



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y
APLICADAS**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS
APLICADAS**

**PUNTOS DE CARBONO DERIVADOS DE *PITHECELLOBIUM DULCE*
PARA SU APLICACIÓN COMO SENSORES ÓPTICOS Y
PROMOTORES DE REMOCIÓN DE METALES EN AGUA**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA:

SIMEI DARINEL TORRES LANDA

DIRECTORA:

DRA. VIVECHANA AGARWAL

SINODALES:

DRA. SUSANA SILVA MARTÍNEZ

DR. VÍCTOR BARBA LÓPEZ

DR. MOHAN KUMAR KESARLA

DR. NAVEEN KUMAR REDDY BOGIREDDY

DR. EDGAR EDUARDO ANTÚNEZ CERÓN

DR. DARWIN MAYORGA CRUZ

CUERNAVACA, MORELOS

ABRIL, 2024

ÍNDICE

ÍNDICE	2
ÍNDICE DE FIGURAS	4
ÍNDICE DE TABLAS	7
RESUMEN	8
ABSTRACT	9
AGRADECIMIENTOS	10
Capítulo 1. Introducción	11
1.1 Antecedentes	11
1.2 Objetivo general	13
1.3 Objetivos específicos	13
1.4 Estructura principal de tesis	14
Capítulo 2. Marco Teórico	15
2.1 Puntos de carbono (CDs)	15
2.1.1 Clasificación y nomenclatura de CDs	16
2.1.2 Pasivación y modificación química	18
2.1.3 Fuentes o precursores para sintetizar CDs	18
2.1.4 Propiedades de los CDs	18
2.1.5 Alta solubilidad en diferentes ambientes fisicoquímicos	19
2.1.6 Principales métodos de síntesis para obtener CDs	20
2.1.7 Métodos de aproximación descendente (Top-down approach)	21
2.1.8 Métodos de aproximación ascendente (Bottom-up approach)	23
2.1.9 Otros métodos	27
2.1.10 Ventajas y desventajas de métodos de síntesis	28
2.1.11 Emisión de fotoluminiscencia	30
2.1.12 Origen de la fluorescencia de los CDs	30
2.2 Aplicaciones de los CDs	32
2.3 Contaminantes del agua	34

2.4	Técnicas convencionales de detección de contaminantes.....	34
2.4.1	Detección espectroscópica	35
1.1.2	Detección por métodos electroquímicos.....	36
2.4.2	Detección por sistemas biológicos.....	36
2.5	CDs aplicados en la detección.....	36
2.5.1	Detección de contaminantes fenólicos con CDs.....	36
2.5.2	Detección de iones metálicos con CDs	38
2.5.3	Detección de pesticidas con CDs	40
2.6	Mecanismos de detección con CDs.....	41
2.6.1	Apagado estático y dinámico (SQ and DQ).....	41
2.6.2	Transferencia de energía por resonancia Föster (FRET):	41
2.6.3	Efecto de filtro interno (IFE)	42
2.6.4	Transferencia de electrones fotoinducidos (PET).....	43
2.7	Remoción de metales	43
Capítulo 3. Desarrollo Experimental		45
3.1	Metodología de síntesis	45
3.2	Metodología de detección y adsorción.	46
3.3	Técnicas de caracterización química y física.....	46
3.3.1	Caracterización de composición elemental y estructural.....	46
3.3.2	Caracterización óptica.....	47
Capítulo 4. Resultados y Discusión.		49
4.1	Caracterización de los CDs.....	49
4.1.1	Análisis termogravimétrico del precursor.....	49
4.1.2	FTIR de precursor y CDs	49
4.1.3	Estudios de absorbancia y emisión de luz de CDs.....	50
4.1.4	Estudios de difracción de rayos X.....	51
4.1.5	Estudios con microscopio electrónico de transmisión TEM.....	52
4.1.6	Efecto de NaCl, pH y temperatura en la luminiscencia de los CDs.....	54

4.2	Aplicaciones de los CDs como sensores ópticos	55
4.2.1	Análisis de la selectividad de los CDs200 hacia contaminantes orgánicos y metales pesados	55
4.2.2	Análisis de la sensibilidad de los CDs200 en la detección de 4-NP	57
4.2.3	Análisis de la sensibilidad de los CDs200 en la detección de Cr(VI)	60
4.2.4	Comparativo de la detección de 4-NP y Cr(VI) en diferentes tipos de agua ..	63
4.2.5	Ensayos de interferencia en la detección de 4-NP y Cr(VI) usando los CDs200 64	
4.2.6	Comparación de los resultados obtenidos con resultados reportados.....	66
4.2.7	Posible mecanismo de extinción de PL para 4-NP y Cr(VI)	67
4.3	Comparativo de efecto de temperatura de síntesis en especificidad de CDs hacia iones metálicos	70
4.3.1	Sensibilidad de CDs200 hacia Fe ³⁺ , Sn ²⁺ y CDs400 hacia Zn ²⁺	71
4.3.2	Recuperación de la luminiscencia (sensor <i>on-off-on</i>).....	72
4.4	Aplicación de CDs en la remoción de metales pesados del agua.....	73
4.4.1	Análisis de los sistemas adsorbidos CDs-200/M ⁺	75
4.4.2	Posible mecanismo de adsorción CDs/M ⁺	78
Capítulo 5. Conclusiones y Perspectivas.....		81
5.1	Conclusiones.....	81
5.2	Perspectivas.....	82
Referencias		83
Anexo 1. Métodos de corrección de luminiscencia.....		107
Anexo 2. Prueba para determinar la presencia de Cr (VI) y Cr (III).....		109
Anexo 3. Productos científicos obtenidos		110

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Historia de los CDs.	15
Figura 2. (a) Representación de un GQD. tomada de (Jelinek 2017). (b) Estructura general de CDs (Luo et al. 2020).	16

Figura 3. Clasificación de puntos de carbono.....	17
Figura 4. Representación de un CD en agua. Tomada de (Paloncýová, Langer, and Otyepka 2018).	20
Figura 5. Métodos de síntesis de aproximación descendente (top-down) y aproximación ascendente (bottom-up).	21
Figura 6. Reactor hidrotermal. Imagen tomada de (S. K. Sharma 2017).	24
Figura 7. Etapas de formación de CDs. (Song et al. 2015).....	25
Figura 8. Diagrama de aplicaciones de CDs.	33
Figura 9. Principales mecanismos de remoción por alótropos de carbono. Tomada de (Mahesh et al. 2022).	44
Figura 10. Metodología de síntesis de CDs de <i>P. duce</i>	45
Figura 11. (a) Análisis TGA de hojas de <i>P. dulce</i> y (b) Espectros de FTIR para las hojas de <i>P. dulce</i> y los CDs carbonizados a 200, 400 y 600°C.....	50
Figura 12. Espectros de absorbancia, PL y PLE de (a) CDs200, CDs400 y CDs600. Imágenes fotográficas insertadas de CDs bajo A. luz de día y B. bajo luz UV (365 nm).....	51
Figura 13. Difractogramas de los CDs200, CDs400 y CDs600 °C.....	51
Figura 14. Micrografías de TEM correspondientes a (a), (b) y (c) CDs200, (d) CDs400, (e) y (f) CDs600.	52
Figura 15. (a) Espectros de XPS de barrido amplio de CDs de <i>P. dulce</i> y espectros de alta resolución de C1s, O1s y N1s para los (b) CDs200, (c) CDs400 y (d) CDs600.	53
Figura 16. Efecto de (a) NaCl, (b) pH y (c) temperatura en la intensidad de luminiscencia de los CDs200. (d) Número de ciclos reversibles de intensidad de luminiscencia de CDs200 entre temperaturas 25 y 70°C.	55
Figura 17. Estudios de selectividad de CDs200 hacia contaminantes orgánicos en agua desionizada (DI): (a) espectros de emisión de PL (concentración del analito 1 mM, relación volumétrica de analitos:CD, 1:120) y (b) Intensidad relativa de emisión máxima de PL (F/F_0) (respecto al control), donde F_0 es el control; y (c) respuesta de PL hacia M^+ tomados a 10 mM de concentración (d) intensidad de emisión máxima de PL relativa/normalizada (F/F_0) (con respecto al control) para cada M^+	56
Figura 18. Sensibilidad de las CDs200 hacia diferentes concentraciones de 4-NP en (a) agua desionizada, (c) agua de río y (e) agua del grifo. Ajuste de Stern-Volmer para LOD de F_0/F frente a la concentración de 4-NP, donde F_0 es la intensidad de PL de CDs en agua (control) y F es la intensidad de CDs + 4-NP de 20 nM a 2 mM en (b) agua desionizada, (d) agua de río, y (f) agua de llave.	59
Figura 19. Sensibilidad de los CD200 a diferentes concentraciones de Cr (VI) en (a) agua desionizada, (c) agua de río y (e) agua del grifo. Ajuste de Stern-Volmer, concentración de	

F_0/F frente a Cr(VI) para el cálculo de LOD (b) en el rango de 10 a 16 nM en agua desionizada y (d) en el rango de 20 a 50 nM en agua de río, (f) en agua del grifo (10–50 nM).....	61
Figura 20. Comparación de F_0/F frente a diferentes concentraciones de (a) 4-NP (b) Cr (VI) en agua desionizada, de la llave y de río.....	64
Figura 21. Estudios de interferencia en la detección de (a) contaminantes orgánicos vs. 4-NP y (b) iones metálicos vs. detección de Cr(VI).	65
Figura 22. Interferencia entre una concentración fija de 4-NP (100 μ M) con diferente concentración de Cr(VI) y concentración fija de Cr (VI) (100 μ M) con diferentes concentraciones de 4-NP.....	66
Figura 23. (a) Efecto de INE como posible mecanismo de detección/desprotonación de 4-NP, (b) Traslape de la banda de absorción de Cr(VI) con la emisión y excitación de los CDs200, (c) Cambios en la absorbancia de 4-NP + CDs en diferentes tiempos, (d) evolución del ion 4-nitrofenolato a diferentes concentraciones de CDs en el momento inicial. (e) Esquema del posible mecanismo de extinción de PL e imágenes del cambio de color en luz visible y bajo luz UV de los CDs con 4-NP.....	69
Figura 24. Especificidad de CDs200 hacia iones metálicos (a) espectros de emisión de PL (concentración del analito, 10 mM, relación volumétrica de analitos: CDs en un volumen total 1:120) y (b) Intensidad relativa de emisión máxima de PL (F/F_0); y (c) respuesta de PL hacia diferentes iones metálicos tomados a 10 mM de concentración de iones metálicos y (d) Intensidad relativa de emisión máxima de PL para CDs400.....	70
Figura 25. Para los CD obtenidos a 200 °C: (a) Sensibilidad y (b) Ajuste lineal en la detección de Fe^{3+} . (c) sensibilidad y (d) ajuste lineal de la detección de Zn^{2+} . Para CDs400 (e) sensibilidad de los CDs a los iones Zn^{2+} y su ajuste lineal en (f).	72
Figura 26. Recuperación de PL del sistema CDs/ Fe^{3+} cuando se añaden individualmente (a) y (b) Zn^{2+} en el rango de concentraciones de 6 a 1850 μ M y (c), (d) paraquat de 8 a 100 μ M. 73	
Figura 27. Imágenes fotográficas que muestran un incremento de concentración de (a) CDs-200 y (b) CDs-400 (bajo luz natural y luz UV, 365 nm). Material adsorbido de los sistemas (c) Fe^{3+} /CDs, (d) Pb^{2+} /CDs y (e) Sn^{2+} /CDs, para CDs200 y CDs400 (de izquierda a derecha) bajo luz natural y UV.....	74
Figura 28. Imágenes FE-SEM de metales pesados adsorbidos en CDs (a) Fe^{3+} , (b) Pb^{2+} y (c) Sn^{2+} . Estudio XPS de (d) CD/ Fe^{3+} , (e) CDs/ Pb^{2+} y (f) CDs/ Sn^{2+} y espectro de alta resolución de (g) Fe 2p, (h) Pb 4f y (i) Sn 3d.	76
Figura 29. Deconvolución de espectros de XPS de alta resolución de partículas obtenidas después del proceso de adsorción usando los CDs200 (a) C1s, (b) O1s y (d) N1s para el sistema CDs/ Fe^{3+} . (d) C1s y (e) O1s para CDs/ Pb^{2+} . (f) C1s, (g) O1s y (h) N1s para CDs/ Sn^{2+}	77



Figura 30. Posibles mecanismos de adsorción de hierro y plomo en presencia de los CDs. 79	
Figura A1- 1. Fluorescencia corregida del mecanismo INE (Lee et al. 2020).....	107
Figura A1- 2. Fluorescencia corregida del mecanismo FRET (Dražić et al. 2021)	107
Figura A1- 3. (a) Absorción de CDs en presencia de Cr (VI), (b) Fluorescencia observada (línea azul) y corregida (línea naranja) con la ecuación de Parker para Cr(VI). (d) Absorción de CDs en presencia de 4-NP (VI), (d) Fluorescencia observada (línea azul) y corregida (línea naranja) con la ecuación de Parker para 4-NP.	108
Figura A2- 1. Relación de absorbancia C/C_0 para la determinación del Cr (VI) residual a 540 nm de longitud de onda por método colorimétrico indirecto con ensayo de DPC.....	109

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de los CDs	19
Tabla 2. Principales ventajas y limitaciones de las rutas de síntesis adoptadas para la producción de nanopartículas de carbono.....	28
Tabla 3. CDs como sensores para la detección de 4-NP.....	37
Tabla 4. Plantas como precursores de CDs con especificidad hacia Fe^{2+} y Fe^{3+}	39
Tabla 5. Sistemas de detección de paraquat.....	41
Tabla 6. Detección de 4-NP usando CDs obtenidos de hojas de plantas.....	66
Tabla 7 .Detección de Cr(VI) usando CDs obtenidos de hojas de plantas.	67
Tabla 8. Detección, adsorción y reducción de iones metálicos contaminantes	79

RESUMEN

Los puntos de carbono (CDs) son materiales nanoestructurados obtenidos de diversas fuentes de carbono, algunos se sintetizan por métodos simples, bajo los principios de química verde. Como parte de sus propiedades fisicoquímicas y ópticas, su luminiscencia es aprovechada para la detección óptica de analitos como iones metálicos, aniones, pesticidas, aditivos alimenticios, etc. Los CDs también pueden ser empleados en aplicaciones como la liberación de fármacos, catálisis, optoelectrónica, bio-imagen, separación de contaminantes del agua, entre otros. En este trabajo se sintetizaron CDs luminiscentes empleando hojas de *Pithecellobium dulce* (*P. dulce*) por el método de carbonización a tres temperaturas (200, 400 y 600 °C). El tamaño, su naturaleza cristalina y propiedades de los CDs se analizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), UV-vis, fotoluminiscencia, FTIR, XRD y XPS. La selectividad de los CDs en función de las tres temperaturas de síntesis fue analizada. Los CDs sintetizados a 200 °C se aplicaron como sensores de 4-nitrofenol (4-NP) y Cr(VI) con límites de detección (LODs) de 14 y 0.9 nM, respectivamente. En ambos casos, el mecanismo de apagado de luminiscencia puede estar relacionado con el efecto de filtro interno (IFE) y con otros mecanismos como el efecto FRET, la detección de 4-NP fue acompañada con un cambio de coloración de amarillo claro a amarillo oscuro atribuido a su deprotonación. La estrategia de detección *on-off-on* fue posible en los sistemas Fe³⁺/Zn²⁺ y Fe³⁺/paraquat. Los CDs fabricados a 400°C propiciaron un desplazamiento de la emisión hacia el rojo permitiendo la detección de iones de Sn²⁺. La adsorción de Fe³⁺, Sn²⁺ y Pb²⁺ fue demostrada con los CDs obtenidos a 200 y 400 °C y las micropartículas formadas de CDs/ metales pesados fueron analizadas por FE-SEM y XPS, revelando la reducción de los iones de Fe³⁺ y Pb²⁺. Los CDs de *P. dulce* pueden tener un rol relevante como plataformas de detección en el monitoreo ambiental y la remoción de contaminantes.



ABSTRACT

Carbon dots (CDs) are nanostructured materials obtained from various carbon sources, some are synthesized by simple methods, under the principles of green chemistry. As part of its physicochemical and optical properties, its luminescence is used for the optical detection of analytes such as metal ions, anions, pesticides, food additives, etc. In this work, luminescent CDs were synthesized using leaves *Pithecellobium dulce* (*P. dulce*) by the carbonization method at three temperatures (200, 400 and 600 °C). The size, its crystalline nature, and properties of the CDs were analyzed by transmission electron microscopy (TEM), UV-vis, photoluminescence, FTIR, XRD and XPS. The selectivity of the CDs as a function of the three synthesis temperatures was analyzed. CDs synthesized at 200 °C were applied as 4-nitrophenol (4-NP) and Cr(VI) sensors with limits of detection (LODs) of 14 and 0.9 nM, respectively. In both cases, the luminescence shutdown mechanism may be related to the internal filter effect (IFE) and other mechanism as the FRET effect, the detection of 4-NP was accompanied by a coloration change from light yellow to dark yellow attributed to its deprotonation, The on-off-on detection strategy was possible in the Fe³⁺/Zn²⁺ and Fe³⁺/paraquat systems. CDs manufactured at 400°C led to a redshift of the emission, allowing the detection of Sn²⁺ ions. The adsorption of Fe³⁺, Sn²⁺ and Pb²⁺ was demonstrated with the CDs obtained at 200 and 400°C and the microparticles formed of CDs/heavy metals were analyzed by FE-SEM and XPS, revealing the reduction of Fe³⁺ and Pb²⁺ ions. *P. dulce* CDs can play an important role as detection platforms in environmental monitoring and pollutant removal.



AGRADECIMIENTOS

Al CONAHCYT por la beca durante el desarrollo de doctorado.

Al CIICAp-IICBA-UAEM por la infraestructura para llevar a cabo mis trabajos de investigación.

A la Dra. Vivechana Agarwal por su dirección en el desarrollo de esta tesis.

A mis profesores por compartir sus conocimientos y experiencias.

A mis compañeros por su apoyo.

A, mis sinodales, por su revisión y contribución a la mejora de este trabajo.

A mi familia por su respaldo y motivación incondicional.

A Dios por su sustento, fortaleza y refugio.



Capítulo 1. Introducción

1.1 Antecedentes

La contaminación del agua y sus efectos adversos en la salud son asuntos relevantes que requieren ser atendidos. Es entonces importante mejorar su detección, adsorción y remoción o en su caso la degradación de dichos contaminantes. (Gallareta-Olivares et al. 2023; A. Sharma and Das 2019; Torres Landa et al. 2022). En las técnicas convencionales, los equipos y materiales especializados los hacen costosos, e incluso pueden ser considerados como poco amigables con el ambiente. Por otra parte, el uso de nanomateriales, como los quantum dots (QDs) en la detección de contaminantes ha tenido importantes avances, sin embargo, una de las principales desventajas que enfrentan los QDs de base metales, como el Cd, es su elevada citotoxicidad (Nikazar et al. 2020), por lo contrario, los puntos de carbono (CDs) destacan por sus procesos de síntesis simples y de bajo consumo energético, alta biocompatibilidad, fluorescencia multicolor y ajustable, alta solubilidad y estabilidad (Rasheed 2023; Tran et al. 2023).

Para las síntesis de los CDs se han utilizado precursores de origen natural como las plantas, para obtener nanoestructuras de carbono biodegradables, que son generadas por la incorporación de estructuras poliméricas y de materiales carbonáceos (Mohammadinejad et al. 2016). Los materiales de origen natural en general son abundantes y pueden favorecer el desarrollo de nuevos nanomateriales de origen ambientalmente amigable para el mejoramiento tecnológico, y asimismo pueden aplicarse en la remediación ambiental (Raza et al. 2022).

Por su viabilidad, los CDs son candidatos atractivos para aplicaciones de catálisis, detección óptica, bioimagen, liberación de fármacos, optoelectrónicos, control de calidad de alimentos y tratamiento ambiental (Hebbar et al. 2023; Kaur et al. 2023). Además, el uso de precursores renovables altamente disponibles, como la biomasa o los residuos de biomasa



para la síntesis de CDs, los convierten en nanomateriales de bajo costo (P. Singh et al. 2023). Las propiedades ópticas prominentes de los CDs derivados de plantas facilitan su aplicación como alternativa para el monitoreo de contaminantes ambientales disueltos en agua y constituyen una opción sostenible para la remoción de contaminantes del agua (Bressi et al. 2023). (Mejía Ávila et al. 2022; Pudza et al. 2020).

Debido a sus características estructurales, especialmente por la diversidad de grupos funcionales en la superficie de un núcleo de carbono con hibridación sp^2 y sp^3 , los CDs pueden contener otros compuestos inorgánicos, orgánicos o poliméricos, facilitando su interacción con iones metálicos o contaminantes orgánicos que se encuentran suspendidos en agua, sirviendo como sitios selectivos para la adsorción de estos componentes tóxicos (Shabbir, Csapó, and Wojnicki 2023; Xiaodong Yang et al. 2019). (Lintao Chen et al. 2023)(Z. He et al. 2023).

A pesar de los excelentes resultados que se han obtenido alrededor de los CDs, persisten algunos retos que implican un área de oportunidad para la investigación científica, como la comprensión de todas las propiedades de CDs, control de tamaño de partícula, condiciones modulación de sus características ópticas y fisicoquímicas, desarrollar métodos para la producción a gran escala, CDs con alto rendimiento cuántico, comprensión de mecanismos de formación y su interacción con otras moléculas. (Bressi et al. 2023; Fang et al. 2024)

El alcance de este trabajo consiste en la síntesis de CDs usando una planta como fuente de carbono, la caracterización y aplicación de puntos de carbono para la detección óptica de contaminantes presentes en el agua. Igualmente, el uso de los CDs, en la adsorción de los metales, su precipitación y su potencial remoción y la reducción de Fe^{3+} y Pb^{2+} . Lo anterior implica la búsqueda de elementos para explicar de los mecanismos involucrados en los distintos fenómenos como la fluorescencia, su apagado, la interacción de los



contaminantes y en su caso la reducción de los iones tratados. El presente proyecto de investigación aborda el desarrollo de CDs a partir de hojas de *P. dulce* con tratamiento térmico a 200, 400 y 600 °C (CDs200, CDs400 y CDs600, respectivamente) en la síntesis y su caracterización. Sin embargo, la aplicación se realizó únicamente con CDs200 y CDs400 de *P. dulce* en detección óptica de metales pesados y contaminantes orgánicos, pesticidas, además de la remoción de iones como Fe³⁺, Pb²⁺ y Sn²⁺ y en la reducción de algunos iones.

Dado que las fuentes de carbono provenientes de plantas han demostrado buenos resultados en diversos trabajos, se considera viable sintetizar CDs, a partir de *P. dulce* como fuente de carbono con propiedades adecuadas o suficientes para su aplicación como sensores ópticos, mediante métodos sencillos de enfoque ascendente, identificando sus principales propiedades mediante técnicas espectroscópicas y de microscopía, así como analizar el efecto de interacción de los puntos cuánticos de carbono al adicionarlos en presencia de iones de metales pesados y otros contaminantes.

1.2 Objetivo general

Sintetizar puntos de carbono a partir de *P. dulce* por medio de una metodología simple de carbonización directa, realizar su caracterización, modificar sus propiedades estructurales mediante el ajuste de condiciones de síntesis, concentraciones y aplicarlos como sensores ópticos y en la remediación efectos negativos de contaminantes en agua.

1.3 Objetivos específicos

- Sintetizar puntos de carbono con *P. dulce* mediante métodos de enfoque ascendente, en este caso, carbonización directa, a diferentes temperaturas.
- Caracterizar los CDs por técnicas de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía de UV visible (UV-Vis), difracción de rayos de X (XRD), microscopía de transmisión electrónica



(TEM), espectroscopía de fotoelectrón de rayos X (XPS), espectroscopía de fotoluminiscencia (PL).

- Analizar el comportamiento y las propiedades de los puntos de carbono obtenidos mediante pruebas en presencia de contaminantes.
- Utilizar diferentes tratamientos térmicos para analizar la dependencia de las propiedades y sus efectos en las aplicaciones.
- Aplicar los puntos cuánticos de carbono como sensores ópticos.
- Evaluar la interacción con metales pesados y otros contaminantes en agua.

1.4 Estructura principal de tesis

En el presente capítulo se incluye una introducción elemental, antecedentes del trabajo, y se define el problema en el que se enfoca esta tesis. Posteriormente se delimita el alcance, la justificación, se plantea la hipótesis de trabajo y se mencionan los objetivos de este proyecto de investigación. En el capítulo dos se abordan los conceptos que permiten comprender los aspectos importantes relacionados a la síntesis de *CDs de P. dulce*, métodos de caracterización y su interpretación. Igualmente, se mencionan los sistemas para la detección de metales, desde los métodos convencionales hasta los que prueban los nanomateriales de carbono como potenciales detectores de contaminantes desde altas hasta bajas concentraciones. El capítulo tres muestra los detalles de la metodología que se desarrolló en la síntesis, y se explican las técnicas de caracterización. El capítulo cuatro aborda el uso de los CDs en la detección de metales y de contaminantes como el Cr (VI) y el 4-nitrofenol. El capítulo 4 describe el comparativo entre dos tratamientos térmicos, los cambios en tamaño de partícula, sus efectos en la selectividad, así como la adsorción/reducción de iones metálicos en la superficie de carbono. Las conclusiones y perspectivas corresponden al capítulo 5.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Puntos de carbono (CDs).

