mL	0.152 mg/mL	0.304 mg/mL	0.380 mg/mL	0.76 mg/mL	1.14 mg/mL	1.19 mg/mL	1.53 mg/mL	2.28 mg/mL
									

Figura 17.-Remoción de Pb^{2+} cambiando concentración de CDs

En condiciones similares se realizó la remoción de iones de Cd^{2+} (2 mM) modificando la concentración de CDs (0.076–2.28 mg/mL). Los espectros de absorbancia a diferentes concentraciones de CDs (Figura 18a) revelan un incremento en la señal óptica a medida que se aumenta la concentración de CDs. En la figura 18b se observa que el aumento en el porcentaje de remoción de Cd^{2+} está relacionado con el incremento de la concentración de los CDs. El mayor porcentaje de remoción (80%) se presenta en la concentración de 2.28 mg/mL de CDs (figura 17b). En la figura 18c se observan las gráficas correspondientes a la luminiscencia de la combinación de CDs (a diferentes concentraciones) + Cd^{2+} , se aprecia que la intensidad aumenta conforme se modifica la cantidad de CDs, también se aprecia un desplazamiento hacia el azul de aproximadamente 20 nm. De acuerdo con la figura 18d en fotoluminiscencia el mayor porcentaje de *quenching* ocurre en 0.038 mg/mL, a diferencia del máximo porcentaje de remoción que ocurre con una concentración de 2.28 mg/mL de CDs. Esta diferencia está relacionada con el desplazamiento de longitud de onda (de verde a azul) que ocurre en la figura 18c lo cual puede atribuirse un cambio de tamaño en la partícula CDs/ Cd^{2+} .

En la figura 18e se analizaron los límites de remoción de ion metálico Cd^{2+} a través de absorbancia donde se mantuvo constante una concentración de CDs y se variaron las concentraciones de Cd^{2+} (0.04 -5.6 mM). Se selecciono

una concentración de CDs 0.76 mg/mL dado a que esta es la dosis optima, se obtuvo un porcentaje de remoción mínima 93% y una máxima de 99 % (figura 18f). En la figura 18g se presentan los resultados de fotoluminiscencia, no se observa una extinción total de la luminiscencia, pero si un desplazamiento del verde hacia el azul (~ 10nm). Posteriormente, se realizó el análisis del porcentaje de quenching (Figura 18h), obteniendo un máximo del 28%.

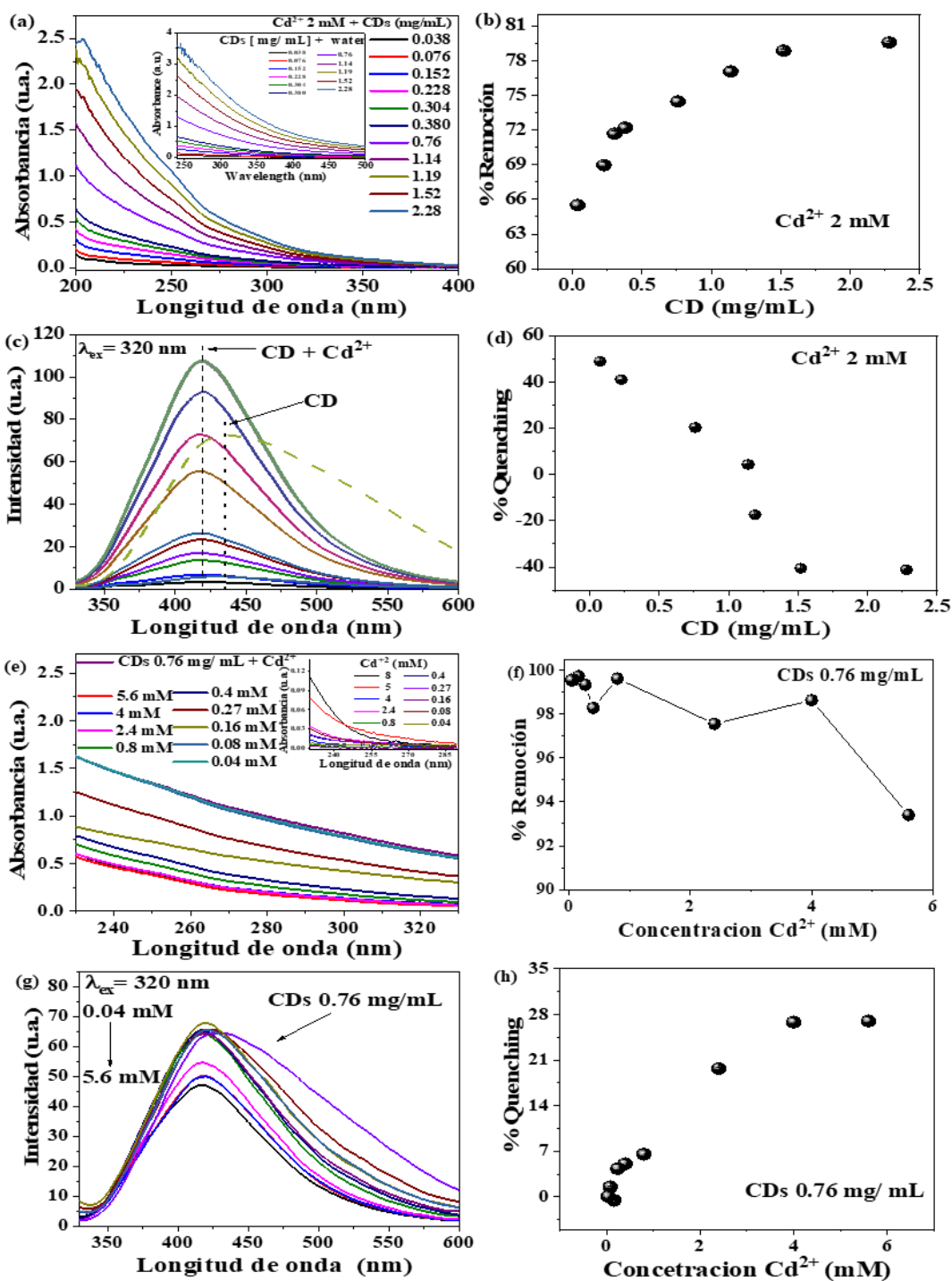


Figura 18.- a) Análisis de absorbancia manteniendo constante Cd^{2+} (2mM), cambiando concentración de CDs (rango de concentración 0.038 – 2.28 mg/mL), b) % de remoción con Cd^{2+} constante (2mM), c) Análisis de fotoluminiscencia manteniendo constante Cd^{2+} cambiando concentración de CDs (rango de concentración 0.038 – 2.28 mg/mL), d) % de quenching manteniendo CDs contante el Cd^{2+} . e) Análisis

de absorbancia manteniendo constante CDs (0.76 mg/mL), cambiando concentración de Cd^{2+} (rango de concentración 5 – 0.04 mM), f) % de remoción con CDs constante (0.76 mg/mL), g) Análisis de fotoluminiscencia manteniendo constante CDs (0.76 mg/mL) cambiando concentración de Cd^{2+} (rango de concentración 5 – 0.04 mM), h) % de quenching manteniendo constante CDs (0.76 mg/mL) cambiando concentración de Pb^{2+} (5 -0.04 mM).

En figura 19 se observa que la remoción de Cd^{2+} ocurre de forma gradual a medida que la concentración aumenta de izquierda a derecha en la imagen.

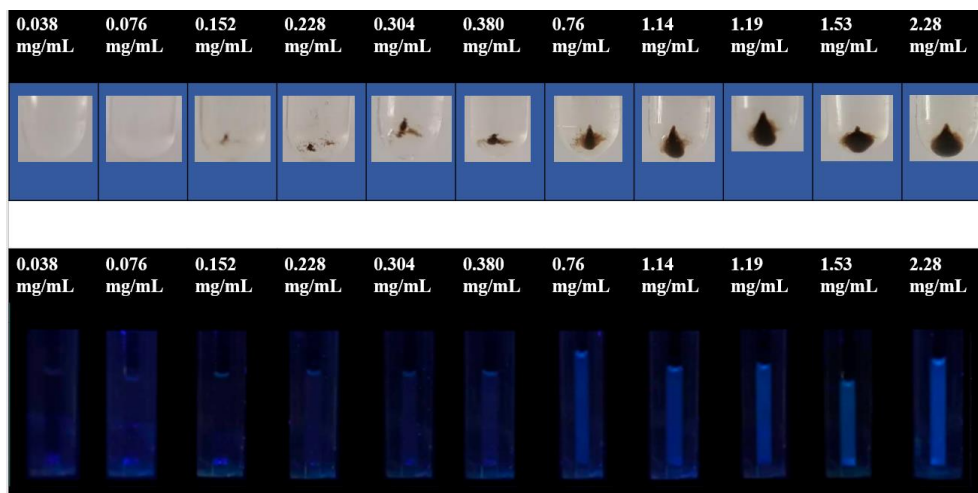


Figura 19.- Remoción de Cd^{2+} cambiando concentración de CDs.

El potencial zeta de los CDs es un parámetro crucial que determina la estabilidad física de las nanosuspensiones. Un valor alto y positivo o negativo del potencial zeta indica una efectiva repulsión electrostática entre partículas individuales, lo que contribuye a la estabilidad general de la nanosuspensión. Típicamente, se considera que un valor de potencial zeta fuera del rango de +30 mV a -30 mV posee un grado adecuado de fuerza repulsiva, lo que conduce a una mayor estabilidad coloidal física¹⁰¹. Por el contrario, una magnitud diminuta del potencial zeta puede provocar la aglomeración y coalescencia de partículas debido a las fuerzas atractivas de van der Waals que actúan sobre ellas. Las fuentes mencionadas anteriormente¹⁰² sugieren que tal acción podría provocar inestabilidad en el organismo.

Existe fuerte afinidad entre los metales pesados y los floculantes, como la

neutralización de cargas, la unión de polímeros y las interacciones electrostáticas¹⁰³. La neutralización de carga significa la sorción de dos partículas por iones de carga opuesta¹⁰⁴. El efecto de la neutralización de la carga se revela a través de la reducción del efecto electrocinético, es decir, el potencial Z. La disminución del potencial Z favorece la absorción de iones con carga opuesta. La disminución del potencial Z promueve la creación de fuerzas de atracción de Van der Waals, facilitando la agregación hasta partículas más grandes y la sedimentación de las bandadas formadas¹⁰⁵.

Las interacciones electrostáticas entre los metales pesados y la superficie de los CDs son determinantes en el proceso de floculación. Para investigar esto se modificó la concentración de CDs (Figura 20a) y se mantuvo fija la concentración de Pb^{2+} . En ausencia de metales, los CDs mostraron valores de electronegatividad significativamente altos, con un valor máximo de -64 mV, lo que facilitó la floculación de los metales cargados positivamente, cuando los puntos de carbono interactúan con dichos iones metálicos el potencial z se vuelve positivo o muy cercano al cero, manteniéndose en un rango entre +8 y -8, si el valor del potencial Z se sitúa entre ese rango se cree que son neutros y tienden a aglomerarse/ coagularse¹⁰⁶.

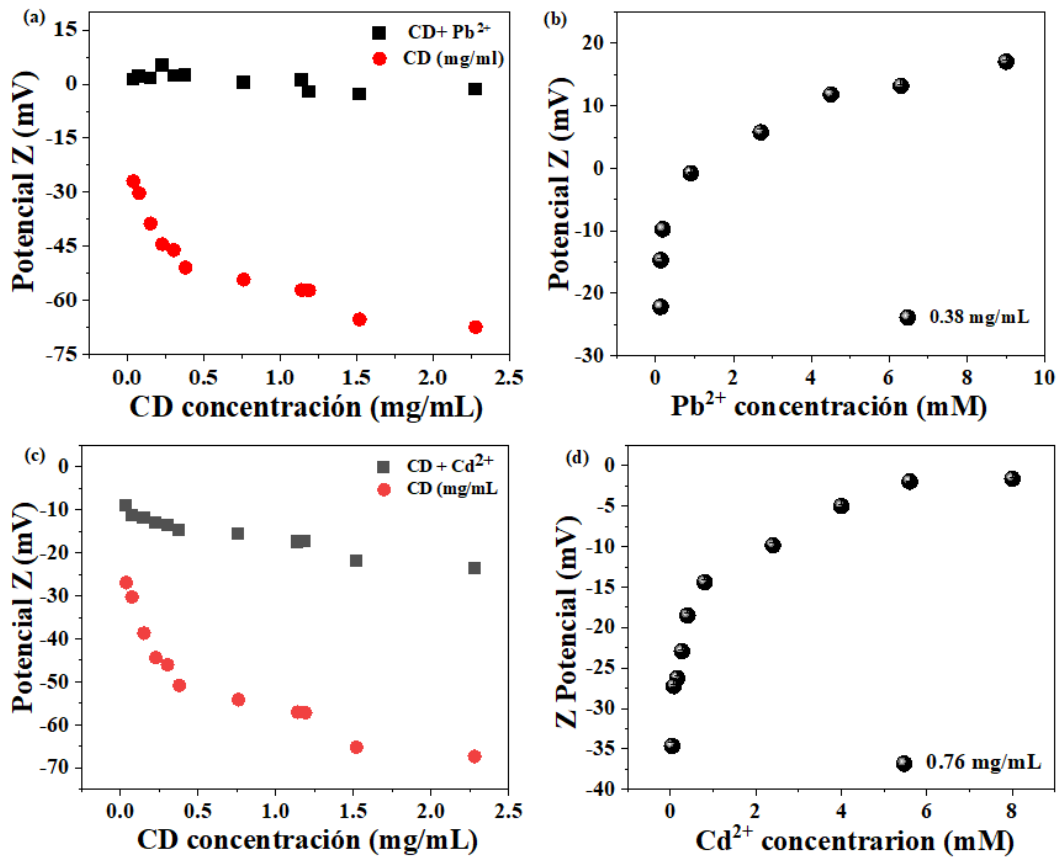


Figura 20.- Analisis de potencial z a) Cambiando concentración de CDs + Pb²⁺ (2mM), b) manteniendo la concentración de CDs (0,38mg/mL), cambiando la concentración de Pb²⁺ (0.126- 9 mM), c) Cambiando concentración de CDs + Cd²⁺(2mM), d) manteniendo la concentración de CDs (0.76mg/mL), cambiando la concentración de Cd²⁺(0.04 – 5.6 mM).

En la Figura 20(b) se mantuvo una concentración constante de CDs (0.38 mg/mL) mientras se modifica la concentración de Pb²⁺ (0.126 - 9 mM) esto resultó en un aumento en el potencial zeta de -25 a 19 mV. El mayor porcentaje de remoción se logra en una concentración de 9 mM. A partir de la concentración de 2.6 mM el potencial zeta esta cercano a cero, lo que puede indicar neutralidad¹⁰⁷.

El potencial zeta de CDs se investigó para evaluar su interacción electrostática

con Cd^{2+} , debido a que la adsorción de metales pesados está regida por la interacción electrostática de los metales con la superficie de los CDs¹⁰⁸. Como se ilustra en la Figura 20c, a medida que aumentaba la concentración de CDs, el valor del potencial zeta mostraba una carga negativa incrementada. La eficacia del proceso de eliminación mostraba un patrón creciente a medida que se acercaba a valores cada vez más negativos. Este comportamiento sugiere que la interacción no se trata de una neutralización de cargas, como ocurre con el Pb^{2+} . Esta deducción se respalda con las gráficas de absorbancia (Figura 16a), donde no se observa el pico característico de formación de un complejo metálico (Figura 17a) en la región $\lambda = 275 \text{ nm}$ ^{99,100}.

Los CDs exhibieron un potencial zeta negativo notablemente alto en ausencia de metales, como se muestra en la Figura 20d. Esta característica es propicia para la adsorción de metales que llevan una carga positiva. La introducción de metales pesados tuvo un impacto significativo en el potencial zeta de los CDs, lo que resultó en una considerable reducción del potencial negativo de la superficie. La tendencia observada en la reducción del potencial zeta negativo se encontró que era consistente con las capacidades de adsorción/eliminación del metal. La disminución significativa del potencial zeta negativo sugiere que los metales experimentaron una complejación de esfera interna, específicamente adsorción, a través del intercambio de protones con los grupos funcionales de la superficie de los CDs, como informó Loganathan et al. (2018)¹⁰⁹.

Además de las mediciones del potencial zeta, la estabilidad física de las nanosuspensiones se ve influenciada por diversos factores, como las características del material, la presencia de surfactantes y la química de la solución, que afectan las eficiencias de eliminación y no se basan únicamente en el análisis del potencial zeta.

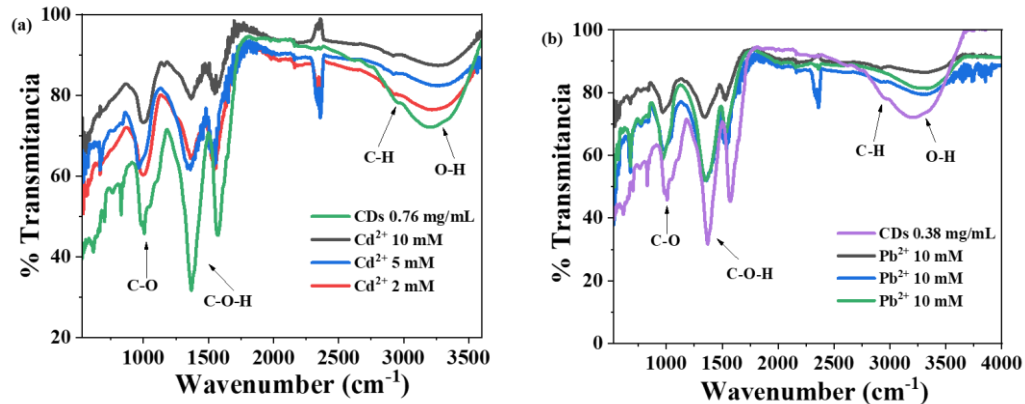


Figura 21.- a) FTIR de CDs + Cd^{2+} (residuo de la floculación) concentraciones de 10, 5, y 2 mM., b) FTIR de CDs+ Pb^{2+} (residuo de la floculación) en concentraciones de 10, 5, y 2 mM.

Se realizó el análisis de FTIR de los CDs-400 con diferentes iones metálicos Cd^{2+} y Pb^{2+} (figura 21 a,b). En la región de $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ se observa una banda ancha correspondiente a estiramiento del enlace O–H superpuesta con la banda de vibración de N–H⁷⁹. La doble banda localizada en $2900\text{--}2970\text{ cm}^{-1}$ refiere el estiramiento del enlace C–H^{73, 74}. El pico en 1560 cm^{-1} se relaciona a una vibración de flexión media de tijera del enlace N–H del NH_2 ⁸². La señal de 1395 cm^{-1} está relacionada con la vibración de flexión del C–O–H en el plano⁸³. Además, proporcionan sitios activos que podrían interactuar con otras moléculas, tales como iones de metales pesados⁹⁰. Al incrementar la concentración de iones de Cd^{2+} o Pb^{2+} se observa una disminución gradual de la banda de vibración de los enlaces O–H/N–H lo que permite asumir una mayor interacción de los CDs con dichos metales. Los resultados sugieren que los grupos funcionales (amino, hidroxilo, C–O) desempeñaron un papel importante en la adsorción de Pb^{2+} y Cd^{2+} en la superficie de los CDs¹¹⁰.

5.7.- Posibles mecanismos de extinción de emisiones

Aunque la aplicación práctica de los CDs como sensores de iones metálicos ha demostrado su eficacia, el origen de la fluorescencia y los mecanismos de

extinción aún no están del todo claros. La mayoría de los mecanismos de extinción de emisiones propuestos para los iones metálicos informados hasta ahora se basan en la extinción de emisiones inducida por agregación (AIEQ), el efecto de filtro interno (IFE) o la transferencia de energía/carga (CT) ¹¹¹.

En el presente estudio, la presencia de Cr^{6+} indujo la extinción eficiente de PL en nanosondas CD-400 y CD-600 preparadas. Para comprender la naturaleza de la interacción entre Cr^{6+} y CD, se llevaron a cabo mediciones del potencial Zeta (potencial Z). Se encontró que el potencial Z de las soluciones CDs-600 (2,3 mg/mL) y CDs-600 + Cr^{6+} (4 mM) era $-57,8$ y $-40,06 \pm 1,2$ mV, respectivamente. El aumento en la magnitud del potencial Z- (que se vuelve menos negativo) después de la adición del ion Cr^{6+} sugiere la posible interacción electrostática entre los CD y Cr^{6+} (adsorción de Cr^{6+} en la superficie de los CD) ¹¹².