De forma general se asignado el nombre de CDs a varios materiales de carbono de tamaño nanométrico (S. Zhu et al. 2015). Estos CDs fueron descubiertos por Xu et al. en 2004 cuando obtuvieron por primera vez CDs fluorescentes de forma no intencionada cuando se analizaba el proceso de purificación de nanotubos de carbono de pared simple (X. Xu et al. 2004) , un poco tiempo más tarde, se trabajó en su pasivación superficial lo dio lugar a un aumento de la emisión en el año 2006 (Y.-P. Sun et al. 2006). Figura 1

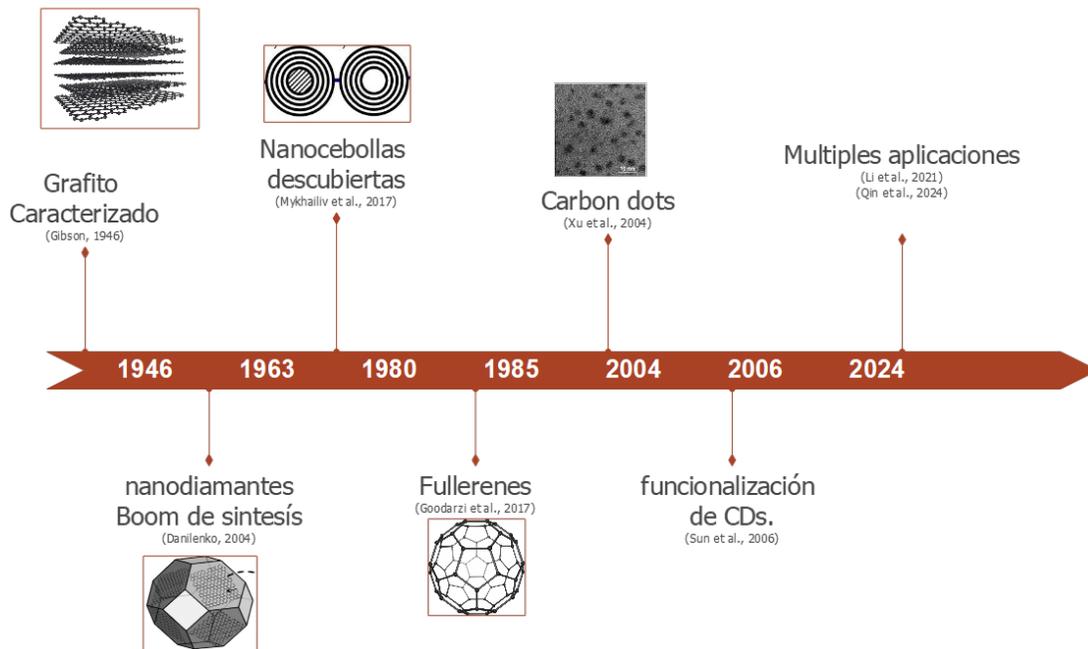


Figura 1. Historia de los CDs.

La mayoría de publicaciones científicas mencionan que los CDs tienen un tamaño menor a 10 nm, sin embargo, algunos reportes indican la síntesis de hasta 60 nm (Semeniuk et al. 2019a) (Georgakilas et al. 2015).

En la Figura 2, la imagen derecha (a) tiene una estructura de los puntos cuánticos de grafeno (GQDs), compuesto de fragmentos u hojuelas de grafeno o de sus derivados. Mientras que, en el lado izquierdo de la misma (b), se

representa una configuración de los CDs, generalmente percibidos como agregados esféricos que pueden ser componentes grafiticos, semi cristalinos o amorfos.

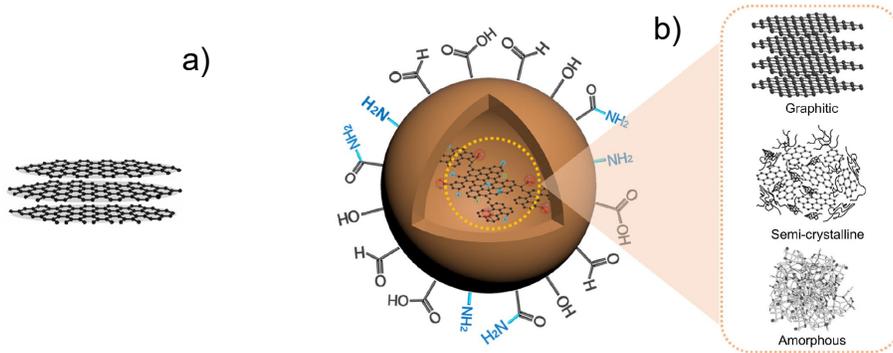


Figura 2. (a) Representación de un GQD. tomada de (Jelinek 2017). (b) Estructura general de CDs (Luo et al. 2020).

2.1.1 Clasificación y nomenclatura de CDs

La clasificación y nomenclatura de los nanomateriales de carbono sigue siendo un tema de debate, sin embargo, en función de las características y propiedades, diferentes grupos de investigación han clasificado los CDs en cuatro grandes categorías principales y una propuesta adicional recientemente emitida. La primera categoría que abordamos es la de GQDs, descubiertos, en 2008, Los GQD son pequeños fragmentos de grafeno con menos de 10 láminas de grafeno (con un tamaño inferior a 100 nm) (Kansara, Tiwari, and Patel 2022; Kim et al. 2015) que inducen el confinamiento de excitones y el efecto de tamaño cuántico. Aunque la banda prohibida es dependiente del tamaño de los GQD, la interacción entre las láminas confiere a los GQD propiedades superiores, como la conductividad térmica y eléctrica (M. Li et al. 2019; Xia et al. 2019; Y. Yan et al. 2019; X. Zhao et al. 2020). La segunda categoría es para nanopuntos de carbono (CNDs), Los CNDs son puntos cuasi-esféricos, sin confinamiento cuántico. En las estructuras gráficas amorfas de los CNDs, la emisión cercana de UV a azul podría deberse a la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados en los átomos sp^2 (Shamsipur et al. 2018). La tercera categoría son los puntos cuánticos de

carbono (CQDs) nanopartículas cuasi esféricas de carbono que presentan magníficas propiedades luminiscentes, algunos autores agregan una subcategoría a estos. La cuarta categoría pertenece a puntos de polímero carbonizado (CPD), según Cayuela et al. (Cayuela et al. 2016). Un gran número de CDs sintetizados por métodos ascendentes pueden considerarse CPDs, especialmente cuando hay una carbonización incompleta de los grupos poliméricos (Song et al. 2017). La estabilidad de los CPDs es mejor que la de los polímeros debido a la carbonización, se pueden obtener decorando los CNDs o CQDs con polímeros o moléculas orgánicas (Tao et al. 2019) (Xia et al. 2019). Los CPDs consisten en una estructura de mezcla de polímero/carbono con varios grupos funcionales/cadenas poliméricas, tanto en el interior como en la superficie del núcleo de carbono (S. Zhu et al. 2015), (Xia et al. 2019). Los CPDs se clasifican en cuatro subgrupos, dos con núcleos carbonizados (como en los CNDs o CQDs), el tercer subgrupo es uno con una estructura de carbono policristalino y el cuarto es un marco de polímero altamente deshidratado y unido (Xia et al. 2019). Por otra parte, estudios recientes sugieren considerar nueva categoría de puntos cuánticos que contienen N_2 , esto es, nitruro de carbono (CNQDs) (S. Li et al. 2021) Figura 3.

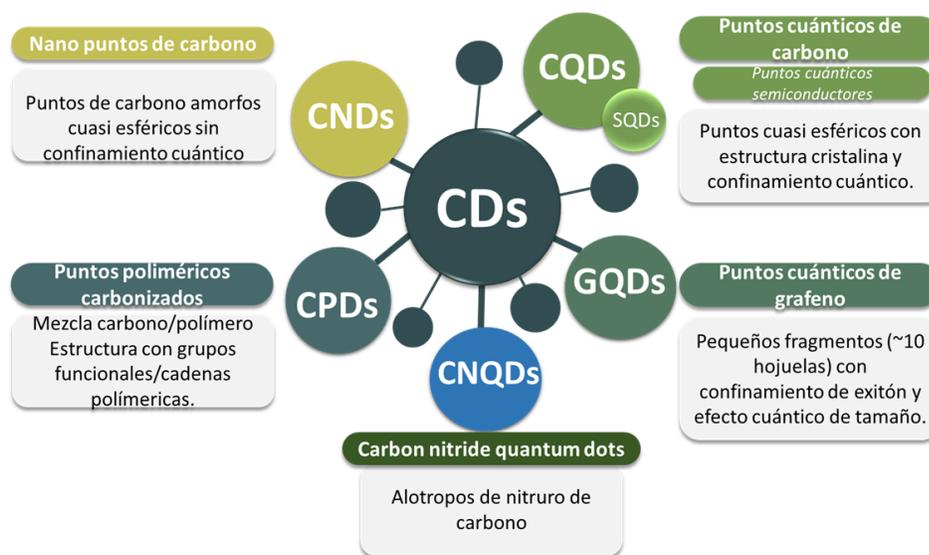


Figura 3. Clasificación de puntos de carbono.



2.1.2 Pasivación y modificación química

La estructura de los CDs puede ser fácilmente modificada desde la síntesis principal o en una segunda etapa con la adición de moléculas dopantes, permitiendo mejoras en la intensidad de fotoluminiscencia y modulando tanto sus propiedades ópticas como la respuesta ante diferentes analitos. (Lin Cui et al. 2021; C.-L. Shen et al. 2020). Los grupos funcionales se forman según la naturaleza y propiedades de los precursores.

2.1.3 Fuentes o precursores para sintetizar CDs

Algunas fuentes principales de carbono para sintetizar los CDs provenientes de biomasa se pueden clasificar en las siguientes categorías (B. B. Chen, Liu, and Huang 2020):

- a. Organismos
- b. Materiales de desperdicio
- c. Proteínas
- d. Otros

La detección óptica de metales por CDs ha sido reportada ampliamente para muchos precursores verdes provenientes de biomasa y también de precursores sintéticos .

2.1.4 Propiedades de los CDs

En comparación con los QD tradicionales (CdSe, WO_{3-x}, CdS, etc.), los CDs poseen una fuerte luminiscencia y tamaños pequeños y una fotoestabilidad superior contra el parpadeo y el fotoblanqueo, menos toxicidad, alta conductividad, excelente solubilidad acuosa, biocompatibilidad y estabilidad química. Se producen utilizando métodos de preparación relativamente fáciles, rentables y ecológicos, ver Tabla 1. Los CDs tienen propiedades especiales en relación con la transferencia de electrones, lo cual permite que tengan diversas aplicaciones electroquímicas al utilizar su área superficial, lo cual aumenta su conductividad eléctrica debido a la formación del excitón. Igualmente, la

presencia de grupos aminos, carbonilos y carboxilos modifica la superficie mejorando estabilidad y facilita cambios ajustables en su propiedad físicas y químicas. Además, las propiedades electrónicas (Ozyurt et al. 2023).

Tabla 1. Propiedades de los CDs

Material	Propiedades	Desventajas
Puntos de Carbono	Baja toxicidad	
	Solubilidad	
	Propiedades ópticas únicas	
	Fluorescencia ajustable	Difícil purificación
	Emisión característica	Algunos tienen una única emisión
	Alta biocompatibilidad	Retos en la síntesis
	Ingeniería de superficie	Excitación de fotón único (en rango de UV)
	Excitación multifotónica	Eficiencia cuántica
	Permeabilidad celular	
	Limite bajos de detección	
	Respuesta rápida	
	Conductividad	
	Fotoestabilidad	

2.1.5 Alta solubilidad en diferentes ambientes fisicoquímicos

La mayoría de los CDs son solubles en agua gracias a su superficie hidrofílica de grupos funcionales. Mediante diferentes estrategias de síntesis se pueden diseñar CDs solubles en solventes polares o no polares (Mondal et al. 2023)

De acuerdo con (J. Zhou et al. 2020), algunos CDs pierden fluorescencia en estado sólido por un apagado causado por agregación (ACQ), lo cual es debido a la transferencia de energía de resonancia fluorescente y las interacciones directas $\pi \rightarrow \pi$. La Figura 4, muestra la simulación de un CD en agua, esta imagen permite observar las posibles y múltiples interacciones en estas estructuras. Sin embargo, hay algunos CDs, que presentan un mejoramiento de emisión inducida por agregación (AIEE). Igualmente, estos investigadores resaltan la importancia de encontrar nuevos CDs con AIEE para conservar su fluorescencia en soluciones concentradas.

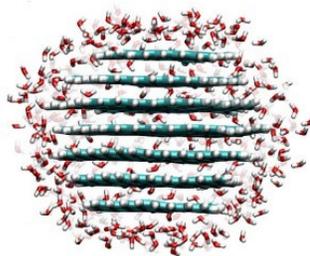


Figura 4. Representación de un CD en agua. Tomada de (Paloncýová, Langer, and Otyepka 2018).

Uno de los principales retos de los CDs consiste en los limitados métodos de purificación que se complican por el alto grado de grupos funcionales hidrofílicos en la superficie de las CDs y la baja densidad de los núcleos de carbono (Yanhong Liu et al. 2020). Algunos métodos más empleados son: diálisis, columna cromatográfica, electroforesis, filtración, entre otros (Kokorina et al. 2019).

2.1.6 Principales métodos de síntesis para obtener CDs

El proceso de fabricación de CDs y otras estructuras está integrado por dos métodos de ingeniería de síntesis, el primer grupo es el los métodos descendentes (*Top-down*), que agrupa algunos de los procesos más comunes. Por otra parte, existe una aproximación de métodos de orden ascendente, también conocida como *bottom up methods*. (Figura 5). Generalmente, los GQD se obtienen a partir de procedimientos de síntesis química de orden descendente, mientras que los CDs se obtienen mediante técnicas de orden ascendente (Lim et al. 2015).



Figura 5. Métodos de síntesis de aproximación descendente (*top-down*) y aproximación ascendente (*bottom-up*).

2.1.7 Métodos de aproximación descendente (*Top-down approach*)

El enfoque de arriba hacia abajo implica la transformación de estructuras de carbono más grandes en fragmentos de tamaño nanométrico a través de alguna forma de energía. Los métodos de síntesis bajo este enfoque incluyen la ablación con láser (Herrera-Ramirez, Perez-Bustamante, and Aguilar-Elguezabal 2019; X. Xu et al. 2004; Yatom et al. 2017), Descarga de arco (S. Dey et al. 2014), y oxidación electroquímica (Bao et al. 2011), que implican la síntesis de CDs a partir de fuentes de carbono (membranas de grafeno de gran tamaño, nanotubos de carbono, grafito, carbón activado disponible comercialmente). Estos métodos implican duras condiciones experimentales, equipos costosos y pasos específicos, lo que limita su aplicabilidad práctica y escalable (Kang et al. 2020; Z. Ma et al. 2012).



Aunque la descarga de arco es el método más utilizado para sintetizar nanotubos (Herrera-Ramirez, Perez-Bustamante, and Aguilar-Elguezabal 2019) produce también durante el proceso de purificación de nanotubos de carbono de pared simple, una variedad de nanoestructuras. (X. Xu et al. 2004),(Yatom et al. 2017). Este método consiste en dos electrodos cilíndricos de grafito, montados vertical/horizontalmente dentro de la cámara llena de helio o gas argón, se encienden cuando se acercan. Se mantiene un espacio de 1-2 mm para una descarga constante. Se produce plasma de alta energía (temperatura de 4000-6000 K) debido a la corriente eléctrica, lo que hace que los vapores de carbono se desplacen hacia el cátodo (Cao et al. 2019; G. He et al. 2016), lo que lleva a la formación de CQDs (Ludmerczki et al. 2019).

Por otro lado, la oxidación química no implica equipos especializados y se utiliza para la producción a gran escala (Qiao et al. 2010), reportó que los materiales de carbono con estructuras amorfas se pueden usar como precursores para la preparación de CDs debido a su descomposición más accesible en comparación con los alótropos de carbono a granel con estructuras periódicas. Este proceso, usa también materiales fácilmente carbonizables/grafitizables y deshidratados que se pueden utilizar como materias primas para preparar CDs. El rendimiento cuántico de los CDs preparados por este método es de alrededor del 0.43-14.7 % (Calabro, Yang, and Kim 2018; Qiao et al. 2010). El proceso de oxidación electroquímica en general se lleva a cabo utilizando diferentes materiales de electrodos (varillas de grafito, nanotubos de carbono, pasta de carbono, fibra de carbono y láminas de platino) en soluciones electrolíticas, y se ha demostrado que cambiar el potencial aplicado ajusta electroquímicamente el tamaño de los CDs (Bao et al. 2011).

Además, la ablación con láser utiliza láseres pulsados (Nd:YAG) con alta energía de pulso, enfocados en un objetivo en líquido/gas, lo que resulta en la generación de plasma (Thongpool, Asanithi, and Limsuwan 2012). Durante el



proceso de ablación con láser, la alta presión local y la alta temperatura pueden cortar directamente un objetivo en micropartículas/nanopartículas sin dejar residuos, evitando la introducción de impurezas y contaminación (L. Cui et al. 2020). La aparición de mecanismos de vaporización fototérmica o explosión de Coulomb minimiza el tamaño del contenido sólido, controlado por la fluencia del láser y la duración del pulso. Los agentes químicos externos no son necesarios en este método y no generan subproductos, lo que garantiza una síntesis de alta pureza (Doñate-Buendia et al. 2018).

Por otro lado, no sólo se ha utilizado una técnica ultrasónica fácil y de corta duración para romper los grandes materiales de carbono por la acción de las ondas sonoras ultrasónicas de muy alta energía, sino que también se ha encontrado útil para fabricar CDs a partir de moléculas pequeñas. Por ejemplo, Wang et al. (Cunjing Wang et al. 2020) sintetizó CDs dopados con N a partir de ácido ascórbico y amoníaco, Ma et al. (Z. Ma et al. 2012) utilizando glucosa y aqua amoniaco, Dang et al. (Dang et al. 2016) Se obtuvieron CDs de fluorescencia blanca (aplicados como LEDs blancos) utilizando resina de poliamida como precursor de carbono y etilendiamina como pasivante, utilizando resina de oligómero-poliamida como fuente de carbono. Los CDs preparados estaban bien dispersos y tenían baja cristalinidad y grupos funcionales en la superficie (Seng et al. 2020).

2.1.8 Métodos de aproximación ascendente (Bottom-up approach)

Ya que la vía ascendente es atractiva debido a su sencilla aplicación y a sus propiedades fácilmente ajustables (Chahal et al. 2021), ha sido el principal enfoque para la obtención de CDs (Júnior et al. 2021). Aquí, los componentes de pequeño tamaño (precursores moleculares orgánicos) se auto ensamblan mediante procesos físicos o químicos (Baragau et al. 2021; Kashani et al. 2019; Zhiyong Li et al. 2021) como procesos hidrotermales, solvotérmicos, de pirólisis, de combustión o carbonización directa, asistidos por microondas o electroquímicos para promover la interacción y la formación de CDs (Deng et

al. 2021; Hou et al. 2021; Shaker, Riahifar, and Li 2020; O. Xu et al. 2021). Entre ellas, las técnicas más destacadas para los CDs derivados de la biomasa han sido el método hidrotermal/solvotérmico y pirólisis. La carbonización hidrotermal/solvotérmica se utiliza principalmente para sintetizar CDs debido a sus procesos de bajo costo, ecológicos y no tóxicos (Anuar et al. 2021; N. K. R. Bogireddy et al. 2020; Naveen Kumar Reddy Bogireddy et al. 2020; Naveen Kumar Reddy Bogireddy, Barba, and Agarwal 2019; Ge et al. 2021; Latha et al. 2020; R. Yang et al. 2017). Además, los puntos de carbono solubles en agua generalmente se fabrican a partir de técnicas hidrotermales y de microondas (Kang et al. 2020). El método hidrotermal utiliza agua como disolvente en el que los precursores se carbonizan en una solución acuosa a altas temperaturas y presiones de vapor para preparar CDs solubles en agua, por ejemplo, se han realizado reacciones con precursores verdes como el cilantro (Sachdev and Gopinath 2015), mangosteen (R. Yang et al. 2017), cebolla (Bandi et al. 2016), pseudo tallo de plátano (Vandarkuzhali et al. 2017), etc. Los CDs obtenidos poseen una estructura amorfa y un rendimiento cuántico relativamente alto (Choi et al. 2018; Y. Wang and Hu 2014).

El método hidrotermal se refiere a reacciones químicas heterogéneas u homogéneas en agua y autoclave constituida por una pared gruesa de acero que tiene un contenedor de Teflón, a altas temperaturas y altas presiones de vapor con una subsecuente formación de un cristal o cristalización de las sustancias presentes en la solución (S. K. Sharma 2017). Ver Figura 6.

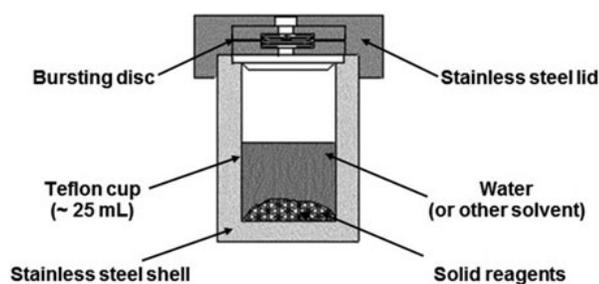


Figura 6. Reactor hidrotermal. Imagen tomada de (S. K. Sharma 2017).

De acuerdo con (Semeniuk et al. 2019b), los rangos de temperatura del método hidrotermal pueden ser desde los 80°C hasta los 300°C. El tiempo de reacción puede ir desde 30 min hasta las 24 h.

Song y su grupo han propuesto un mecanismo para método hidrotermal, para el desarrollo de su trabajo se realizaron pruebas en temperaturas de 100, 150 y 200° C. Las etapas se muestran esquematizadas (Song et al. 2015). (Figura 7)

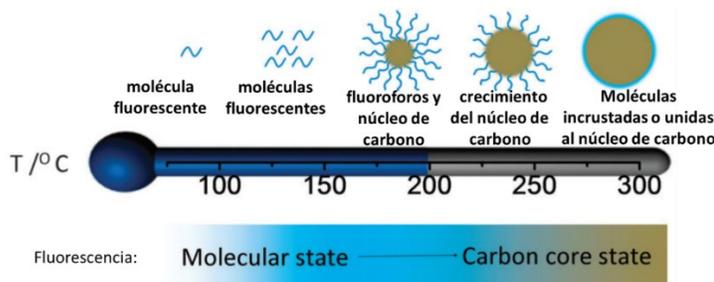


Figura 7. Etapas de formación de CDs. (Song et al. 2015)

La síntesis solvotérmica implica el uso de diversos disolventes, como etanol y N, N-dimetilformamida (DMF) (Choi et al. 2018; Y. Wang and Hu 2014), se ha usado precursores verdes, por ejemplo, hojas de bambú (Zhaoying Liu et al. 2019), miel (Xiaoming Yang et al. 2014) y bráctea de maíz (J. Zhao et al. 2017). Otro método práctico, económico, ecológico y rápido para sintetizar CDs es a través de la técnica de microondas que consiste en transformaciones/polimerizaciones moleculares inducidas por radiación electromagnética (generalmente alrededor de 2,45 GHz). Su eficiencia se basa en la capacidad de las moléculas polares para absorber la radiación de microondas y transformarla en calor mediante calentamiento dieléctrico (Naveen Kumar Reddy Bogireddy, Rios, and Agarwal 2021), donde la polaridad decide la formación de CDs hidrófilos, hidrófobos o anfifílicos en función de una interacción entre precursores y disolventes (de Medeiros et al. 2019). Algunos CDs reportados usando la técnica de microondas con precursores de carbono verde son raíces de loto (Gu et al. 2016), Dextrosa de patata agar (A.



Gupta et al. 2016), azúcar de mesa (Ansi and Renuka 2018) , Membrillo en polvo (Ramezani, Qorbanpour, and Rahbar 2018), Algas marinas naturales verdes (C. Zhao et al. 2019) y harina (X. Qin et al. 2013) . Aunque algunos CDs podrían sintetizarse a través de microondas (utilizando disolventes orgánicos) han encontrado un uso limitado en aplicaciones biomédicas debido a ciertos niveles de toxicidad, se ha demostrado que la síntesis en estado sólido, sin disolventes, en microondas de CDs es relativamente más eficaz y menos tóxica (Cao et al. 2019; G. He et al. 2016).

Además, al igual que la síntesis por microondas, la descomposición térmica también es una técnica estándar ascendente rentable, rápida y fácil de operar para sintetizar CDs. En esta técnica, un compuesto se descompone químicamente por la acción del calor. Las reacciones involucradas en este método son principalmente endotérmicas. Hay dos tipos de reacciones de descomposición, a saber, irreversibles (que involucran proteínas, almidón) y reversibles (que involucran piedra caliza, cloruro de amonio) (A. Sharma and Das 2019).

Por lo general, los métodos ascendentes implican el uso de precursores orgánicos moleculares o poliméricos (de uno o varios componentes) (Hutton, Martindale, and Reisner 2017) sintéticos o de origen antural. La mayoría de los CDs del ácido cítrico (CA) se obtienen por descomposición térmica en la que el CA se deshidrata y se reduce en el rango de 180-200 °C. Se ha observado que este procedimiento implica la formación de diferentes intermediarios y no todos ellos son precursores para la síntesis de CDs fluorescentes (Kashani et al. 2019; Xiao Wang et al. 2019). Una técnica similar de pirólisis de bajo costo, escalable y ecológica consiste en una reacción de descomposición térmica irreversible en la que se utiliza una atmósfera inerte, temperatura muy alta y presión controlada para la descomposición de materiales orgánicos, lo que da como resultado un residuo sólido que contiene un mayor contenido de carbono (Esfandiari et al. 2019; Kashani et al. 2019; A.



Sharma and Das 2019; Stan et al. 2015) y es una forma eficiente de fabricar CDs de alto rendimiento a partir de orina humana (Essner et al. 2016), plumas de paloma (Roshni and Ottoor 2015), leche de coco (Roshni and Ottoor 2015) y residuos de sagú (Tan et al. 2014), cáscaras de cacahuate (Xiaohong Ma et al. 2017) y residuos de papaya (D. et al. 2019).

El tratamiento con plasma es un método físico de un solo paso que introduce grupos funcionales en las materias primas, así como en los CDs sintetizados (Park et al. 2017). La oxidación superficial o pasivación de los CDs es necesaria para generar fluorescencia y hacerlos hidrófilos (J. Wang, Wang, and Chen 2012). La concentración de precursores y los voltajes de operación durante el tratamiento con plasma afectan la composición y la distribución del tamaño de los CDs, lo que resulta en la diferencia de emisión de PL (Xintong Ma et al. 2019). Un sistema típico de tratamiento con plasma consta de un generador de radiofrecuencia, un electrodo, materiales dieléctricos, un sustrato cerámico, un difusor, una etapa de muestra, una entrada/salida de gas y un sistema de vacío. El argón y el oxígeno/nitrógeno se utilizan como gas portador y gas reactivo, respectivamente (Park et al. 2017).

2.1.9 Otros métodos

Han surgido muchos más métodos novedosos para sintetizar CDs a gran escala. Estos métodos incluyen baño de arena, reflujo de un solo paso e hipertermia magnética (MHT). El método del baño de arena también es un enfoque económicamente viable, respetuoso con el medio ambiente, fácil y ecológico para la síntesis a gran escala de CDs. Gudimella et al. utilizaron la estrategia del baño de arena para obtener CDs a partir de cáscaras de cítricos. Estos CDs exhibieron excelentes propiedades de fotoluminiscencia y fluorescencia multicolor (Gudimella et al. 2021). También se ha desarrollado un proceso de reflujo en un solo paso para obtener CDs multicolor (azul, verde y amarillo) con la solución precursora, L-cisteína/D-(+)-galactosa, y diferentes concentraciones de NaOH reflujo a 80 °C durante 24 horas (T.-Y. Wang et al.