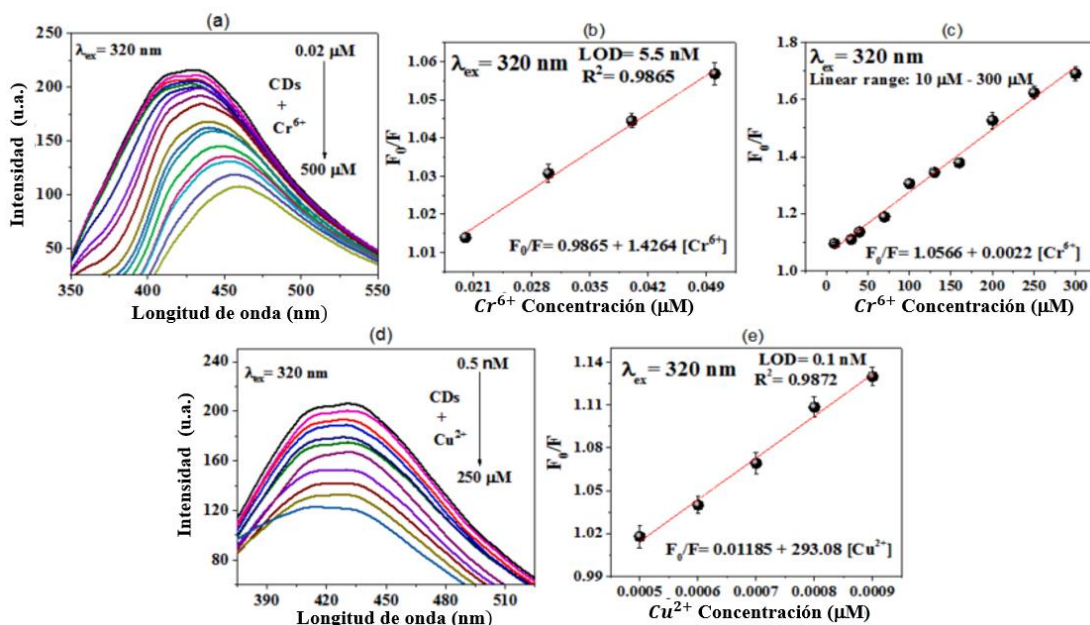


Figura 22.- Estudios de sensibilidad realizados en agua de río utilizando CD-400 (a) con diferentes concentraciones de Cr^{6+} (de 0,02 μM a 500 μM), (b) Curva de calibración Stern-Volmer de iones Cr^{6+} (0,02–0,05 μM), (c) Rango lineal para iones Cr^{6+} (10 μM -300 μM), (d) Estudios de sensibilidad a diferentes concentraciones de Cu^{2+} (desde 0.0005 μM a 250 μM), y (e) Calibración Stern-Volmer curva de iones Cr^{6+} e iones Cu^{2+} (0,5–0,9 nM)

Además, el potencial Z superior a + 30 mV o inferior a - 30 mV proporciona información sobre la estabilidad de los CD, es decir, los CD están muy dispersos ¹⁰⁶ debido a las fuerzas de repulsión dominantes que existen entre las partículas. Por el contrario, si el valor del potencial Z se encuentra entre + 10 mV y - 10 mV, se cree que son neutrales ¹¹³ y tienden a aglomerarse/coagularse. El IFE ^{113,114} aparece debido a la absorción de la señal de excitación o la emisión de los CDs por parte de los absorbentes en el sistema de detección, es decir, cuando los espectros de absorción de los absorbentes se superponen con los espectros de excitación o emisión de PL de los fluoróforos, se produce la extinción de la señal. Además, IFE se ha considerado una herramienta eficaz y eficiente para convertir las señales de absorción analíticas en señales de fluorescencia, que se ha descubierto que mejoran la sensibilidad y la selectividad en comparación con otros mecanismos de extinción de la fluorescencia. En el presente caso, la solución de Cr⁶⁺ muestra amplios picos de absorción centrados en 260, 360 y 450 nm (figura 24). Dado que existe una superposición entre el espectro de absorción del extintor (Cr⁶⁺), así como los espectros de excitación y emisión de fluorescencia de los CD, es muy probable que la correspondiente extinción de la señal debida al IFE (Figura 22) ^{115,116}. Además, IFE es la explicación más común para la extinción de la señal PL inducida por Cr⁶⁺ informada en la literatura^{117,118}. En el caso de Cu²⁺, solo informe de Liu, et al.⁵² utilizaron zanahorias y CD solubles en agua formados hidrotérmicamente a base de acrilamida para mostrar una fuerte floculación para los iones Cu²⁺, donde la extinción de PL se atribuyó a la coordinación multisitio de los iones metálicos con el átomo N/O de los grupos funcionales. En el presente trabajo, los CD se prepararon a partir de biomasa residual como única fuente (método de síntesis verde) sin ningún paso adicional de pasivación. A una temperatura de síntesis más alta (CDs-600), algunos grupos funcionales podrían posiblemente desprenderse de la superficie del CDs y conducir al aumento de la compacidad del núcleo insoluble, lo que podría favorecer la coordinación de

los iones metálicos y posiblemente evitar el impedimento estérico¹¹⁹ y dando como resultado la sedimentación. La coagulación/floculación en aguas residuales es la agregación de sólidos lograda con la ayuda de productos químicos u otras sustancias para alterar el estado físico de los sólidos disueltos y suspendidos para facilitar la formación de agregados más grandes y su eliminación a través del proceso de sedimentación posterior¹²⁰. Existe una gran afinidad entre los metales pesados y los floculantes, como la neutralización de carga, la unión de polímeros y las interacciones electrostáticas¹⁰³. La neutralización de carga se refiere a la sorción de dos partículas con iones de carga opuesta¹⁰⁴. El efecto de neutralizar la carga se revela mediante la reducción del efecto electrocinético, es decir, el potencial Z. La disminución del potencial Z promueve la creación de fuerzas atractivas de Van der Waals, lo que facilita la agregación hasta partículas más grandes y la sedimentación de bandadas formadas¹⁰⁵. En este documento, el potencial Z se redujo de -63.2 mV a -7 mV para CDs-600 (2,3 mg/mL CDs + 4 mM Cu⁺²), dando evidencia de floculación a través de la neutralización de carga. En comparación con el aumento drástico en el potencial Z de CDs-600 (1,9 mg/mL, potencial Z = -57.8 mV) con un aumento en las concentraciones de Cu²⁺ (Anexo 11 tabla S3), la diferencia en el potencial Z fue relativamente estable después de 2.5 mM de Cu²⁺. Además, cuando el potencial Zeta se vuelve más positivo, la solución se vuelve ácida (el pH cambia de 8 a 6), lo que implica la existencia de un entorno cargado positivamente de los CD (la ionización de los grupos básicos OH⁻ puede dar lugar a los CDs cargados positivamente).¹²¹. Además, se sabe que el Cu²⁺, en comparación con otros iones metálicos, posee una mayor atracción de unión y una cinética de quelación más rápida hacia el carbono orgánico disuelto y el carbono orgánico en partículas, óxidos de hierro (incluido el óxido férrico hidratado), goetita y óxidos de manganeso (incluido el manganeso hidratado). óxido) debido a la presencia de ligandos N, O-quelato típicos en la superficie de los CDs^{50,122,123}. Los resultados obtenidos respaldan el posible mecanismo de extinción de la

emisión inducida por agregación atribuido al entrecruzamiento de iones Cu^{2+} en ligandos N y O (de grupos funcionales amino, carboxilo e hidroxilo) debido a su fuerte quelación e interacciones electrostáticas. Por motivos similares, la extinción de la fluorescencia de las CD en presencia de Cu^{2+} puede atribuirse a su agregación. Este efecto está en conformidad con los informes anteriores donde la verificación se realizó a través de DLS usando quimiosensores basados en puntos cuánticos clásicos (QD)¹²⁴ y TEM usando CDs de semillas de acacia concinna¹²⁵. En el presente trabajo, la agregación se pudo observar simplemente a simple vista.

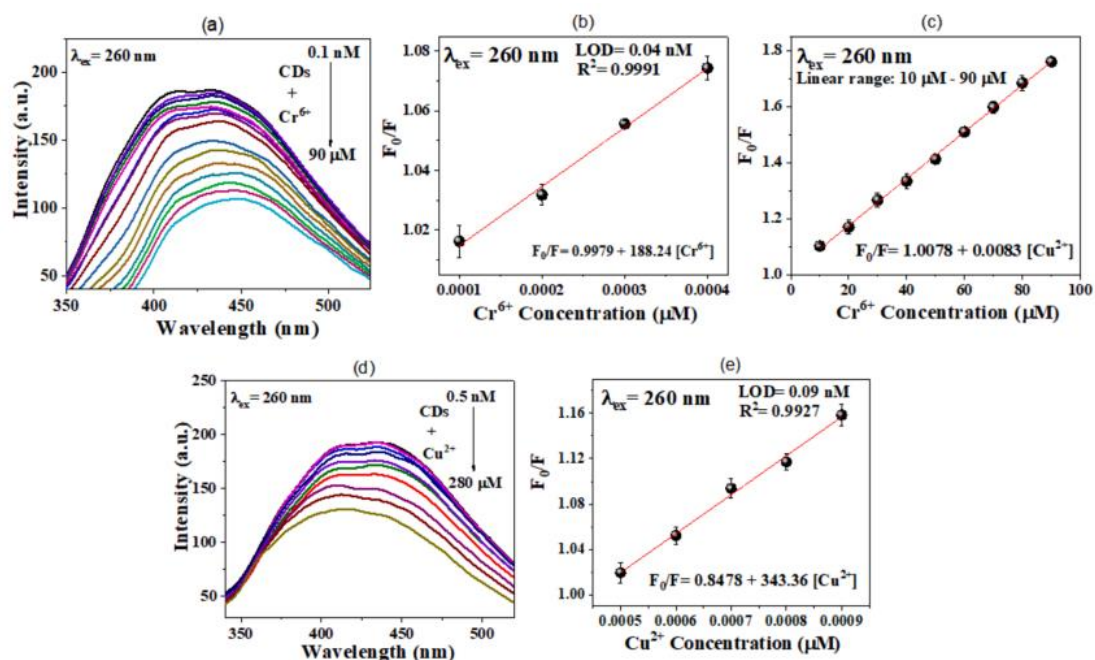


Figura 23.-Estudios de sensibilidad realizados en agua de río utilizando CD-600 (a) con diferentes concentraciones de Cr^{+6} (de 0,1 nM a 90 μM), (b) Curva de calibración Stern-Volmer de iones Cr^{+6} (0,1–0,4 nM), (c) Rango lineal para Cr^{+6} (10 μM -90 μM), (d) Estudios de sensibilidad realizados a diferentes concentraciones de Cu^{+2} (de 0,5 nM a 1000 μM), y (e) Curva de calibración Stern-Volmer de Cu^{+2} iones (0,05–0,9 nM).

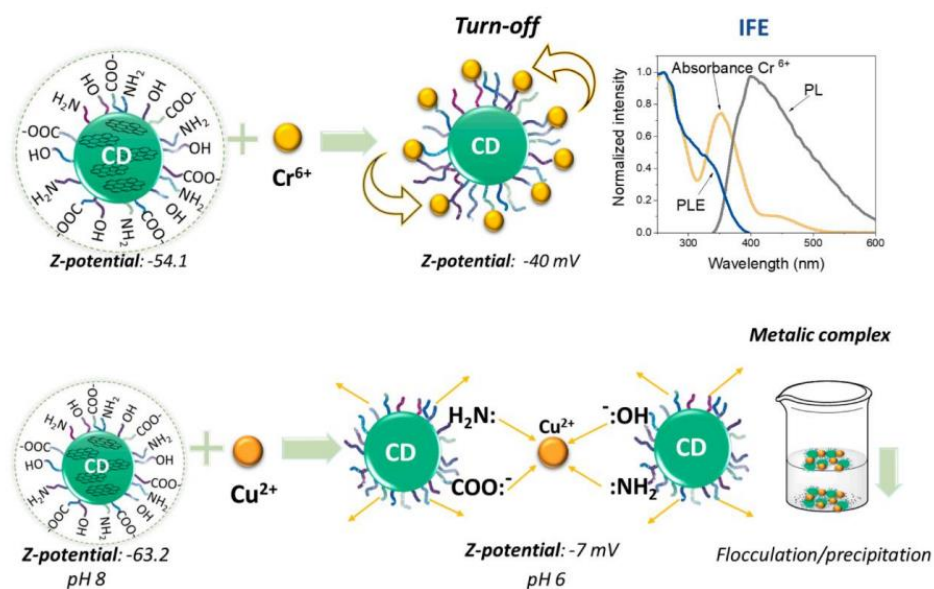


Figura 24.-Mecanismo de extinción de CD en presencia de (arriba) ion Cr^{6+} (Cr^{6+} +absorbancia, espectros PL y PLE de CD), (abajo) ion Cu^{2+} .

5.8.- Verificación de selectividad/sensibilidad en muestra de agua de grifo/río

Con el fin de verificar la viabilidad de nuestras nanosondas para la detección de Cu^{2+} y Cr^{6+} en aplicaciones reales, se analizaron en condiciones similares muestras de agua del grifo y del río procedentes de dos lugares diferentes, enriquecidas con iones metálicos Cu^{2+}/Cr^{6+} . Cuando se probó en el agua del río, la detección de Cr^{6+} y Cu^{2+} utilizando CD-400 (Fig. 22) y CD-600 (Fig. 23) muestran propiedades de detección superiores (resumidas en la Tabla 6) en comparación con la prueba en agua desionizada, dando el LOD más bajo de 0.04 nM (Cr^{6+}) y 0.09 nM (Cu^{2+}) con respecto a la literatura reportada (Ref. a la comparación Tabla 6 y Tabla 7).

Tabla 3.- Parámetros calculados correspondientes al estudio de sensibilidad de CDs en

agua de río con Cr⁶⁺/ Cu²⁺.

Semillas carbonizadas a (°C)	Ion Metalico	Ecuación de Stern-Volmer	R ²	LOD (nM)	LOQ (nM)
400	Cr ⁶⁺	$F_0/F = 0.9865 + 1.4264 [Cr^{6+}]$	0.9865	5.5	18.3
	Cu ²⁺	$F_0/F = 0.01185 + 293.08 [Cu^{2+}]$	0.9872	0.12	0.40
600	Cr ⁶⁺	$F_0/F = 0.9979 + 188.24 [Cr^{6+}]$	0.9991	0.04	0.13
	Cu ²⁺	$F_0/F = 0.8478 + 343.36 [Cu^{2+}]$	0.9927	0.09	0.30

Tabla 4.-Comparación de la detección de Cr⁶⁺ utilizando diferentes CD verdes y sintetizados químicamente. CD.

Precursor de carbón	LOD	Referencias
Cáscara de limón	73 nM	126
Jugo de piña	52 nM	127
Hojas de tulsi	4.45 ppb	128
Fruta de gato	10 nM	129
Algas naturales	520 nM	130
Hongo enokitake	730 nM	131
Sophora flavescens	20 nM	132
citrato de amonio / bis(pinacolato)	240 nM	133
Weissella sp. K1	106.57 nM	134
cocos poria	250 nM	135
Panax notoginseng	0.18 nM	136

Ácido fólico / L-arginina	26 nM	137
Ácido fólico/p-fenilendiamina	9.4 nM	138
Timidina	1.26 nM	139
Glucosamina/etilendiamina	0.08 mM	140
Semilla de aguacate (600 °C)	0.07 nM	Trabajo presente

Tabla 5.-Comparación de la detección y floculación de iones de cobre (Cu²⁺) utilizando diferentes CD verdes y de síntesis química.

Precursor de carbón	LOD	Floculación	Referencias
Hojas de bambú	115 nM	No	141
Conchas de gambas	5 nM	No	142
Cáscaras de maní	4.8 mM	No	143
Poliiolefinas	6.3 nM	No	144
Rábano	0.16 mM	No	145
Lignocelulósico	0.9 mM	No	146
Eleusine coracana	10 nM	No	147
Alga espirulina	11.9 nM	No	148
Ácido cítrico + PEI	2 nM	No	149
Ácido tartárico + Salvado	50.07 nM	No	150
Semilla de aguacate (400-600 °C)	2.4 nM	Si	Trabajo presente

Las pruebas realizadas con el agua del grifo se resumen en los anexos. 12 y 13. Los parámetros de sensibilidad correspondientes a la detección de Cr⁺⁶ y Cu⁺² de los CDs en el agua del grifo se resumen en la Tabla S4. Además, las

pruebas de interferencia (en presencia de diferentes iones metálicos) correspondientes a la detección de Cr^{6+} y Cu^{2+} mostraron una interferencia (Anexo 14).

6.- Conclusiones

En este estudio se obtuvieron satisfactoriamente CDs a partir de semillas de aguacate mediante una sencilla técnica de carbonización en un solo paso. La caracterización se realizó mediante TEM, XPS, XRD y espectroscopia FTIR. Las propiedades ópticas, la morfología y la cristalinidad a diferentes temperaturas de síntesis no sólo tiene un impacto en la reducción del tamaño de las partículas (de 4,6 a 3,2 nm), sino que también las hace más selectivas hacia el Cr^{6+} y el Cu^{2+} . Mediante espectroscopia de absorbancia y análisis del potencial Z, se estudió el mecanismo de detección del Cr^{6+} de las nanosondas propuestas, se demostró un mecanismo de apagado de luminiscencia mediante el efecto de filtro interno. La floculación/sedimentación provocada por los CDs propuestos en presencia de Cu^{2+} , supuso una ventaja adicional de su uso simultáneo como agentes floculantes (concentración de Cu^{2+} aprox. superior o igual a 800 μM) y como sensores ópticos (concentración de Cu^{2+} inferior a 800 μM en agua de río). Los CDs-400 exhiben una naturaleza hidrofílica estable, indicada por un potencial zeta de -64 mV. Esta estabilidad es beneficiosa para su aplicación como adsorbentes de metales pesados, en particular para Pb^{2+} , Cd^{2+} y Cu^{2+} . Los CDs han demostrado tener una alta capacidad de absorción, con una eficiencia de remoción del 98 % para Pb^{2+} , 80 % para Cd^{2+} y 97 % para Cu^{2+} . La concentración de los CDs facilitó la detección de iones metálicos a bajas concentraciones. La alta sensibilidad de los CDs en muestras de agua de río, revelan un límite de detección bajo (es decir, 0.04 y 0.09 nM para los iones Cr^{6+} y Cu^{2+} , respectivamente), esto propicia su potencial aplicación como sensor biocompatible y uso fácil.

En resumen, los puntos de carbono sintetizados son rentables, amigables con el medio ambiente y poseen propiedades notables para estudios de remoción de metales pesados como el plomo, cadmio y cobre en el agua. Su capacidad exclusiva de floculación se puede explorar más a fondo en el tratamiento de aguas residuales. También se resalta su aplicación como sensor óptico de metales pesados como el cromo y el cobre.

7. Referencias

1. Mao, X. J.; Zheng, H. Z.; Long, Y. J.; Du, J.; Hao, J. Y.; Wang, L. L.; Zhou, D. B. Study on the fluorescence characteristics of carbon dots. *Spectrochim. Acta, Part A* 2010, 75, 553–557.
2. Wu, X.; Tian, F.; Wang, W.; Chen, J.; Wu, M.; Zhao, J. Fabrication of highly fluorescent graphene quantum dots using L-glutamic acid for in vitro/in vivo imaging and sensing. *J. Mater. Chem. C* 2013, 1, 4676–4684.
3. Li, H.; Kang, Z.; Liu, Y.; Lee, S.-T. Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 24230–24253.
4. Jia, X.; Li, J.; Wang, E. One-pot green synthesis of optically pH sensitive carbon dots with up conversion luminescence. *Nanoscale* 2012, 4, 5572–5575.
5. Park, S. Y.; Lee, H. U.; Park, E. S.; Lee, S. C.; Lee, J. W.; Jeong, S. W.; Kim, C. H.; Lee, Y. C.; Huh, Y. S.; Lee, J. Photoluminescent green carbon nanodots from food-waste-derived sources: Large-scale synthesis, properties, and biomedical applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6, 3365–3370.
6. Mewada, A.; Thakur, M.; Pandey, S.; Oza, G.; Shah, R.; Sharon, M. A Novel One Pot Synthesis of Super Stable Silver Nanoparticles Using Natural Plant Exudate from *Azadirachta indica* (Neem Gum) and Their Inimical Effect on Pathogenic Microorganisms. *J. Bionanosci.* 2013, 7, 296–299.
7. J. C. E. da Silva; H. M. Gonçalves, Analytical and bioanalytical applications of carbon dots. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2011, 30, 8: 1327-1336.
8. Hsu PC, Shih ZY, Lee CH, Chang HT. Synthesis and analytical applications of photoluminescent carbon nanodots. *Green Chem* 2012;14(4):917–20
9. De B, Karak N. A green and facile approach for the synthesis of water soluble fluorescent carbon dots from banana juice. *RSC Adv* 2013;3(22):8286–90.
10. Hu, C., Li, M., Qiu, J., & Sun, Y.-P. (2019). Design and fabrication of carbon

dots for energy conversion and storage. *Chemical Society Reviews*. doi:10.1039/c8cs00750k

11. Y. Wang; A. Hu, Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2, 34: 6921-6939.
12. S. Zhu; y. Song; X. Zhao; J. Shao; J. Zhang; B. Yang, The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. *Nano Research*, 2015, 8, 2: 355-381.
13. D. A. Skoog; D. M. West, Principles of instrumental analysis. *Philadelphia: Saunders College*, 1980, 158: 760-766.
14. H. H. Jaffe; A. L. Miller, The fates of electronic excitation energy. *J. Chem. Educ.*, 1966, 43,9: 469.
15. Torres Landa, S. D., Reddy Bogireddy, N. K., Kaur, I., Batra, V., & Agarwal, V. (2022). Heavy metal ion detection using green precursor derived carbon dots. *IScience*, 25(2), 103816. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.103816>
16. JJ Huang, MZ Rong, MQ Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, 18, 4800.
17. G. A. M. Hutton, B. C. M. Martindale, and E. Reisner, *Chemical Society Reviews*, 2017, 46, 6111–6123.
18. H. Ding, JS Wei, P. Zhang, Zhou ZY, QY Gao, HM Xiong, *Pequeña* 2018, 14, 1800612;
19. JJ Huang, MZ Rong, MQ Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, 18, 4800.
20. C.-W. Lai, Y.-H. Hsiao, Y.-K. Peng, and P.-T. Chou, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22, 14403.
21. X. Lan, H. Ren, X. Yang, J. Wang, P. Gao, and Y. Zhang, *Nanotechnology*, 2020, 31, 215704.
22. N. K. R. Bogireddy, V. Barba, and V. Agarwal, *ACS Omega*, 2019, 4, 10702-10713.
23. Y. Lou et al., *Nano Select*, 2021, 2, 1117-1145.

24. Z. Li, L. Wang, Y. Li, Y. Feng, and W. Feng, *Materials Chemistry Frontiers*, 2019, 3,2571–2601.
25. Das, R., Bandyopadhyay, R., & Pramanik, P. (2018). Carbon quantum dots from natural resource: A review. *Materials Today Chemistry*, 8, 96–109. doi:10.1016/j.mtchem.2018.03.003
26. F. Wang, Z. Xie, H. Zhang, C.-y. Liu, Y.-g. Zhang, Highly luminescent organosilane- functionalized carbon dots, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 1027e1031.
27. Xia, C., Zhu, S., Feng, T., Yang, M., & Yang, B. (2019). Evolution and Synthesis of CarbonDots: From Carbon Dots to Carbonized Polymer Dots. *Advanced Science*, 1901316.doi:10.1002/advs.201901316
28. Song, Y., Zhu, S., Zhang, S., Fu, Y., Wang, L., Zhao, X., & Yang, B. (2015). Investigation from chemical structure to photoluminescent mechanism: a type of carbon dots from the pyrolysis of citric acid and an amine. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(23), 5976–5984.doi:10.1039/c5tc00813a
29. H. Li, X. He, Z. Kang, H. Huang, Y. Liu, J. Liu, S. Lian, C. Him, A. Tsang, X. Yang,
30. S.-T. Lee, Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 4430e4434.
31. Riego agrícola con agua residual y sus implicaciones en la salud. Caso práctico. XVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cancún, México. Joss, A., Keller, E., Alder, A. C., Gobel, A., McArdeell, C. S., Ternes, T., & Siegreest, H. (2005). |
32. Removal of Pharmaceuticals and Fragrances in Biological Wastewater Treatment. *Water Resource*, 39(3), 39-52. Jubersay, C., & Gilceira, G. (2011).
33. Procesos de tratamiento de aguas. Coagulación y floculación. Santa Ana de Coro, Venezuela: Programa Ciencias Ambientales, Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda.

34. S. Tao, T. Feng, C. Zheng, S. Zhu, B. Yang, Carbonized Polymer Dots: A Brand New Perspective to Recognize Luminescent Carbon-Based Nanomaterials, *J. Phys. Chem. Lett.* 10 (2019) 5182–5188, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b01384>.
35. X.W. Tan, A.N.B. Romainor, S.F. Chin, S.M. Ng, Carbon dots production via pyrolysis of sago waste as potential probe for metal ions sensing, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 105 (2014) 157–165, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.11.001>.
36. S. Feng, Z. Gao, H. Liu, J. Huang, X. Li, Y. Yang, Feasibility of detection valence speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples by spectrofluorimetric method with fluorescent carbon quantum dots, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 212 (2019) 286–292, <https://doi.org/10.1016/j>.
37. H. Wang, S. Liu, Y. Xie, J. Bi, Y. Li, Y. Song, S. Cheng, D. Li, M. Tan, Facile onestep synthesis of highly luminescent N-doped carbon dots as an efficient fluorescent probe for chromium(VI) detection based on the inner filter effect, *New J. Chem.* 42 (2018) 3729–3735, <https://doi.org/10.1039/C8NJ00216A>.
38. S. Sahu, B. Behera, T.K. Maiti, S. Mohapatra, Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents, *Chem. Commun.* 48 (2012) 8835, <https://doi.org/10.1039/c2cc33796g>.
39. P. Roy, A.P. Periasamy, C. Chuang, Y.-R. Liou, Y.-F. Chen, J. Joly, C.-T. Liang, H.- T. Chang, Plant leaf-derived graphene quantum dots and applications for white LEDs, *New J. Chem.* 38 (2014) 4946–4951, <https://doi.org/10.1039/C4NJ01185F>.
40. A. Kumar, A. R. Chowdhuri, D. Laha, T. K. Mahto, P. Karmakar, and S. K. Sahu, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 242, 679–686. ⁽⁴⁰⁾
41. Muktha, H., Sharath, R., Kottam, N., Smrithi, S. P., Samrat, K., & Ankitha, P. (2020). GreenSynthesis of Carbon Dots and Evaluation of Its Pharmacological

- Activities. *BioNanoScience*. doi:10.1007/s12668-020-00741-1.
42. Qu, Y., Yu, L., Zhu, B., Chai, F., & Su, Z.-M. (2019). Green synthesis of carbon dots by celery leaves and used as fluorescent paper sensors for detection of nitrophenol. *New Journal of Chemistry*. doi:10.1039/c9nj05285b.
 43. Nguyen, T. N., Le, P. A., & Phung, V. B. T. (2020). Facile green synthesis of carbon quantum dots and biomass-derived activated carbon from banana peels: synthesis and investigation. *Biomass Conversion and Biorefinery*. doi:10.1007/s13399-020-00839-2.
 44. Jeong, C. J., Roy, A. K., Kim, S. H., Lee, J.-E., Jeong, J. H., In, I., & Park, S. Y. (2014). Fluorescent carbon nanoparticles derived from natural materials of mango fruit for bio- imaging probes. *Nanoscale*, 6(24), 15196–15202. doi:10.1039/c4nr04805a.
 45. Bajpai, S. K., D'Souza, A., & Suhail, B. (2019). Blue light-emitting carbon dots (CDs) from a milk protein and their interaction with *Spinacia oleracea* leaf cells. *International Nano Letters*. doi:10.1007/s40089-019-0271-9.
 46. Xue, M., Zou, M., Zhao, J., Zhan, Z., & Zhao, S. (2015). Green preparation of fluorescent carbon dots from lychee seeds and their application for the selective detection of methyleneblue and imaging in living cells. *Journal of Materials Chemistry B*, 3(33), 6783–6789. doi:10.1039/c5tb01073j.
 47. Wang, Z., Liao, H., Wu, H., Wang, B., Zhao, H., & Tan, M. (2015). Fluorescent carbon dots from beer for breast cancer cell imaging and drug delivery. *Analytical Methods*, 7(20), 8911–8917. doi:10.1039/c5ay01978h.
 48. S., T., & D., R. S. (2016). Green synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from sugarcane bagasse pulp. *Applied Surface Science*, 390, 435–443. doi:10.1016/j.apsusc.2016.08.106.
 49. Feng, S., Gao, Z., Liu, H., Huang, J., Li, X., & Yang, Y. (2019). Feasibility of detection valence speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples by spectrofluorimetric method with fluorescent carbon quantum dots. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*.

doi:10.1016/j.saa.2018.12.055

50. Atchudan, R., Edison, T. N. J. I., Perumal, S., Muthuchamy, N., & Lee, Y. R. (2020). Hydrophilic nitrogen-doped carbon dots from biowaste using dwarf banana peel for environmental and biological applications. *Fuel*, 275, 117821. doi:10.1016/j.fuel.2020.117821.
51. Consejo de Europa. «Carta del Agua de 1968»
52. Bedoya Soto, J.M. Propuesta Metodológica para el Manejo de Acuíferos Costeros: El Problema de la Intrusión Salina. Medellín, Colombia. 2009.
53. «4-Nitrophenol CAS 100-02-7 | 106798». www.merckmillipore.com. Consultado el 28 de octubre de 2016.
54. Toxicological Profile For Nitrophenols. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Public Health Service. July 1992.
55. A. M. Ghaedi, et al., Adsorption of copper (II) using modified activated carbon prepared from Pomegranate wood: Optimization by bee algorithm and response surface methodology, *J. Mol. Liq.*, 2015, 206, 195–206.
56. V. V. N. Singh, et al., Sensitive and selective detection of copper ions using low cost nitrogen doped carbon quantum dots as a fluorescent sensing platform, *ISSS Journal of Micro and Smart Systems*, 2017, 6(2), 109–117.
57. P. Kumar, K.-H. Kim, V. Bansal, T. Lazarides and N. Kumar, Progress in the sensing techniques for heavy metal ions using nanomaterials, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2017, 54,30–43.
58. L. Basabe-Desmonts, D. N. Reinhoudt and M. Crego-Calama, Design of fluorescent materials for chemical sensing, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36(6), 993–1017.
59. Hagendorfer, H., & Goessler, W. (2008). Separation of chromium(III) and chromium(VI) by ion chromatography and an inductively coupled plasma mass spectrometer as element- selective detector. *Talanta*,

- 76(3), 656–661. doi:10.1016/j.talanta.2008.04.010
60. P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, and D. J. Sutton, *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 2012, 101, 133–164.
61. ATSDR: Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de enfermedades. https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs5.html.
62. Angelakis, A. N., Bontoux, L., & Lazarova, V. (2003). Challenges and Perspectives for Water Recycling and Reuse in EU Countries. *Water Sci. Technol. Water Supply*, 3(4), 59-68.
63. Andrade, M. L., Marcet, P., Reyzábal, M. L., & Montero, M. J. (2000). Contenido, evolución de nutrientes y productividad en un suelo tratado con lodos residuales urbanos.
64. Janex, M. L., Savoye, P., Roustan, M., Do-Quang, Z., Lainé, J. M., & Lazarova, V. (2000). Wastewater Disinfection by Ozone: Influence of Water Quality and Kinetics Modeling. *Ozone Science & Engineering*, 22, 113-121. Jiménez, B. (Octubre, 2002).
65. Y. Qu, L. Yu, B. Zhu, F. Chai, Z. Su, Green synthesis of carbon dots by celery leaves for use as fluorescent paper sensors for the detection of nitrophenols, *New J. Chem.* 44 (2020) 1500–1507, <https://doi.org/10.1039/C9NJ05285B>.
66. F. Sánchez, K. Araus, M.P. Domínguez, G.S. Miguel, Thermochemical Transformation of Residual Avocado Seeds: Torrefaction and Carbonization, *Waste Biomass Valor.* 8 (2017) 2495–2510, <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9699-6>.
67. Z. Feng, Z. Li, X. Zhang, Y. Shi, N. Zhou, Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots as Fluorescent Probes for Sensitive and Selective Detection of Nitrite, *Molecules* 22 (2017) 2061, <https://doi.org/10.3390/molecules22122061>.
68. M. Xue, Z. Zhan, M. Zou, L. Zhang, S. Zhao, Green synthesis of stable and biocompatible fluorescent carbon dots from peanut shells for multicolor living

cell imaging, *New J. Chem.* 40 (2016) 1698–1703, <https://doi.org/10.1039/C5NJ02181B>.

69. A. Kurdekar, L.A.A. Chunduri, E.P. Bulagonda, M.K. Haleygirisetty, V. Kamiseti, I.K. Hewlett, Comparative performance evaluation of carbon dotbased paper immunoassay on Whatman filter paper and nitrocellulose paper in the detection of HIV infection, *Microfluid. Nanofluid.* 20 (2016) 99, <https://doi.org/10.1007/s10404-016-1763-9>.
70. R. Atchudan, T.N.J.I. Edison, S. Perumal, N. Muthuchamy, Y.R. Lee, Hydrophilic nitrogen-doped carbon dots from biowaste using dwarf banana peel for environmental and biological applications, *Fuel* 275 (2020), 117821, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117821>.
71. N. Murugan, M. Prakash, M. Jayakumar, A. Sundaramurthy, A.K. Sundramoorthy, Green synthesis of fluorescent carbon quantum dots from *Eleusine coracana* and their application as a fluorescence ‘turn-off’ sensor probe for selective detection of Cu²⁺, *Appl. Surf. Sci.* 476 (2019) 468–480, <https://doi.org/10.1016/j.>
72. X. Li, Z. Zhao, C. Pan, Electrochemical exfoliation of carbon dots with the narrowest full width at half maximum in their fluorescence spectra in the ultraviolet region using only water as electrolyte, *Chem. Commun.* 52 (2016) 9406–9409, <https://doi.org/10.1039/C6CC03080G>.
73. W. Gao, Y. Ma, Y. Zhou, H. Song, L. Li, S. Liu, X. Liu, B. Gao, C. Liu, K. Zhang, High photoluminescent nitrogen-doped carbon dots with unique double wavelength fluorescence emission for cell imaging, *Mater. Lett.* 216 (2018) 84–87, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.01.002>.
74. S. Feng, Z. Gao, H. Liu, J. Huang, X. Li, Y. Yang, Feasibility of detection

valence speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples by spectrofluorimetric method with fluorescent carbon quantum dots, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 212 (2019) 286–292, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.12.055>.

75. S. Godavarthi, K. Mohan Kumar, E. V´azquez V´elez, A. Hernandez-Eligio, M. Mahendhiran, N. Hernandez-Como, M. Aleman, L. Martinez Gomez, Nitrogen doped carbon dots derived from *Sargassum fluitans* as fluorophore for DNA detection, *J. Photochem. Photobiol., B* 172 (2017) 36–41, <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.05.014>.
76. N. Murugan, M. Prakash, M. Jayakumar, A. Sundaramurthy, A.K. Sundramoorthy, Green synthesis of fluorescent carbon quantum dots from *Eleusine coracana* and their application as a fluorescence ‘turn-off’ sensor probe for selective detection of Cu²⁺, *Appl. Surf. Sci.* 476 (2019) 468–480, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.090>.
77. S. Godavarthi, K. Mohan Kumar, E. V´azquez V´elez, A. Hernandez-Eligio, M. Mahendhiran, N. Hernandez-Como, M. Aleman, L. Martinez Gomez, Nitrogen doped carbon dots derived from *Sargassum fluitans* as fluorophore for DNA detection, *J. Photochem. Photobiol., B* 172 (2017) 36–41, <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.05.014>.
78. Y. Qu, L. Yu, B. Zhu, F. Chai, Z. Su, Green synthesis of carbon dots by celery leaves for use as fluorescent paper sensors for the detection of nitrophenols, *New J. Chem.* 44 (2020) 1500–1507, <https://doi.org/10.1039/C9NJ05285B>.
79. Z. Feng, Z. Li, X. Zhang, Y. Shi, N. Zhou, Nitrogen-Doped Carbon Quantum

Dots as Fluorescent Probes for Sensitive and Selective Detection of Nitrite, *Molecules* 22 (2017) 2061, <https://doi.org/10.3390/molecules22122061>.

80. S. Godavarthi, K. Mohan Kumar, E. V´azquez V´elez, A. Hernandez-Eligio, M. Mahendhiran, N. Hernandez-Como, M. Aleman, L. Martinez Gomez, Nitrogen doped carbon dots derived from *Sargassum fluitans* as fluorophore for DNA detection, *J. Photochem. Photobiol., B* 172 (2017) 36–41, <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.05.014>.
81. M. Xue, Z. Zhan, M. Zou, L. Zhang, S. Zhao, Green synthesis of stable and biocompatible fluorescent carbon dots from peanut shells for multicolor living cell imaging, *New J. Chem.* 40 (2016) 1698–1703, <https://doi.org/10.1039/C5NJ02181B>.
82. A. Kurdekar, L.A.A. Chunduri, E.P. Bulagonda, M.K. Haleyrigisetty, V. Kamiseti, I.K. Hewlett, Comparative performance evaluation of carbon dotbased paper immunoassay on Whatman filter paper and nitrocellulose paper in the detection of HIV infection, *Microfluid. Nanofluid.* 20 (2016) 99, <https://doi.org/10.1007/s10404-016-1763-9>.
83. S. Godavarthi, K. Mohan Kumar, E. V´azquez V´elez, A. Hernandez-Eligio, M. Mahendhiran, N. Hernandez-Como, M. Aleman, L. Martinez Gomez, Nitrogen doped carbon dots derived from *Sargassum fluitans* as fluorophore for DNA detection, *J. Photochem. Photobiol., B* 172 (2017) 36–41, <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.05.014>.
84. X. Zheng, K. Qin, L. He, Y. Ding, Q. Luo, C. Zhang, X. Cui, Y. Tan, L. Li, Y. Wei, Novel fluorescent nitrogen-doped carbon dots derived from *Panax notoginseng* for bioimaging and high selectivity detection of Cr⁶⁺, *Analyst.* 146 (2021) 911–919, <https://doi.org/10.1039/D0AN01599G>.
85. A. Dager, T. Uchida, T. Maekawa, M. Tachibana, Synthesis and

- characterization of Mono-disperse Carbon Quantum Dots from Fennel Seeds: Photoluminescence analysis using Machine Learning, *Sci. Rep.* 9 (2019) 14004, [https://doi.org/ 10.1038/s41598-019-50397-5](https://doi.org/10.1038/s41598-019-50397-5).
86. Y. Hu, Z. Gao, Sewage sludge in microwave oven: A sustainable synthetic approach toward carbon dots for fluorescent sensing of para-Nitrophenol, *J. Hazard. Mater.* 382 (2020), 121048, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121048>.
87. R. Atchudan, T.N.J.I. Edison, S. Perumal, N. Muthuchamy, Y.R. Lee, Hydrophilic nitrogen-doped carbon dots from biowaste using dwarf banana peel for environmental and biological applications, *Fuel* 275 (2020), 117821, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117821>.
88. A. Dager, T. Uchida, T. Maekawa, M. Tachibana, Synthesis and characterization of Mono-disperse Carbon Quantum Dots from Fennel Seeds: Photoluminescence analysis using Machine Learning, *Sci. Rep.* 9 (2019) 14004, [https://doi.org/ 10.1038/s41598-019-50397-5](https://doi.org/10.1038/s41598-019-50397-5).
89. Y. Hu, Z. Gao, Sewage sludge in microwave oven: A sustainable synthetic approach toward carbon dots for fluorescent sensing of para-Nitrophenol, *J. Hazard. Mater.* 382 (2020), 121048, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121048>.
90. X. Xu, Y. Li, G. Hu, L. Mo, M. Zheng, B. Lei, X. Zhang, C. Hu, J. Zhuang, Y. Liu, Surface functional carbon dots: chemical engineering applications beyond optical properties, *J. Mater. Chem. C* 8 (2020) 16282–16294, <https://doi.org/10.1039/D0TC03805A>.