2017). Utilizando un método similar, también se han preparado CDs utilizando zanahoria comestible como fuente de carbono y una solución acuosa de fosfato trisódico como catalizador (Jayanthi et al. 2019). sintetizando CDs para la producción a gran escala. Esta técnica se emplea como fuente de calor capaz de aumentar la generación de energía y propagarse bajo un campo electromagnético. Las nanopartículas magnéticas pueden generar calor y, por lo tanto, activar muchas reacciones químicas. Las propiedades de las partículas y el valor de la temperatura de Curie determinan la eficiencia. Los CDs basados en la técnica MHT se pueden utilizar como tinta de recubrimiento para construir películas fluorescentes que conviertan el color. Los CDs dopados con Zn^{2+} , Na^+ y K^+ se sintetizaron utilizando esta técnica (en solo una hora) con un rendimiento cuántico de alrededor del 50 % y se utilizaron como nanorrellenos para mejorar el rendimiento mecánico del andamio nanofibroso de policaprolactona derivado de la hilatura electrónica (Z. Zhu et al. 2020).

2.1.10 Ventajas y desventajas de métodos de síntesis

Se mencionan de forma condensada las principales ventajas y limitaciones de las distintas técnicas de síntesis se describen en Tabla 2.

Tabla 2. Principales ventajas y limitaciones de las rutas de síntesis adoptadas para la producción de nanopartículas de carbono.

Método	Ventajas	Desventajas	Ruta de síntesis
Ablación láser	<ul style="list-style-type: none"> • Estados de superficie ajustable • Morfología y tamaño fácilmente controlables • Alta pureza • Buena reproducibilidad (Atchudan et al. 2017; Zeyu Li et al. 2019; Y. Wang and Hu 2014) 	Bajo rendimiento cuántico Alto costo. Operación complicada limita la producción (Zeyu Li et al. 2019)	Descendente

Descarga por arco	<ul style="list-style-type: none"> • Factible generar puntos de carbono de grafeno dopado (S. Dey et al. 2014) 	Material de carbono indeseable generado que requiere purificación. <ul style="list-style-type: none"> • Distribución de gran tamaño de partícula en condiciones de alta acidez, alto potencial y alta energía (Mishra et al. 2018; Pan et al. 2020; Xiao Wang et al. 2019) 	Descendente
Oxidación electroquímica	<ul style="list-style-type: none"> • Tamaño controlable • Alta pureza • Buena reproducibilidad. • Proceso a la temperatura y presión normales (Zeyu Li et al. 2019; Ming et al. 2012; Pan et al. 2020) 	Difícil de controlar <ul style="list-style-type: none"> • Proceso de purificación complejo (Pan et al. 2020). 	Descendente
Hidrotermal	<ul style="list-style-type: none"> • Alta pureza • Buena dispersión • Facilidad en el control del tamaño de partícula • Tóxico (Lou et al. 2021) 	<ul style="list-style-type: none"> • Alta presión de vapor (1 MPa ~ 1 GPa) (J. Zhang and Yu 2016). 	Ascendente
Solvotermal	<ul style="list-style-type: none"> • Los productos se forman lentamente. • Propiedades de los CDs influenciadas por el tipo de disolvente (Lou et al. 2021) 	<ul style="list-style-type: none"> • Bajo rendimiento y pureza, uniformidad insatisfactoria del tamaño y la morfología del producto (Lou et al. 2021). 	Ascendente
Microondas	<ul style="list-style-type: none"> • Distribución homogénea de la temperatura • Calor directo de las moléculas diana • temperaturas de reacción más bajas. • Posibilidad de síntesis de estado sólido muy rápida (Cao et al. 2019; Lan et al. 2020; de Medeiros et al. 2019). 	<ul style="list-style-type: none"> • El uso de reactores pequeños limita la producción a gran escala (de Medeiros et al. 2019) 	Ascendente
Descomposición térmica	<ul style="list-style-type: none"> • Fácil de operar • Menos tiempo consumiendo • Bajo costo • Viabilidad para la producción a gran escala (A. Sharma and Das 2019) 	<ul style="list-style-type: none"> • Se pueden formar intermedios no fluorescentes (Ludmerczki et al. 2019) 	Ascendente



Pirólisis	<ul style="list-style-type: none">• Proceso sencillo• Económico• factible para la producción en masa de CDs altamente emisivos (Lai et al. 2012)	<ul style="list-style-type: none">• Se requiere una temperatura alta.• Difícil de separar de los CDs y otras moléculas pequeñas de las materias primas (Lai et al. 2012).	Ascendente
Tratamiento con plasma	<ul style="list-style-type: none">• Proceso fácil y de bajo costo.• Capaz de generar grupos funcionales en la superficie de los CDs mediante plasma gaseoso reactivo• No se requieren aditivos• Funciona a temperatura ambiente.• Viabilidad en un solo paso y a gran escala (Park et al. 2017)	<ul style="list-style-type: none">• Requiere reactores con configuración especial (Xintong Ma et al. 2019)	Ascendente

2.1.11 Emisión de fotoluminiscencia.

Una de las más atractivas propiedades de los CDs es su fotoluminiscencia, esta puede ir desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano, permitiendo variadas aplicaciones (C.-L. Shen et al. 2020) En la mayoría de los casos, los CDs presentan emisión dependiente de la excitación (Anwar et al. 2019)

En general se puede decir que la luminiscencia tiene un mecanismo desconocido, la mayoría de los CDs requiere excitación de luz ultravioleta, lo que implica foto daños y auto fluorescencia. La emisión de PL de forma convencional está localizada entre la región azul y verde mostrando penetración de tejido. Con relación a la amplitud de las ondas, su FWHM es mayor a 80 nm frecuentemente, lo cual limita sus aplicaciones (Qing Zhang et al. 2021)

2.1.12 Origen de la fluorescencia de los CDs

El origen de la luminiscencia de los CDs permanece dentro de los debates científicos. La diversidad y la complejidad estructural de los precursores de origen natural complica el establecimiento de un mecanismo universal.



Algunos de los mecanismos propuestos para explicar el origen de la luminiscencia de los CDs son, los estados de superficie, el confinamiento cuántico y la fluorescencia molecular, o una combinación de estos. (M. L. Liu et al. 2019).

Estados de superficie. Se considera una de las propuestas del origen de la luminiscencia más predominante, se basa en la hibridación sinérgica entre una estructura de carbono y los enlaces de los grupos funcionales (Ding et al. 2020). Esta categoría se subdivide en la teoría de los grados de oxidación y en la de los grupos funcionales de la superficie de los CDs. La primera está relacionada con el contenido de oxígeno, al incrementar su concentración se aumenta el grado de oxidación de la superficie y por lo tanto se genera una mayor cantidad de defectos que pueden atrapar excitones (pares electrón-hueco). La radiación por la recombinación de los excitones atrapados induce a un desplazamiento de la emisión hacia el rojo. Por otra parte, los grupos funcionales en la superficie de los CDs (C=O, C=N, C=S, etc.) introducen diversos niveles de energía que permiten modular la fluorescencia (Dolai et al. 2021; M. Liu 2020).

Confinamiento cuántico. Propone que la fluorescencia puede derivarse del efecto del confinamiento cuántico debido a su pequeño tamaño, forma casi esférica y estructura gráfica con enlaces sp^2 . El efecto cuántico consiste en la dependencia de las propiedades electrónicas y ópticas junto con varios cambios importantes de la dinámica de relajación fotoexcitada, de los CDs con el tamaño de estos debido a que cuando el tamaño de un cristal es menor que el radio del excitón de Bohr, la distribución de electrones ocurre a lo largo del borde. (Dolai et al. 2021)

Fluorescencia molecular. Se refiere a la luminiscencia generada principalmente por moléculas de fluoróforos o sus agregados. Este tipo de luminiscencia ocurre frecuentemente en síntesis de tipo *bottom-up*.



Característico de CDs con alta luminiscencia y elevado rendimiento cuántico (C. He et al. 2022)

2.2 Aplicaciones de los CDs

Por lo tanto, estas características únicas permiten una amplia gama de aplicaciones en bioimagen y marcaje biológico (Devi, Saini, and Kim 2019; Molaei 2019), (J. Li et al. 2020; Su et al. 2020) fotocatalisis (W. Han et al. 2020; Seng et al. 2020), electrocatalisis (Liang et al. 2020; H. Xiao et al. 2020) detección (Jiang et al. 2020; Wen, Zhu, and Shao 2020) y fotovoltaica (Gao et al. 2020; Wen, Zhu, and Shao 2020).

Por otro lado, se resalta que desde la síntesis hasta las aplicaciones de los CDs es posible evitar el uso o la producción de materiales peligrosos durante el proceso de síntesis, alineándose a los doce principios fundamentales de la química verde. Estos principios son multifacéticos y proponen técnicas favorables para el medio ambiente (de Marco et al. 2019), como el uso de tintes vegetales (Roy Maulik 2019) para la reducción de los peligros, los disolventes y la no generación de residuos.

La siguiente figura esquematiza de manera general las principales aplicaciones de los CDs (Figura 8).

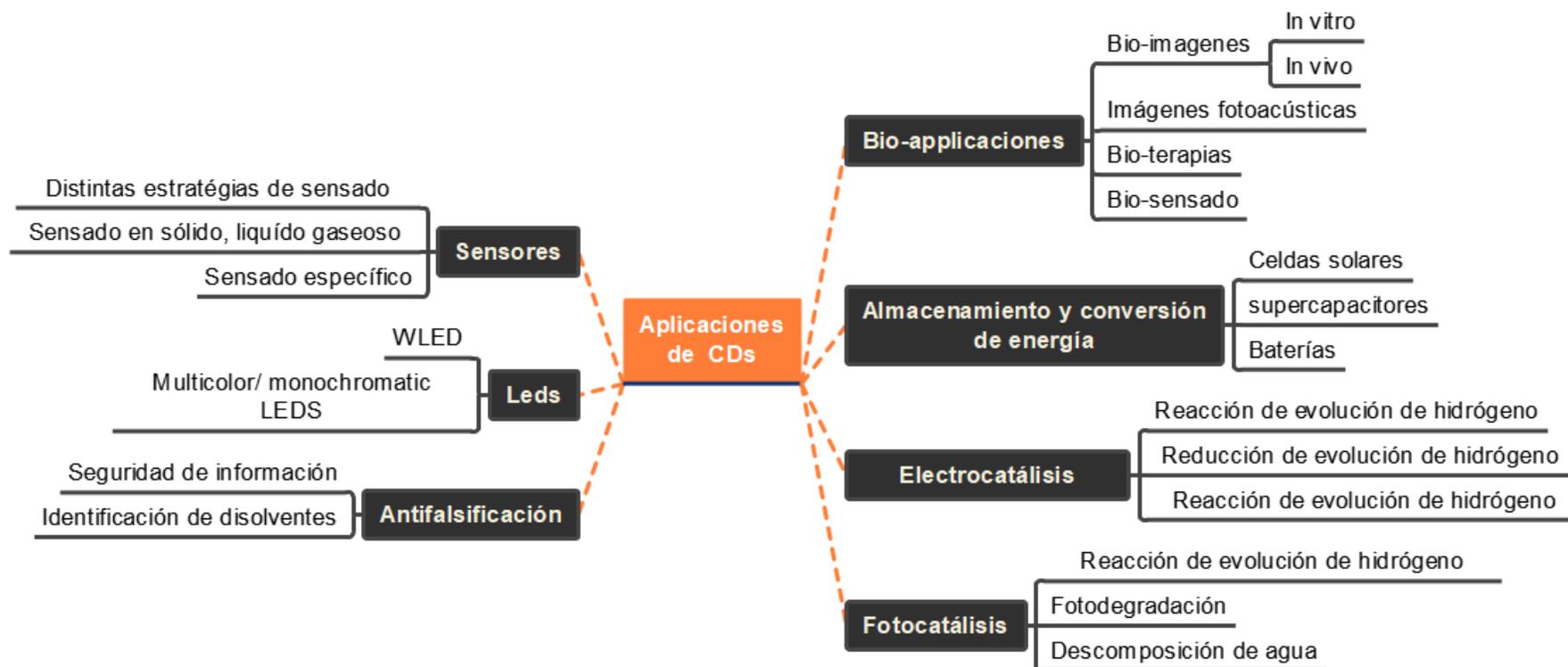


Figura 8. Diagrama de aplicaciones de CDs.

2.3 Contaminantes del agua

La contaminación por iones metálicos y contaminantes orgánicos es un problema en continuo crecimiento, y una posible forma de contrarrestarlo, es el desarrollo de nuevas técnicas amigables con el medio ambiente y de bajo costo, estas son necesarias para la detección y también para la eliminación de los niveles de estos contaminantes en el agua. En este trabajo se resalta la contaminación de componentes orgánicos como los compuestos fenólicos, de forma específica, del p-nitrofenol (4-NP), en particular, es uno de los contaminantes más dañinos creados a partir de la producción de pesticidas, productos farmacéuticos, tintes, agentes antifúngicos para el cuero y otros bienes industriales. En el caso de los componentes inorgánicos como los minerales de cobre, cromo, hierro manganeso y zinc tienen relevancia en funciones metabólicas, y funciones hormonales en animales y seres humanos. Estos procesos, tienen a los iones metálicos como cofactores esenciales, la vida no podría existir sin estos iones. Sin embargo, aun cuando los iones metálicos se desempeñan de forma importante en plantas, animales, seres humanos y distintos sistemas biológicos se debe considerar que en los casos que hay fluctuaciones de niveles de iones metálicos y dependiendo del tiempo de exposición, se incrementan los riesgos contra la salud, dado que estas pueden alterar la homeostasis biológica y, por tanto, ser la razón del desarrollo de patologías y enfermedades, incluyendo diabetes, trastornos genéticos, cáncer y enfermedades degenerativas. Por otra parte, los elementos no esenciales arsénico, cadmio, plomo y mercurio son tóxicos y cuando están presentes en el suelo contribuyen a la contaminación persistente e imperceptible para distintos procesos (Mitra et al. 2022) (Moustakas 2021).

2.4 Técnicas convencionales de detección de contaminantes

Los contaminantes orgánicos son determinados por cromatografía de gases (GS) bajo condiciones controladas, por (GS)/espectroscopía de masas (MS) y cromatografía líquida de alta eficiencia, sin embargo, hay una nueva clase



contaminantes emergentes para los que estas técnicas no son aplicables. Otros métodos como cromatografía líquida (LC)/MS se desarrollan para contaminantes de masas moleculares más grandes. Sin embargo, en algunos casos crece el interés por técnicas alternativas como análisis por FTIR. La detección de aniones inorgánicos y metales ha experimentado un amplio desarrollo rápido crecimiento, destacando, la espectroscopía de absorción atómica, la espectroscopía de emisión atómica y la cromatografía iónica (CI). (T. Gupta et al. 2020; Patnaik 2018)

2.4.1 Detección espectroscópica

Los iones metálicos pueden ser identificados en muestras mediante las siguientes técnicas que incluyen:

- Espectroscopía de absorción atómica (AAS)
- Espectrometría de absorción atómica en horno de grafito
- La espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF)
- El análisis de activación neutrónica (NAA)
- La espectroscopía de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)
- La espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente
- La espectroscopía de absorción atómica con llama
- La espectroscopía de resonancia de plasmones de superficie de alta resolución combinada con voltamperometría de extracción anódica (detección de iones de plomo, cobre y mercurio).

Estas técnicas son útiles en sus diversas funciones y tienen capacidad de límites de detección bajos para una amplia gama de elementos. Sin embargo, son análisis costosos y requieren personal capacitado. (Bolewski et al. 2020; Malik et al. 2019) .

1.1.2 Detección por métodos electroquímicos

Los métodos electroquímicos principales para la detección de metales se pueden agrupar mediante voltamperometría o voltametría, siendo las más relevantes (Malik et al. 2019; Z. Yan et al. 2022):

- Voltametría de redisolución anódica
- Voltametría de pulso
- Voltametría cíclica
- Impedimetría
- Potenciometría
- Conductimetría
- Amperometría

2.4.2 Detección por sistemas biológicos

Otros sistemas de detección de iones de metales pesados se basan en nanoenzimas metálicas (Zheng et al. 2020) (Unnikrishnan et al. 2021).

2.5 CDs aplicados en la detección

Recientemente, la espectroscopia de fluorescencia se ha convertido en una técnica analítica muy atractiva para detectar los elementos, moléculas o compuestos de forma rápida y sensible para diversas aplicaciones. Se han desarrollado una amplia variedad de materiales fluorescentes, como proteínas fluorescentes, alótropos del carbono (nanodiamantes, nanotubos de carbono, láminas de grafeno, CDs, etc.). (Malik et al. 2019; Z. Yan et al. 2022)

2.5.1 Detección de contaminantes fenólicos con CDs

La contaminación del agua proviene de diversas fuentes. Un grupo de contaminantes pertenece a los compuestos derivados del fenol, los cuales son algunos de los principales contribuyentes a la contaminación de las fuentes de agua alrededor del mundo. (Ladeia Ramos, Rezende Moreira, and Santos Amaral 2024). Como resultado de su mal uso y eliminación incontrolada, pueden causar una contaminación sustancial del medio ambiente,

particularmente de los suelos, ríos, lagos y aguas subterráneas. El p-nitrofenol (4-NP), en particular, es uno de los contaminantes más dañinos creados a partir de la producción de pesticidas, productos farmacéuticos, tintes, agentes antifúngicos para el cuero y otros bienes industriales.

Como resultado de su toxicidad y carcinogenicidad, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA) ha incluido el 4-NP en su "Lista de Contaminantes Prioritarios". (Torres Landa, Kaur, and Agarwal 2022). En la Tabla 3 se muestran la detección de 4-NP por medio de CDs.

Tabla 3. CDs como sensores para la detección de 4-NP.

Precursor	Técnica de síntesis	Tamaño (nm)	Rendimiento cuántico (QY) (%)	LOD (nM)	LCR (µM)
<i>Ganoderma Lucidum</i> (GI)	Hidrotermal	2.95	3.54	89.77	0-37.5
polvo de esporas,		3.12	11.41	73.03	0-30
GICDs y		(GI-N,P	(GI-N,P-CDs)	(GI-N,P-CDs) para	, 2,4-DNP;
GI- N,P CDs		CDs)		2,4-DNP,	0-50
(Hidrogenofosfato				100.27	(GICDs);
diamónico y				(GI CDs)	0-30
etanodiamina)				68.09	(GI-N,P-
(Tu, Wang, Yuan,				(GI-N,P-CDs) para	CDs) for 4-
Wei, et al. 2020)				4-NP	NP
Semillas de	Pirólisis	< 3	20	13	0.05-53.0
manzana					
(Chatzimarkou et al.					
2018)					
Polvo de cáscara de	Hidrotermal	<10	-	79 (NP),	0.2-0.40
palma y ácido tríflico				165 (DNP),	(NP), 0.5-
(N, S co-doped)				82 (TNP)	0.85
(Soni and					(DNP),
Pamidimukkala 2018)					0.2-40
					(TNP)
Hojas de apio natural	Hidrotermal	2.08	53	39 for 2-NP,	0.05-0.50
y glutatión (dopantes				43 for 3-NP,	(2-NP)
N,S)				26 for 4-NP	0.05-0.5
(Qu et al. 2020)					(3-NP)
					0.030-0.300
					(4-NP)
<i>Abelmoschus</i>	Hidrotermal	9	30.8	5	0.025 - 40

<i>Flores de Manihot</i> (Linn.) Medicus (Wan et al. 2019)					
<i>Rosa roxburghi</i> (rosa castaña dulce) (Qianchun Zhang et al. 2020)	Hidrotermal	2.5	24.8	15.2	0.08–40
<i>Bacillus Cereus</i> (Shengting Zhang et al. 2019)	Hidrotermal	3.3	18.3	110	0.3-30
<i>Escherichia coli</i> (K. Qin et al. 2020)	Hidrotermal	2.9	15.8	11	0.02–33
Lodos (Y. Hu and Gao 2020)	Método asistido por microondas	4.0	21.7	69	0.2–20
<i>Auricularia Auricula</i> (Tu, Wang, Yuan, Song, et al. 2020)	Hidrotermal	5	7.25	198	0-37.5
Cáscara Shaddock + HCl (Cl,N-CD) (Huiping Wang et al. 2019)	carbonización a alta temperatura y acidificación ácida concentrada (HCl) a baja temperatura	2.20 ± 0.5	17.99	37.1	0.9-90
<i>Hojas de Cornus walteri</i> (Congling Wang et al. 2022)	Hidrotermal	3.53	18.3	0.0175	0–50

2.5.2 Detección de iones metálicos con CDs

Los CDs tienen fotoluminiscencia (PL) y otras propiedades que los hacen capaces y adecuados para su uso como nanosensores ópticos, agentes reductores o incluso como promotores de la adsorción de iones metálicos (M+) para su posible eliminación del agua

En la Tabla 4. se enlistan, CDs provenientes de plantas aplicados a la detección de iones de hierro.

Tabla 4. Plantas como precursores de CDs con especificidad hacia Fe²⁺ y Fe³⁺

<i>Precursor</i>	<i>Técnica de síntesis</i>	<i>Límite de detección (LOD), μM</i>	<i>Rango de concentración lineal (LCR), μM</i>	<i>Rendimiento cuántico (QY), %</i>
<i>Hojas de cilantro</i> (Sachdev and Gopinath 2015)	Hidrotermal	0.4	0-60	6.48
<i>Pulpa de mangostán</i> (R. Yang et al. 2017)	Hidrotermal	52×10^{-3}	$0-0.18 \times 10^9$	----
<i>Residuos de cebolla</i> (Bandi et al. 2016)	Autoclave	0.31	0–20	28
<i>Pseudo tallo de plátano</i> (Vandarkuzhali et al. 2017)	Hidrotermal	6.4×10^{-3}	0-100	48
<i>Melaza de caña de azúcar</i> (G. Huang et al. 2017)	Hidrotermal	1.46	0–20	5.8
<i>Camote</i> (Shen et al., 2017)	Hidrotermal	0.32	1-100	8.64
<i>Hojas de Mangifera indica</i> (size 1-5 nm) (J. Singh et al. 2020)	Pirólisis	3.12*	-	18.2
<i>Tomato</i> (Kailasa et al. 2019)	Oxidación química	0.016 (B- CDs) 0.072 (G- CDs) 0.065 (Y- CDs)	0.1-2.0	12.70 4.21 2.76
<i>Granos de café</i> (W. Zhang et al. 2019)	Hidrotermal	15.4×10^{-3} 16.3×10^{-3} (up-conversion)	$0-0.10 \times 10^9$	-
<i>Soya</i> (W.-B. Zhao et al. 2019)	Ultrasónico	2.9	0-30	16.7
<i>Syringa obtata Lindl</i> (Diao et al. 2018)	Hidrotermal	0.11	0.5-80	12.4
<i>Lycii Fructus</i> (Xiaohan Sun et al. 2017)	Hidrotermal	21×10^{-3}	0-30	17.2
<i>Residuo de arroz (carbono) y glicina (nitrógeno)</i> (Qi et al. 2019)	Hidrotermal	0.7462	3.3-32.2	23.48
<i>Cáscara de plátano enano con amoniaco acuoso</i> (Atchudan et al. 2020)	Hidrotermal	0.66	5–25	23.0
<i>Hoja de Piper betle (Betel) como precursor de carbono y nitrógeno</i> (Atchudan et al. 2019) (fuente vegetal)	Hidrotermal	0.43	5-30	----
<i>Phyllanthus acidus (P. acidus) + amoniaco</i> (Atchudan et al. 2018)	Hidrotermal	0.9	2-25	14
<i>Seda Bombyx mori y ácido cítrico-</i> (H. Liu et al. 2017) (Fuente animal)	Hidrotermal	0.38	0.5–4	61.1

<i>jugo de limón y amoníaco</i> (Mondal et al. 2016)	Hidrotermal	2.5	1-90	-
<i>Chionanthus retusus</i> (C. <i>retusus</i>) Extracto de fruta (Atchudan et al. 2017)	Hidrotermal	70	0-2	9
<i>Cáscaras de kiwi sin</i> <i>Y con hidróxido de amonio</i> (Atchudan et al. 2021)	Hidrotermal	0.95 and 0.85	5-25	14 19
<i>Hojas de betel y amoníaco</i> (Atchudan et al. 2019)	Hidrotermal	0.135	0.3–3.3	4.21
<i>Curauá (Ananas erectifolius)</i> <i>Fibras</i> (Raja et al. 2021) (Fuente vegetal)	Hidrotermal	0-30	0.77	--
<i>Cáscaras de plátano maduro,</i> <i>etileno diamina y L-cisteína</i> (Das et al. 2021)	Hidrotermal	10-200 ×10 ⁻⁶	121×10 ⁻⁶	27
<i>Residuos de biomasa (cáscara de</i> <i>naranja, hojas de ginkgo biloba,</i> <i>hojas de paulownia y flor de</i> <i>magnolia)</i> (Cunjin Wang et al. 2020) (Biomass source)	Hidrotermal	0.088 (MF-CQDs)	0.2–100	8.13
		0.073 (OP-CQDs)		4.29
		0.080 (GB-CQDs)		7.72
		0.10 (PL-CQDs)		4.74

2.5.3 Detección de pesticidas con CDs

Los pesticidas que no se degradan fácilmente, con el tiempo permanecerán en los cultivos, en el suelo y el agua. Dichas sustancias se esparcen en el proceso de circulación natural y se acumulan en el tiempo. El consumo a largo plazo de alimentos y productos relevantes con residuos excesivos de plaguicidas causará trastornos metabólicos, problemas reproductivos y del sistema inmunológico y otras enfermedades. Por lo anterior es relevante detección de pesticidas en el agua. La Tabla 5 muestra algunos sistemas de detección de paraquat.

El Paraquat (Dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo (V)) es un pesticida que tiene la función de herbicida como agente desecante, sin embargo, es altamente tóxico, presentando toxicidad aguda y crónica y con posibilidad de afectación mutagénica, tiene baja degradación fotoquímica por lo que es una molécula estable en el ambiente. Está prohibido en la unión europea dado que

lo han asociado a la enfermedad de Parkinson. Se ha estudiado la presencia de este pesticida con puntos de carbono y otras estructuras (ver Tabla 5.).

Tabla 5. Sistemas de detección de paraquat

Sistema	Analito	Mecanismo	LOD
N-CQDs/CuNC (Ling Chen et al. 2022)	Paraquat	FRET	3 nM
GSH/ β -CDs-AuNC (Ren et al. 2021)	Paraquat	PET	1.2 ng/mL
N-GQDs/Hg ²⁺ /L- (Du et al. 2019)	Paraquat	Apagado estático “on-off- on”	nM

2.6 Mecanismos de detección con CDs

La extinción o cambio de la luminiscencia se convierte en una relevante propiedad de estudio, dicha propiedad, la de modificar su luminiscencia ante diferentes analitos permite la aplicación de los CDs como sensores ópticos. Las principales teorías propuestas para los mecanismos de detección son las mencionadas a continuación. (Xiangcheng Sun and Lei 2017)

2.6.1 Apagado estático y dinámico (SQ and DQ)

Para que la emisión de luminiscencia sea modificada, en general, se considera que debe haber contacto molecular entre el fluoróforo y el *quencher* (en inglés) o apagador. Dicha interacción puede dar origen a dos tipos de apagado, a un apagado dinámico (DQ), el apagado dinámico tiene el efecto en el que el estado excitado vuelve al estado de reposo por la colisión del quencher y los CDs debido a la transferencia de energía o transferencia de carga. Un apagado estático (SQ), generalmente es asociado a la formación de complejos que no emiten luminiscencia.