91. Q. Zeng, T. Feng, S. Tao, S. Zhu, B. Yang, Precursor-dependent structural diversity in luminescent carbonized polymer dots (CPDs): the nomenclature, *Light Sci. Appl.* 10 (2021) 142, <https://doi.org/10.1038/s41377-021-00579-6>.
92. F. Zu, F. Yan, Z. Bai, J. Xu, Y. Wang, Y. Huang, X. Zhou, The quenching of the fluorescence of carbon dots: A review on mechanisms and applications, *Microchim. Acta* 184 (2017) 1899–1914, <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2318-9>.
93. S.D. Torres Landa, N.K. Reddy Bogireddy, I. Kaur, V. Batra, V. Agarwal, Heavy metal ion detection using green precursor derived carbon dots, *IScience*. 25 (2) (2022) 103816, <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.103816>, 103816.
94. H.Y. Setyawan, S. Sukardi, C.A. Puriwangi, Phytochemicals properties of avocado seed: A review, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 733 (1) (2021) 012090, <https://doi.org/10.1088/1755-1315/733/1/012090>.
95. C.-P.-T. Soledad, H.-C. Paola, O.-V. Carlos Enrique, R.-L.-I. Israel, N.- M. GuadalupeVirginia, A.-S. ´ Raúl, Avocado seeds (*Persea americana* cv. Criollo sp.): Lipophilic compounds profile and biological activities, *Saudi J. Biol. Sci.* 28 (2021) 3384–3390, <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2021.02.087>.
96. T.B. Bahru, Z.H. Tadele, E.G. Ajebe, A Review on Avocado Seed: Functionality, Composition, Antioxidant and Antimicrobial Properties, *Chem. Sci. Int. J.* (2019) 1–10, <https://doi.org/10.9734/CSJI/2019/v27i230112>.
97. R.G. Araújo, R.M. Rodriguez-Jasso, H.A. Ruiz, M.M.E. Pintado, C.N. Aguilar, Avocado by-products: Nutritional and functional properties, *Trends Food Sci.*

- Technol. 80 (2018) 51–60, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.07.027>.
98. M.F. Ramadan, M.A. Farag, eds., *Mediterranean Fruits Bio-wastes: Chemistry, Functionality and Technological Applications*, Springer International Publishing, Cham, 2022. Doi: 10.1007/978-3-030-84436-3.
99. Y. Posokhov, M. Kus., H. Biner, M.K. Gümüs., F.T. Tugcu, ~ E. Aydemir, S. Kaban, S. Içli, Spectral properties and complex formation with Cu²⁺ ions of 2- and 4-(N-arylimino)-quinolines, *J. Photochem. Photobiol., A* 161 (2004) 247–254, <https://doi.org/10.1016/j.nainr.2003.08.005>.
100. T. Wen, F. Qu, N.B. Li, H.Q. Luo, A facile, sensitive, and rapid spectrophotometric method for copper (II) ion detection in aqueous media using polyethyleneimine, *Arabian J. Chem.* 10 (2017) S1680–S1685, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.013>.
101. Joseph, E., & Singhvi, G. (2019). Multifunctional nanocrystals for cancer therapy: a potential nanocarrier. *Nanomaterials for Drug Delivery and Therapy*, 91–116. doi:10.1016/b978-0-12-816505-8.00007-2
102. Hunter, R.J., 2013. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. Academic Press.
103. L. Wu, X. Zhang, L. Chen, H. Zhang, C. Li, Y. Lv, Y. Xu, X. Jia, Y. Shi, X. Guo, Amphoteric starch derivatives as reusable flocculant for heavy-metal removal, *RSC Adv.* 8 (2018) 1274–1280, <https://doi.org/10.1039/C7RA12798G>.
104. A.J. Hargreaves, P. Vale, J. Whelan, L. Alibardi, C. Constantino, G. Dotro, E. Cartmell, P. Campo, Coagulation–flocculation process with metal salts, synthetic polymers and biopolymers for the removal of trace metals (Cu, Pb, Ni, Zn) from municipal wastewater, *Clean Techn Environ. Policy.* 20 (2018) 393–402, <https://doi.org/10.1007/s10098-017-1481-3>.
105. P. Maćczak, H. Kaczmarek, M. Ziegler-Borowska, Recent

- Achievements in Polymer Bio-Based Flocculants for Water Treatment, *Materials*. 13 (2020) 3951, <https://doi.org/10.3390/ma13183951>.
106. J.D. Clogston, A.K. Patri, Zeta Potential Measurement, in: S.E. McNeil (Ed.), *Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery*, Humana Press, Totowa, NJ, 2011, pp. 63–70, https://doi.org/10.1007/978-1-60327-198-1_6.
107. Freitas, C., Müller, R.H., 1998. Effect of light and temperature on zeta potential and physical stability in solid lipid nanoparticle (SLNP) dispersions. *Int. J. Pharm.* 168, 221-229.
108. Park, K., Lee, C., Ryu, S., Yang, X., 2007. Zeta-potentials of oxygen and nitrogen enriched activated carbons. *Carbon Lett.* 8, 321e325.
109. Loganathan, Paripurnanda; Shim, Wang Geun; Sountharajah, Danious Pratheep; Kalaruban, Mahatheva; Nur, Tanjina; Vigneswaran, Saravanamuthu (2018). *Modelling equilibrium adsorption of single, binary, and ternary combinations of Cu, Pb, and Zn onto granular activated carbon. Environmental Science and Pollution Research*, (), -. doi:10.1007/s11356-018-1793-9
110. Sari A, Tuzen M. Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*) biomass. *J Hazard Mater* 2008;152:302–8.
111. S. Karami, M. Shamsipur, A. Barati, Intrinsic dual-emissive carbon dots for efficient ratiometric detection of Cu²⁺ and aspartic acid, *Anal. Chim. Acta* 1144 (2021) 26–33, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.11.032>.
112. Y. Hu, X. Geng, L. Zhang, Z. Huang, J. Ge, Z. Li, Nitrogen-doped Carbon Dots Mediated Fluorescent on-off Assay for Rapid and Highly Sensitive Pyrophosphate and Alkaline Phosphatase Detection, *Sci. Rep.* 7 (2017) 5849, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06356-z>.

113. B. Al-Hashimi, K.M. Omer, H.S. Rahman, Inner filter effect (IFE) as a simple and selective sensing platform for detection of tetracycline using milk-based nitrogendoped carbon nanodots as fluorescence probe, *Arabian J. Chem.* 13 (2020) 5151–5159, <https://doi.org/10.1016/j.arabic.2020.02.013>.
114. C.B. Nettles, J. Hu, D. Zhang, Using Water Raman Intensities To Determine the Effective Excitation and Emission Path Lengths of Fluorophotometers for Correcting Fluorescence Inner Filter Effect, *Anal. Chem.* 87 (9) (2015) 4917–4924.
115. Y. Ma, Y. Chen, J. Liu, Y. Han, S. Ma, X. Chen, Ratiometric fluorescent detection of chromium(VI) in real samples based on dual emissive carbon dots, *Talanta* 185 (2018) 249–257, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.03.081>.
116. Carbon dots codoped with nitrogen and sulfur are viable fluorescent probes for chromium(VI) | SpringerLink, (n.d.). <https://link.springer.com/article/10.1007/s00604-017-2132-4> (accessed May 12, 2021).
117. A.K. Garg, J. Kaushik, D. Saini, R. Aggarwal, S.K. Sonkar, Doped Carbon Dots for the Selective Sensing of Hexavalent Chromium in Water, *J. Inst. Eng. India Ser. E.* (2020), <https://doi.org/10.1007/s40034-020-00188-9>.
118. A fluorometric paper test for chromium(VI) based on the use of N-doped carbon dots | SpringerLink, (n.d.). <https://link.springer.com/article/10.1007/s00604-019-3337-5> (accessed May 12, 2021).
119. Y. Zhao, B. He, E. Liu, J. Li, L. Wang, S. Chen, Y. Chen, Z. Tan, K.W. Ng, S. Wang, Z. Tang, S. Qu, Aluminum-Based Surface Polymerization

- on Carbon Dots with Aggregation-Enhanced Luminescence, *J. Phys. Chem. Lett.* 12 (2021) 4530–4536, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c01240>.
120. C.Y. Teh, P.M. Budiman, K.P.Y. Shak, T.Y. Wu, Recent Advancement of Coagulation-Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 4363–4389, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04703>.
121. M. Yahaya Pudza, Z. Zainal Abidin, S. Abdul Rashid, F. Md Yasin, A.S.M. Noor, M. A. Issa, Eco-Friendly Sustainable Fluorescent Carbon Dots for the Adsorption of Heavy Metal Ions in Aqueous Environment, *Nanomaterials*. 10 (2020) 315, <https://doi.org/10.3390/nano10020315>.
122. H. Sun, N. Gao, L. Wu, J. Ren, W. Wei, X. Qu, Highly Photoluminescent Amino-Functionalized Graphene Quantum Dots Used for Sensing Copper Ions, *Chemistry – A, Europ. J.* 19 (2013) 13362–13368, <https://doi.org/10.1002/chem.201302268>.
123. K.J. Rader, R.F. Carbonaro, E.D. van Hullebusch, S. Baken, K. Delbeke, The Fate of Copper Added to Surface Water: Field, Laboratory, and Modeling Studies, *Environ. Toxicol. Chem.* 38 (2019) 1386–1399, <https://doi.org/10.1002/etc.4440>.
124. J. Tao, Q. Zeng, L. Wang, Near-infrared quantum dots based fluorescent assay of Cu²⁺ and in vitro cellular and in vivo imaging, *Sens. Actuators, B* 234 (2016) 641–647, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.031>.
125. J.R. Bhamore, S. Jha, T.J. Park, S.K. Kailasa, Fluorescence sensing of Cu²⁺ ion and imaging of fungal cell by ultra-small fluorescent carbon dots derived from *Acacia concinna* seeds, *Sens. Actuators, B* 277 (2018) 47–54, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.08.149>.
126. A. Tyagi, K.M. Tripathi, N. Singh, S. Choudhary, R.K. Gupta, Green synthesis of carbon quantum dots from lemon peel waste: applications in sensing and photocatalysis, *RSC Adv.* 6 (2016) 72423–72432,

<https://doi.org/10.1039/C6RA10488F>.

127. S. Sharma, A. Umar, S.K. Mehta, S.K. Kansal, Fluorescent spongy carbon nanoglobules derived from pineapple juice: A potential sensing probe for specific and selective detection of chromium (VI) ions, *Ceram. Int.* 43 (2017) 7011–7019, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.127>.
128. S. Bhatt, M. Bhatt, A. Kumar, G. Vyas, T. Gajaria, P. Paul, Green route for synthesis of multifunctional fluorescent carbon dots from Tulsi leaves and its application as Cr(VI) sensors, bio-imaging and patterning agents, *Colloids Surf., B* 167 (2018) 126–133, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.04.008>.
129. K. Rajendran, N. Rajendiran, Bluish green emitting carbon quantum dots synthesized from jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) and its sensing applications of Hg (II) and Cr (VI) ions, *Mater. Res. Express* 5 (2018), 024008, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaae4b>.
130. S. Feng, Z. Gao, H. Liu, J. Huang, X. Li, Y. Yang, Feasibility of detection valence speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples by spectrofluorimetric method with fluorescent carbon quantum dots, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 212 (2019) 286–292, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.12.055>.
131. M.R. Pacquiao, M.D.G. de Luna, N. Thongsai, S. Kladsomboon, P. Paoprasert, Highly fluorescent carbon dots from enokitake mushroom as multifaceted optical nanomaterials for Cr⁶⁺ and VOC detection and imaging applications, *Appl. Surf. Sci.* 453 (2018) 192–203, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.199>.
132. D. Wang, L. Zhang, P. Li, J. Li, C. Dong, Convenient synthesis of carbon nanodots for detecting Cr(VI) and ascorbic acid by fluorimetry, *New J. Chem.* 44 (2020) 20806–20811, <https://doi.org/10.1039/D0NJ04495D>.

133. Y. Wang, X. Hu, W. Li, X. Huang, Z. Li, W. Zhang, X. Zhang, X. Zou, J. Shi, Preparation of boron nitrogen co-doped carbon quantum dots for rapid detection of Cr(VI), *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 243 (2020), 118807, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118807>.
134. X. Ji, S. Wang, Y. Luo, X. Yuan, Y. Wei, Q. Zhang, K. Qin, Y. Tu, Green synthesis of weissella-derived fluorescence carbon dots for microbial staining, cell imaging and dual sensing of vitamin B12 and hexavalent chromium, *Dyes Pigm.* 184 (2021), 108818, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108818>.
135. Q. Huang, Q. Bao, C. Wu, M. Hu, Y. Chen, L. Wang, W. Chen, Carbon dots derived from Poria cocos polysaccharide as an effective “on-off” fluorescence sensor for chromium (VI) detection, *J. Pharm. Anal.* 12 (1) (2022) 104–112.
136. X. Zheng, K. Qin, L. He, Y. Ding, Q. Luo, C. Zhang, X. Cui, Y. Tan, L. Li, Y. Wei, Novel fluorescent nitrogen-doped carbon dots derived from Panax notoginseng for bioimaging and high selectivity detection of Cr⁶⁺, *Analyst.* 146 (2021) 911–919, <https://doi.org/10.1039/D0AN01599G>.
137. A. Tall, F. Antonio ^ Cunha, B. Kabor'e, C. d'Angeles do, E.S. Barbosa, U. Rocha, T. O. Sales, M.O. Fonseca Goulart, I. Tapsoba, J. Carinhanha Caldas Santos, Green emitting N, P-doped carbon dots as efficient fluorescent nanoprobe for determination of Cr(VI) in water and soil samples, *Microchem. J.* 166 (2021)
138. L. Shi, X. Dong, G. Zhang, Y. Zhang, C. Zhang, C. Dong, S. Shuang, Lysosome targeting, Cr(vi) and I-AA sensing, and cell imaging based on N-doped bluefluorescence carbon dots, *Anal. Methods* 13 (2021) 3561–3568, <https://doi.org/10.1039/D1AY00977J>.
139. F. Ming, J. Hou, C. Hou, M. Yang, X. Wang, J. Li, D. Huo, Q. He, One-step synthesized fluorescent nitrogen doped carbon dots from thymidine

- for Cr (VI) detection in water, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 222 (2019), 117165, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117165>.
140. S.K. Tammina, Y. Yang, Highly sensitive and selective detection of 4-nitrophenol, and on-off-on fluorescence sensor for Cr (VI) and ascorbic acid detection by glucosamine derived n-doped carbon dots, *J. Photochem. Photobiol., A* 387 (2020), 112134, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112134>.
141. Y. Liu, Y. Zhao, Y. Zhang, One-step green synthesized fluorescent carbon nanodots from bamboo leaves for copper(II) ion detection, *Sens. Actuators, B* 196 (2014) 647–652, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.053>
142. G. Gedda, C.-Y. Lee, Y.-C. Lin, H. Wu, Green synthesis of carbon dots from prawn shells for highly selective and sensitive detection of copper ions, *Sens. Actuators, B* 224 (2016) 396–403, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.09.065>
143. A. Kumari, A. Kumar, S.K. Sahu, S. Kumar, Synthesis of green fluorescent carbon quantum dots using waste polyolefins residue for Cu²⁺ ion sensing and live cell imaging, *Sens. Actuators, B* 254 (2018) 197–205, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.07.075>.
144. J. Praneerad, N. Thongsai, P. Supchocksoonthorn, S. Kladsomboon, P. Paoprasert, Multipurpose sensing applications of biocompatible radish-derived carbon dots as Cu²⁺ and acetic acid vapor sensors, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 211 (2019) 59–70, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.11.049>.
145. X. Ma, Y. Dong, H. Sun, N. Chen, Highly fluorescent carbon dots from peanut shells as potential probes for copper ion: The optimization and analysis of the synthetic process, *Mater. Today Chem.* 5 (2017) 1–10, <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2017.04.004>.
146. M. Abdullah Issa, Z.Z. Abidin, S. Sobri, S. Rashid, M. Adzir Mahdi,

- N. Azowa Ibrahim, M.Y. Pudza, Facile Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Dots from Lignocellulosic Waste, *Nanomaterials*. 9 (10) (2019), <https://doi.org/10.3390/nano9101500>, 1500.
147. N. Murugan, M. Prakash, M. Jayakumar, A. Sundaramurthy, A.K. Sundramoorthy, Green synthesis of fluorescent carbon quantum dots from *Eleusine coracana* and their application as a fluorescence ‘turn-off’ sensor probe for selective detection of Cu²⁺, *Appl. Surf. Sci.* 476 (2019) 468–480, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.090>.
148. E. Emami, M.H. Mousazadeh, Green synthesis of carbon dots for ultrasensitive detection of Cu²⁺ and oxalate with turn on-off-on pattern in aqueous medium and its application in cellular imaging, *J. Photochem. Photobiol., A* 418 (2021), 113443, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113443>.
149. X. Wu, L. Wu, X. Cao, Y. Li, A. Liu, S. Liu, Nitrogen-doped carbon quantum dots for fluorescence detection of Cu²⁺ and electrochemical monitoring of bisphenol A, *RSC Adv.* 8 (2018) 20000–20006, <https://doi.org/10.1039/C8RA03180K>.
150. J. Xu, C. Wang, H. Li, W. Zhao, Synthesis of green-emitting carbon quantum dots with double carbon sources and their application as a fluorescent probe for selective detection of Cu²⁺ ions, *RSC Adv.* 10 (2020) 2536–2544, <https://doi.org/10.1039/C9RA08654D>.
151. H. Gonçalves, J.C.G. Esteves da Silva, Fluorescent Carbon Dots Capped with PEG200 and Mercaptosuccinic Acid, *J Fluoresc.* 20 (2010) 1023–1028. <https://doi.org/10.1007/s10895-010-0652-y>.
152. D. Hu, K.-H. Lin, Y. Xu, M. Kajiyama, M.A. Neves, K. Ogawa, T. Enomae, Microwave-assisted synthesis of fluorescent carbon dots from nanocellulose for dual-metal ion-sensor probe: Fe (III).
153. A.S. Lister, 7 Validation of HPLC methods in pharmaceutical

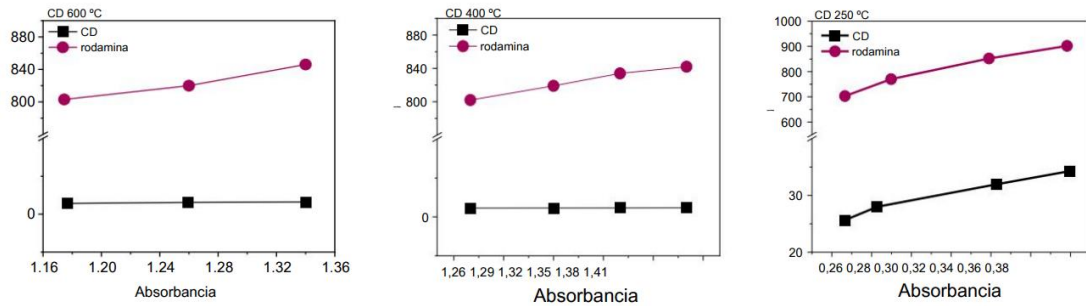
- analysis, in: *Separation Science and Technology*, Elsevier, 2005: pp. 191–217.
[https://doi.org/10.1016/S0149-6395\(05\)80051-0](https://doi.org/10.1016/S0149-6395(05)80051-0).
154. A. Mousavi, R. Zare-Dorabei, S.H. Mosavi, Sensitive detection of tamsulosin hydrochloride based on dual-emission ratiometric fluorescence probe consisting of amine-28 carbon quantum dots and rhodamine B, *Sci Rep.* 11 (2021) 20805. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-00363-x>.
155. Smith A. M., Nie S. 2004. Chemical analysis and cellular imaging with quantum dots. *Analyst* 129: 672–677.
156. Leng Y. 2008. *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd., Singapore.
157. Kickelbick G. (Ed.). 2007. *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*. WileyVCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Betz-Druck GmbH, Darmstadt.
158. Matija L. 2004. Reviewing paper: Nanotechnology: Artificial versus natural self-assembly. *FME Trans.* 32: 1–14.
159. Sakka Y., Ohno S. 1996. Hydrogen sorption-desorption characteristics of mixed and composite Ni–TiN nanoparticles. *Nanostruct. Mater.* 7: 341–353 .
160. Tunc I., Suzer S., Correa-Duarte M. A., Liz-Marzán L. M. 2005. XPS characterization of Au (core)/SiO₂ (shell) nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 109(16): 7597–7600.
161. Sakka Y., Ohno S. 1996. Hydrogen sorption-desorption characteristics of mixed and composite Ni–TiN nanoparticles. *Nanostruct. Mater.* 7: 341–353.
162. . Shah M., Fawcett D., Sharma S., Tripathy S. K., Poinern G. E. J. 2015. Green synthesis of metallic nanoparticles via biological entities.