2.6.2 Transferencia de energía por resonancia Föster (FRET):

Comprende la transferencia no radiativa entre un donador excitado y un aceptor por acción de interacciones dipolo-dipolo. Los sensores fluorescentes por FRET tienen las siguientes características: (J. Hu et al. 2022)

- 
- Distancia entre donador-aceptor de 10-100 Å.
 - Gran traslape entre el espectro de emisión del donador y el espectro de adsorción del aceptor.
 - Espectro de absorción del donador totalmente separado del espectro de emisión del aceptor.

Cuando el espectro de emisión del fluoróforo donador traslapa sobre el espectro de adsorción de la molécula que funciona como aceptor se presenta el fenómeno FRET.

2.6.3 Efecto de filtro interno (IFE)

El apagado dinámico puede explicarse como un efecto en el que el estado excitado vuelve al estado de reposo por la colisión entre el enfriador y los CD debido a la transferencia de energía o transferencia de carga).

Es un mecanismo de conversión de energía sin irradiación y no afecta el tiempo de vida de fluorescencia de los CDs (J. Wang et al. 2021) Este mecanismo de detección ocurre debido a que espectro de absorción del adsorbente y el espectro de excitación y/o emisión del fluoróforo (CDs) se traslapan (Dhenadhayalan, Lin, and Saleh 2020). Puede coexistir también con otros mecanismos de apagado (Yuan Li et al. 2022).

Adicionalmente, fenómenos como la agregación, pueden causar una disminución de la luminiscencia de los CDs en presencia de analitos. (Xiaoyu Wang et al. 2022)

El efecto de filtro interno es la disminución de la señal de fluorescencia debido a la absorción de la excitación/luz emitida por la muestra (molécula absorbente). Los efectos de filtro interno se clasifican como un efecto de filtro interno primario cuando se absorbe la luz de excitación del fluoróforo y un efecto de filtro interno secundario cuando una molécula absorbe la señal de emisión del fluoróforo. El efecto de filtro interno se presenta cuando cuando la longitud de onda de emisión se superpone con un máximo de absorción de la



especie receptora. Sin embargo, algunos investigadores sugieren que este proceso no es realmente un mecanismo de transferencia de energía. Ver Figura A1- 3.

Adicionalmente, fenómenos como la agregación, pueden causar una disminución de la luminiscencia de los CDs en presencia de analitos. En general, el mecanismo IFE aparece a más de 20 nm de la señal de emisión óptica de los CDs con respecto al extinguidor.

2.6.4 Transferencia de electrones fotoinducidos (PET)

Este mecanismo de apagado de la luminiscencia se atribuye a la transferencia de electrones entre un receptor y un fluoróforo. Puede dividirse en *a*-PET y *d*-PET, en la primera clasificación los electrones son transferidos del receptor hacia el fluoróforo (HOMO, orbital molecular más alto ocupado, del receptor mayor que el del fluoróforo), mientras que, en la segunda, la transferencia ocurre del estado excitado del fluoróforo hacia el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) del receptor (X. Li et al. 2021). Es uno de los mecanismos más comunes en la disminución de luminiscencia de CDs al interactuar con metales. Ocurre debido los grupos funcionales de los CDs permiten formar complejos de coordinación con los iones metálicos que tienen orbitales desocupados, los electrones en estado excitado de los CDs pueden transferirse a estos orbitales desocupados ocasionando el apagado de la luminiscencia (J. Wang et al. 2021).

2.7 Remoción de metales

El método de intercambio iónico, la precipitación, interacciones electrostáticas, la adsorción física, adsorción química y la formación de complejos en superficies, con materiales porosos o mediante bioadsorción son los principales métodos de remoción de metales, Figura 9.

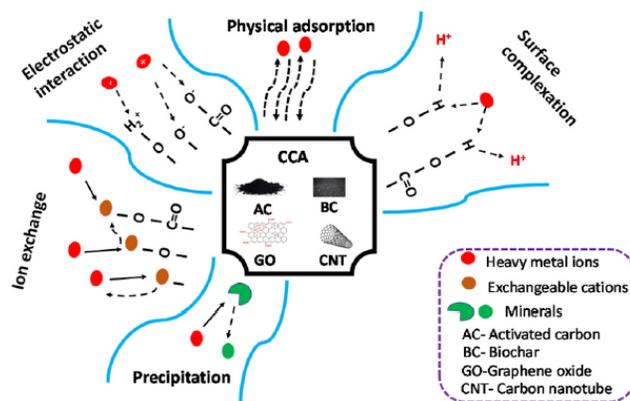


Figura 9. Principales mecanismos de remoción por alótropos de carbono. Tomada de (Mahesh et al. 2022).

Capítulo 3. Desarrollo Experimental

3.1 Metodología de síntesis

Las hojas de *P. Dulce* se lavaron y secaron en un deshidratador a 40 °C durante 4 horas. El precursor de carbono seco se molió en un molino de café durante 30 segundos. Los puntos de carbono se sintetizaron por carbonización directa en un horno de mufla a 200, 400 y 600 °C durante 120 minutos. El análisis de TGA para hojas a 200 °C reveló una pérdida de masa del 9,9 %. El material carbonoso generado se utilizó para hacer soluciones con una concentración de 10 mg/mL que fueron tratadas en un baño ultrasónico durante 4 horas antes de ser centrifugadas a 13.000 revoluciones durante 20 minutos. A continuación, se realizó el filtrado con papel de filtro de 2 µm. El filtrado se refrigeró con el fin de preservar los CDs para ser utilizados en estudios posteriores. La concentración estimada es de 1,4 mg/ml para la solución madre final. Figura 10.

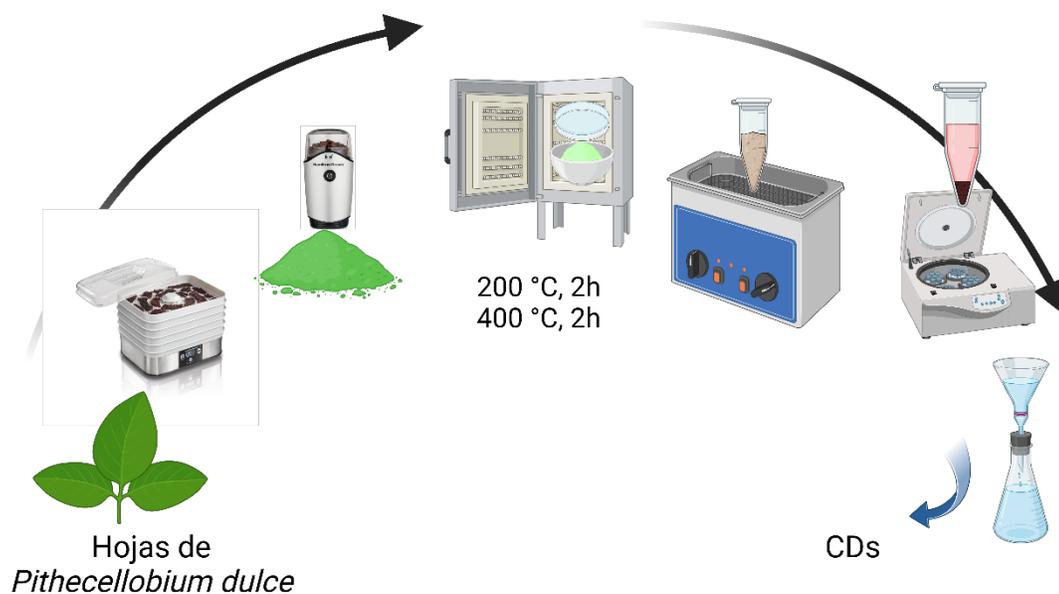


Figura 10. Metodología de síntesis de CDs de *P. duce*.

3.2 Metodología de detección y adsorción.

La evaluación de la especificidad se desarrolló utilizando CDs y iones metálicos (10 mM) en una proporción de 1:119. El estudio de sensibilidad consiste en la medición de la intensidad de PL con la adición de diferentes concentraciones de iones metálicos utilizando la misma proporción de CDs-metal. La prueba de adsorción se resolvió ajustando la solución CDs:metal en una proporción de 1:5. La concentración de iones metálicos se modificó de 160 μM a 5,8 mM. Las disoluciones se centrifugaron (13000 rpm, 2 min) para obtener CDs/sedimentos de metales pesados. Los sedimentos se secaron a 70° C durante la noche y se estudiaron con XPS y FE-SEM.

3.3 Técnicas de caracterización química y física

Los nanomateriales de carbono han sido caracterizados utilizando algunas técnicas convencionales o básicas acompañadas de algunas caracterizaciones avanzadas que representan los principales indicadores para determinar la naturaleza del material. En el presente trabajo se utilizaron las siguientes técnicas:

3.3.1 Caracterización de composición elemental y estructural

La cristalinidad y la naturaleza grafitica de los puntos de carbono se han identificado utilizando un difractómetro de rayos X (XRD). Se empleó un difractómetro de rayos X (DRX) de Rigaku para medir el patrón de difracción utilizando radiación monocromática Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

La técnica de análisis de Fotelectrón de rayos X (XPS) se usa para analizar en la superficie de los CDs la composición y presencia de grupos funcionales, tanto cualitativa como cuantitativa, además permite determinar el estado químico de los elementos. Para el análisis cuantitativo sensible a la superficie, se utilizó un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X (XPS) Thermo Scientific scalab 250Xi.



El tamaño, la forma y la cristalinidad de los puntos de carbono se han obtenido a partir de imágenes de microscopio electrónico de transmisión de alta resolución. Para determinar la distribución del tamaño de partícula de los CDs sintetizados, se realizaron mediciones de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) a través de TEM-JEOL JEM-2010.

La carga superficial de los puntos de carbono se puede obtener a partir de estudios de potencial zeta. (N. K. R. Bogireddy et al. 2020), (Naveen Kumar Reddy Bogireddy et al. 2021), (Reagen et al. 2021).

3.3.2 Caracterización óptica

FTIR es una técnica no destructiva y óptica para analizar las propiedades ópticas y composición química por medio de la identificación de grupos funcionales por medio de absorción de radiación. Los espectros de emisión y excitación de PL se miden utilizando un espectrómetro de fluorescencia y son los parámetros básicos necesarios para la detección óptica en nanomateriales basados en carbono) (Yuqiong Sun et al. 2020), (Papaioannou et al. 2018; Rigodanza et al. 2021). Se han realizado experimentos FTIR para analizar la composición química mediante la identificación de grupos funcionales ((N. K. R. Bogireddy et al. 2020). En el análisis por FTIR los grupos funcionales primarios que están presentes en las muestras de hojas molidas se evaluaron utilizando FTIR (Varian Cary Eclipse) para ver cómo cambiaba su presencia o composición después del tratamiento térmico de carbonización pirolítica.

Se utilizó un espectrómetro de fluorescencia (Varian Cary Eclipse) para investigar las propiedades ópticas de los CDs sintetizados.

Para conocer la absorción de los CDs y de los analitos se usó un espectrofotómetro UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 900). Entre las caracterizaciones básicas utilizadas convencionalmente, se analizan las características de absorción para la identificación de las bandas de transición



electrónica con la ayuda de la espectroscopía de absorción UV-visible en un rango de 200 a 800 cm^{-1} (Papaioannou et al. 2018).

El rendimiento cuántico relativo se mide comparando la intensidad de fluorescencia con otra muestra (generalmente un colorante, en este caso, rodamina 6G) con rendimiento cuántico conocido, (Würth et al. 2013). Para los CDs200 el rendimiento cuántico se calculó en 24%.

Capítulo 4. Resultados y Discusión.

4.1 Caracterización de los CDs

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los CDs de *P. dulce*. empleando diferentes métodos espectroscópicos y técnicas analíticas.

4.1.1 Análisis termogravimétrico del precursor

Se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) del precursor de carbono usado para la obtención de CDs, la Figura 11a presenta las pérdidas de masa (%) cuando el material se somete a temperaturas en un rango de 0 a 800 °C. La primer pérdida de masa del ~6% está relacionada con la pérdida de humedad o materia volátil, una segunda pérdida de ~51% podría relacionarse con la degradación de celulosa o hemi-celulosa, mientras que el decaimiento en masa (~31%) de la región de 370-550 °C se atribuye la degradación de moléculas de mayor tamaño y de naturaleza compleja, posterior a los 550 °C, prácticamente toda la biomasa se ha convertido en carbono (residuo de 9.6%) (Kumar et al. 2019).

4.1.2 FTIR de precursor y CDs

La Figura 11b muestra los espectros de FTIR de las hojas de *P. dulce* usadas como precursor de carbono y de los CDs obtenidos a las tres diferentes temperaturas de síntesis (200, 400 y 600°C). Se observaron bandas de vibración a 3606 cm⁻¹ correspondientes a la tensión del enlace -OH, la banda localizada a 2915 cm⁻¹ está relacionada con el grupo C-H (Kurdekar et al. 2016; Thakur et al. 2014), mientras que el pico a 1693 cm⁻¹ es generado por la tensión C=O (Kurdekar et al. 2016), a 1528 cm⁻¹ la banda mediana corresponde a la vibración de tijera del N-H del grupo NH₂, y a 1415 cm⁻¹ se encuentra una banda relacionada con la vibración del C-OH (Kondratenko et al. 2020). La señal de tensión de C-O aparece a 1047 cm⁻¹ (Başoğlu, Ocak, and Gümrükçüoğlu 2020), y el pico a 880 cm⁻¹ es atribuido a la vibración de enlace C-H (Yongsheng Li et al. 2014). En comparación con el precursor de

carbono sin tratamiento, la banda de vibración del -OH fue desplazada hacia número de onda mayor mientras que el pico correspondiente al enlace C-H (2915 cm^{-1}) disminuyó considerablemente.

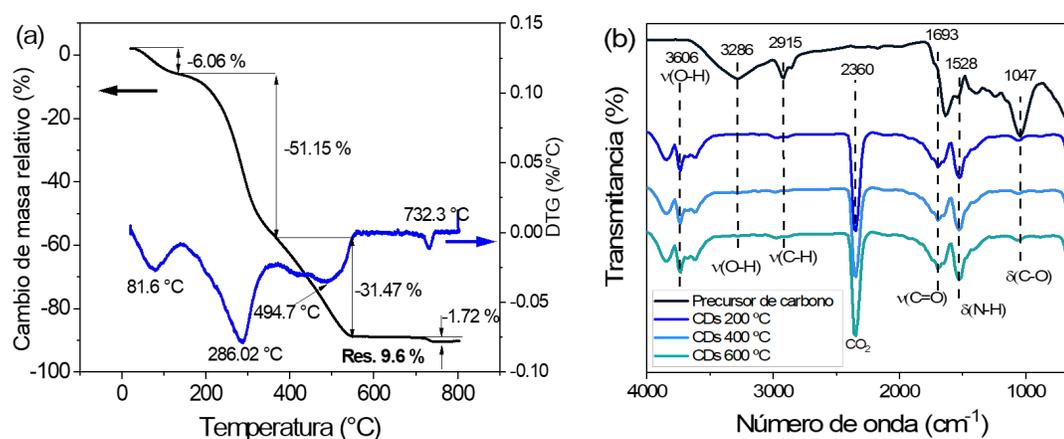


Figura 11. (a) Análisis TGA de hojas de *P. dulce* y (b) Espectros de FTIR para las hojas de *P. dulce* y los CDs carbonizados a 200, 400 y 600°C.

4.1.3 Estudios de absorbancia y emisión de luz de CDs

Las propiedades ópticas de los CDs se estudiaron mediante los espectros de absorbancia, PL y PLE Figura 12 (a-c). Las dos bandas localizadas a 325 nm y 260 nm en los espectros de absorbancia se atribuyen a transiciones de n a π^* y π a π^* con centros insaturados de carbono-oxígeno y carbono-carbono aromáticos, respectivamente (Tang et al. 2019). Los CDs mostraron un pico intenso de emisión 428, 406 y 434 nm después de recibir una excitación óptima a 325 nm a 325, 328 y 334 correspondientes a los CDs200, CDs400 y CDs600.

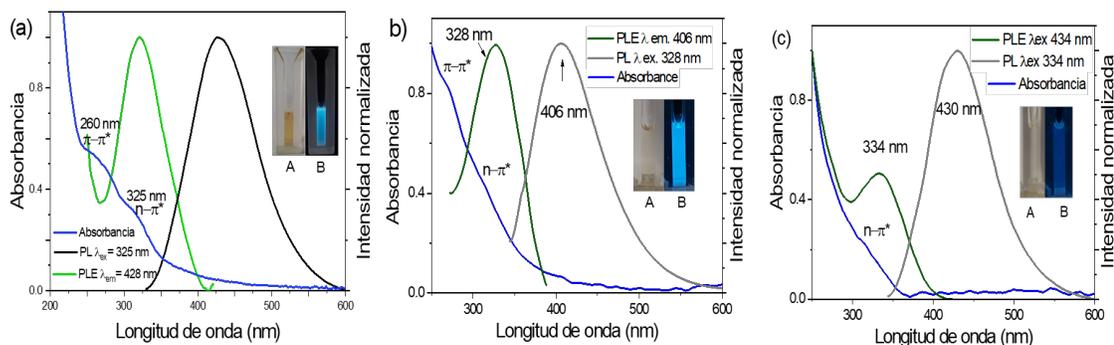


Figura 12. Espectros de absorción, PL y PLE de (a) CDs200, CDs400 y CDs600. Imágenes fotográficas insertadas de CDs bajo A. luz de día y B. bajo luz UV (365 nm).

4.1.4 Estudios de difracción de rayos X

La cristalinidad de los CDs fue determinada mediante Difracción de Rayos-X (XRD), el difractograma se presenta en la Figura 13.

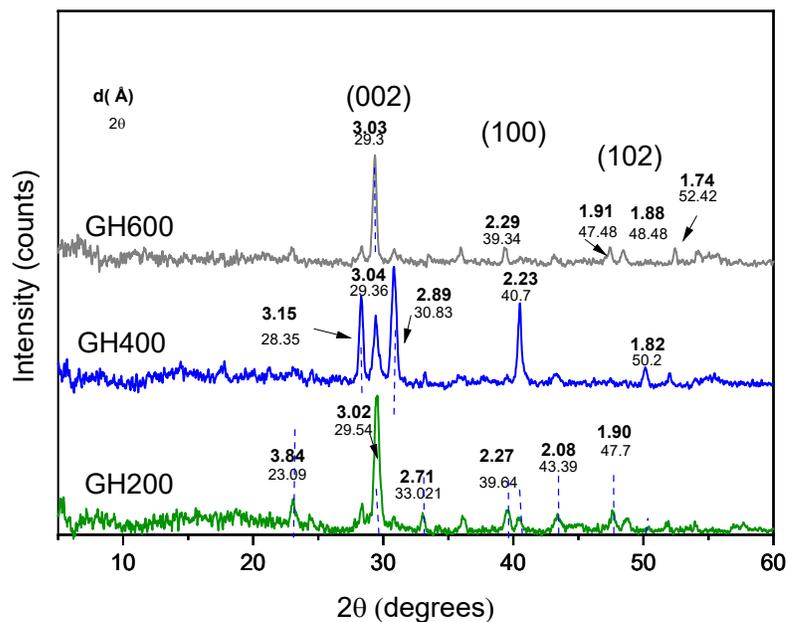


Figura 13. Difractogramas de los CDs200, CDs400 y CDs600 °C.

Alrededor de los 30°, se localiza el plano 002, en la zona de 40° se ha reportado el plano 100 para la estructura de grafito hexagonal. Cercano a los

50 grados se encuentra el plano (102) originado por la difracción en el plano de estructuras tipo grafeno. (Edison et al. 2016)

4.1.5 Estudios con microscopio electrónico de transmisión (TEM)

La morfología, el tamaño y la observación de planos cristalográficos de CDs se analizó mediante TEM. Las micrografías de TEM para los CDs200 revelan una morfología esférica (Figura 14a) con distribución del tamaño partícula en un rango de 10-50 nm (diámetro promedio: $24.14 \pm 6,5$ nm; el histograma realizó sobre 100 partículas que se muestran como recuadro en la Figura 14b) con el espaciado de la red cristalina de 0.32 nm (recuadro en la Figura 14b) correspondiente al plano (002) del grafito con desorden turbostático (Tian and Yin 2019). La Figura 14c indica una red cristalina hexagonal para otra región de los CDs200. Los CDs400 presentan estructuras cuasi esféricas con una distribución de tamaño en el rango de 3-9 nm con un diámetro promedio de 5.3 ± 1.3 nm (Figura 14d). Mientras que las micrografías de TEM para los CDs600 indican formas rectangulares con espaciamiento interplanar de 0.43 nm relacionado con el espaciamiento entre capas grafénicas en dominios cristalinos similares al grafito de nanopartículas Fig.14 e,f (Astafiev et al. 2021).

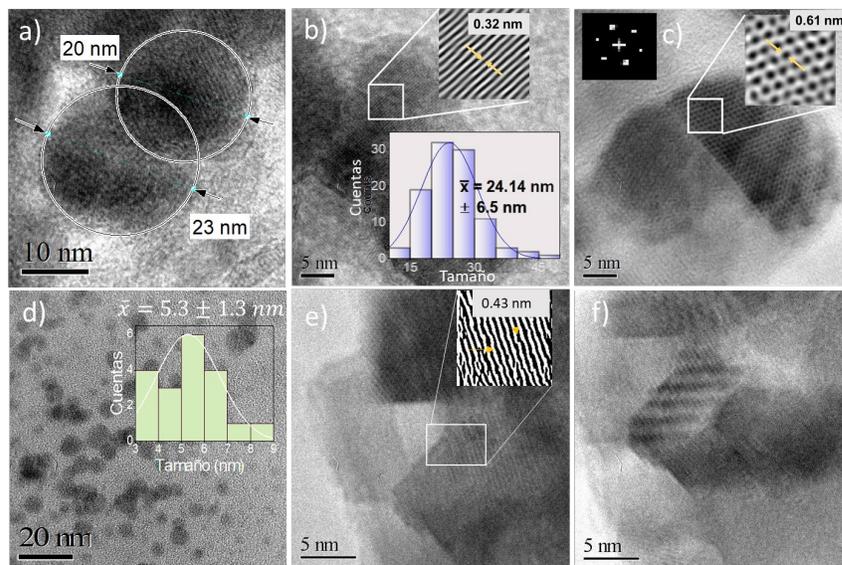


Figura 14. Micrografías de TEM correspondientes a (a), (b) y (c) CDs200, (d) CDs400, (e) y (f) CDs600.

La composición química de los CDs se confirmó con experimentos XPS, donde los resultados revelaron la presencia de C, O y una señal débil de N en la superficie de los CDs (Figura 15a). En la Figura 15b se presentan los espectros de alta resolución C1s, O 1s y N1s para CDs200. La deconvolución del espectro C1s de la revela cuatro bandas ubicadas en 284, 284.5, 285.7 y 287.5 eV, correspondientes a los enlaces C-O, C-C, C-N/C=N y C=O (Gao et al. 2020) (Kehrer et al. 2019) (Jia et al. 2021) (J. Zhu et al. 2020). Se observan dos señales en el espectro de alta resolución de O1s a 530.9 eV (C-O/C=O) y a 532.1 eV, referente a enlaces C-OH/C-O-C (Jin et al. 2015),(Rezaei et al. 2021). Mientras que el espectro N1s muestra una señal débil con dos picos alrededor de 399 y 399.6 eV atribuidos a los grupos C=N y N-H (L. Han et al. 2017).

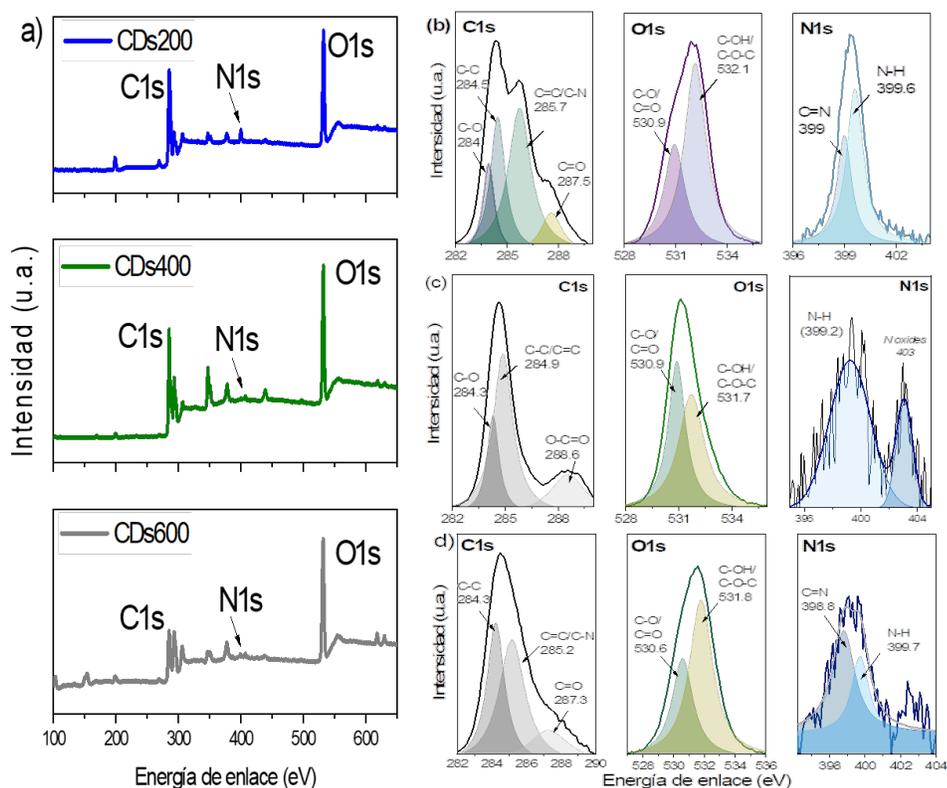


Figura 15. (a) Espectros de XPS de barrido amplio de CDs de *P. dulce* y espectros de alta resolución de C1s, O1s y N1s para los (b) CDs200, (c) CDs400 y (d) CDs600.