Materials 8: 7278–7308.

163. Sapsford K. E., Tyner K. M., Dair B. J., Deschamps J. R., Medintz I. L. 2011. Analyzing nanomaterial bioconjugates: A review of current and emerging purification and characterization techniques. *Anal. Chem.* 83: 4453–4488.
164. Pendse S., Goyal R. K. 2016. Disappearance of Curie temperature of BaTiO₃ nanopowder synthesized by high energy ball mill. *J. Mater. Sci. Surf. Eng.* 4(3): 383–385. 30. Pradeep T. 2007. *Nano: The Essential*. Tata McGraw-Hill, New Delhi.
165. https://en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet%E2%80%93visible_spectrum.
166. Kulkarni S. K. 2015. *Nanotechnology: Principles and Practices*. 3rd ed. Co-published by Springer, with Capital Publishing Company, New Delhi, India
167. Zetasizer Nano User Manual MAN0485 Issue 1.1 April 2013.

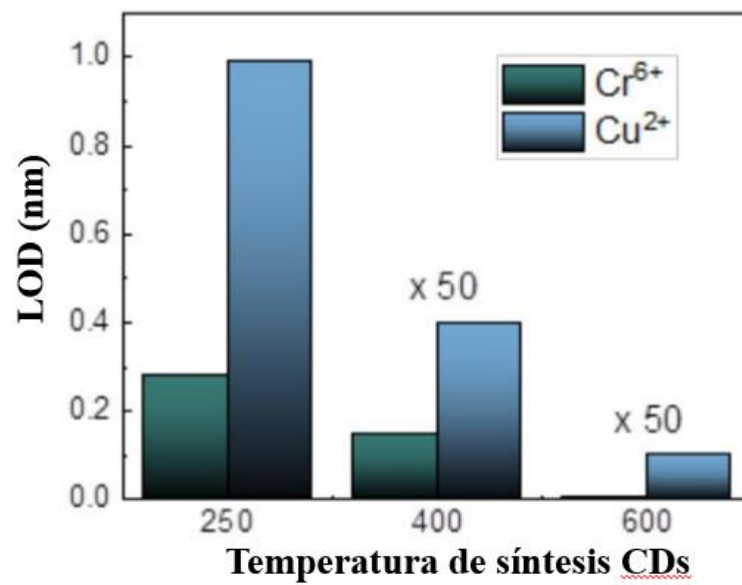
8. Apéndice

Apéndice 1



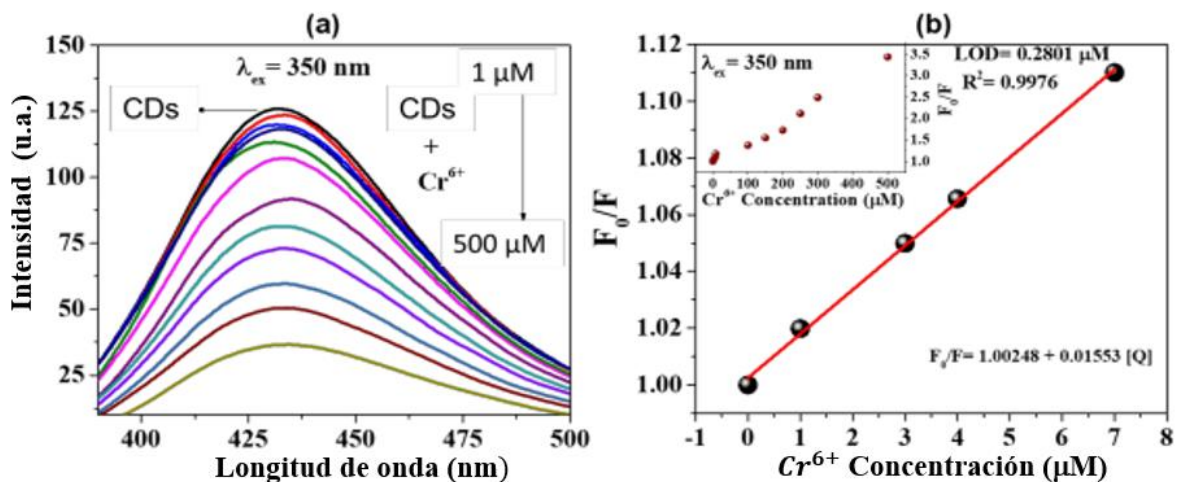
Apéndice 1.-Intensidad de fluorescencia integrada representada gráficamente frente a absorbancia para algunas concentraciones y el gradiente de la muestra y la rodamina 6G como referencia para el cálculo de QY.

Apéndice 2



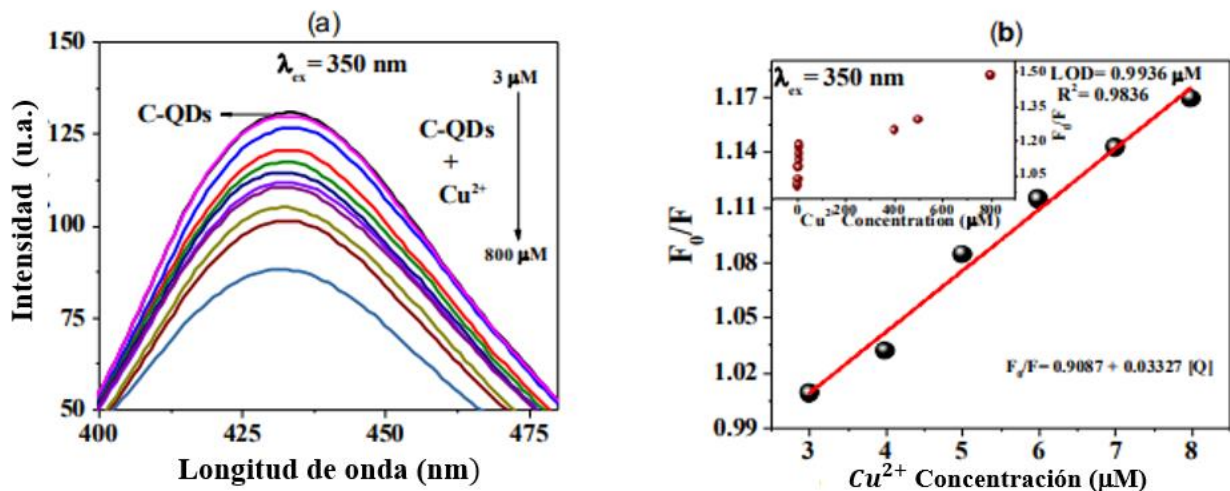
Apéndice 2.- Efecto de la temperatura de síntesis de los CD en el valor LOD

Apéndice 3



Apéndice 3.- (a) Respuesta de emisión de PL de CD-250 (10 μL de 3,8 mg/mL en el volumen total de 490 μL) a las mediciones de sensibilidad realizadas a altas concentraciones de Cr^{6+} (1 mM a 500 mM), y (b) la curva de calibración de Stern-Volmer de F_0/F de iones Cr^{6+} (0- 7 μM).

Apéndice 4



Apéndice 4.- (a) Respuesta de emisión de PL de CD-250 (10 μL de 3,8 mg/mL en el volumen total de 490 μL) correspondiente a las mediciones de sensibilidad realizadas a altas concentraciones de Cu^{2+} (de 3 μM a 800 μM), y (b) la curva de calibración de Stern-Volmer de F_0/F de iones Cu^{2+} (3-8 μM).

Apéndice 4

La ecuación de Stern - Volmer se describe a continuación:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_S[Cu^{6+} \text{ or } Cu^{2+}] \text{ eq.1}$$

donde F_0 corresponde a la intensidad PL de los CD sin ion metálico, F es la intensidad PL de los CD en presencia de Cr^{6+}/Cu^{2+} y K_{SV} es la constante de extinción de Stern-Volmer. La expresión de Stern-Volmer^{151,152} se utiliza para comprender la cinética de los procesos fotofísicos de desactivación intermolecular (por ejemplo, fluorescencia/fosforescencia). La desactivación del estado excitado. Se estudia la desactivación del estado excitado introduciendo amortiguadores (iones de metales pesados o moléculas aceptoras) y analizando la intensidad del PL en función de su concentración. PL en función de su concentración. En el caso que nos ocupa, el apagado de la fluorescencia de los CDs en función de la concentración de Cu^{6+} o Cu^{2+} . El límite de detección (LOD) viene dado por $3 \sigma/k$ donde σ y k representan la desviación típica y la pendiente resultantes de la ecuación de Stern- Volmer de Stern-Volmer. El Límite de Cuantificación (LOQ) se calculó utilizando la ecuación estándar $10\sigma/K$ ^{153,154}.

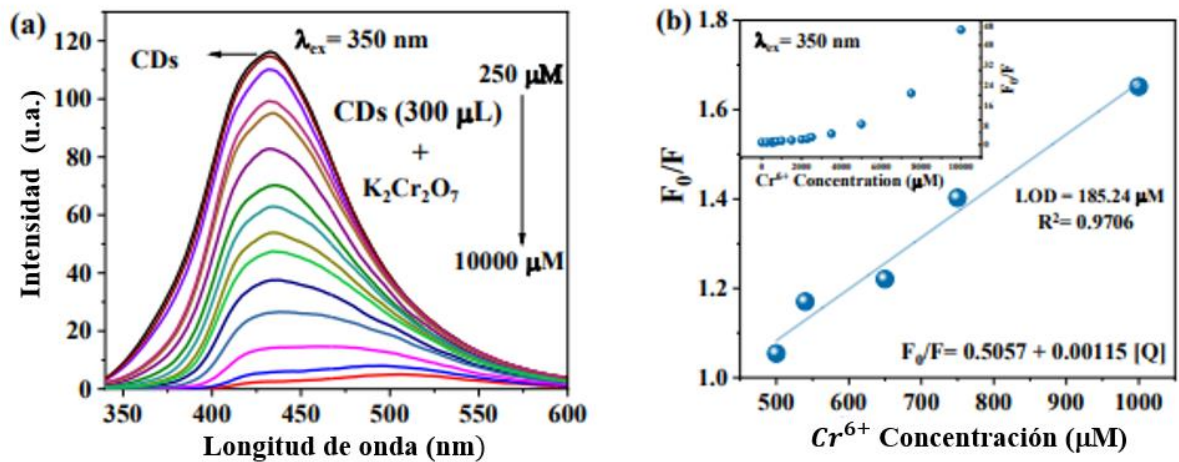
Anexo 4

Tabla S1. Parámetros del estudio de sensibilidad para CDs en agua desionizada (10 μ L de CDs+490 μ L de iones metálicos).

Semillas carbonizadas a (°C)	Ion Metálico	Ecuación de Stern-Volmer	R²	LOD (nM)	LOQ (nM)
250	Cr^{6+}	$F_0/F = 1.00248 + 0.01553 [Cr^{6+}]$	0.9865	280.9	936.4
	Cu^{2+}	$F_0/F = 0.9087 + 0.03327 [Cu^{2+}]$	0.9872	993.3	3310

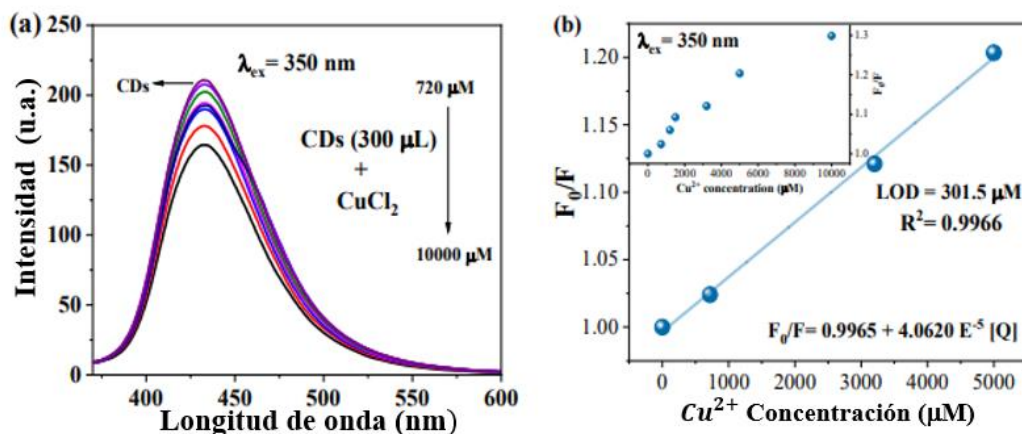
400	Cr ⁶⁺	F ₀ /F= 0.99743 + 2.2123 [Cr ⁶⁺]	0.9991	5.5	18.4
	Cu ²⁺	F ₀ /F= 0.9907 + 1.8523 [Cu ²⁺]	0.9927	7.5	25.3
600	Cr ⁶⁺	F ₀ /F= 0.8617 + 321.11 [Cr ⁶⁺]	0. 9954	0.07	0.2
	Cu ²⁺	F ₀ /F= 0.8249 + 30.142 [Cu ²⁺]	0.9670	2.4	8.00

Apéndice 5



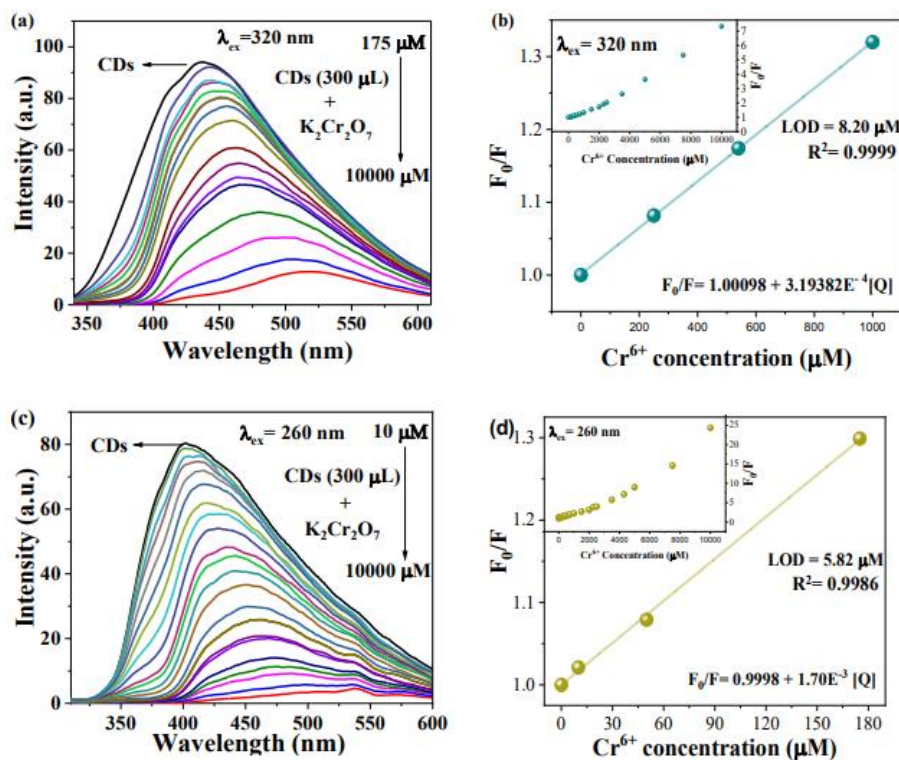
Apéndice 5.- a) Sensibilidad de CD-250 + diferentes concentraciones de Cr⁶⁺ (de 250 μM a 10000 μM), y (b) la curva de calibración Stern-Volmer de F₀/F de iones Cr⁶⁺ (500 - 1000 μM)

Apéndice 6



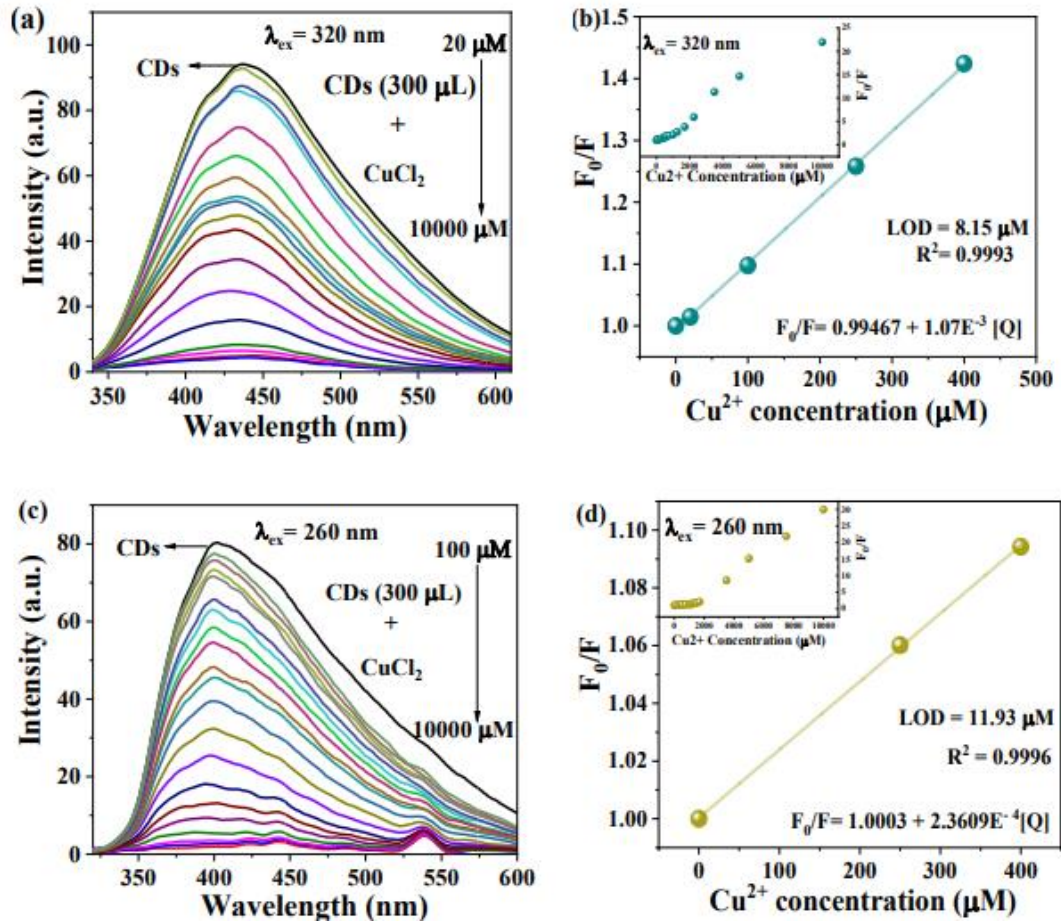
Apéndice 6.- (a) Estudios de sensibilidad de CD – 250 + diferentes concentraciones de Cu^{2+} (desde $720 \mu\text{M}$ hasta 10 mM), y (b) la curva de calibración de Stern-Volmer de F_0/F de iones Cr^{6+} ($0\text{-}5 \text{ mM}$).

Apéndice 7



Apéndice 7.- Estudios de sensibilidad (a) CD-400 diferentes concentraciones de Cr^{6+} (de $175 \mu\text{M}$ a 10 mM), (c) CD-600 (de $10 \mu\text{M}$ a 10 mM) y la curva de calibración de Stern-Volmer de F_0/F de iones Cr^{6+} para (b) CD-400 y (d) CD-600.