El análisis de XPS para los CDs400 (Figura 15c) despliega tres picos en el espectro de alta resolución de C1s 284.3, 284.9 y 286.9 eV (C-O, C-C/C=C y O-C=O), el espectro de O1s muestra la deconvolución en dos bandas a 530.9 y 531.7 eV (C-O/C=O y C-OH/C-O-C). El espectro de alta resolución para N 1s revela la presencia de un pico a 399.2 eV y una señal débil 403 eV que puede estar relacionada nitrógenos protonados (Artyushkova 2020). En el caso de los CDs600 Figura 15d se observan tres picos a 284.3, 285.2 y 287.3 eV atribuidos a los enlaces C-C, C=C/C-N y C=O en el espectro de alta resolución C1s. La deconvolución de las bandas de O1s indica la presencia de dos señales a 530.6 (C-O/C=O) y 531.8 eV (C-OH/C-O-C). La banda N 1s incluye dos picos localizados a 398.8 y 399.7 eV de los grupos C=N y N-H, respectivamente.

4.1.6 Efecto de NaCl, pH y temperatura en la luminiscencia de los CDs

La luminiscencia de los CDs200 se analizó en la presencia de NaCl en un rango de concentraciones de 0-4 M Figura 16a, se observó que la intensidad de luminiscencia permanece relativamente estable. En la Figura 16b se presentan los cambios de intensidad de luminiscencia de los CDs-200 en diferentes condiciones de pH, los extremos ácidos y básicos (pH 1 y 14) reflejan una disminución de la intensidad de aproximadamente 35%.

Se evaluó la respuesta óptica de estos CDs a los cambios de temperatura dentro de un rango de 25-70°C y se observó una dependencia lineal con un coeficiente de correlación de 0.96 (Figura 16c). Un ensayo de la repetición en la variación de temperatura de 25 a 70°C en la misma disolución de CDs mostró una respuesta en intensidad relativamente constante durante cuatro ciclos consecutivos (25-70-25°C) Figura 16d, estos CDs podrían ser empleados como sensores ópticos de temperatura.

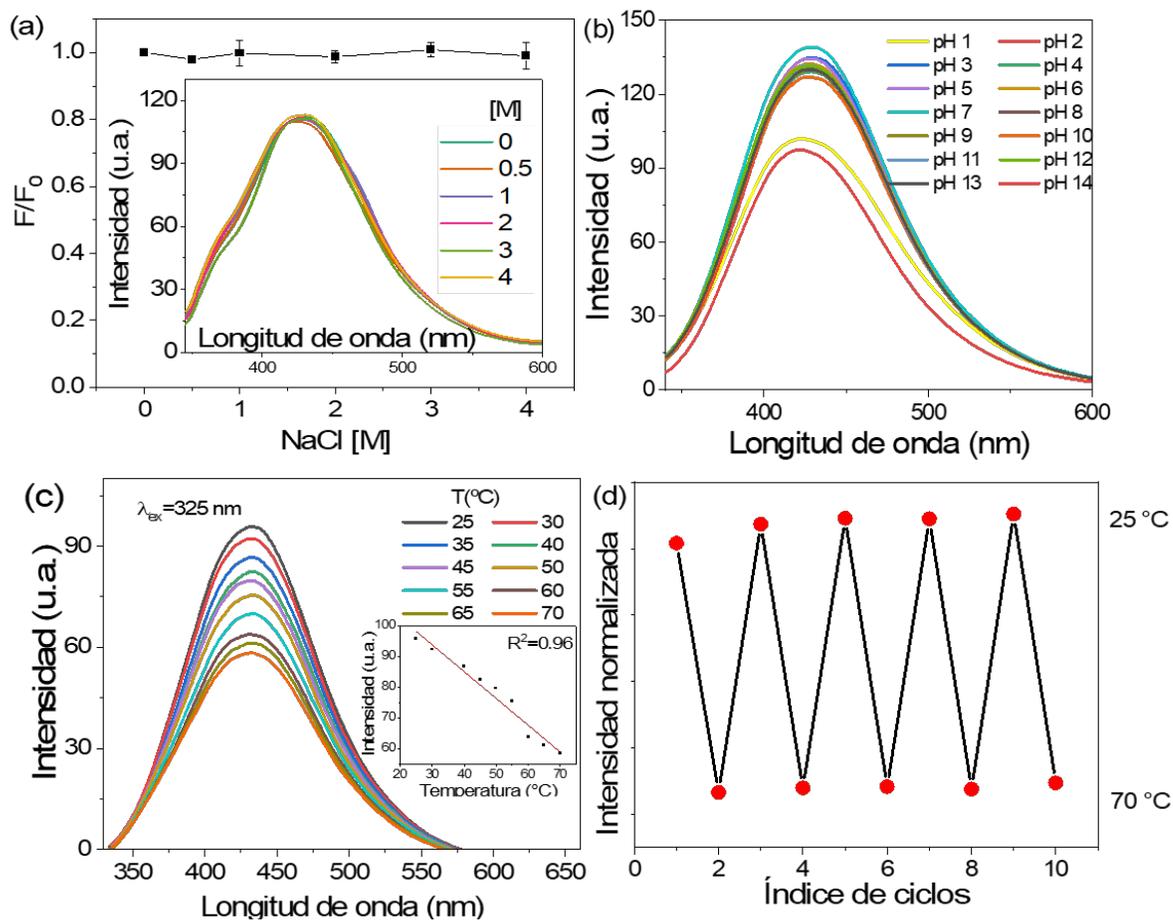


Figura 16. Efecto de (a) NaCl, (b) pH y (c) temperatura en la intensidad de luminiscencia de los CDs200. (d) Número de ciclos reversibles de intensidad de luminiscencia de CDs200 entre temperaturas 25 y 70°C.

4.2 Aplicaciones de los CDs como sensores ópticos

Se exploró la respuesta óptica de los CDs de *P. dulce* en presencia de contaminantes del agua para su aplicación como sensores, demostrando su aplicabilidad en aguas reales.

4.2.1 Análisis de la selectividad de los CDs200 hacia contaminantes orgánicos y metales pesados

Para evaluar la selectividad de los CDs200, se monitorearon los cambios en la intensidad de fluorescencia en presencia de diferentes contaminantes orgánicos. La respuesta de fluorescencia de los CDs para 4 NP fue más

sensible que la de otros compuestos fenólicos orgánicos. Se observó una disminución completa de PL (apagado) en presencia de 4 NP (Figura 17a y b). Al evaluar la selectividad hacia diferentes metales, es importante considerar que los iones más comunes que se encuentran en los ríos y lagos de todo el mundo son Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn (Q. Zhou et al. 2020).

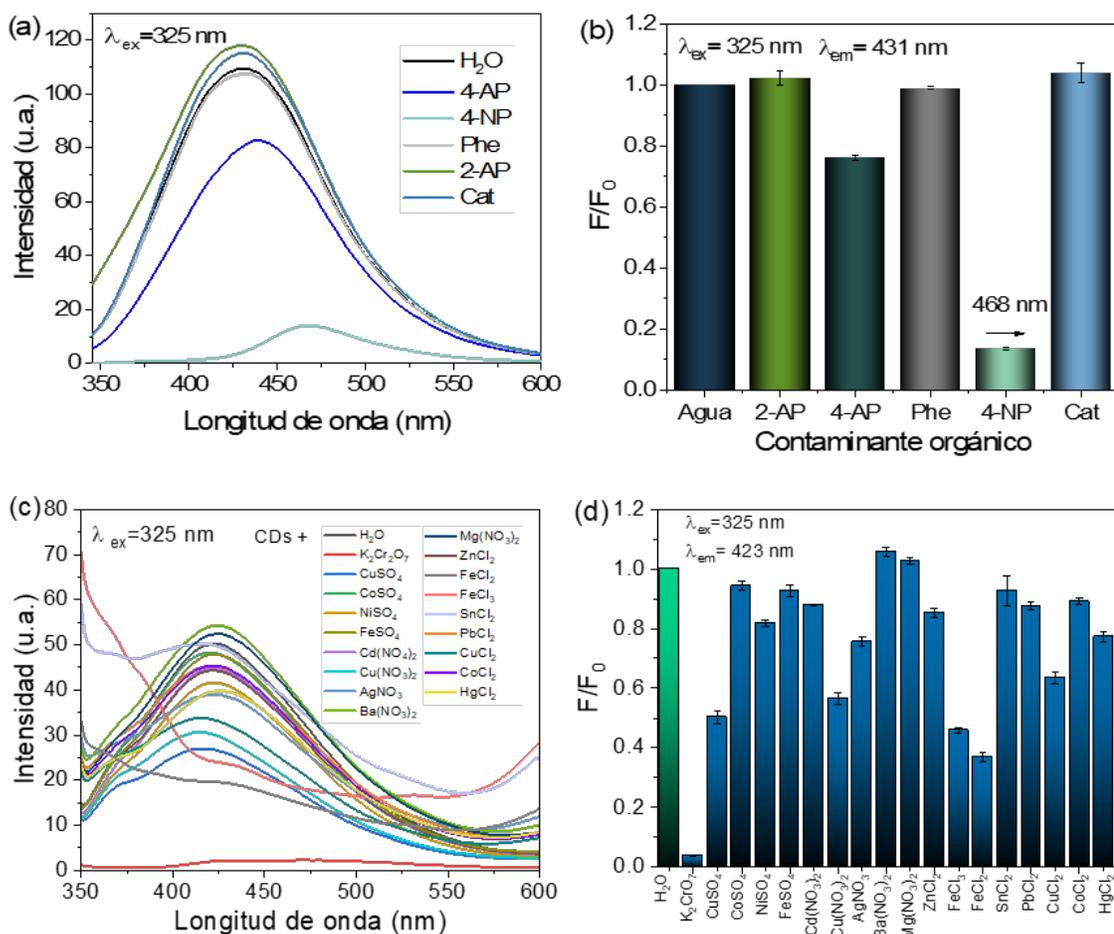


Figura 17. Estudios de selectividad de CDs200 hacia contaminantes orgánicos en agua desionizada (DI): (a) espectros de emisión de PL (concentración del analito 1 mM, relación volumétrica de analitos:CDs, 1:120) y (b) Intensidad relativa de emisión máxima de PL (F/F_0) (respecto al control), donde F_0 es el control; y (c) respuesta de PL hacia M^+ tomados a 10 mM de concentración (d) intensidad de emisión máxima de PL relativa/normalizada (F/F_0) (con respecto al control) para cada M^+ .



La mayoría de estos iones, junto con otros como Ba, Hg, Mg, se probaron para observar la respuesta analítica de las nanosondas propuestas frente a los metales pesados presentes en el agua. Se encontró que la señal óptica de los CDs200 en presencia de diferentes iones metálicos se apaga selectivamente para Cr (VI) (Figura 17c y d). Además, en la respuesta óptica de 4-NP y Cr(VI), se produce un desplazamiento significativo del pico máximo de PL hacia mayores longitudes de onda.

4.2.2 Análisis de la sensibilidad de los CDs200 en la detección de 4-NP

La sensibilidad de los CDs200 en la detección de contaminantes orgánicos se estudió en condiciones de laboratorio (agua desionizada) y en agua de río y de la llave. Se aplicó la relación Stern-Volmer, que se define por $F_0/F = 1 + KSV [Q]$, donde F_0 y F son las intensidades de fluorescencia antes y después de la adición del apagador respectivamente, KSV es la pendiente y Q es la concentración del analito.

La Figura 18a incluye el experimento de sensibilidad de los CDs hacia 4-NP de 20 nm a 2 mM LCR en agua desionizada, con un efecto de apagado de PL, junto con un corrimiento al rojo (señal de longitud de onda máxima desplazada hasta ~30 nm con una máxima concentración de 2mM de 4-NP). La Figura 18b representa la ecuación de Stern-Volmer ($F_0/F = 0.9906 + 0.0012 [4-NP]$) con un coeficiente R^2 de 0.99 y un LOD de 14 nM en el rango lineal de 20 a 80 nM. La relación Stern-Volmer se define como $F_0/F = 1 + KSV [Q]$, donde KSV es la pendiente y Q es la concentración del analito, el LOD se estima según $3\sigma/S$, donde σ es la desviación estándar de la respuesta de la señal de la solución de carbono sin el analito y S es la pendiente de la gráfica de calibración en un buen rango de ajuste lineal mayor a R^2 de 0.96. (Bu et al. 2016; Dhenadhayalan and Lin 2015). Los resultados de la evaluación de la sensibilidad de los CDs a 4-NP en agua de río presentan un desplazamiento batocrómico de 65 nm Figura 18c. Los datos con ajuste lineal en el rango de 10 a 160 nM se muestran en la Figura 18d con una ecuación de Stern Volmer



$F_0/F = 1.026 + 0.7644 [4\text{-NP}]$ y $R^2 = 0.99$, el LOD estimado fue de 10 nM. La evaluación de 4-NP en agua de llave se representa en la Figura 18e con un LCR de 10 nm - 1 mM y una ecuación de Stern Volmer de $F_0/F = 1.0113 + 1.3639[4\text{-NP}]$, $R^2 = 0.96$ y un corrimiento al rojo de hasta 53 nm. Se observó un LOD de 13 nM (Figura 18f) en el rango lineal de concentración entre 10 y 100 nM.

Después de cierto rango, la relación entre la concentración y la intensidad de fotoluminiscencia no está bien correlacionada, lo que se ha atribuido a la distancia entre los CDs y la molécula de analito (Isnaeni, Herhani, and Suliyanti 2018). Cuando se aumenta la concentración de analito, debido al número limitado de CDs, se reduce la interacción mutua entre analito-CDs y se modifica la distancia entre estos, como se puede corroborar en el corrimiento al rojo de las bandas PL (Shengrui Zhang et al. 2020).

El comportamiento antes mencionado ha sido reportado previamente en numerosos trabajos, por ejemplo (Tammina and Yang 2020), reportaron la influencia de la concentración de 4-NP (0.25-125 μM) en la intensidad de emisión de N-CDs, sin embargo, observaron un comportamiento lineal entre F/F_0 Vs concentración de 4-NP en el rango bajo de 0.25-7.5 μM , con un LOD de 50 nM cuando se usaron 10 μL de N-CDs. Después de este rango, la detección de este analito no pudo ser controlada con la misma precisión. La misma restricción en el rango de detección se observó en la detección de Cr(VI).

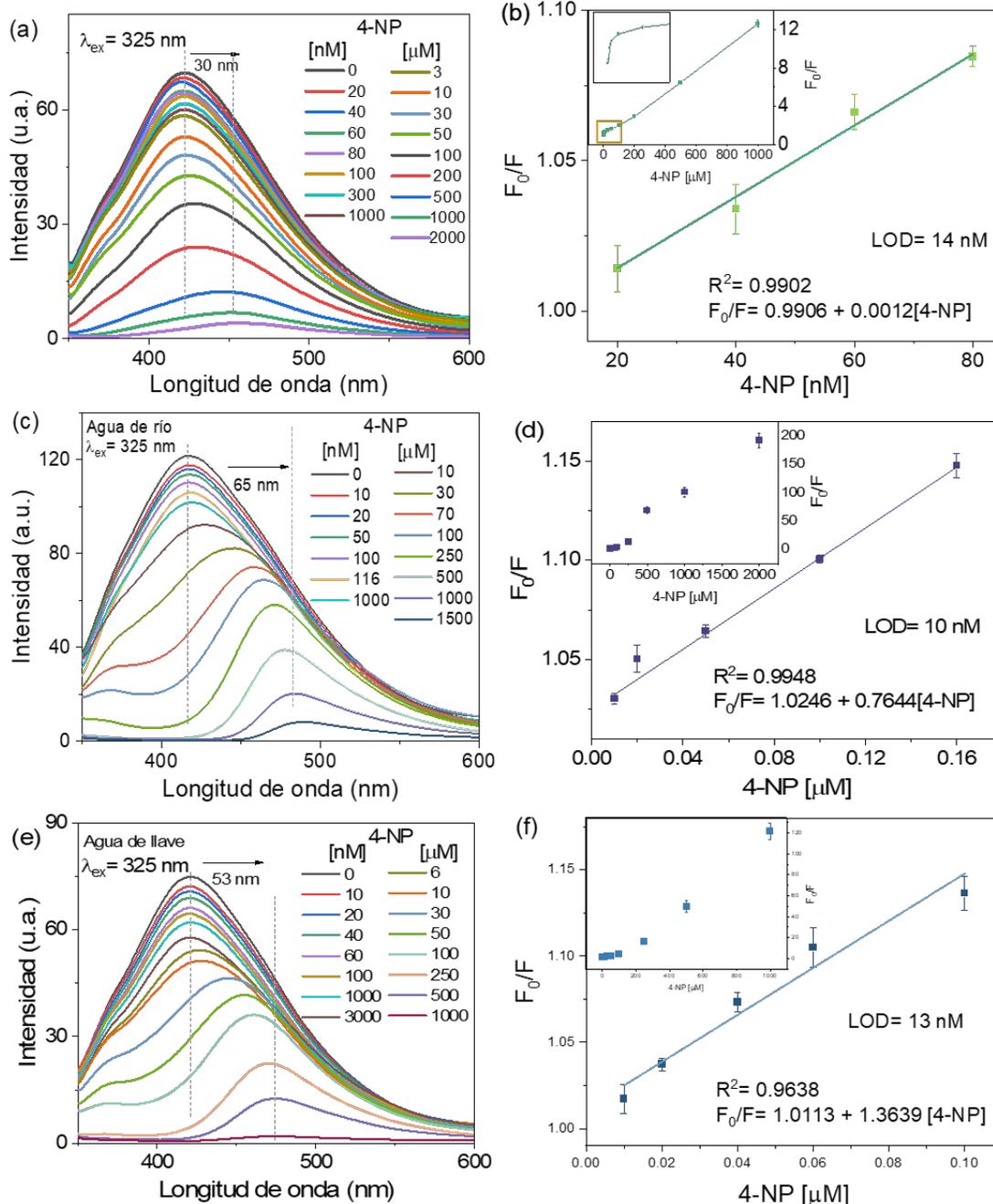


Figura 18. Sensibilidad de las CDs200 hacia diferentes concentraciones de 4-NP en (a) agua desionizada, (c) agua de río y (e) agua del grifo. Ajuste de Stern-Volmer para LOD de F_0/F frente a la concentración de 4-NP, donde F_0 es la intensidad de PL de CDs en agua (control) y F es la intensidad de CDs + 4-NP de 20 nM a 2 mM en (b) agua desionizada, (d) agua de río, y (f) agua de llave.

4.2.3 Análisis de la sensibilidad de los CDs200 en la detección de Cr(VI)

Como se muestra en la Figura 19a, se realizaron experimentos de sensibilidad con los nanosensores basados en CDs que también eran selectivos a Cr(VI), en el rango de 3 nM a 2,5 mM de concentraciones del ion metálico, el pico máximo de emisión se mantiene en 420 nm con soluciones de baja concentración, es decir, de 3 nM a 7 μ M, sin embargo, la banda de PL se desplaza ligeramente hacia el rojo para superiores concentraciones. La Figura 19b muestra la ecuación de Stern Volmer correspondiente ($F_0/F = 0.7563 + 0.0314 [4\text{-NP}]$) con el coeficiente R^2 de 0.99 y un LOD estimado de 0.9 nM.

El Cr (VI) en el agua del río se probó en el rango de 20 nM a 2 mM (Figura 19c). La ecuación de Stern Volmer obtenida es $F_0/F = 0.9882 + 1.0414[\text{Cr(VI)}]$, con R^2 de 0.99 y un LOD calculado de 7 nM (Figura 19d).

En caso de detección de Cr (VI) en agua de llave (Figura 19e), existe un rango de concentración bajo (de 10 nM a 10 μ M) en el que el pico máximo de PL es constante alrededor de 423 nm, mientras que en concentraciones más altas (100 μ M a 2 mM) se observa un desplazamiento de la señal hacia menor energía (alrededor de 50 nm). La ecuación de Stern-Volmer para el agua de la llave es $F_0/F = 1.0255 + 2.0607[\text{Cr(VI)}]$, con un R^2 de 0.99 y un LOD de 8 nM (Figura 19f).

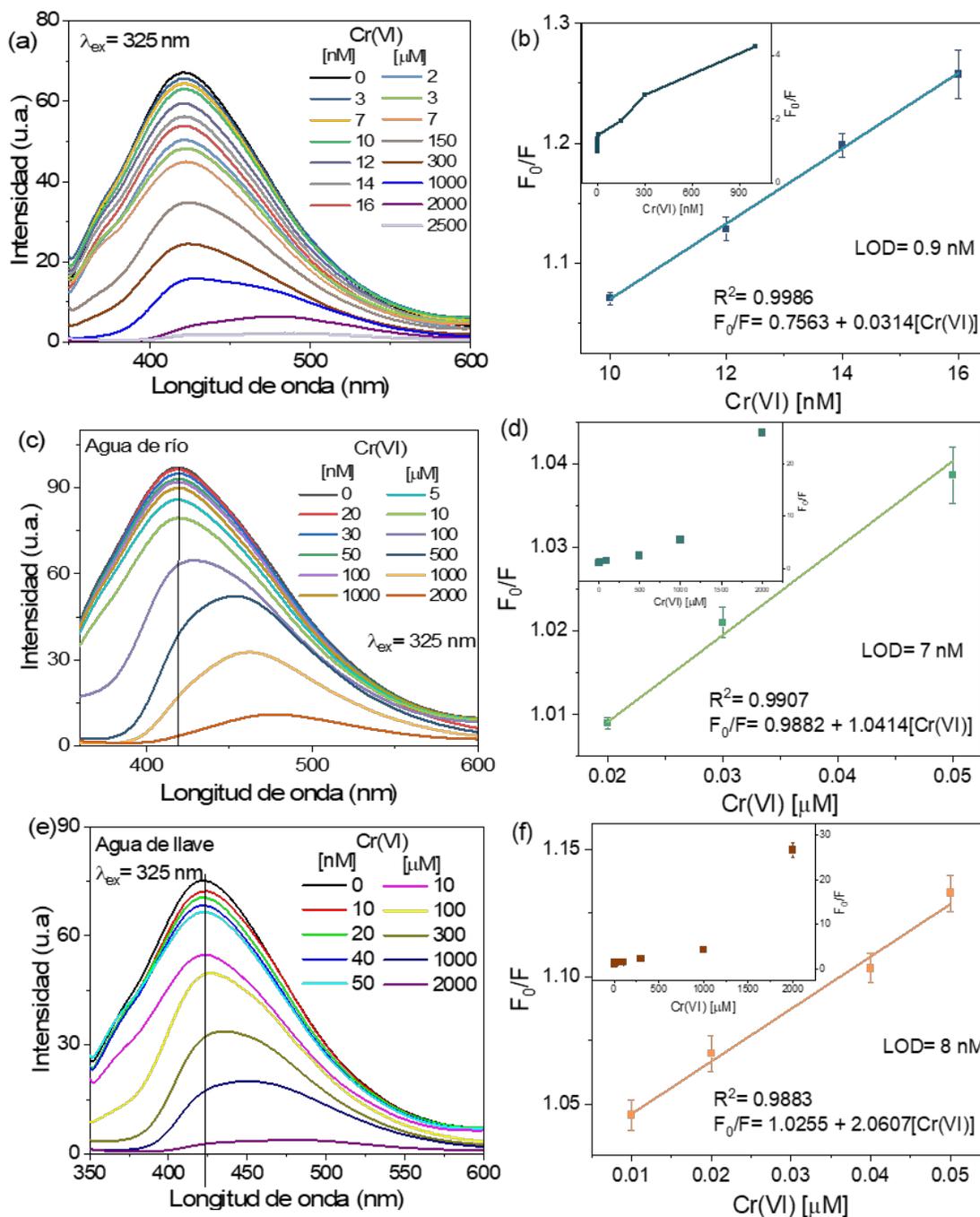


Figura 19. Sensibilidad de los CD200 a diferentes concentraciones de Cr (VI) en (a) agua desionizada, (c) agua de río y (e) agua del grifo. Ajuste de Stern-Volmer, concentración de F_0/F frente a Cr(VI) para el cálculo de LOD (b) en el rango de 10 a 16 nM en agua desionizada y (d) en el rango de 20 a 50 nM en agua de río, (f) en agua del grifo (10–50 nM).



Singh et al., obtuvieron puntos de carbono de la biomasa de *Dunaliella Salina* para detectar Cr (VI) y observaron un rango lineal de 30 a 180 nm con un buen coeficiente de correlación y un LOD de 18 nM del rango probado de 0.04-25 μ M (A. K. Singh et al. 2019). De manera similar, Pooja D. et al., utilizaron pulpa de desecho de carga payapa para obtener CDs para la detección de cromo total en el rango de 10 ppb a 1000 ppm, no se observó una correlación continua entre la intensidad de PL y la concentración de analito, sin embargo, la detección fue posible en el LCR de 10-100 ppb con LOD de 0.708 ppb y R^2 de 96.74 (D. et al. 2019). Cuando se incrementa la concentración de CDs, también se pueden aumentar los valores de los LODs y los rangos lineales y detectar los analitos con una precisión considerable en concentraciones más altas, como se ha demostrado en otros trabajos de nuestro grupo de investigación (Mejía Ávila et al. 2022). Además, aunque las bajas concentraciones de CDs pueden cuantificar un amplio rango de concentraciones de analitos, es posible que haya más de una pendiente para la estimación de LODs.

Es necesario resaltar la presencia del corrimiento hacia el rojo en la señal PL (cuando aumenta la concentración de 4-NP o Cr (VI)), puede atribuirse a la interacción de coordinación del Cr(VI) y los grupos funcionales que contienen nitrógeno (de los CDs), es decir, los grupos imidazol o aminos adheridos a la superficie de los CDs (Shengrui Zhang et al. 2020). Por otro lado, Xiao et al., observaron un desplazamiento al rojo en el máximo de la banda de emisión de sus CDs co-dopados cuando se incrementó la concentración de 4-NP y concluyeron que el desplazamiento era consecuencia del IFE (N. Xiao et al. 2018). Del mismo modo, Qin et. al., atribuyeron la detección selectiva de p-NP (utilizando CDs de *Escherichia coli*) al mecanismo de IFE que se acompañó del pico de emisión desplazado al rojo (K. Qin et al. 2020). Tummala et al., sugirieron que el corrimiento al rojo en la fluorescencia también está relacionado con la desprotonación de p-NP a un ion p-nitrofenolato con IFE



como posible mecanismo de apagado de la luminiscencia (Tummala, Lee, and Ho 2021).

Además, Wang et al., relacionaron este fenómeno con el efecto cuántico y la distribución de trampas emisivas en la superficie de los CDs co-dopados con nitrógeno y silicio (Xin Wang et al. 2021). El-Shaheny et al., detectaron o- y p-nitrofenoles con puntos cuánticos de grafeno, con base en la correspondiente eficiencia de apagado (%E), determinaron que la extinción de la fluorescencia por ambos nitrofenoles se origina en el IFE. Esta conclusión fue apoyada por el desplazamiento gradual al rojo de los máximos de fluorescencia a altas concentraciones de analito (El-Shaheny, Yoshida, and Fuchigami 2020).

La banda máxima de PL de los CDs de *P. dulce* fue notablemente desplazada al rojo para 4-NP (30, 65 y 53 nm para agua desionizada, de río y de llave a una concentración de 1 mM de 4-NP) y para Cr (VI) (32, 44 y 14 nm para agua desionizada, de río y de llave a una concentración de 1 mM de Cr(VI)) como posible evidencia de IFE como mecanismo predominante. Ver Figuras A1- (1-3). También se debe estudiar la posible reducción de Cr (VI) a Cr (III), ver Figura A2-1.

4.2.4 Comparativo de la detección de 4-NP y Cr(VI) en diferentes tipos de agua

En la Figura 20a se incluye una comparación de F_0/F frente a diferentes concentraciones de 4-NP en agua desionizada, de río y del grifo. En los rangos de 0 a 20 μ existe una estrecha similitud en los tres tipos de agua, mientras que para mayores concentraciones las respuestas del sensor óptico son muy alejadas de las condiciones de laboratorio probablemente por influencia de otros contaminantes/sales características de la naturaleza del agua. En la Figura 20b se incluye una comparación de F_0/F frente a diferentes concentraciones de Cr(VI) en agua desionizada, de río y de la llave, lo que indica una gran proximidad en el amplio rango de 3 nM a 1000 μ M.

La diferencia en las constantes S-V entre el agua desionizada, de río y de la llave se debe a la diferencia en sus propiedades, como la conductividad y el pH, que posiblemente pueden contribuir al rango de concentración lineal diferente. La conductividad medida (mS/cm) para el agua desionizada, el agua de la llave y el agua de río es de 0.0061, 0.1103 y 1.12, respectivamente. Por otro lado, el pH del agua desionizada, el agua de la llave y el agua del río es de 5.69, 7.65 y 7.5.

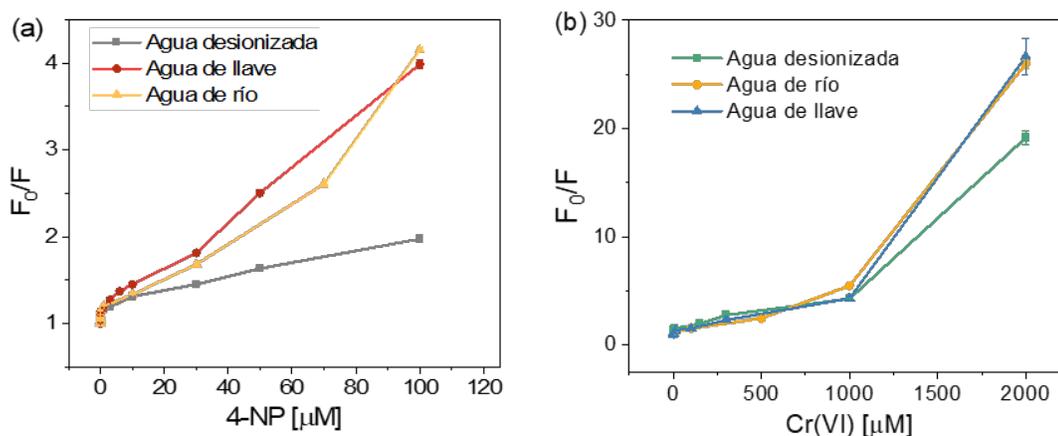


Figura 20. Comparación de F_0/F frente a diferentes concentraciones de (a) 4-NP (b) Cr (VI) en agua desionizada, de la llave y de río.

4.2.5 Ensayos de interferencia en la detección de 4-NP y Cr(VI) usando los CDs200

Se probaron varios contaminantes orgánicos en agua desionizada para determinar su capacidad de apagar el PL de los CDs200 como posibles contaminantes interferentes en la detección de 4-NP. Para los estudios de interferencia se prepararon 100 μM de 4-NP y 100 μM de otras disoluciones contaminantes. Los datos obtenidos permiten concluir que las interferencias potenciales no tienen ningún impacto en la viabilidad de la detección óptica 4-NP (Figura 21a). Sin embargo, en comparación con la intensidad de cada contaminante orgánico analizado cuando el 4-NP estaba presente, los efectos del 4-NP sobre la intensidad del efecto de apagado fueron ligeramente

menores cuando todos los contaminantes orgánicos analizados estaban presentes.

En la Figura 21b se presenta el apagado de la PL de los CDs en presencia de Cr(VI) y otros iones metálicos de manera simultánea. Se utilizaron mezclas de 100 μM de Cr(VI) y 100 μM de los otros iones metálicos. La tendencia de apagado de la PL por la presencia de Cr(VI) en una relación de uno a uno con otro ion metálico confirma la ausencia de interferencia cuando estos iones metálicos están presentes de manera individual.

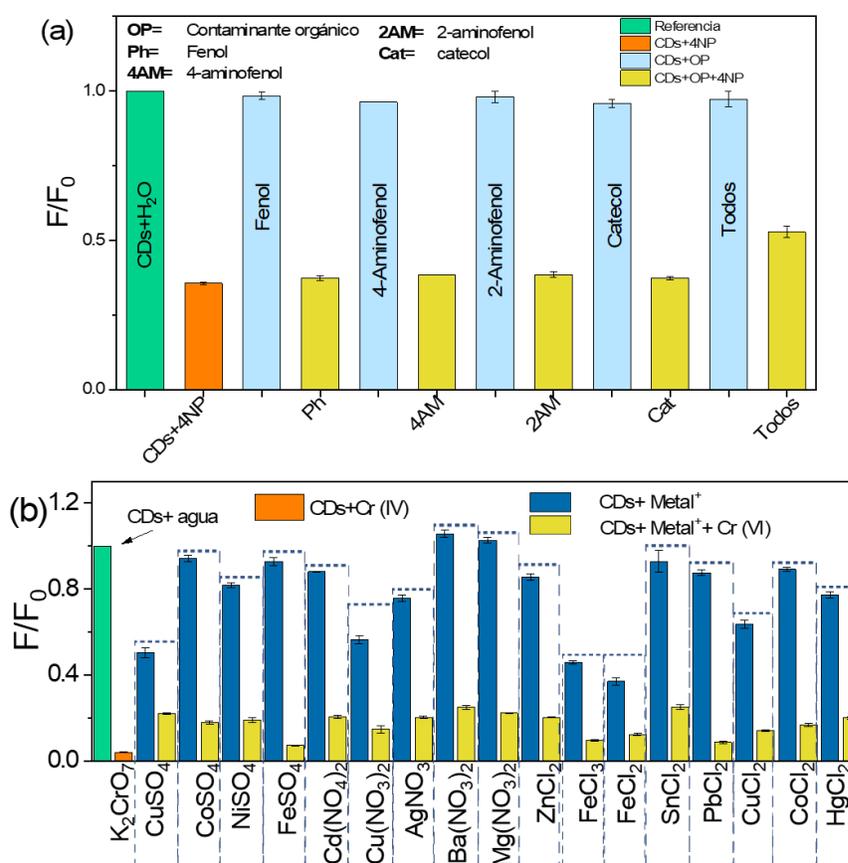


Figura 21. Estudios de interferencia en la detección de (a) contaminantes orgánicos vs. 4-NP y (b) iones metálicos vs. detección de Cr(VI).

Adicionalmente se estudió la interferencia para 4-NP y Cr (VI) cuando ambos analitos están en la misma disolución, con la concentración fija de 4-NP o

Cr(VI) (100 μM) y cambiando la concentración de otro analito Cr(VI)/4-NP en el rango de concentración de 0.5 a 500 μM . Aunque no se ha encontrado que la presencia de cualquiera de las soluciones contaminantes (4-NP/Cr(VI)) interfiera con la detección del otro analito (Cr(VI)/4-NP), la adición de la 4-NP en la solución de Cr(VI) revela una respuesta de relación F/F_0 relativamente predominante (Figura 22).

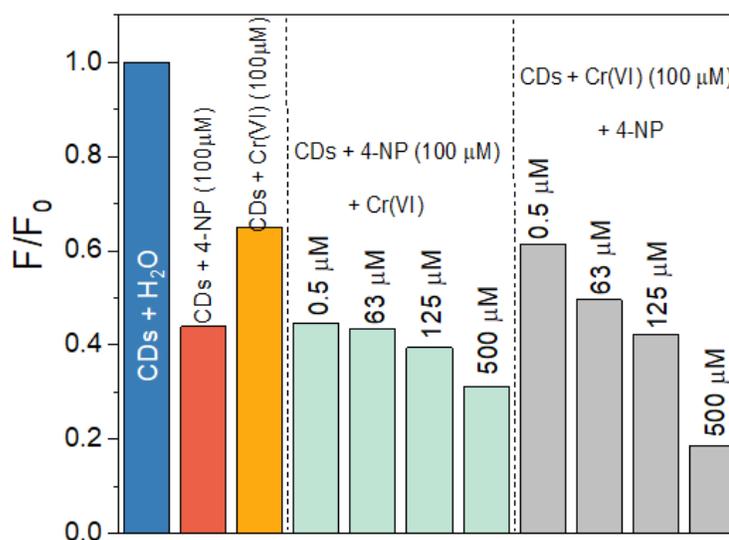


Figura 22. Interferencia entre una concentración fija de 4-NP (100 μM) con diferente concentración de Cr(VI) y concentración fija de Cr (VI) (100 μM) con diferentes concentraciones de 4-NP.

4.2.6 Comparación de los resultados obtenidos con resultados reportados.

Los LODs de los CDs de *P. dulce* propuestos se compararon con los valores de otros puntos de carbono obtenidos de diferentes tipos de hojas para detectar 4-NP (Tabla 6) y Cromo (VI) (Tabla 7). Los LODs de los CDs200 mostraron valores inferiores.

Tabla 6. Detección de 4-NP usando CDs obtenidos de hojas de plantas.

Precursors de CDs	Rendimiento cuántico (%)	Técnica de síntesis	de LOD	Rango de concentración lineal	Referencia
Hojas de cerezo silvestre (<i>Cornus</i>)	18.3	Hidrotermal	0.0175 μM	0-50 μM	(Congling Wang et al. 2022)

<i>walteri</i>), anhídrido maleico, H ₂ O ₂			(17.5 nM)		
Hojas de cilantro y glutaciona	53	Hidrotermal	26 nM	30-300 nM	(Qu et al. 2020)
Hojas de <i>P. dulce</i>	24	Carbonización directa	14 nM	20-80 nM	En este trabajo

Tabla 7 .Detección de Cr(VI) usando CDs obtenidos de hojas de plantas.

Precursors de CDs	Rendimiento cuántico (%)	Técnica de síntesis	LOD	Rango de concentración lineal	Referencia
Hojas de <i>albahaca sagrada (Tulsi)</i>	3.06	Hidrotermal	4.5 ppb	1.6 to 50 μ M	Cr(VI) (Bhatt et al. 2018)
hojas de pan de águila (<i>Bael</i>) Extracto etanol/agua	56	Microondas	900 nM	0.00198-0.25 mM	Cr(VI) (Garg et al. 2022)
Hojas de ruda (<i>Ruta graveolens</i>)	54	Hidrotermal	300 nM	0-15 μ M	Cr(VI) (John et al. 2022)
Hojas de <i>P. dulce</i>	24	Carbonización directa	0.05 ppb (0.9 nM)	10-160 nM	Cr(VI) En este trabajo

4.2.7 Posible mecanismo de extinción de PL para 4-NP y Cr(VI)

Se han propuesto diferentes mecanismos de detección para las partículas fluorescentes. Los CDs en la detección de contaminantes ambientales incluyen principalmente el efecto de apagado dinámico/estático, la transferencia de energía por resonancia de Förster (FRET), el efecto de filtro interno (IFE), la transferencia de electrones fotoinducida (PET) y la transferencia de energía superficial (SET). En particular, el IFE consiste en la



absorción de las longitudes de onda de excitación y emisión o solo de la señal emitida por parte de los absorbedores (Bu et al. 2016; Tu, Wang, Yuan, Song, et al. 2020; Haitao Wang et al. 2018), como se observó en los correspondientes sistemas de detección de CDs200 con 4NP y Cr(VI). El espectro de absorción de 4-NP centrado a 315 nm se superpone con el espectro de excitación de los CDs a ~260-390 nm (Figura 23a). Por otro lado, el Cr(VI) posee tres bandas de absorbancia (260, 360 y 440 nm) y una superposición entre la banda de emisión a 325 y la banda PL de los CDs (428 nm) con las bandas de absorbancia de Cr(VI) apoyan el mecanismo de apagado debido al IFE (Figura 23b), (Haitao Wang et al. 2018), (Y. Ma et al. 2018), (S. Huang et al. 2019). Para este caso se considera que el efecto IFE es el principal responsable, no se puede descartar la contribución del efecto FRET. Dado que distintos trabajos sugieren que generalmente actúa más de un mecanismo en las posibles interacciones de los CDs y los analitos en cuestión.

Asimismo, la longitud de onda de absorción UV de 4-NP se desplazó al rojo de 315 nm a 400 nm en presencia de los CDs (Figura 23c). La intensidad de absorbancia se incrementó con el aumento del tiempo de interacción, debido a la formación del ion 4-nitrofenolato. El corrimiento al rojo se relaciona con la desprotonación de 4-NP a un ion 4-nitrofenolato y el mismo fenómeno se reflejó en el cambio de color de la disolución de transparente a amarillo (Reddy Bogireddy et al. 2022) como se muestra en la Figura 24e. El cambio notable en el color se acompaña de una disminución en la intensidad de la banda que responde al 4-nitrofenol (banda a 320 nm (en absorbancia). La Figura 24d, no sólo proporciona una confirmación adicional del cambio de la concentración de 4-NP, sino que también abre la posibilidad de su uso como sensor dual (absorbancia y PL). El apagado de la luminiscencia y la formación del ion 4-nitrofenolato es posiblemente inducida por los grupos funcionales alrededor de la superficie de los CDs. El pH de la solución madre de CDs fue de aproximadamente ~7, mientras que el valor de pH de 4-NP fue de alrededor

de 5. El pH se eleva a casi 6,9 cuando los CDs interactúan con la solución fenólica para generar la desprotonación del ion 4-NP a 4-nitrofenolato. El incremento del pH se ha reportado en otras etapas de desprotonación del ion 4-NP al 4-NP cuando se ha utilizado borohidruro de sodio como agente reductor (Strachan et al. 2020).

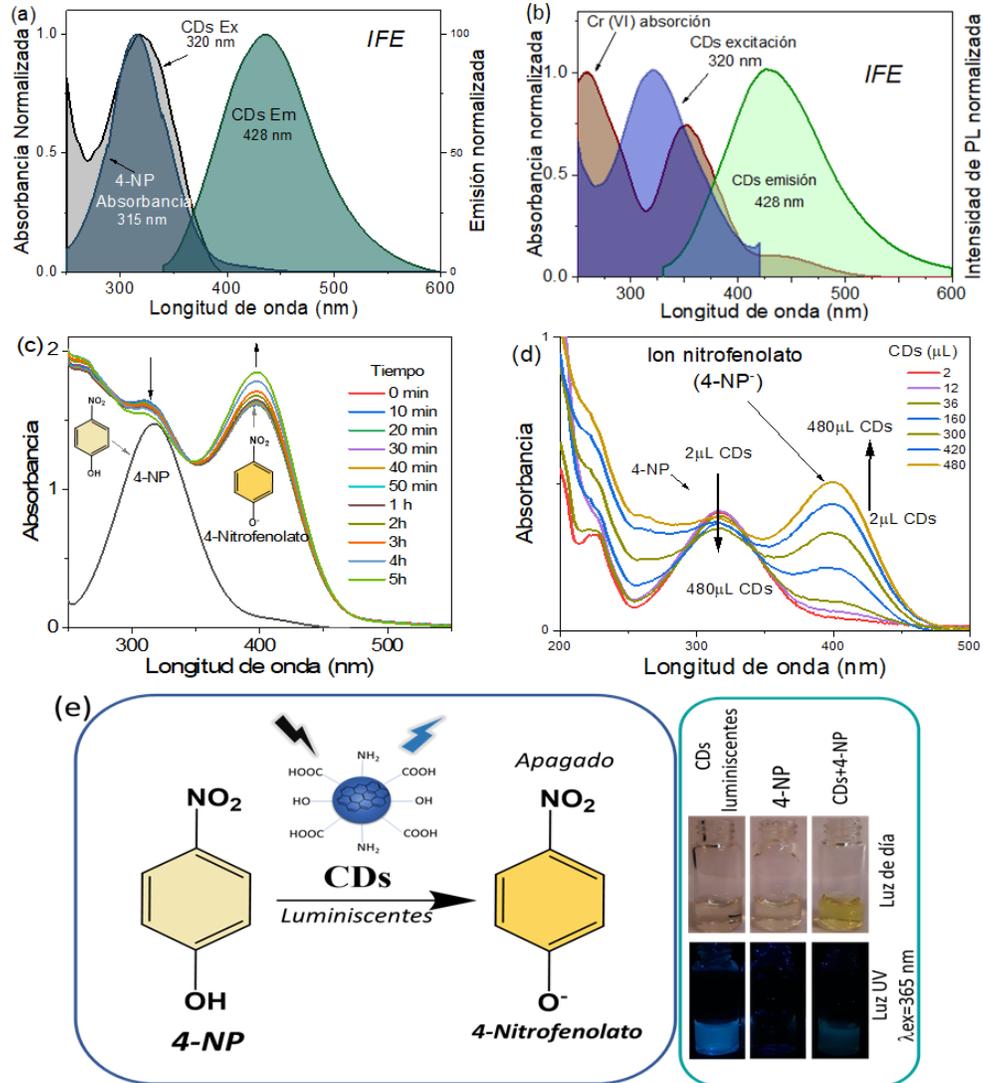


Figura 23. (a) Efecto de IFE como posible mecanismo de detección/desprotonación de 4-NP, (b) Traslape de la banda de absorción de Cr(VI) con la emisión y excitación de los CDs200, (c) Cambios en la absorbancia de 4-NP + CDs en diferentes tiempos, (d) evolución del ion 4-nitrofenolato a diferentes concentraciones de CDs en el momento inicial. (e)

Esquema del posible mecanismo de extinción de PL e imágenes del cambio de color en luz visible y bajo luz UV de los CDs con 4-NP.

4.3 Comparativo de efecto de temperatura de síntesis en especificidad de CDs hacia iones metálicos

Se exploró la selectividad de los CDs hacia iones metálicos aumentando concentraciones de los CDs. Los resultados revelan señales relevantes para Zn^{2+} y Fe^{3+} con CDs fabricados a $200^{\circ}C$, mientras que la especificidad hacia Sn^{2+} se alcanzó con CDs tratados a $400^{\circ}C$, así como la detección de Zn^{2+} y Fe^{3+} . La Figura 24a y b corresponden a la selectividad de los CDs200 que muestran un aumento de la luminiscencia para el $ZnCl_2$ acompañado de un desplazamiento de aproximadamente 10 nm hacia el azul. Por otro lado, se observa una disminución en la intensidad de luminiscencia para $FeCl_3$ con un corrimiento al rojo del pico PL máximo de aproximadamente 13 nm.

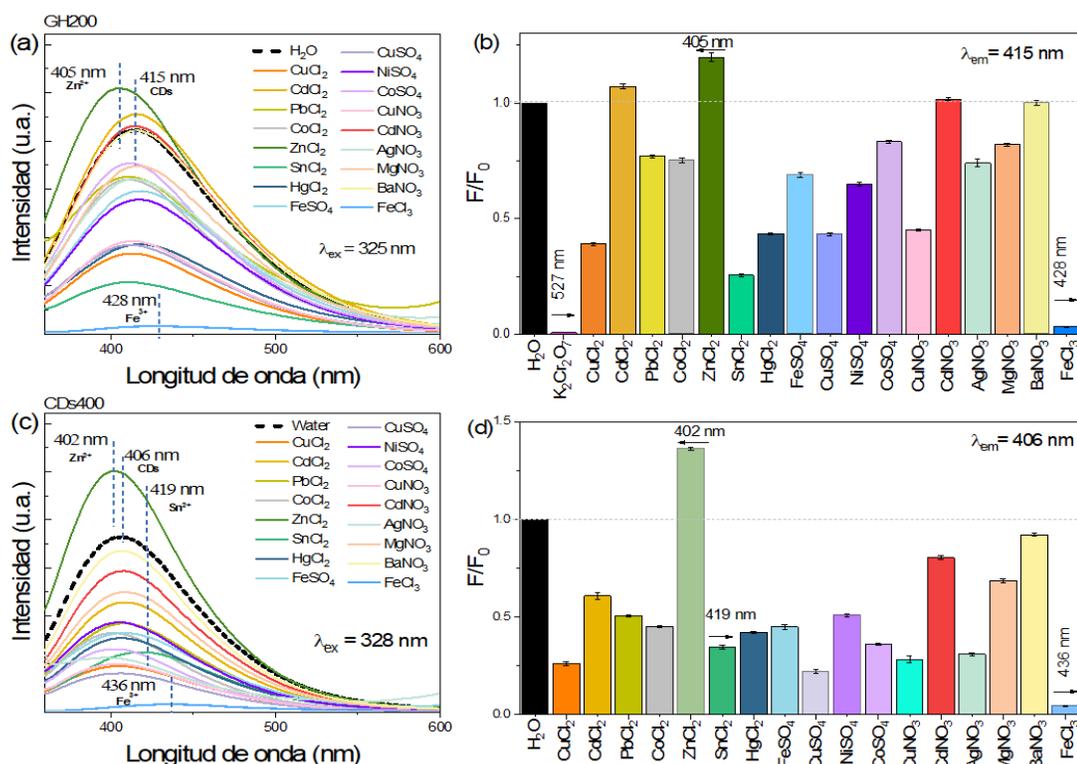


Figura 24. Especificidad de CDs200 hacia iones metálicos (a) espectros de emisión de PL (concentración del analito, 10 mM, relación volumétrica de analitos: CDs en un volumen total 1:120) y (b) Intensidad relativa de emisión máxima de PL (F/F_0); y (c) respuesta de PL hacia diferentes iones metálicos



tomados a 10 mM de concentración de iones metálicos y (d) Intensidad relativa de emisión máxima de PL para CDs400.

La Figura 24c y d muestran la selectividad de los CDs400 hacia diferentes iones metálicos. Se observa que los puntos son selectivos hacia Sn^{2+} , ya que la disminución de la intensidad de la luminiscencia va seguida de un corrimiento al rojo (~ 19 nm). Se conserva el aumento de la luminiscencia y el corrimiento al azul del Zinc, sin embargo, en este caso el desplazamiento es menor que los de 200 °C, estos siguen siendo selectivos para el hierro ya que su intensidad de luminiscencia disminuye y se desplaza al rojo (~ 20 nm).

4.3.1 Sensibilidad de CDs200 hacia Fe^{3+} , Sn^{2+} y CDs400 hacia Zn^{2+}

El comportamiento de apagado de luminiscencia de los CDs en presencia del hierro se analiza en el rango de 1 nM a 10 mM. Los cambios de luminiscencia se representan en la Figura 25a. Las altas concentraciones de iones Fe^{3+} muestran un desplazamiento al rojo, sin embargo, la detección de la mayoría de las concentraciones permanece en la misma longitud de onda de emisión que la de los CDs. La ecuación lineal se ajustó como $F/F_0 = 0.0034 + 0.0009 [\text{Fe}^{3+}]$ con una buena correlación lineal ($R^2 = 0.97$) en el rango de 100 nM a 100 μM y se determinó un LOD de 10 μM de acuerdo con $3\sigma/s$ (Figura 25b).

En la Figura 25c se muestra la sensibilidad de los CDs200°C al Zn^{2+} a diferentes concentraciones. Se observó un aumento de la intensidad de PL en relación con el incremento de Zn^{2+} (mecanismo de activación), así como un desplazamiento de ~ 12 nm a valores de emisión de energía más altos cuando Zn^{2+} es de 10 mM. La relación lineal resultante fue $F/F_0 = 0.9921 - 0.0102[\text{Zn}^{2+}]$ con un $R^2=0.99$. El LOD calculado fue de 1.9 μM (Figura 25d).

La Figura 25e demuestra la sensibilidad de los CDs400 a los iones de Sn^{2+} , además de la disminución de la intensidad de la fluorescencia, también se presenta un desplazamiento batocrómico de alrededor de 11 nm. Se calculó un LOD de 20 μM y la ecuación de Stern-Volmer se determinó como $F/F_0 = 0.8098 + 0.0052 [\text{Sn}^{2+}]$ con un valor de R^2 de 0.97 (Figura 25f).

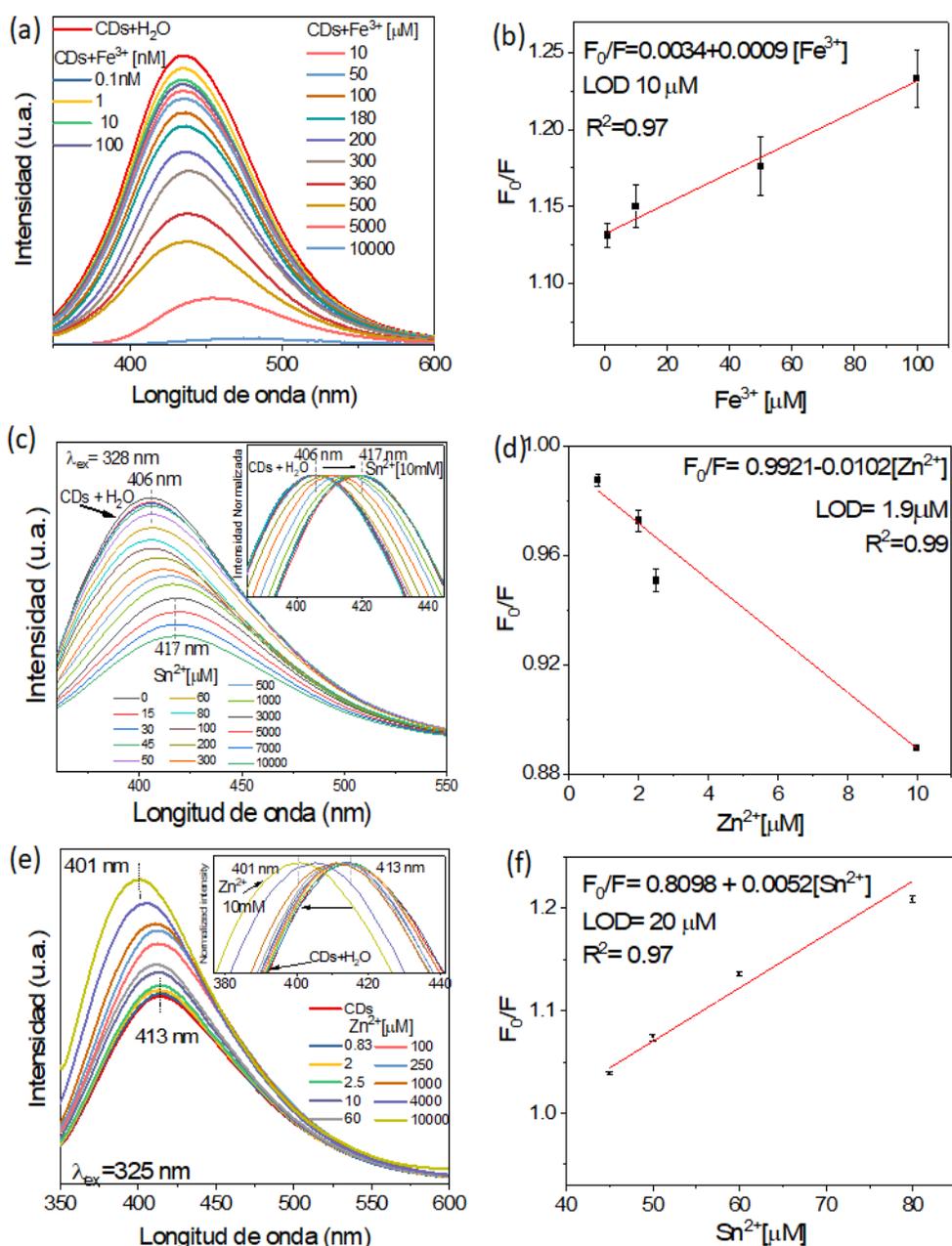


Figura 25. Para los CD obtenidos a 200 °C: (a) Sensibilidad y (b) Ajuste lineal en la detección de Fe³⁺. (c) sensibilidad y (d) ajuste lineal de la detección de Zn²⁺. Para CDs400 (e) sensibilidad de los CDs a los iones Zn²⁺ y su ajuste lineal en (f).