Apéndice 8

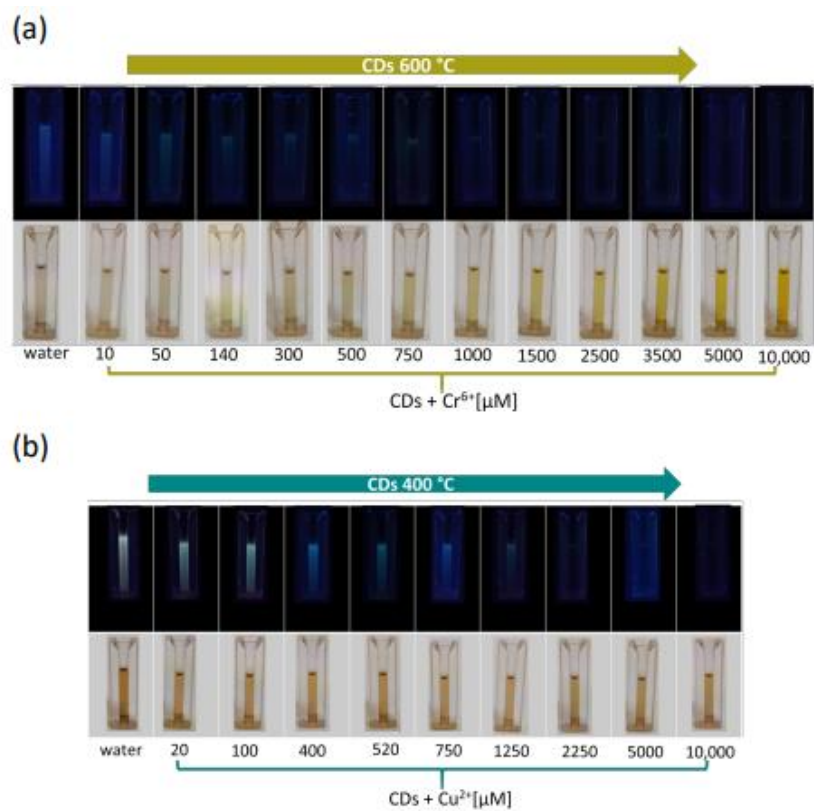


Apéndice 8.- Sensibilidad de (a) CD- 400 con diferentes concentraciones de Cu^{2+} (de 20 μM a 10 mM), (c) CD-600 (de 100 μM a 10 mM) y, la curva de calibración de Stern-Volmer de F_0/F de iones Cu^{2+} (b) CD- 400 y (d) CD- 600.

Tabla S2. Parámetros correspondientes al estudio de sensibilidad para CDs a mayor concentración (300 μ L de CDs + 200 μ L de iones metálicos).

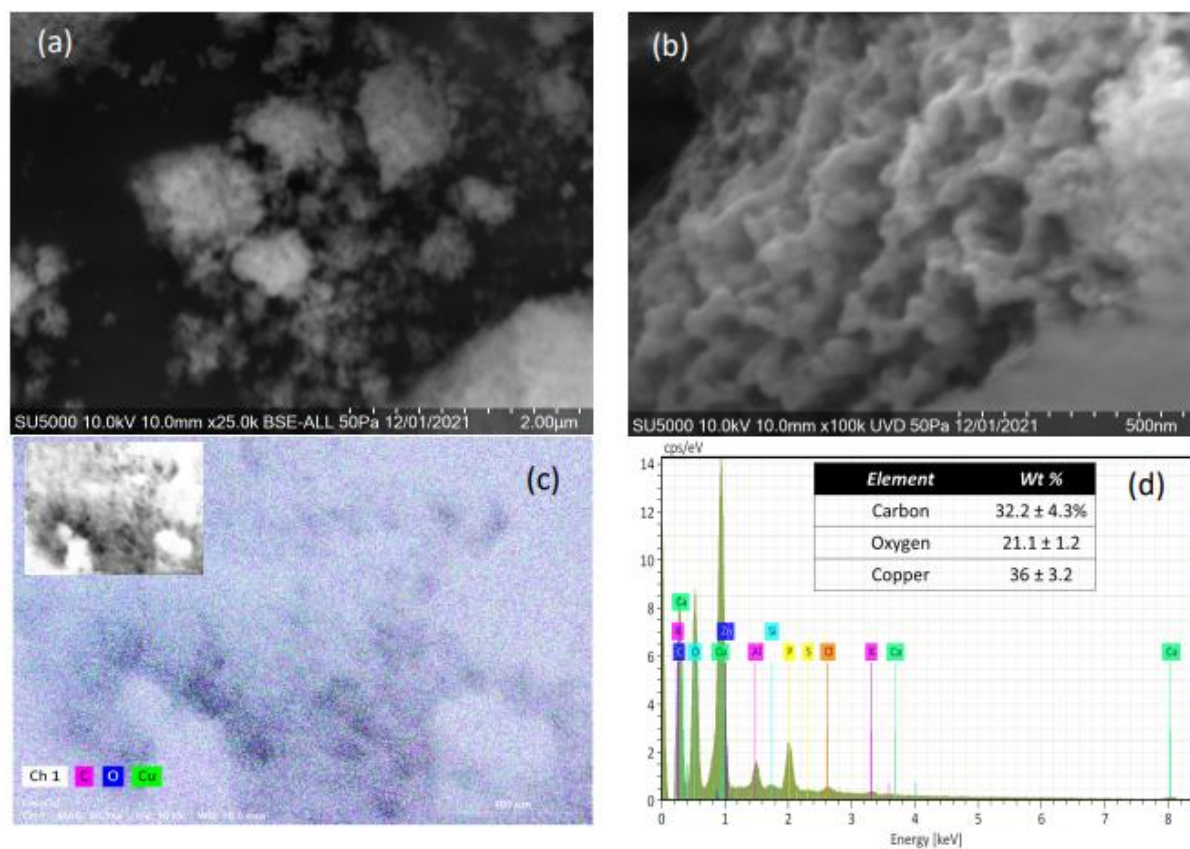
Semillas carbonizadas a ($^{\circ}$C)	Ion Metalico	Ecuación de Stern-Volmer	R²	LOD (nM)	LOQ (nM)
250	Cr ⁶⁺	$F_0/F = 0.5057 + 1.15e-3 [Cr^{6+}]$	0.9706	185.2	617.3
	Cu ²⁺	$F_0/F = 0.9965 + 4.0620e-5 [Cu^{2+}]$	0.9966	301.5	1005
400	Cr ⁶⁺	$F_0/F = 1.00098 + 3.19382e-4 [Cr^{6+}]$	0.9999	8.2	27.3
	Cu ²⁺	$F_0/F = 0.99467 + 1.07e-3 [Cu^{2+}]$	0.9993	8.1	27
600	Cr ⁶⁺	$F_0/F = 0.9998 + 1.70e-3 [Cr^{6+}]$	0.9986	5.8	19.3
	Cu ²⁺	$F_0/F = 1.0003 + 2.3609e-4 [Cu^{2+}]$	0.9996	11.9	39.7

Apéndice 9



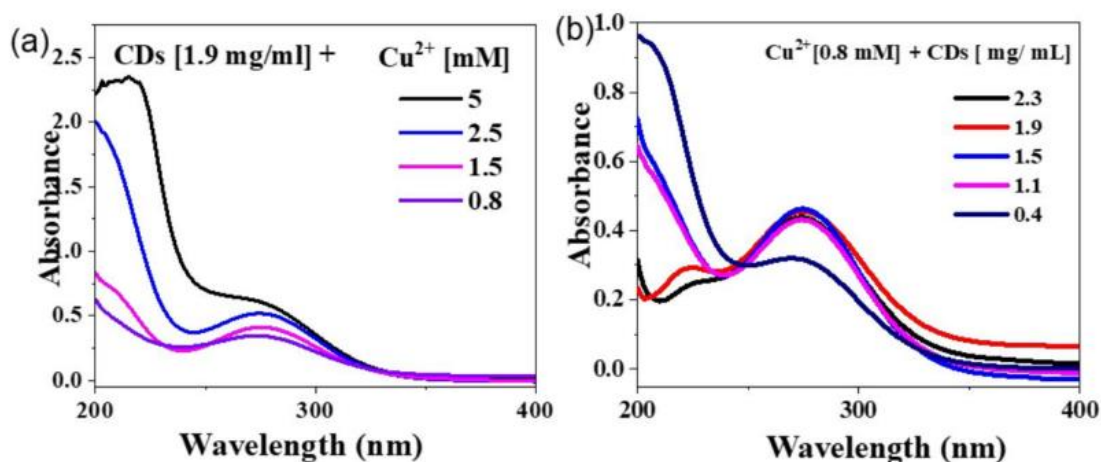
Apéndice 9.- Imágenes fotográficas de CD (iluminados con UV y luz del día) dispersos en agua y en diferentes concentraciones de (a) soluciones de Cr⁶⁺ con CD-600 y (b) soluciones de Cu²⁺ con CD-400. Aunque se observa un cambio observable en un rango dado de concentraciones de iones Cu²⁺, no se observó ningún cambio significativo en el color de la solución a la luz del día.

Apéndice 10



Apéndice 10.- (a) y (b) imágenes HR-SEM de flóculos de CDs-Cu²⁺, (c) mapeo EDS y (d) análisis cuantitativo EDS.

Apéndice 11



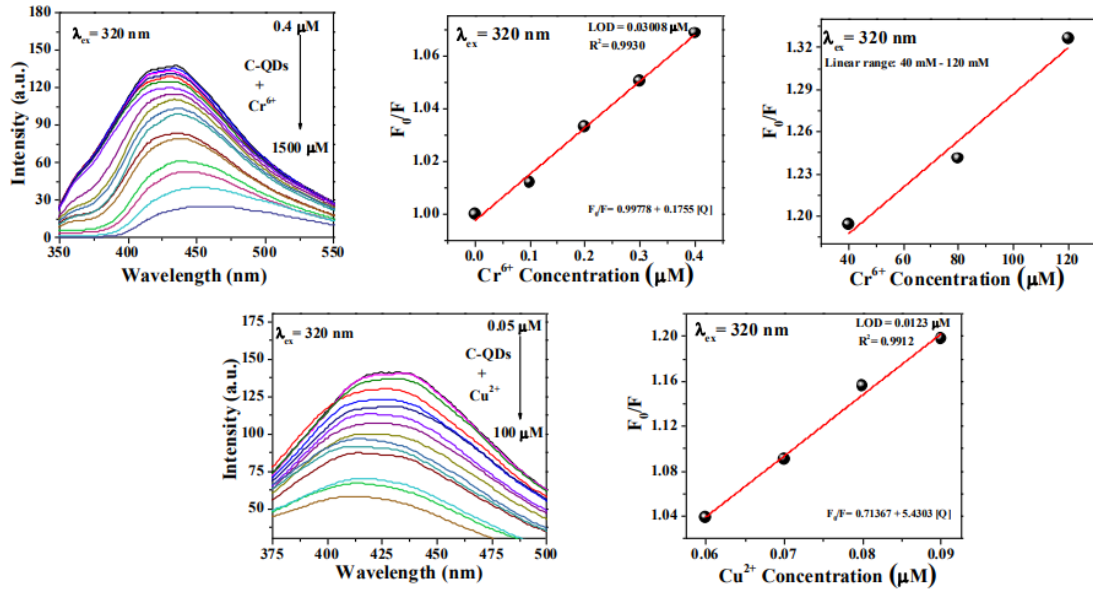
Apéndice 11.- (a) Espectros de absorbancia de CD-600 (1,9 mg/mL) con diferentes concentraciones de iones metálicos en agua desionizada. (b) Espectros de absorbancia de CD-600 a diferentes concentraciones de CD y Cu^{2+} (0,8 mM) en agua del grifo que muestran la banda del complejo CD-metal a 275 nm.

Tabla S3. Cambios en la potencial zeta cuando se añade CD-600 (1,9 mg/mL, potencial zeta = -57,8 mV) a soluciones de soluciones de Cu^{2+} a diferentes concentraciones.

Potencial Z (mV)	
Cu^{2+} (mM)	CDs + Cu^{2+}
0.5	-50.4
1	-29.4
1.5	4.5
2.5	31.3
3.5	36.0
5	37.5

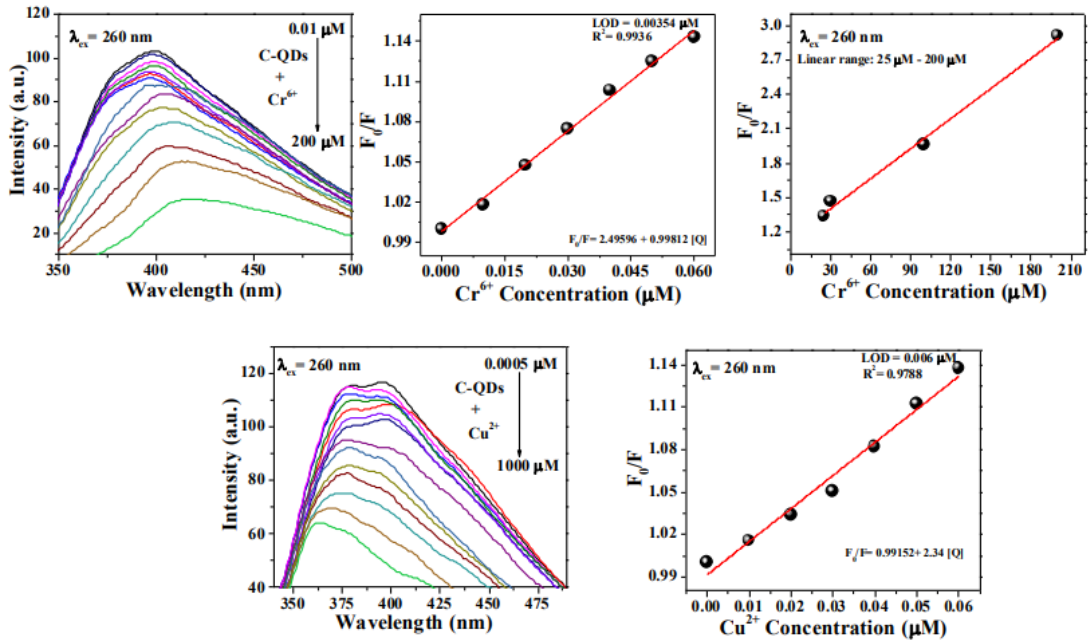
Apéndice 12

Agua del grifo:



Apéndice 12.- Estudios de sensibilidad en agua del grifo (respuesta de fotoluminiscencia de los CD en función de la concentración de iones metálicos metal) realizados en CD-400 (a) con diferentes concentraciones de Cr^{6+} (de 0,4 μM a 1500 μM en agua del grifo), (b) curva de calibración de Stern-Volmer de F_0/F de iones Cr^{6+} , (c) rango lineal para Cr^{6+} (40 μM -120 μM), (d) Estudios de sensibilidad realizados a diferentes concentraciones de Cu^{2+} (de 0,05 μM a 100 μM), y (e) Curva de calibración de Stern-Volmer de F_0/F de iones Cu^{2+}

Apéndice 13

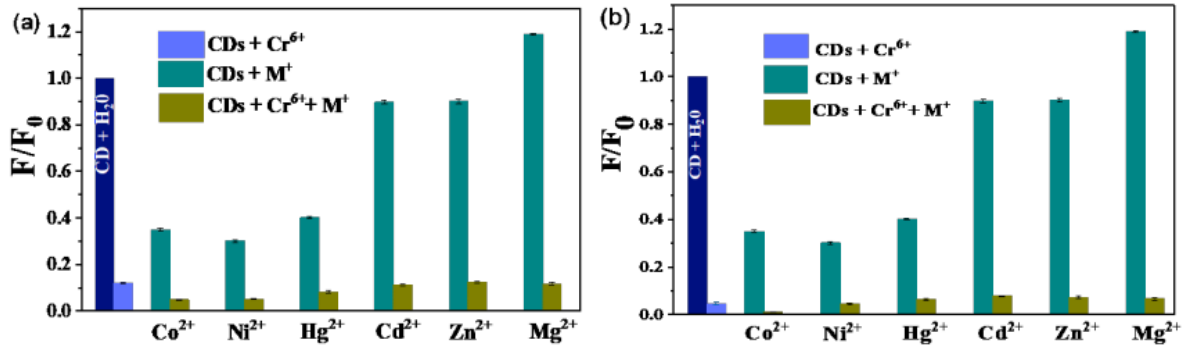


Apéndice 13.- Estudios de sensibilidad en agua del grifo (respuesta de fotoluminiscencia de los CD en función de la concentración de iones metálicos metal) realizados en CD-600 (a) con diferentes concentraciones de Cr^{6+} (de 0,4 μM a 200 μM) en agua del grifo, (b) curva de calibración de Stern-Volmer de F_0/F de iones Cr^{6+} , (c) rango lineal para Cr^{6+} (25 μM -200 μM), (d) Estudios de sensibilidad realizados con diferentes concentraciones de Cu^{2+} (de 0,005 μM a 1000 μM), y (e) curva de calibración de Stern-Volmer de F_0/F de iones Cu^{2+} .

Tabla S4. Parámetros del estudio de sensibilidad para CD en agua del grifo (10 µL de CD+490 µL de iones metálicos).

Semillas carbonizadas a (°C)	Ion Metalico	Rango lineal	Ecuación de Stern-Volmer	R²	LOD (nM)	LOQ (nM)
400	Cr ⁶⁺	0 - 0.4	$F_0/F = 0.99778 + 0.1755 [Cr^{6+}]$	0.9930	30	100
	Cu ²⁺	0.06 - 0.09	$F_0/F = 0.71367 + 5.4303 [Cu^{2+}]$	0.9684	10	33
600	Cr ⁶⁺	0 - 0.06	$F_0/F = 2.49596 + 0.99812 [Cr^{6+}]$	0.9936	3	10
	Cu ²⁺	0 - 0.06	$F_0/F = 0.99152 + 2.34 [Cu^{2+}]$	0.9748	6	20

Apéndice 14

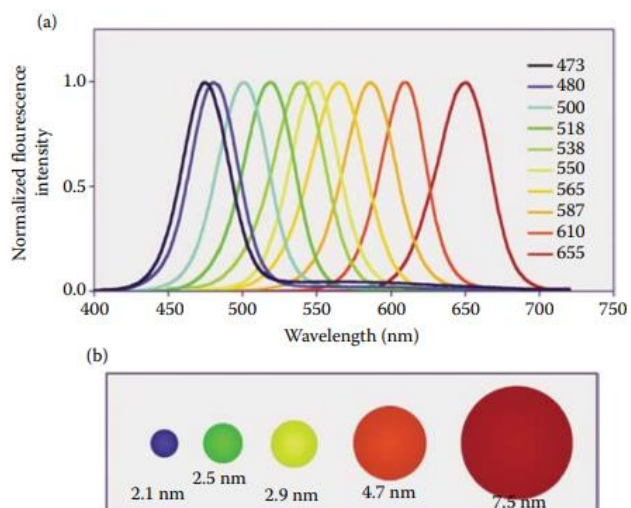


Apéndice 14.- Ensayo de interferencia realizado con CD-600 (a) Cr^{6+} y (b) Cu^{2+} , en presencia de otros iones metálicos. Concentración de la solución de iones metálicos: 2mM.

Apéndice 15.- Técnicas de caracterización

Espectroscopia de Fotoluminiscencia

La espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) es una herramienta muy sensible para estudiar el estado electrónico de la banda prohibida de los semiconductores. Consiste en la fotoexcitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción del semiconductor. Utiliza fotones con energías superiores a la energía de banda prohibida. Como resultado, se crea un par electrón-hueco. Después de un tiempo, los electrones y los huecos se recombinan y liberan energía en forma de fonones, fotones o electrones Auger.



Apéndice 15.- Espectros de fluorescencia de tamaño ajustable de puntos cuánticos de CdSe (a) e ilustración de los tamaños de partículas relativos (b). (Smith A. M., Nie S. 2004. Análisis químico e imágenes celulares con puntos cuánticos.