4.3.2 Recuperación de la luminiscencia (sensor on-off-on)

Apagado con Fe³⁺ y encendido con Zn²⁺ o Paraquat

La fluorescencia de los CD de *P. dulce* pudo ser efectivamente apagada por los iones de Fe^{3+} , sin embargo, la intensidad de PL se recuperó con la presencia de Zn^{2+} . La Figura 26a y b muestran el sistema $\text{CDs}/\text{Fe}^{3+}$ [100 μM] (*Turn-off*) y la recuperación de PL a la misma intensidad de los CDs con la adición de Zn^{2+} 1.8 mM. Figura 26c y d indican la PL recuperada del sistema $\text{CDs}/\text{Fe}^{3+}$ [100 μM] con la presencia del pesticida tóxico paraquat en un rango de concentración de 8 a 100 μM .

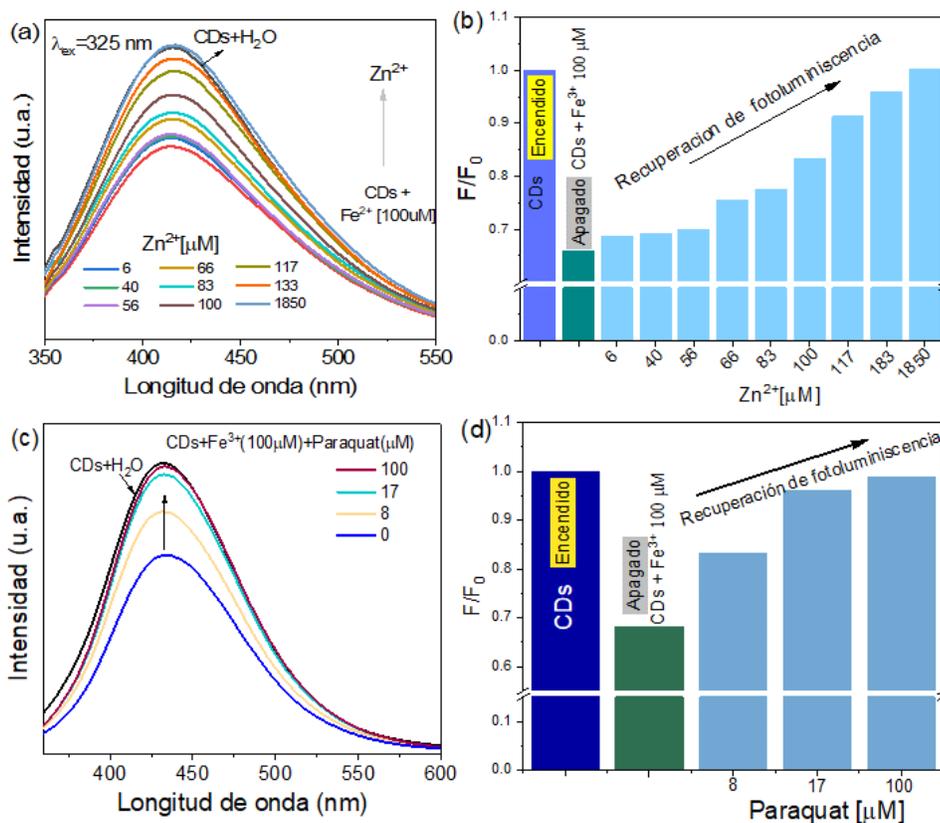


Figura 26. Recuperación de PL del sistema $\text{CDs}/\text{Fe}^{3+}$ cuando se añaden individualmente (a) y (b) Zn^{2+} en el rango de concentraciones de 6 a 1850 μM y (c), (d) paraquat de 8 a 100 μM .

4.4 Aplicación de CDs en la remoción de metales pesados del agua

Un aumento en la concentración de CDs conduce a la adsorción de Fe^{3+} , Pb^{2+} y Sn^{2+} . La Figura 27a y b, presentan las imágenes de los CDs en agua; para

CDs200 se observa un cambio en el color de la luminiscencia de azul a verde, y un efecto de apagado al incrementar la concentración de CDs.

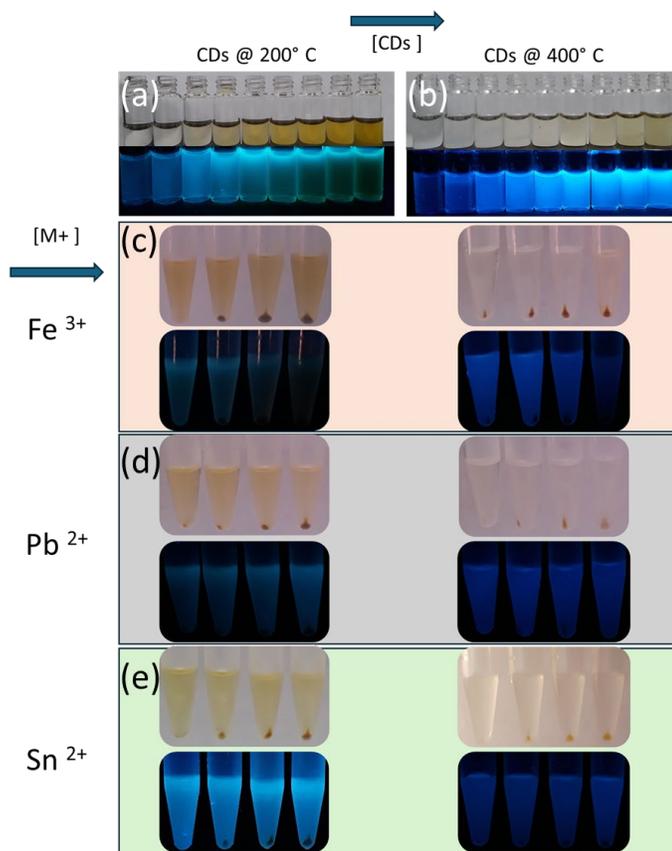


Figura 27. Imágenes fotográficas que muestran un incremento de concentración de (a) CDs-200 y (b) CDs-400 (bajo luz natural y luz UV, 365 nm). Material adsorbido de los sistemas (c) $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs}$, (d) $\text{Pb}^{2+}/\text{CDs}$ y (e) $\text{Sn}^{2+}/\text{CDs}$, para CDs200 y CDs400 (de izquierda a derecha) bajo luz natural y UV.

La Figura 27c-e muestra claramente los CDs sedimentados/ion metálico para los CDs sintetizados a ambas temperaturas (200 y 400°C), la mayoría de las micropartículas sedimentadas aumentan en cantidad a medida que aumenta la concentración de metales. La capacidad de adsorción y reducción de los CDs ha sido escasamente reportada (Shariati-Rad, Mohseninasab, and Parno 2018), (Fouda-Mbanga, Prabakaran, and Pillay 2020), (L. Shen et al. 2013), (D. Dey et al. 2013), (Zhuo et al. 2015). La presencia de grupos funcionales y



su área superficial son los principales responsables de la tendencia de los CDs a absorber metales, los mecanismos de adsorción están relacionados con las interacciones electrostáticas y las fuerzas de Van der Waals, el intercambio de electrones superficiales y la complejación (enlace $n-\pi$) entre los CD y el adsorbato (iones metálicos en este caso) (Pal et al. 2023).

4.4.1 Análisis de los sistemas adsorbidos CDs-200/M⁺

La morfología de los CDs200/iones metálicos después de la adsorción fue explorada mediante FE-SEM. Las imágenes indican la formación de algunas nanovarillas cuando se adsorbió Fe³⁺ en los CDs (Figura 28a), los materiales CDs/Pb²⁺ revelan una disposición en nano clusters (Figura 28b) y la imagen correspondiente al sistema CDs/Sn²⁺ muestra algunas aglomeraciones (Figura 28c).

Los CDs con los iones metálicos adsorbidos se investigaron con la técnica de XPS, los resultados confirmaron la presencia de hierro, plomo y estaño en el material carbonoso (Figura 28d-f). La deconvolución de los picos, del análisis XPS para hierro/CDs, localizados a 709 y 723.8 eV se asocian al Fe²⁺, mientras que los picos de 712.9 y 734.2 eV están relacionados con el Fe³⁺ en la Figura 28g (W. Wang et al. 2017). El espectro de alta resolución de Pb desplegó cuatro señales a 138,9, 143,5 eV asignadas a Pb²⁺, 138.2 y 141.7 eV a partir de Pb⁰ (Figura 28h). Mientras que Los picos correspondientes a Sn 3d5/2 y 3d3/2 se mostraron a 486,9 y 495 eV, (Basit et al. 2022) en los espectros de alta resolución (Figura 28i).

Adicionalmente se incluyen los espectros de alta resolución C1s, O1s y N1s de los iones metálicos adsorbidos en los CDs200. En el caso del sistema CDs/Fe³⁺ El espectro C 1s (Figura 29a) muestra cinco picos 283.3, 284.7, 286, 291 y 294.1 eV atribuidos a C-H, C-C/C=C, C=O, O-C=O/C/N y $\pi-\pi^*$, respectivamente (Dave, Park, and Dhayal 2015), (Skorupska et al. 2021). Los espectros de alta resolución de O 1s (Figura 29b) se resolvieron en tres señales a 529.5, 530.5 y 533 eV de O-C, C=O y HO-C/C-O-C, mientras que

los espectros de N 1s (Figura 29c) desplegó dos picos a 398,5 y 400,2 eV de NH₂ y N-C3 (B. Zhang et al. 2022). Para CDs/Pb²⁺, en el espectro C1s se observaron dos picos a 284.7 de los enlaces C-C/C=C y a 287.9 eV de los enlaces C=O (Figura 29d). El espectro de O1s revela la señal C=O a 530.3 eV y la C-O a 530.6 eV (Figura 29e). En este caso, la señal de nitrógeno podría superponerse con el pico de Pb 4d cerca de 400 eV.

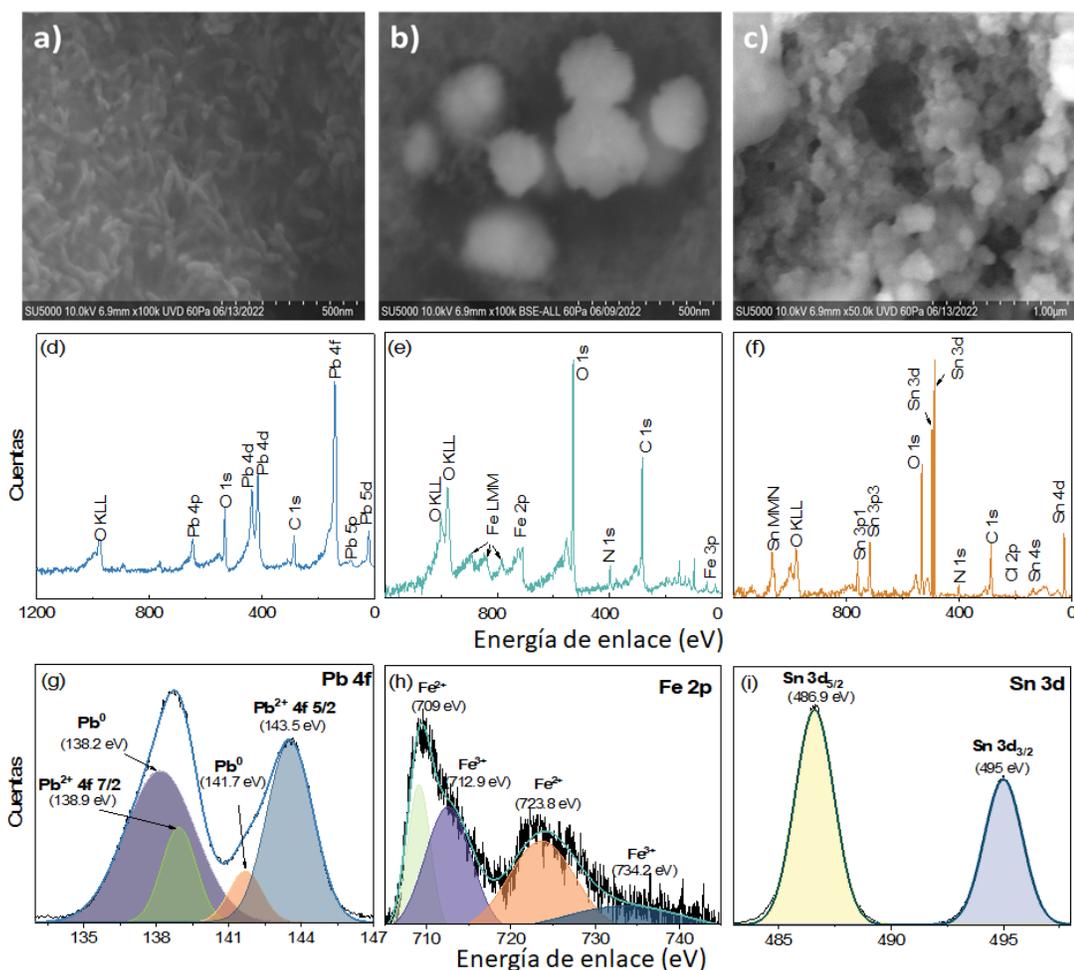


Figura 28. Imágenes FE-SEM de metales pesados adsorbidos en CDs (a) Fe³⁺, (b) Pb²⁺ y (c) Sn²⁺. Estudio XPS de (d) CD/Fe³⁺, (e) CDs/Pb²⁺ y (f) CDs/Sn²⁺ y espectro de alta resolución de (g) Fe 2p, (h) Pb 4f y (i) Sn 3d.

Posteriormente, para CDs/Sn²⁺ los espectros de C1s se resolvieron en cinco picos asignados a C-H (285.4 eV), C-C/C=C (286.9 eV), C=O (288.1 eV), O-

C=O/C-N, (292.9 eV) y π - π^* (295.8 eV) (Figura 29f). Los espectros de O1s muestran dos picos resueltos a 531.8 y 533.4 eV atribuidos a las bandas C=O y C-O (Figura 29g), respectivamente (Wu, Wang, and Wang 2020). La Figura 29h, presenta una señal de baja intensidad a 400eV para N1s.

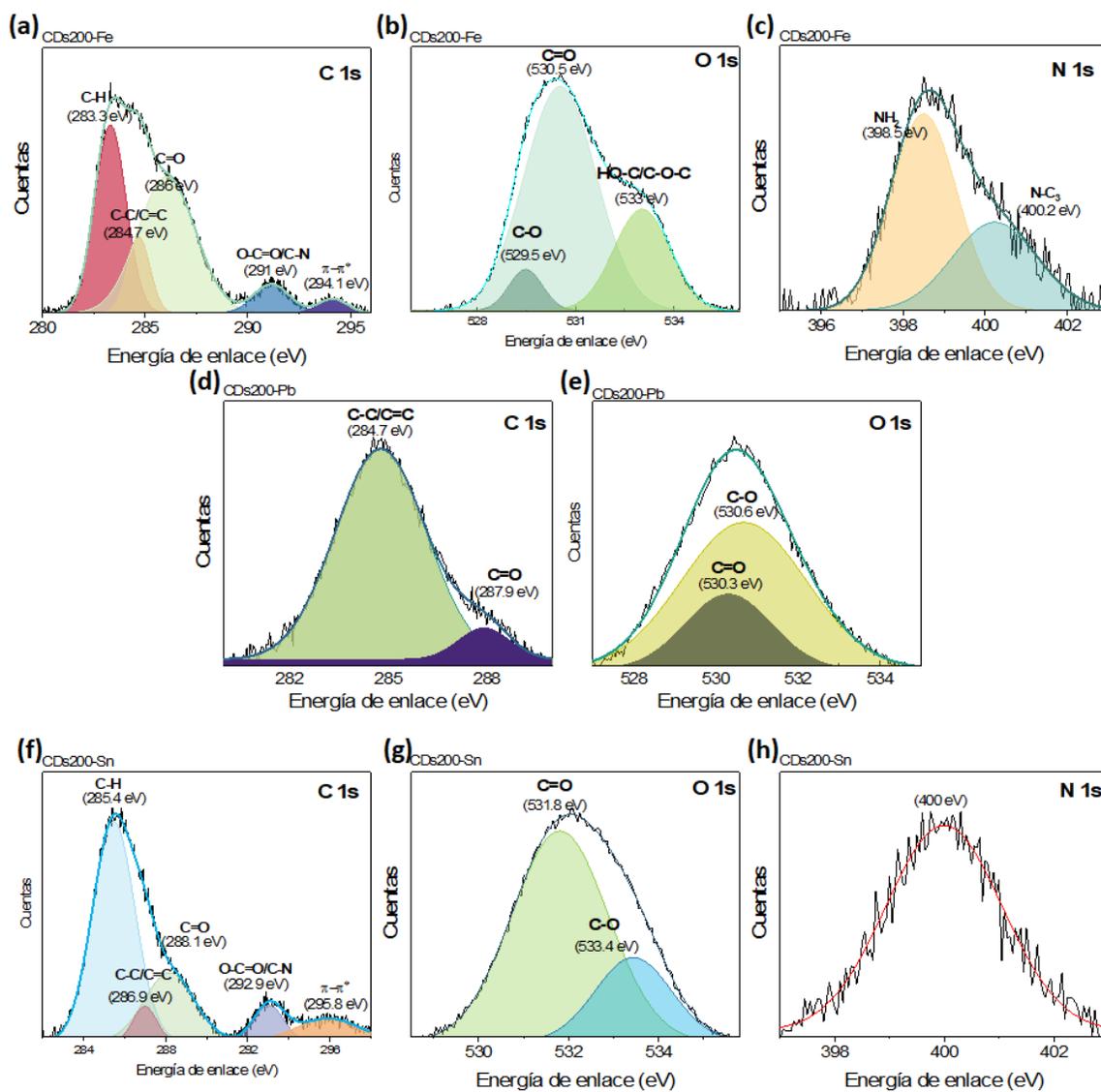


Figura 29. Deconvolución de espectros de XPS de alta resolución de partículas obtenidas después del proceso de adsorción usando los CDs200 (a) C1s, (b) O1s y (d) N1s para el sistema CDs/Fe³⁺. (d) C1s y (e) O1s para CDs/Pb²⁺. (f) C1s, (g) O1s y (h) N1s para CDs/Sn²⁺.

4.4.2 Posible mecanismo de adsorción CDs/M⁺

La carga negativa de los CDs de *P. dulce* (~-20 eV, debido a los grupos funcionales nitrógeno y oxígeno) es opuesta a la carga de iones metálicos, por lo tanto, la interacción electrostática es uno de los mecanismos de adsorción asociados más comunes y podría ser el mecanismo más probable para la adsorción de Sn²⁺.

La remoción del Pb²⁺ del agua se atribuye a un posible mecanismo de intercambio de electrones, como lo evidenció el análisis de XPS. Los CDs podrían conducir a una reducción de Pb²⁺ a Pb⁰ durante el proceso de adsorción. Además, los espectros XPS de alta resolución de O1s de los CDs mostraron una banda de C-O/C=O (530.9 eV) y otra relacionada con los enlaces C-OH/C-O-C (531.7 eV), mientras que los espectros de O1s correspondientes a las nanopartículas CDs/Pb²⁺ muestran sólo señales atribuidas a C-O/C=O (530.7/530.3 eV). La desaparición de la banda de C-OH podría estar relacionada con una interacción hidroxilo en la reducción de Pb²⁺ (Yongli Liu et al. 2016). Sin embargo, algunos informes sugieren que la reducción de Pb²⁺ se debe a la energía de XPS (en el caso de las películas de perovskita). En esta prueba, se examinaron dos tipos de CDs utilizados en la adsorción de Pb²⁺ al mismo tiempo, pero solo los CDs de *P. dulce* se indica la reducción del metal. La capacidad de adsorción y reducción de los CDs ha sido escasamente reportada para el plomo (Fouda-Mbanga, Prabakaran, and Pillay 2020), (L. Shen et al. 2013), (D. Dey et al. 2013), (Zhuo et al. 2015).

Los CDs también tienen propiedades redox para convertir Fe³⁺ en Fe²⁺, como fue reportado por Shariati-Rad et. al. quienes obtuvieron la reducción de este ion metálico utilizando CDs de uva y cebolla; la función de estos CDs como agente reductor puede relacionarse con los grupos hidroxilo (-OH) en la superficie de los CDs. En la reducción de Fe³⁺ a Fe²⁺, el -OH de los CDs podría promover la formación de grupos carbonilo (Shariati-Rad, Mohseninasab, and Parno 2018). Ver Figura 30.

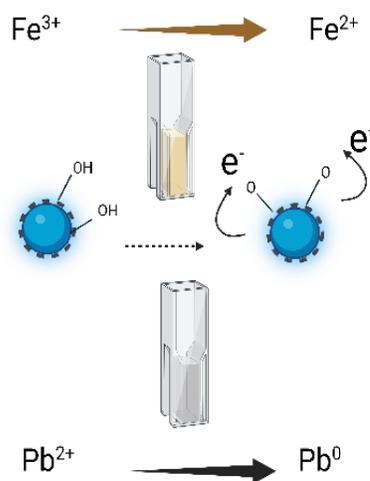


Figura 30. Posibles mecanismos de adsorción de hierro y plomo en presencia de los CDs.

Las principales aplicaciones de algunos CDs en relación a los iones metálicos se comparan en la Tabla 8.

Tabla 8. Detección, adsorción y reducción de iones metálicos contaminantes

Material	Complejidad de síntesis	Arreglo del sistema	Detección	Adsorción/eliminación	Reducción	Ref.
Sistema Chitosan-Montmorillonita	Simple	Complejo		Cu ²⁺ Ni ²⁺ Co ²⁺		(Assaad et al. 2007)
CDs de quitosano	Simple	Simple		Ag ¹⁺	Ag ¹⁺	(L. Shen et al. 2013)
Nanotubos de carbono y grafeno	Compleja	Simple	-	Pb ²⁺ Cd ²⁺ Cu ²⁺ Zn ²⁺		(J. Xu et al. 2018)
CDs de cebolla y CDs de uva	Simple	Simple			Fe ³⁺	(Shariati-Rad, Mohseninasab, and Parno 2018)
Copolímero de carboximetilquitosano-MACA (ácido alquil carboxílico mercapto)	Compleja	Complejo		Ni ²⁺		(Yongjun Sun et al. 2020)



CDs/Al ₂ O ₃ nanofibers 2020	Compleja	Complejo		Pb ²⁺		(Fouda-Mbanga, Prabakaran, and Pillay 2020)
CDs from carrot	Simple	Simple	Pb ²⁺ Ag ¹⁺ Al ³⁺ Cr ³⁺ Fe ³⁺ Hg ⁺	Cu ²⁺		(Zonglin Liu et al. 2021)
CDs from avocado seeds	Simple	Simple	Cu ²⁺ Cr ⁶⁺	Cu ²⁺		(Mejía Ávila et al. 2022)
Activated carbon (granules, powder and fibers), biochar, Graphene oxide, carbon nanotubes, commercial activated carbon	Compleja	Simple		Cu ²⁺ Pb ²⁺ Cd ²⁺ Zn ²⁺		(Mahesh et al. 2022)
CDs doped hydrogel particles	Compleja	Complejo		Pb ²⁺ Hg ²⁺ Cd ²⁺ Cr ³⁺		(Perumal et al. 2022)
CDs from <i>P. dulce</i>	Simple	Simple	Fe ³⁺ Sn ²⁺ Zn ²⁺	Fe ³⁺ Sn ²⁺ Pb ²⁺	Fe ³⁺ Pb ²⁺ (posible)Cr ⁶⁺	Este trabajo

De acuerdo a los resultados presentados en cada sección, se resalta la capacidad de los CDs de *P. dulce*, elaborados con métodos simples, apegados a principios de química verde y que cumplen principios de sostenibilidad, para detectar, para adsorber y reducir metales, contaminantes orgánicos y pesticidas.

Capítulo 5. Conclusiones y Perspectivas

5.1 Conclusiones

Se demostró la síntesis de un solo paso de CDs con emisión azul, a partir de las hojas de *Pithecellobium dulce* a tres diferentes condiciones de temperatura (200, 400 y 600°C). El análisis morfológico de los CDs mediante TEM reveló la formación de estructuras de forma quasi-esférica para los CDs200 y CDs400 mientras que para los CDs600 se observaron formas rectangulares que requieren ser estudiadas.

La presencia de grupos funcionales en la superficie de los CDs fue confirmada con el análisis de XPS que revelaron bandas correspondientes a enlaces C-O, C-C, C=C/C-N, C=O, C-OH/C-O-C, y C=N y N-H.

Los CDs presentaron una luminiscencia dependiente de la energía de excitación relacionada con la distribución de tamaño de partícula. La luminiscencia de los CDs se mantuvo estable/invariable bajo diferentes pH (2-13) y soluciones salinas de NaCl. Mientras que presentaron cambios lineales en la dependencia de la luminiscencia con la temperatura, por lo que los CDs200 pueden ser aplicados como sensores de temperatura.

Se analizó la respuesta óptica de los CDs a diferentes contaminantes del agua. Demostrando que los CDs pueden aplicarse como sensores ópticos de Cr y 4-NP con LOD de 0.9 nM y 10nM, respectivamente, en agua desionizada. La eficacia de los CD para la detección 4NP y Cr(VI) se demostró de igual forma en agua de río y de la llave.

La temperatura de síntesis y un cambio de concentración modificó la especificidad de los CDs200 y CDs400 hacia iones metálicos, mostrando la detección de Fe³⁺ (mediante apagado) y la presencia de iones de Zn²⁺ (encendido) mediante el incremento de luminiscencia.



Igualmente se observó que es posible la identificación de Sn^{2+} por apagado y (también por desplazamiento hacia el color rojo), mientras que los iones de Zn^{2+} (se desplazan hacia el color azul)

Los CDs preparados se utilizaron como sensores fluorescentes en la modalidad *ON-OFF-ON*, mediante la recuperación de PL en el sistema CDs/ Fe^{3+} , misma que se logró con la presencia de iones Zn^{2+} o el pesticida paraquat.

La remoción de Fe^{3+} , Pb^{2+} y Sn^{2+} del agua fue posible mediante adsorción cuando los CDs se expusieron a estos iones metálicos. Los resultados de XPS revelaron la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} y el Pb^{2+} a Pb^0 , lo que sugiere el papel de los CDs como agente reductor. El uso múltiple de los CDs de *P. dulce* como agente reductor verde, adsorbente y sensor óptico de iones metálicos del agua puede dar lugar a aplicaciones en el sector de la remediación ambiental.

5.2 Perspectivas

El desarrollo de puntos de carbono sostenibles ha incrementado el interés científico debido a que estos materiales, por sus propiedades, permiten una amplia gama de aplicaciones y considerándolos como una alternativa económicamente viable y sostenible frente a otros materiales. Sin embargo, se requieren mayores capacidades para controlar tamaños, pasivación, rendimientos cuánticos, métodos de purificación, etc. y también para profundizar en la comprensión de mecanismos de fluorescencia, apagado y de cada una de las interacciones con diferentes materiales para sus múltiples aplicaciones.

Referencias

- Ansi, V.A, and N.K Renuka. 2018. "Table Sugar Derived Carbon Dot – a Naked Eye Sensor for Toxic Pb²⁺ Ions." *Sensors and Actuators B: Chemical* 264: 67–75. doi:10.1016/j.snb.2018.02.167.
- Anuar, Nurul Kamilah Khairol, Huey Ling Tan, Ying Pei Lim, Mohamad Sufian So'aib, and Noor Fitrah Abu Bakar. 2021. "A Review on Multifunctional Carbon-Dots Synthesized From Biomass Waste: Design/ Fabrication, Characterization and Applications." *Frontiers in Energy Research* 9. doi:10.3389/fenrg.2021.626549.
- Anwar, Sadat, Haizhen Ding, Mingsheng Xu, Xiaolong Hu, Zhenzhen Li, Jingmin Wang, Li Liu, et al. 2019. "Recent Advances in Synthesis, Optical Properties, and Biomedical Applications of Carbon Dots." *ACS Applied Bio Materials* 2(6): 2317–38. doi:10.1021/acsabm.9b00112.
- Artyushkova, Kateryna. 2020. "Misconceptions in Interpretation of Nitrogen Chemistry from X-Ray Photoelectron Spectra." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 38(3): 031002. doi:10.1116/1.5135923.
- Assaad, E., A. Azzouz, D. Nistor, A.V. Ursu, T. Sajin, D.N. Miron, F. Monette, P. Niquette, and R. Hausler. 2007. "Metal Removal through Synergic Coagulation–Flocculation Using an Optimized Chitosan–Montmorillonite System." *Applied Clay Science* 37(3–4): 258–74. doi:10.1016/j.clay.2007.02.007.
- Astafiev, Artyom A., Aleksander M. Shakhov, Andreii S. Kritchenkov, Victor N. Khrustalev, Denis V. Shepel, Victor A. Nadochenko, and Alexander G. Tskhovrebov. 2021. "Femtosecond Laser Synthesis of Nitrogen-Doped Luminescent Carbon Dots from Acetonitrile." *Dyes and Pigments* 188: 109176. doi:10.1016/j.dyepig.2021.109176.
- Atchudan, Raji, Thomas Nesakumar Jebakumar Immanuel Edison, Kanikkai Raja Aseer, Suguna Perumal, Namachivayam Karthik, and Yong Rok Lee. 2018. "Highly Fluorescent Nitrogen-Doped Carbon Dots Derived from Phyllanthus Acidus Utilized as a Fluorescent Probe for Label-Free Selective Detection of Fe³⁺ Ions, Live Cell Imaging and Fluorescent Ink." *Biosensors and Bioelectronics* 99: 303–11. doi:10.1016/j.bios.2017.07.076.
- Atchudan, Raji, Thomas Nesakumar Jebakumar Immanuel Edison, Dasagrandhi Chakradhar, Suguna Perumal, Jae-Jin Shim, and Yong Rok Lee. 2017. "Facile Green Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Dots Using Chionanthus Retusus Fruit Extract and Investigation of Their Suitability for Metal Ion Sensing and Biological Applications." *Sensors and Actuators B: Chemical* 246: 497–509. doi:10.1016/j.snb.2017.02.119.
- Atchudan, Raji, Thomas Nesakumar Jebakumar Immanuel Edison, Suguna Perumal, Nallal Muthuchamy, and Yong Rok Lee. 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.
- Atchudan, Raji, Thomas Nesakumar Jebakumar Immanuel Edison, Suguna Perumal, Rajangam Vinodh, and Yong Rok Lee. 2019. "Betel-Derived Nitrogen-Doped Multicolor Carbon Dots for Environmental and Biological Applications." *Journal of Molecular Liquids* 296: 111817. doi:10.1016/j.molliq.2019.111817.

- 
- Atchudan, Raji, Thomas Nesakumar Jebakumar Immanuel Edison, Suguna Perumal, Rajangam Vinodh, Ashok K. Sundramoorthy, Rajendran Suresh Babu, and Yong Rok Lee. 2021. "Leftover Kiwi Fruit Peel-Derived Carbon Dots as a Highly Selective Fluorescent Sensor for Detection of Ferric Ion." *Chemosensors* 9(7): 166. doi:10.3390/chemosensors9070166.
- Bandi, Rajkumar, Bhagavanth Reddy Gangapuram, Ramakrishna Dadigala, Ravikumar Eslavath, Surya S. Singh, and Veerabhadram Guttena. 2016. "Facile and Green Synthesis of Fluorescent Carbon Dots from Onion Waste and Their Potential Applications as Sensor and Multicolour Imaging Agents." *RSC Advances* 6(34): 28633–39. doi:10.1039/C6RA01669C.
- Bao, Lei, Zhi-Ling Zhang, Zhi-Quan Tian, Li Zhang, Cui Liu, Yi Lin, Baoping Qi, and Dai-Wen Pang. 2011. "Electrochemical Tuning of Luminescent Carbon Nanodots: From Preparation to Luminescence Mechanism." *Advanced Materials* 23(48). doi:10.1002/adma.201102866.
- Baragau, Ioan-Alexandru, Zhen Lu, Nicholas P. Power, David J. Morgan, James Bowen, Pedro Diaz, and Suela Kellici. 2021. "Continuous Hydrothermal Flow Synthesis of S-Functionalised Carbon Quantum Dots for Enhanced Oil Recovery." *Chemical Engineering Journal* 405: 126631. doi:10.1016/j.cej.2020.126631.
- Basit, Muhammad Abdul, Zeeshan Tariq, Saira Zahid, Sheheryar Khan, Farrukh Arsalan Siddiqui, Muhammad Farooq Khan, Gohar Ali, and Tae Joo Park. 2022. "Morphologically Divergent Development of SnS Photocatalysts from Under-Utilized Ionic Precursors of SILAR Process." *Journal of Cluster Science* 33(6): 2443–54. doi:10.1007/s10876-021-02161-x.
- Başıoğlu, Aysel, Ümmühan Ocak, and Abidin Gümrükçüoğlu. 2020. "Synthesis of Microwave-Assisted Fluorescence Carbon Quantum Dots Using Roasted–Chickpeas and Its Applications for Sensitive and Selective Detection of Fe³⁺ Ions." *Journal of Fluorescence* 30(3): 515–26. doi:10.1007/s10895-019-02428-7.
- Bhatt, Shreya, Madhuri Bhatt, Anshu Kumar, Gaurav Vyas, Tejal Gajaria, and Parimal Paul. 2018. "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 and Surfaces B: Biointerfaces* 167: 126–33. doi:10.1016/j.colsurfb.2018.04.008.
- Bogireddy, N. K. R., R. Cruz Silva, Miguel A. Valenzuela, and Vivechana Agarwal. 2020. "4-Nitrophenol Optical Sensing with N Doped Oxidized Carbon Dots." *Journal of Hazardous Materials* 386: 121643. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121643.
- Bogireddy, Naveen Kumar Reddy, Victor Barba, and Vivechana Agarwal. 2019. "Nitrogen-Doped Graphene Oxide Dots-Based 'Turn-OFF' H₂O₂, Au(III), and 'Turn-OFF–ON' Hg(II) Sensors as Logic Gates and Molecular Keypad Locks." *ACS Omega* 4(6): 10702–13. doi:10.1021/acsomega.9b00858.
- Bogireddy, Naveen Kumar Reddy, Abdel Ghafour El Hachimi, Jesús Muñoz, Ana Laura Elías, Yu Lei, Mauricio Terrones, and Vivechana Agarwal. 2021. "Integration of Nitrogen-Doped Graphene Oxide Dots with Au Nanoparticles for Enhanced Electrochemical Hydrogen Evolution." *ACS Applied Nano Materials* 4(11): 11513–25. doi:10.1021/acsanm.1c01872.

- 
- Bogireddy, Naveen Kumar Reddy, Joel Lara, Lourdes Rodriguez Fragoso, and Vivechana Agarwal. 2020. "One-Step Hydrothermal Preparation of Highly Stable N Doped Oxidized Carbon Dots for Toxic Organic Pollutants Sensing and Bioimaging." *Chemical Engineering Journal* 401: 126097. doi:10.1016/j.cej.2020.126097.
- Bogireddy, Naveen Kumar Reddy, Sergio Eduardo Sotelo Rios, and Vivechana Agarwal. 2021. "Simple One Step Synthesis of Dual-Emissive Heteroatom Doped Carbon Dots for Acetone Sensing in Commercial Products and Cr (VI) Reduction." *Chemical Engineering Journal* 414: 128830. doi:10.1016/j.cej.2021.128830.
- Bolewski, Andrzej, Marta Matosz, Władysław Pohorecki, and Julio M. Del Hoyo-Meléndez. 2020. "Comparison of Neutron Activation Analysis (NAA) and Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (XRF) Spectrometry for the Non-Destructive Analysis of Coins Minted under the Early Piast Dynasty." *Radiation Physics and Chemistry* 171: 108699. doi:10.1016/j.radphyschem.2020.108699.
- Bressi, Viviana, Alina M. Balu, Daniela Iannazzo, and Claudia Espro. 2023. "Recent Advances in the Synthesis of Carbon Dots from Renewable Biomass by High-Efficient Hydrothermal and Microwave Green Approaches." *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 40: 100742. doi:10.1016/j.cogsc.2022.100742.
- Bu, Lingli, Jingdong Peng, Huanjun Peng, Shaopu Liu, Huan Xiao, Dan Liu, Ziyu Pan, et al. 2016. "Fluorescent Carbon Dots for the Sensitive Detection of Cr(VI) in Aqueous Media and Their Application in Test Papers." *RSC Advances* 6(98): 95469–75. doi:10.1039/C6RA19977A.
- Calabro, Rosemary L., Dong-Sheng Yang, and Doo Young Kim. 2018. "Liquid-Phase Laser Ablation Synthesis of Graphene Quantum Dots from Carbon Nano-Onions: Comparison with Chemical Oxidation." *Journal of Colloid and Interface Science* 527: 132–40. doi:10.1016/j.jcis.2018.04.113.
- Cao, Meng, Yong Li, Yunze Zhao, Chongyang Shen, Hongyan Zhang, and Yuanfang Huang. 2019. "A Novel Method for the Preparation of Solvent-Free, Microwave-Assisted and Nitrogen-Doped Carbon Dots as Fluorescent Probes for Chromium(VI) Detection and Bioimaging." *RSC Advances* 9(15): 8230–38. doi:10.1039/C9RA00290A.
- Cayuela, A., M. L. Soriano, C. Carrillo-Carrión, and M. Valcárcel. 2016. "Semiconductor and Carbon-Based Fluorescent Nanodots: The Need for Consistency." *Chemical Communications* 52(7): 1311–26. doi:10.1039/C5CC07754K.
- Chahal, Shawninder, Jun-Ray Macairan, Nariman Yousefi, Nathalie Tufenkji, and Rafik Naccache. 2021. "Green Synthesis of Carbon Dots and Their Applications." *RSC Advances* 11(41): 25354–63. doi:10.1039/D1RA04718C.
- Chatzimarkou, Anna, Theodoros G. Chatzimitakos, Athanasia Kasouni, Lamprini Sygellou, Apostolos Avgeropoulos, and Constantine D. Stalikas. 2018. "Selective FRET-Based Sensing of 4-Nitrophenol and Cell Imaging Capitalizing on the Fluorescent Properties of Carbon Nanodots from Apple Seeds." *Sensors and Actuators B: Chemical* 258: 1152–60. doi:10.1016/j.snb.2017.11.182.
- Chen, Bin Bin, Meng Li Liu, and Cheng Zhi Huang. 2020. "Carbon Dots-Based Composites for Catalytical Applications." *Green Chemistry*: 10.1039/D0GC01014F. doi:10.1039/D0GC01014F.

- 
- Chen, Ling, Jian Lu, Mai Luo, Hua Yu, Xiaojia Chen, Jiagang Deng, Xiaotao Hou, et al. 2022. "A Ratiometric Fluorescent Sensing System for the Selective and Ultrasensitive Detection of Pesticide Residues via the Synergetic Effects of Copper Nanoclusters and Carbon Quantum Dots." *Food Chemistry* 379: 132139. doi:10.1016/j.foodchem.2022.132139.
- Chen, Lintao, Cai-Feng Wang, Chang Liu, and Su Chen. 2023. "Facile Access to Fabricate Carbon Dots and Perspective of Large-Scale Applications." *Small* 19(31): 2206671. doi:10.1002/smll.202206671.
- Choi, Yuri, Yeongkyu Choi, Oh-Hoon Kwon, and Byeong-Su Kim. 2018. "Carbon Dots: Bottom-Up Syntheses, Properties, and Light-Harvesting Applications." *Chemistry - An Asian Journal* 13(6): 586–98. doi:10.1002/asia.201701736.
- Cui, L., X. Ren, J. Wang, and M. Sun. 2020. "Synthesis of Homogeneous Carbon Quantum Dots by Ultrafast Dual-Beam Pulsed Laser Ablation for Bioimaging." *Materials Today Nano* 12: 100091. doi:10.1016/j.mtnano.2020.100091.
- Cui, Lin, Xin Ren, Mengtao Sun, Haiyan Liu, and Lixin Xia. 2021. "Carbon Dots: Synthesis, Properties and Applications." *Nanomaterials* 11(12): 3419. doi:10.3390/nano11123419.
- D., Pooja, Lovepreet Singh, Anupma Thakur, and Praveen Kumar. 2019. "Green Synthesis of Glowing Carbon Dots from Carica Papaya Waste Pulp and Their Application as a Label-Free Probe for Chromium Detection in Water." *Sensors and Actuators B: Chemical* 283: 363–72. doi:10.1016/j.snb.2018.12.027.
- Dang, Hui, Li-Kai Huang, Yan Zhang, Cai-Feng Wang, and Su Chen. 2016. "Large-Scale Ultrasonic Fabrication of White Fluorescent Carbon Dots." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55(18): 5335–41. doi:10.1021/acs.iecr.6b00894.
- Das, Manita, Harshil Thakkar, Divyesh Patel, and Sonal Thakore. 2021. "Repurposing the Domestic Organic Waste into Green Emissive Carbon Dots and Carbonized Adsorbent: A Sustainable Zero Waste Process for Metal Sensing and Dye Sequestration." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9(5): 106312. doi:10.1016/j.jece.2021.106312.
- Dave, Kashyap, Kyung Hee Park, and Marshal Dhayal. 2015. "Characteristics of Ultrasonication Assisted Assembly of Gold Nanoparticles in Hydrazine Reduced Graphene Oxide." *RSC Advances* 5(130): 107348–54. doi:10.1039/C5RA23018G.
- Deng, Jiankang, Jing Hu, Juanjuan Zhao, Nan An, Kuijing Liang, Qinghua Wang, Zhiqiang Zhang, Rongrong Wu, and Fuyuan Zhang. 2021. "Eco Friendly Synthesis of Fluorescent Carbon Dots for the Sensitive Detection of Ferric Ions and Cell Imaging." *Arabian Journal of Chemistry* 14(7): 103195. doi:10.1016/j.arabjc.2021.103195.
- Devi, Pooja, Shefali Saini, and Ki-Hyun Kim. 2019. "The Advanced Role of Carbon Quantum Dots in Nanomedical Applications." *Biosensors and Bioelectronics* 141: 111158. doi:10.1016/j.bios.2019.02.059.
- Dey, Deepa, Tamalika Bhattacharya, Biju Majumdar, Sonam Mandani, Bhagwati Sharma, and Tridib K. Sarma. 2013. "Carbon Dot Reduced Palladium Nanoparticles as Active

- Catalysts for Carbon–Carbon Bond Formation.” *Dalton Transactions* 42(38): 13821. doi:10.1039/c3dt51234g.
- Dey, Sunita, A. Govindaraj, Kanishka Biswas, and C.N.R. Rao. 2014. “Luminescence Properties of Boron and Nitrogen Doped Graphene Quantum Dots Prepared from Arc-Discharge-Generated Doped Graphene Samples.” *Chemical Physics Letters* 595–596: 203–8. doi:10.1016/j.cplett.2014.02.012.
- Dhenadhayalan, Namasivayam, and King-Chuen Lin. 2015. “Chemically Induced Fluorescence Switching of Carbon-Dots and Its Multiple Logic Gate Implementation.” *Scientific Reports* 5(1): 10012. doi:10.1038/srep10012.
- Dhenadhayalan, Namasivayam, King-Chuen Lin, and Tawfik A. Saleh. 2020. “Recent Advances in Functionalized Carbon Dots toward the Design of Efficient Materials for Sensing and Catalysis Applications.” *Small* 16(1): 1905767. doi:10.1002/sml.201905767.
- Diao, Haipeng, Tingting Li, Rong Zhang, Yu Kang, Wen Liu, Yanhua Cui, Shuangyan Wei, et al. 2018. “Facile and Green Synthesis of Fluorescent Carbon Dots with Tunable Emission for Sensors and Cells Imaging.” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 200: 226–34. doi:10.1016/j.saa.2018.04.029.
- Ding, Hui, Xue-Hua Li, Xiao-Bo Chen, Ji-Shi Wei, Xiao-Bing Li, and Huan-Ming Xiong. 2020. “Surface States of Carbon Dots and Their Influences on Luminescence.” *Journal of Applied Physics* 127(23): 231101. doi:10.1063/1.5143819.
- Dolai, Susmita, Susanta Kumar Bhunia, Sathish Rajendran, Varsha UshaVipinachandran, Sekhar Chandra Ray, and Petr Kluson. 2021. “Tunable Fluorescent Carbon Dots: Synthesis Progress, Fluorescence Origin, Selective and Sensitive Volatile Organic Compounds Detection.” *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 46(4): 349–70. doi:10.1080/10408436.2020.1830750.
- Doñate-Buendia, Carlos, Rafael Torres-Mendieta, Alexander Pyatenko, Eva Falomir, Mercedes Fernández-Alonso, and Gladys Mínguez-Vega. 2018. “Fabrication by Laser Irradiation in a Continuous Flow Jet of Carbon Quantum Dots for Fluorescence Imaging.” *ACS Omega* 3(3): 2735–42. doi:10.1021/acsomega.7b02082.
- Dražić, Tonko, Nikos Kühl, Mila M. Leuthold, Mira A.M. Behnam, and Christian D. Klein. 2021. “Efficiency Improvements and Discovery of New Substrates for a SARS-CoV-2 Main Protease FRET Assay.” *SLAS Discovery* 26(9): 1189–99. doi:10.1177/24725552211020681.
- Du, Fuyou, Lingshun Sun, Qiulian Zen, Wei Tan, Zhenfang Cheng, Guihua Ruan, and Jianping Li. 2019. “A Highly Sensitive and Selective ‘on-off-on’ Fluorescent Sensor Based on Nitrogen Doped Graphene Quantum Dots for the Detection of Hg²⁺ and Paraquat.” *Sensors and Actuators B: Chemical* 288: 96–103. doi:10.1016/j.snb.2019.02.109.
- Edison, Thomas Nesakumar Jebakumar Immanuel, Raji Atchudan, Mathur Gopalakrishnan Sethuraman, Jae-Jin Shim, and Yong Rok Lee. 2016. “Microwave Assisted Green Synthesis of Fluorescent N-Doped Carbon Dots: Cytotoxicity and Bio-Imaging Applications.” *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 161: 154–61. doi:10.1016/j.jphotobiol.2016.05.017.

- 
- El-Shaheny, Rania, Sakura Yoshida, and Takeshi Fuchigami. 2020. "Graphene Quantum Dots as a Nanoprobe for Analysis of O- and p-Nitrophenols in Environmental Water Adopting Conventional Fluorometry and Smartphone Image Processing-Assisted Paper-Based Analytical Device. In-Depth Study of Sensing Mechanisms." *Microchemical Journal* 158: 105241. doi:10.1016/j.microc.2020.105241.
- Esfandiari, Neda, Zeinab Bagheri, Hamide Ehtesabi, Zahra Fatahi, Hossein Tavana, and Hamid Latifi. 2019. "Effect of Carbonization Degree of Carbon Dots on Cytotoxicity and Photo-Induced Toxicity to Cells." *Heliyon* 5(12): e02940. doi:10.1016/j.heliyon.2019.e02940.
- Essner, Jeremy B., Charles H. Laber, Sudhir Ravula, Luis Polo-Parada, and Gary A. Baker. 2016. "Pee-Dots: Biocompatible Fluorescent Carbon Dots Derived from the Upcycling of Urine." *Green Chemistry* 18(1): 243–50. doi:10.1039/C5GC02032H.
- Fang, Mengyuan, Boyang Wang, Xiaoli Qu, Senrui Li, Jinsheng Huang, Jiangnan Li, Siyu Lu, and Nan Zhou. 2024. "State-of-the-Art of Biomass-Derived Carbon Dots: Preparation, Properties, and Applications." *Chinese Chemical Letters* 35(1): 108423. doi:10.1016/j.ccl.2023.108423.
- Fouda-Mbanga, B.G., E. Prabakaran, and K. Pillay. 2020. "Synthesis and Characterization of CDs/Al₂O₃ Nanofibers Nanocomposite for Pb²⁺ Ions Adsorption and Reuse for Latent Fingerprint Detection." *Arabian Journal of Chemistry* 13(8): 6762–81. doi:10.1016/j.arabj.2020.06.030.
- Gallareta-Olivares, Guillermo, Andrea Rivas-Sanchez, Angelica Cruz-Cruz, Syed Makhdoom Hussain, Reyna Berenice González-González, María Fernanda Cárdenas-Alcaide, Hafiz M.N. Iqbal, and Roberto Parra-Saldívar. 2023. "Metal-Doped Carbon Dots as Robust Nanomaterials for the Monitoring and Degradation of Water Pollutants." *Chemosphere* 312: 137190. doi:10.1016/j.chemosphere.2022.137190.
- Gao, Ningxiao, Libing Huang, Tianya Li, Jinghui Song, Hengwei Hu, Yong Liu, and Seeram Ramakrishna. 2020. "Application of Carbon Dots in Dye-sensitized Solar Cells: A Review." *Journal of Applied Polymer Science* 137(10): 48443. doi:10.1002/app.48443.
- Garg, Anjali Kumari, Jaidev Kaushik, Deepika Saini, Ruchi Aggarwal, and Sumit Kumar Sonkar. 2022. "Doped Carbon Dots for the Selective Sensing of Hexavalent Chromium in Water." *Journal of The Institution of Engineers (India): Series E* 103(1): 157–65. doi:10.1007/s40034-020-00188-9.
- Ge, Min, Xun Huang, Jiaxin Ni, Youqi Han, Chunlei Zhang, Shujun Li, Jun Cao, et al. 2021. "One-Step Synthesis of Self-Quenching-Resistant Biomass-Based Solid-State Fluorescent Carbon Dots with High Yield for White Lighting Emitting Diodes." *Dyes and Pigments* 185: 108953. doi:10.1016/j.dyepig.2020.108953.
- Georgakilas, Vasilios, Jason A. Perman, Jiri Tucek, and Radek Zboril. 2015. "Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures." *Chemical Reviews* 115(11): 4744–4822. doi:10.1021/cr500304f.
- Gu, Dan, Shaoming Shang, Qin Yu, and Jie Shen. 2016. "Green Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Dots from Lotus Root for Hg(II) Ions Detection and Cell Imaging." *Applied Surface Science* 390: 38–42. doi:10.1016/j.apsusc.2016.08.012.

- 
- Gudimella, Krishna Kanthi, Tejaswini Appidi, Hui-Fen Wu, Venkateswararao Battula, Anil Jogdand, Aravind Kumar Rengan, and Gangaraju Gedda. 2021. "Sand Bath Assisted Green Synthesis of Carbon Dots from Citrus Fruit Peels for Free Radical Scavenging and Cell Imaging." *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 197: 111362. doi:10.1016/j.colsurfb.2020.111362.
- Gupta, Abhishek, Navneet Chandra Verma, Syamantak Khan, Shalini Tiwari, Abhishek Chaudhary, and Chayan Kanti Nandi. 2016. "Paper Strip Based and Live Cell Ultrasensitive Lead Sensor Using Carbon Dots Synthesized from Biological Media." *Sensors and Actuators B: Chemical* 232: 107–14. doi:10.1016/j.snb.2016.03.110.
- Gupta, Tarun, Swatantra Pratap Singh, Prashant Rajput, and Avinash Kumar Agarwal, eds. 2020. *Measurement, Analysis and Remediation of Environmental Pollutants*. Singapore: Springer Singapore. doi:10.1007/978-981-15-0540-9.
- Han, Lei, Shi Gang Liu, Jiang Xue Dong, Jia Yu Liang, Ling Jie Li, Nian Bing Li, and Hong Qun Luo. 2017. "Facile Synthesis of Multicolor Photoluminescent Polymer Carbon Dots with Surface-State Energy Gap-Controlled Emission." *J. Mater. Chem. C* 5(41): 10785–93. doi:10.1039/C7TC03314A.
- Han, Wenyan, Degang Li, Manqi Zhang, Hu Ximin, Xiaoguang Duan, Shaomin Liu, and Shaobin Wang. 2020. "Photocatalytic Activation of Peroxymonosulfate by Surface-Tailored Carbon Quantum Dots." *Journal of Hazardous Materials* 395: 122695. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122695.
- He, Chuang, Peng Xu, Xuanhan Zhang, and Wujian Long. 2022. "The Synthetic Strategies, Photoluminescence Mechanisms and Promising Applications of Carbon Dots: Current State and