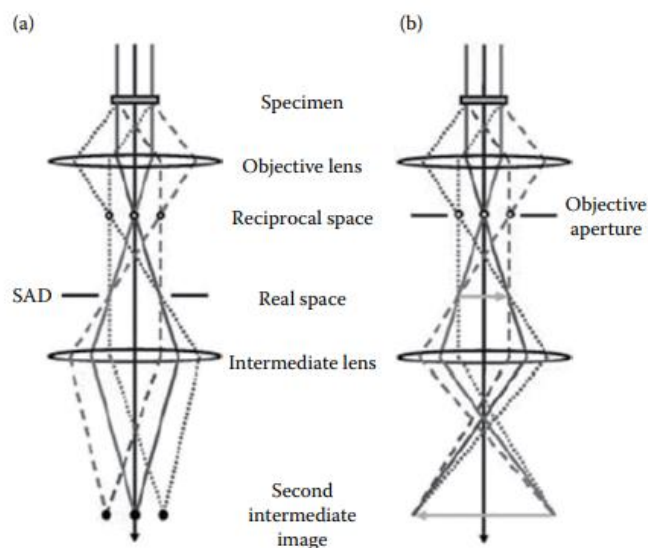
Los fotones emitidos desde el centro de recombinación radiativa pueden ser detectados por el PL. Las mediciones de PL generalmente se realizan a bajas temperaturas (<77 K). El análisis de temperatura evita la ionización de los centros de color y la ampliación de los picos debido a los procesos fonónicos. Adecuado para materiales que muestran PL. La espectroscopia PL se puede utilizar para caracterizar materiales orgánicos e inorgánicos de prácticamente cualquier tamaño, y las muestras pueden estar en forma sólida, líquida o gaseosa. Tanto las longitudes de onda ultravioleta como las visibles se utilizan en la espectroscopia PL. Las propiedades de emisión de PL de las muestras se caracterizan por cuatro parámetros: intensidad, longitud de onda de emisión, ancho de banda máximo de emisión y estabilidad de emisión. A medida que disminuye el tamaño de las nanopartículas semiconductoras, aumenta la brecha de banda, lo que da como resultado longitudes de onda de emisión más cortas (o desplazadas hacia el azul). El anexo 15 muestra los espectros de fluorescencia de QD de CdSe de tamaño variable en todo el

espectro de luz visible¹⁵⁵. Los cambios en la longitud de onda de este espectro PL se pueden utilizar para sondear la banda prohibida y los niveles de impureza de los nanomateriales. Una medición típica de PL implica iluminar una muestra con luz de una longitud de onda específica y registrar la intensidad de emisión en función de la longitud de onda. La luz emitida por la muestra es recolectada por una lente, dispersada por otro monocromador y capturada por un fotodetector. Se obtiene un espectro entre la intensidad de la luz PL emitida y la longitud de onda de la luz emitida. El PL generalmente aparece en longitudes de onda más largas (o desplazadas hacia el rojo) a la luz de excitación incidente. La fluorescencia de la muestra también se puede controlar en función del tiempo después de la excitación mediante un destello de luz. Esta técnica se denomina espectroscopia de fluorescencia resuelta en el tiempo¹⁵⁶.

Apéndice 16.- Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

TEM utiliza un haz de electrones de alta energía (100 keV a 1 MeV) para obtener información morfológica, de composición y cristalográfica de una muestra. Un TEM produce una imagen al enfocar un haz de electrones en una muestra muy delgada (aproximadamente 60-100 nm de espesor). Esta muestra es parcialmente transparente y proporciona información sobre la muestra. Este se envía por partes y transmite información sobre la muestra. En un TEM, un haz colimado de electrones acelerados de alta energía interactúa uniformemente con una muestra de polvo fino o sobre el área iluminada. Cuando los electrones pasan a través de una muestra, se dispersan o pasan intactos a través de la muestra. La dispersión puede ser elástica o inelástica. Los electrones difractados desviados por el eje óptico del microscopio son bloqueados por la apertura y el haz de electrones transmitidos crea contraste en la pantalla fluorescente. En los nanomateriales, la intensidad del haz transmitido depende en gran medida de la densidad y el grosor del material que penetra, mientras que la estructura cristalina interactúa

con el haz de electrones principalmente a través de la difracción en lugar de la absorción. La intensidad de difracción también depende de la orientación de los planos atómicos en el cristal con respecto al haz de electrones. El haz de electrones transmitido golpea una pantalla fluorescente o una cámara CCD (dispositivo acoplado por carga) para producir una imagen de contraste variable. En un modo simple de formación de imágenes, cuando todos los rayos transmitidos y difractados que salen de la muestra se combinan para formar una imagen en la pantalla de visualización, se observa un pequeño contraste. El contraste es la aparición de una característica en una imagen. En el modo de difracción (anexo 16a), el patrón de difracción formado en el plano retrofocal se proyecta sobre una pantalla fluorescente. En TEM, el patrón de difracción exhibe un plano de la red recíproca del cristal. El patrón se obtiene por difracción de áreas seleccionadas dentro de la muestra utilizando Difracción de Área Seleccionada (SAD). Los modos de difracción pueden revelar si un material es policristalino, monocristalino o amorfo. Un solo cristal produce un patrón de difracción que consta de un punto central y otros puntos de difracción relacionados con el haz transmitido. Los materiales policristalinos exhiben puntos de difracción que caen en anillos de radio constante. En el modo de imagen (anexo 16b), la imagen de muestra se enfoca y se proyecta en una pantalla de fósforo. TEM puede producir imágenes de campo claro y campo oscuro.



Apéndice 16.- (a) modo de difracción y (b) modo de imagen en TEM. (Leng Y.: *Caracterización de materiales: Introducción a los métodos microscópicos y espectroscópicos*. 2008).

El contraste entre las imágenes de campo claro y de campo oscuro generalmente se debe a cambios en la intensidad del haz de electrones difractado a medida que pasa a través de la muestra. Se puede obtener una imagen de campo claro pasando solo la luz transmitida a través del diafragma del objetivo. Por otro lado, si se inclina el cañón de electrones o se desplaza la apertura del objetivo de modo que los rayos difractados pasen a través de la apertura del objetivo, se puede obtener una imagen de campo oscuro. En TEM, el contraste de la imagen resulta de las diferencias en la densidad de masa dentro de la muestra y la desviación de los electrones primarios por parte de la muestra. La absorción de electrones juega un papel muy pequeño en las imágenes TEM, mientras que la desviación de electrones desde la dirección predominante de transmisión a medida que pasa a través de la muestra juega un papel importante. La cantidad de dispersión de electrones en un punto particular de la muestra depende de la densidad de masa en ese punto. Por lo tanto, las diferencias en el grosor y la densidad de la muestra cambian la intensidad de los electrones recibidos por la pantalla cuando el haz transmitido pasa a través de la apertura de la lente. Los electrones desviados

con ángulos de dispersión superiores a 0.5° normalmente son bloqueados por el anillo de apertura de la lente. meta. El brillo de la imagen depende de la intensidad del haz de electrones que sale de la superficie inferior de la muestra y pasa a través de la apertura del objetivo. Por ejemplo, las áreas más oscuras con mayor contraste son áreas donde se transfieren menos electrones debido a la alta densidad o espesor de la muestra. Las áreas de la imagen con bajo contraste indican un alto número de electrones transferidos debido a la baja densidad o espesor de la muestra. Para materiales cristalinos, el contraste de difracción es el mecanismo dominante en las imágenes TEM. El contraste de difracción es el cambio en la intensidad de difracción de los electrones por una muestra. La difracción constructiva se produce cuando se cumple la condición de Bragg en un cierto ángulo entre el haz de electrones y la dirección del cristal, lo que provoca una fuerte desviación de los electrones. Por lo tanto, la intensidad del haz transmitido se reduce cuando el haz difractado es bloqueado por la apertura de la lente del objetivo. Estas imágenes se denominan imágenes de campo oscuro. El contraste de difracción es muy sensible a la inclinación de la muestra con respecto a la dirección del haz de electrones primario. Sin embargo, el contraste de densidad de masa solo es sensible a la masa total de espesor por área de superficie. El contraste de difracción se observa insertando un diafragma objetivo en el haz. Esto significa que las características de la imagen son significativamente mejores que las imágenes sin apertura. Sin la apertura de la lente, la imagen sería relativamente gris y sin sentido. El contraste de las imágenes sin apertura aumenta con el número atómico y el grosor del material. El contraste masa-espesor es especialmente útil para muestras biológicas.

En las imágenes TEM, los defectos tridimensionales (es decir, las partículas de segunda fase) aparecen como regiones bidimensionales con un contraste diferente al de la matriz circundante. El contraste de difracción de las interfaces bidimensionales entre cristales y dominios aparece como filas de

bandas unidimensionales (o franjas). La aparición de diferentes tipos de franjas cambia con la inclinación del haz o del cristal. Los defectos cristalinos unidimensionales (es decir, las dislocaciones) provocan graves distorsiones locales del cristal circundante. Es la deformación (no el núcleo de la dislocación) en el cristal la que proporciona el contraste de difracción de la dislocación. Los defectos puntuales de dimensión cero (como las vacantes y las impurezas) no suelen ser visibles en las imágenes TEM convencionales, pero los efectos de la deformación en torno a los grupos de átomos o vacantes de tamaño nanométrico no son visibles. Los componentes orgánicos de la muestra ofrecen un bajo contraste debido a su débil interacción con los electrones. Este problema puede superarse parcialmente mediante el uso de tintes como los compuestos de metales pesados. Las densas nubes de electrones de los átomos pesados interactúan fuertemente con el haz de electrones. A veces, los componentes orgánicos de la muestra son descompuestos por el haz. En ocasiones, el haz de electrones descompone los componentes orgánicos de la muestra y, por tanto, no se detectan. Este problema puede ser minimizado utilizando criogenia-TEM (crio-TEM), que mantiene la muestra a temperaturas de nitrógeno líquido o helio líquido. Al igual que el SEM, el TEM analítico puede determinar la composición elemental y la orientación de los cristales de la muestra. El moderno TEM de alta resolución (HRTEM) alcanza a una resolución mejor que 0,2 nm (es decir, <0,2 nm) debido a las pequeñas longitudes de onda efectivas de los electrones (λ), que viene dada por la relación de de Broglie que se muestra en la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mqV}}$$

donde m y q son la masa y la carga del electrón, h es la constante de Planck y V es la diferencia de potencial a través de la cual se aceleran los electrones. Por ejemplo, con una energía de 100 keV tendrán longitudes de onda de 0.037

Å. Cuanto mayor sea la tensión de funcionamiento de un instrumento TEM, mayor será su resolución espacial lateral. Un TEM con 400 keV tiene resoluciones punto a punto mejores que 0,2 nm^{156,157}. El TEM puede ofrecer una ampliación de hasta 5 millones de veces como máximo. La TEM se utiliza para determinar directamente el tamaño de las nanopartículas o nanocristalitos y las interfaces en los nanocompuestos. Por ejemplo, la interfaz entre el níquel (Ni) con un tamaño de unos 30-50 nm y el nitruro de titanio (TiN) se ha observado claramente. HRTEM se utiliza para determinar el tamaño de la nanopartícula extremadamente pequeña y la distancia entre los planos atómicos. Por ejemplo, la nanopartícula cúbica de carburo de titanio (Ti₄₄C₅₆) con tamaño de unos 12-18 nm tiene una distancia entre planos atómicos de 0,25 nm para los planos (111). El TEM puede proporcionar información sobre el tamaño de las partículas, su distribución y la morfología de las nanopartículas. Es la única técnica que permite observar y medir directamente las partículas individuales. se observan y miden directamente. El TEM también puede utilizarse para ver el grado de dispersión o agregación de las nanopartículas (o partículas) en la matriz. HRTEM puede proporcionar el grosor de la superficie en las NPs core-shell, debido al contraste diferencial entre el núcleo y la superficie. Sin embargo, TEM requiere una preparación elaborada de la muestra. Es lenta y se examinan pocas partículas a la vez. Por lo general, se traza un histograma típico entre la frecuencia de aparición y el intervalo de tamaños. Deben medirse entre 500 y 1000 partículas o granos para obtener datos estadísticamente fiables sobre el tamaño medio de una muestra óptima.

Cabe señalar que la microscopía electrónica es un método local y proporciona información sobre el tamaño del objeto sólo en el campo de observación. Sin embargo, el área observada puede no ser verdaderamente representativa o no abarcar todo el volumen de la sustancia. La microscopía electrónica se utiliza para examinar una sección con un tamaño de 10 µm × 10 µm (es decir,

10^{-6} cm^2) de una muestra con una superficie de 1 cm^2 . En este caso, el área examinada representa sólo una millonésima parte (es decir, 10^{-6}) de toda la superficie de la muestra, lo que probablemente no sea una representación fiel de la superficie real de la muestra. Por lo tanto, el examen por microscopía electrónica debe realizarse en varias zonas (o secciones) para obtener información promediada estadísticamente de toda la sustancia. El TEM de bajo voltaje se utiliza más comúnmente para visualizar biomoléculas adheridas a un núcleo de nanomaterial. La capa de biomolécula adherida parece ser mucho más pequeña de lo que se espera a partir de un análisis DLS. Esto se debe a la diferencia en la naturaleza de la preparación de la muestra para la caracterización. En el TEM se toma una muestra seca, mientras que en la técnica DLS se toman nanopartículas en suspensión. Además, la tinción de las biomoléculas con agentes de contraste también puede alterar los tamaños de los bioconjugados nanomateriales^{158,159}.

La técnica de difracción de electrones de área seleccionada (SAD) se utiliza para obtener la información de difracción de un área pequeña de la muestra. Para la SAD, la muestra se examina primero en modo imagen hasta que se encuentra una característica de interés.

A continuación, se inserta la apertura intermedia (se retira la apertura del objetivo) y se coloca alrededor de esta característica. A continuación, el microscopio pasa entonces al modo de difracción. La SAD puede realizarse en regiones de unos cientos de nanómetros a $1 \mu\text{m}$ de diámetro. La SAD de una región de tamaño inferior a este intervalo es difícil de estudiar debido a la forma esférica de la región. debido a la aberración esférica del lente objetivo. Resulta útil seleccionar una única región cristalina para analizarla a la vez y examinar la orientación cristalográfica entre dos cristales. Como ya se ha comentado, la difracción de electrones utiliza longitudes de onda monocromáticas entre 0.0025 y 0.0037 nm . En cambio, la DRX utiliza longitudes de onda monocromáticas entre 0.07 y 0.2 nm . Además,

la difracción de electrones se basa en el registro con fotoplacas o dispositivos CCD, mientras que la DRX aplica lecturas goniométricas. Sin embargo, en el caso de los nanomateriales con un tamaño <100 nm, la DUA presenta los problemas de un tamaño de sonda efectivo elevado, de aproximadamente unos 100 nm, y una baja relación señal-ruido de las nanoestructuras. Estas dificultades pueden superarse utilizando la técnica de difracción de electrones de nanohaz (NBD), que utiliza un haz paralelo de tamaño nanométrico. En la NBD, el haz de electrones se coloca exactamente sobre la nanoestructura de interés y, a continuación, se obtiene el patrón de difracción.

Existen varios modos de TEM. El TEM convencional utiliza un haz de electrones ancho, mientras que el TEM de barrido (STEM) utiliza un haz de electrones enfocado a través de la superficie de la muestra de forma rasterizada. Un haz de electrones focalizado se produce a partir de una fuente La B6 que tiene una alta densidad de corriente y un diámetro extremadamente pequeño. El STEM reúne las características del SEM y el MET. En éste, el haz de electrones de alta energía se barre a través de la muestra permitiendo la obtención de muestras de espesores mayores. La tinción no suele ser necesaria para los elementos de baja Z debido a una mayor

sensibilidad a la densidad/composición de la muestra. La mayoría de los instrumentos STEM son simplemente TEM convencionales con la adición de bobinas de barrido. Los STEM avanzados con corrección de la aberración de la lente tienen límites de resolución tan bajos como 0,1 nm. El STEM acoplado con detector EDX lo hace adecuado para técnicas analíticas, incluida la cartografía elemental. HRTEM genera imágenes de las estructuras con una resolución a nivel atómico o mejor que ésta (es decir, sub-Å) utilizando HRTEM con corrección de aberraciones. En resumen, tanto el TEM como el SEM se utilizan ampliamente debido a su gran resolución espacial y sensibilidad a la composición.

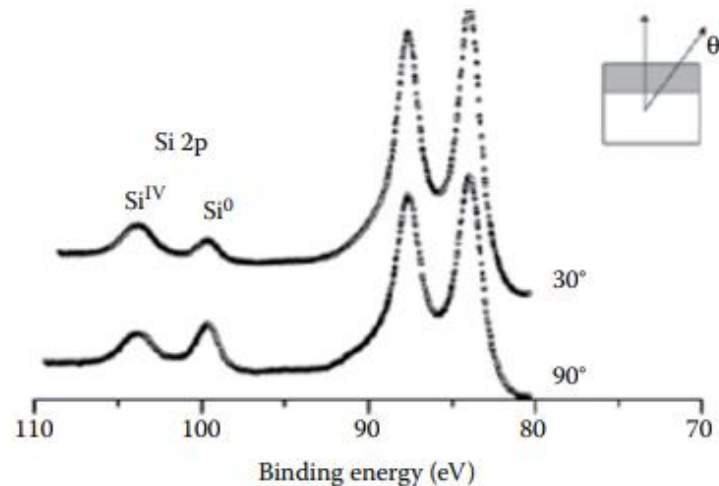
Apéndice 17.-Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Es una herramienta analítica sensible a la superficie que se utiliza para examinar las composiciones químicas, la fórmula empírica, el estado químico y el estado electrónico de la superficie de una muestra colocada al vacío ultraalto. Se basa en la medición de la energía cinética de los fotoelectrones generados cuando la muestra se ilumina con radiación de rayos X blandos (1,5 keV). La interacción de los rayos X con la capa superior de la muestra (de unos pocos nanómetros de espesor) excita los electrones (denominados fotoelectrones) de la muestra. Algunos de los electrones de la capa superior ~5 nm se emiten desde la muestra y pueden detectarse. Dado que se conoce la energía de la radiación de rayos X (es decir, la energía fotónica, $h\nu$) utilizada y que la energía cinética (E_k) puede medirse con un analizador, la energía de enlace (E_b) puede determinarse mediante la siguiente ecuación:

$$E_b = h\nu - E_k - \Phi$$

donde Φ es la función de trabajo del material. Los cambios en las energías de enlace proporcionan información química adicional (por ejemplo, el estado de oxidación del elemento). La energía de enlace del electrón expulsado es la característica de un elemento. El espectro XPS incluye los picos Si 2p (Si^{4+} y Si^0) y picos de Au 4f registrados a ángulos de despegue de electrones de 90° y 30° . A partir de las energías de enlace medidas, los elementos químicos pueden identificarse fácilmente como correspondientes a Au^0 , Si^0 y Si^{4+} . Se puede observar que la relación de intensidad XPS de los picos de los elementos del núcleo y de la envoltura es independiente de los ángulos de despegue de los electrones¹⁶⁰. ángulos de despegue de los electrones¹⁶⁰. A diferencia de la XPS, en la que se utilizan rayos X de energía relativamente baja para expulsar los fotoelectrones, en la XPS se utilizan rayos X de energía relativamente alta. energía relativamente baja para expulsar los fotoelectrones

de un átomo mediante el efecto fotoeléctrico, la de masas de iones secundarios (SIMS) bombardea una fuente de iones sobre la superficie de la muestra y expulsa principalmente átomos neutros.



Apéndice 17.- El espectro XPS de nanopartículas de oro depositadas sobre un sustrato de silicio que contiene una capa de óxido de ~4 nm, registrada en ángulos de despegue de electrones de 90° y 30°.

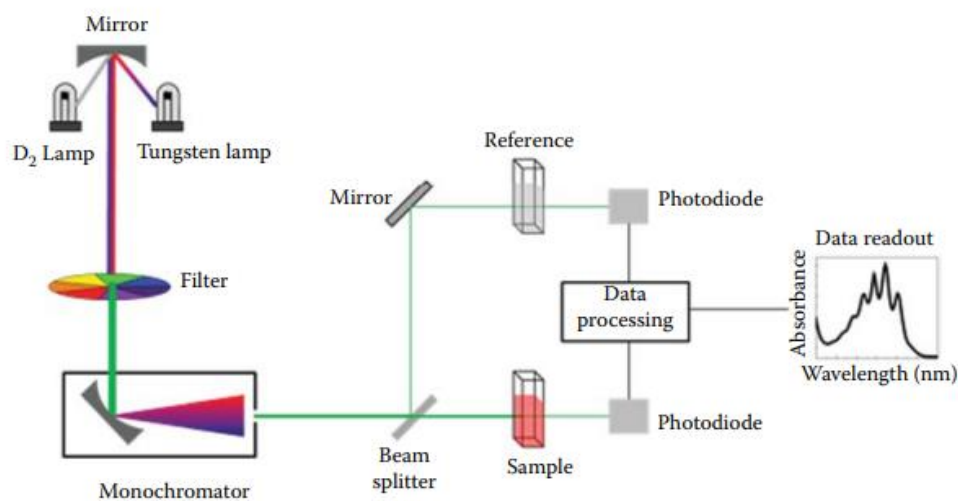
Apéndice 18.- espectroscopia UV-vis

La espectroscopia UV-vis se utiliza ampliamente para caracterizar cuantitativamente los nanomateriales. Se basa en la medición de la absorción de luz debida a transiciones electrónicas en una muestra. La longitud de onda (λ) de la luz necesaria para las transiciones electrónicas suele encontrarse en la región ultravioleta ($\lambda = 200-390$ nm) y visible ($\lambda = 390-780$ nm) del espectro de radiación electromagnética. Por ello, la espectroscopia de absorción electrónica suele denominarse espectroscopia UV-vis . Según la ley de Beer, la absorbancia (A) puede determinarse a partir de la intensidad de la luz incidente (I_0) y la intensidad de la luz transmitida (I) mediante la siguiente ecuación.

$$A = \log I_0/I = \epsilon lc = \alpha c$$

En el texto se describe el uso de la espectroscopia UV-visible para determinar propiedades ópticas de nanomateriales. La ecuación anterior que relaciona la

concentración de una solución (c), la longitud del camino de la muestra (l), el coeficiente de absorción (α) y la absortividad molar (ϵ). A través de mediciones de I_0 (intensidad de la luz incidente) y I (intensidad de la luz transmitida), se puede determinar experimentalmente la absorbancia (A). Conociendo tanto l como c , se puede determinar el coeficiente de absorción mediante la ecuación mencionada. Es importante destacar que el coeficiente de absorción depende de la longitud de onda y que la espectroscopía proporciona un espectro o gráfico que muestra la relación entre α y λ para una solución o sólido de muestra dado. Para evitar la saturación de absorción, la muestra sólida debe ser delgada. En la espectroscopía UV-visible, se divide un haz de luz monocromática (300-800 nm) en dos haces, uno de los cuales atraviesa la muestra y el otro pasa por una referencia (anexo 18). La muestra debe tener baja concentración y estar libre de partículas extrañas o agregados. Después de la transmisión a través de la muestra y la referencia, ambos haces se dirigen de regreso a los detectores de luz, como un tubo fotomultiplicador (PMT) o un dispositivo de carga acoplada (CCD), donde se comparan. Si la muestra absorbe luz a cierta longitud de onda, la luz transmitida se reducirá. Luego, se representa la intensidad de la luz transmitida en función de la longitud de onda de la luz. Las muestras líquidas suelen colocarse en una cubeta (o celda) que tiene caras planas y de cuarzo fusionado. El cuarzo se utiliza comúnmente porque es transparente tanto a la luz UV como a la visible^{161,162}.



Apéndice 18.- Diagrama esquemático de la espectroscopia UV-vis para una muestra.

Apéndice 19.- Análisis termogravimétrico

Los analizadores térmicos ayudan a determinar la cantidad de biomolécula conjugada y la estabilidad térmica de los nanomateriales. El análisis termogravimétrico (TGA) es el método que utiliza una balanza electrónica de alta precisión para determinar los cambios en el peso de una muestra al aumentar la temperatura. Se utiliza ampliamente para caracterizar una variedad de nanomateriales funcionalizados con agentes de acoplamiento, tensioactivos, biomoléculas y moléculas de fármacos. Determina la estabilidad térmica (es decir, las temperaturas de degradación) y la cantidad de constituyentes inorgánicos, que suelen permanecer hasta el final de la medición debido a su alta resistencia térmica. También determina el nivel de humedad absorbida o de volátiles orgánicos en los materiales. Normalmente, los gráficos de TGA muestran la pérdida de peso en función de la temperatura o del tiempo (a temperatura constante). Los intervalos de temperatura típicos que pueden distinguirse son los siguientes la pérdida de humedad y disolventes absorbidos hasta 150°C y la descomposición de componentes orgánicos entre 300°C y 500°C. Generalmente, el análisis TGA se lleva a cabo

bajo aire o un gas inerte.

El TGA en combinación con la resonancia magnética nuclear (RMN) también puede utilizarse para obtener información sobre el número medio de ligandos unidos a cada nanopartícula ligandos o unidos por nanopartícula o QD y el grado de funcionalización de la superficie. El TGA también puede utilizarse de forma fiable para evaluar la pureza de los nanomateriales. Sin embargo, el TGA convencional consume varios miligramos de los nanomateriales y, por tanto, la medición de muestras pequeñas y películas finas con pequeñas modificaciones en la superficie están por debajo de los límites del TGA convencional. TGA a microescala (μ -TGA) utiliza muestras del orden de 1 μ g y puede detectar cambios de masa inferiores a un nanogramo, mejorando así significativamente los límites de detección del TGA convencional. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utiliza para estudiar las temperaturas de transiciones como la fusión cristalización, transición vítrea y temperatura de descomposición. Además de las energías de activación y los exponentes de crecimiento de grano, el DSC isotérmica puede distinguir entre crecimiento de grano normal y anormal. La DSC es una técnica que compara la diferencia en la cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura de una muestra y una referencia. Tanto la muestra como la referencia se mantienen a la misma temperatura bajo atmósfera controlada (oxidativa o inerte) durante todo el experimento la muestra sufre una transformación física (es decir, transición de fase o descomposición térmica), se requiere más o menos calor en comparación con la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. La ganancia o pérdida de calor de la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Por ejemplo, los puntos de fusión de los sólidos requieren más flujo de calor hacia la muestra; por lo tanto, estos procesos son endotérmicos, mientras que las descomposiciones térmicas (por ejemplo, los procesos de oxidación) son en su mayoría eventos exotérmicos. Un evento exotérmico o endotérmico en la muestra da lugar a una desviación en la

diferencia entre los dos flujos de calor a la muestra de referencia y a la muestra desconocida, y esto da lugar a un pico en la curva DSC.

El DSC traza el flujo de calor (o capacidad calorífica) a la muestra en función de la temperatura (o tiempo) durante el calentamiento dinámico. La diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia también proporciona la cantidad de energía absorbida o liberada durante dichas transiciones. Esta información puede obtenerse integrando el pico y comparándolo con una transición dada de una muestra conocida. Durante el calentamiento de una muestra policristalina en un DSC, se produce una liberación de la entalpía interfacial del grano debido al crecimiento del grano. En contraste con los granos convencionales de tamaño micrométrico, el crecimiento de grano de los granos a nanoescala (ca. 10-20 nm) libera una cantidad mensurable de entalpía debido a la elevada relación interfacial/volumen en los materiales nanoestructurados. En los materiales nanoestructurados^{163,164,165}. Además, el DSC puede utilizarse para averiguar el cambio en la temperatura de Curie de una cerámica ferroeléctrica¹³⁵ y los puntos de fusión de nanopartículas y nanocables a medida que se reduce su tamaño. El DSC también proporciona la temperatura de fusión y la entalpía de transición de los tioles alcanos con longitudes de cadena que contienen átomos de carbono >12, que sobre nanopartículas metálicas. Tanto las temperaturas de fusión como la entalpía aumentan al aumentar la longitud de la cadena de los tioles¹⁶².



Apéndice 19.- Equipo de Análisis termogravimétrico

Apéndice 20.-Potencial Z

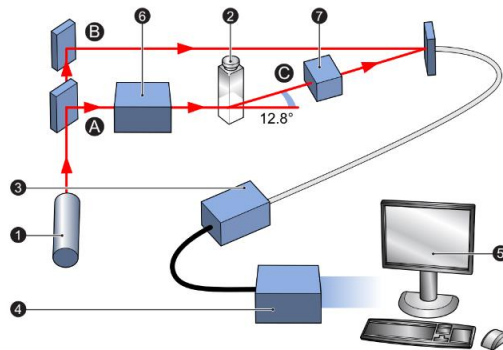
La medición del potencial zeta (ζ) de un nanopolvo en solución proporciona información sobre la carga neta que tiene una nanopartícula o una nanopartícula modificada. Proporciona información sobre estabilidad de la nanopartícula. El potencial ζ suele determinarse aplicando un campo eléctrico a través de una muestra y midiendo la velocidad a la que las especies cargadas se mueven hacia el electrodo. Esto es proporcional al potencial ζ . El potencial ζ también puede utilizarse para inferir la estabilidad de las partículas; los valores >30 mV indican estabilidad, mientras que los valores <30 mV representan partículas con tendencia a la aglomeración o inestabilidad. Hay muchos factores entre los que se incluyen el pH, la concentración, la fuerza iónica de la solución, la temperatura, la radiación y la naturaleza de los ligandos superficiales que pueden influir en la estabilidad de las partículas. naturaleza de los ligandos superficiales que pueden influir en la estabilidad de las nanopartículas y, por tanto, en el ζ potencial^{164,166}.

En la siguiente figura se explica como es el funcionamiento del equipo cuando se miden los parámetros de una muestra. En primer lugar, se emplea un láser (1) para suministrar una fuente de luz que ilumine las partículas dentro de la muestra; para medir el potencial zeta, esta fuente de luz se divide para crear un haz Incidente (A) y un haz de Referencia(B). Además, el haz de Referencia se 'modula' para generar el efecto Doppler necesario. El rayo láser (2) atraviesa el centro de la celda de muestra, y se detecta el haz de dispersión a un ángulo de 12.8°.

Cuando se aplica un campo eléctrico a la celda, cualquier partícula que se mueva a través del volumen de medición hará que la intensidad de luz detectada fluctúe con una frecuencia proporcional a la velocidad de la partícula. Un detector (3) envía esta información a un procesador de señales digital(4). Luego, esta información se envía a una computadora(5), donde el software Zetasizer produce un espectro de frecuencia a partir del cual se calcula la movilidad electroforética y, por lo tanto, la información del potencial zeta. La intensidad de la luz dispersada dentro de la celda debe estar dentro de un rango específico para que el detector la mida correctamente. Si se detecta demasiada luz, el detector se sobrecargará. Para superar esto, se utiliza un "atenuador"(6) para reducir la intensidad del láser y, por lo tanto, la intensidad de la dispersión.

En muestras que no dispersan mucha luz, como partículas muy pequeñas o muestras de baja concentración, es necesario aumentar la cantidad de luz dispersada. El atenuador permitirá automáticamente que pase más luz hacia la muestra. Por otro lado, en muestras que dispersan más luz, como partículas grandes o muestras de mayor concentración, se debe reducir la cantidad de luz dispersada. El atenuador reducirá automáticamente la cantidad de luz que atraviesa la muestra.

Para corregir cualquier diferencia en el grosor de la pared de la celda y la refracción del dispersante, se instalan ópticas de compensación (7) en el camino del haz de dispersión para mantener la alineación de los haces dispersados. ¹⁶⁷



Apéndice 20.- Equipo de potencial z, diagrama paso por paso que se aplica en una medición.

Apéndice 21.- Material utilizado y caracterización

Los materiales utilizados fueron, semillas de aguacate se recolectaron de un árbol local de Cuernavaca Morelos cultivado orgánicamente. Todas las sales, como AgNO_3 (99%), FeSO_4 (99%), HgCl_2 (99.5%), NiSO_4 (98%), CuCl_2 (97%) o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (99%) se obtuvieron de Sigma Aldrich, NiSO_4 , CdCl_2 , ZnCl y $\text{Mg}(\text{NO}_3)$ y PbCl_2 se obtuvieron de Fermont y Rodamina 6G de la empresa Hycel. El agua desionizada se empleó en todos los experimentos generales.

La preparación de las soluciones a 10 mM de metales pesados se realizó la siguiente ecuación

$$\text{Masa (g)} = \text{Concentración (mol/L)} * \text{Volumen (L)} * \text{Fórmula Peso (g/mol)}.$$

Por ejemplo, para preparar la solución de PbCl_2 se hizo lo siguiente:

$$\text{Masa (g)} = 0.01 \text{ mol/L} * 0.05 \text{ (L)} * 278.1 \text{ (g/mol)}.$$

$$\text{Masa (g)} = 0.13905 \text{ g}$$

Las diluciones a diferentes concentraciones se realizaron con la siguiente ecuación

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

Donde:

C₁ = Concentración 1

V₁ = Volumen 1

C₂ = Concentración 2

V₂ = Volumen 2

Si se quiere preparar una dilución de 2 mM a partir de una solución madre de 10 mM a un volumen de 5 ml:

$$V = ((2 \text{ mM}) (5\text{mL}))/10 \text{ mM}$$

$$V = 1 \text{ mL}$$

Los instrumentos de caracterización fueron los siguientes: La absorbancia se obtuvo utilizando el espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 950, y los espectros de fluorescencia se midieron a través del espectrómetro de fluorescencia Varian Cary Eclipse. Los espectros de FTIR se registraron utilizando el espectrofotómetro Varian 660-IR, las mediciones de XRD se realizaron con el equipo PANalytical Xpert3, los experimentos de XPS se llevaron a cabo en un equipo Thermo Scientific Escalab 250Xi, el potencial Z se midió utilizando un equipo Malvern Zetasizer Nano series, y las imágenes de TEM se obtuvieron a través de un TEM-JEOL JEM-2010.



Apéndice 21.- Material utilizado y caracterización

9.-Anexos

Anexo 1.- Artículo científico publicado



Avocado seeds derived carbon dots for highly sensitive Cu (II)/Cr (VI) detection and copper (II) removal via flocculation

J. Mejía Ávila^{a,1}, M. Rangel Ayala^{a,1}, Y. Kumar^{a,b,1}, E Pérez-Tijerina^b, Mitchel A.R. Robles^b, V. Agarwal^{a,*}

^a Investigation Center for Engineering and Applied Sciences (CICAp-IICBA), Autonomous State University of Morelos, Av. Univ. 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca 62209 Mor., Mexico

^b Faculty of Physics and Mathematics (FCFM-UANL), Autonomous University of Nuevo Leon, Cd. Universitaria, San Nicolás de Los Garza, N.L. 66451, Mexico

Anexo 1.- Artículo científico publicado en revista indexa

Anexo 2.- Reconocimiento por impartir taller en congreso internacional



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

**EL TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
A TRAVÉS DEL INSTITUTO TECNOLÓGICO DE ZACATEPEC**

OTORGA EL PRESENTE

RECONOCIMIENTO

A

JESÚS MEJÍA ÁVILA

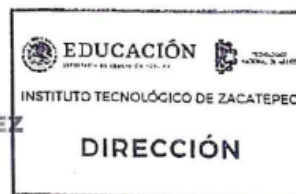
POR APOYO AL TALLER REALIZADO DEL 26 DE ABRIL CON UNA DURACIÓN DE 4 HORAS:

“NANOMATERIALES SOSTENIBLES PARA LA IDENTIFICACIÓN Y ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUA”

DENTRO DEL MARCO DEL CONGRESO INTERNACIONAL EN TECNOLOGÍA, INNOVACIÓN Y DOCENCIA (CITID 2023) CELEBRADO DEL 25 AL 27 DE ABRIL DEL 2023

ZACATEPEC, MOR., 27 DE ABRIL DE 2023.

LORENZO D. HERNÁNDEZ
DIRECTOR



*Anexo 2.-“nanomateriales sostenibles para la identificación y eliminación de contaminantes en el agua”
en congreso internacional CITID 2023*

Cuernavaca, Morelos, 12 de junio de 2023.

DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN
COORDINADOR DEL POSGRADO
EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: Síntesis y caracterización de los puntos de carbono a partir de semilla de aguacate para aplicación en remediación ambiental, que presenta el alumno **Jesús Mejía Ávila**, 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. VICTOR BARBA LÓPEZ

DR. EDGAR EDUARDO ANTÚNEZ CERON

DRA. MIRIAM RANGEL AYALA

DR. YOGESH KUMAR

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

YOGESH KUMAR | Fecha:2023-06-13 10:29:42 | Firmante

xhbDoXINlnpUaqfwOYAGLNEFQ1/Xl8pvutXpaaKYq2mlpYP7zliglykn/+qqUtx3tog51xe+NxCuuWqkUyJQXCGR4KXffaNkw11nHotpRTL77R6vImAbjQy73eAhM53UiUnVAAzPCwkbY2lbM7hMBAybnwYCKnRqKi8iUo+y/d/EQk3kh/x83LX6KzM4E9NxdStGnQC+hs9XkvgQqnlFOJrjk2zBRPCDIEDpiSufjSQolqPdbD6i0VkuVvkea9uaZVVM+5E6I2W6N1triqcag6PmwJzFU0S024RYqaAQTEYf7aP0E9rx3ZWejKy8x3p7r8E7mpS+Em3R5sTaoCObg==

VICTOR BARBA LOPEZ | Fecha:2023-06-13 10:48:50 | Firmante

op5AdQU20nUa4stWSTuYr6KUDGdCxM15yQlp95+EHlz/GGJos4ct+xweZB8J25xNifYn9guQZtnkq1nVuyFYtDEAqwTT0J/gytCVosY3mlr3urCSh7jVZp7qxe3m0i7LmCyum3UG8ikpzZM9PpZhpMPPtM3zmlQ+ZXcACupQcWOZBE93nFw6s9H0Y1aJ/+k6FSj+hvfiy6Cdyhg4uhIF/YCegD+8MVP6L1ACBj4vF9iMmaZevpBTgCdxp8QWVRkbXGHilUu+FSLBzSracidg0cZU5Wr7dXR+H1J0Ps4IKXj5niju1HiS4t5oZJ6uqzKwA6aBdglvlfQ8akesbQ==

VIVECHANA AGARWAL | Fecha:2023-08-02 22:06:02 | Firmante

cl287QQiboZQ2ziWVv13ftkj1ISFPlmB8pjBUu9Mu61wc96Ny7r76sYtPpAdh1MNQvESCIRQkNO9nBwek0grFntLqKN/uKUzhelPEHJnwPbVzSKKdozR4v7siFhjBgJ3HIW+OxB2hzhem9M53dVVal6B9HwY5Zd16ALFQb6U6cq+81sp1oGs5xAq7mc+luqrU+ID7X5ALkbQPbGWMRCoeL/IOxAkcdZe2u9Qo/OvC35TaP0gZMR4n6N5almzJpyzadVj/ZJjug3NEXQCIPz+gMQUCIN1LR4bMet4KF6LryDZ/KllbJoTjHqnlF0zknlyMfgQkknut5kAfgJUA==

MIRIAM RANGEL AYALA | Fecha:2023-08-07 13:02:10 | Firmante

PRyOBgg/3ijuRNAIJTytqkn2eCUg3/urxhJmYrVMClwAZW8x8wUyR3AL3BTGdBEI4sOUEx1ZjpE5gPn8vghqZ1zN7iaNlxuMR/Ek8A21VJZbST9odBXL84J/g3GvdT3mN9FzvNr4yH+W0movPog2IOAgWHjp99sVnhv423JaM2yIkO4WEpoa2DHNvW9AuSZOS0Cq2vPUikMc9EDpdykoL36GOJ3sgW2ks8J2KecVcr+iibE39DrPOhXp5K5lph7bS/8Ku7o3QHhp5XEMPyMa54xFir4jQHVMzXSEZXu2npTwTYf/WtTrlqBh1fdl832wzOhn1bnwNaM9VSOHoZ0BfYmg==

EDGAR EDUARDO ANTUNEZ CERON | Fecha:2023-08-18 12:35:42 | Firmante

shJ3lXF6qqIU14yBMGa1zBCq6hWejDPK9/RDrQetRnKnr5qv6OHGDIPRQpueqU68onD1dQEHQBqn33C9qYJYtqDoCEy2Qn5s9uQTyoSPoPdpx7NHJ5xpgXbxOJWShez3wkFHKEYZqo/xSxvYnypDuvEP6L6slcgrkbqwVclFmvfqdH3/dXJ4llknJhaus6sdhPVmAH6HKfJn3h+MoZi5eTj8ATZKeyTWbee1KTvMwjaL4c20HxKJyqYCGSi+vM7gqtFLutFY20XLig2sO+VmvvFDHx+T3F/al6lBxDdGt4ud6jJ8QSM9BZfhvqxZtdq/Z+jxd6n/ASuFOfoA==

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



m1BpPiQJL

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/7rWuem4tQ6zUgfl9NCtzCB9C1uAKmt>

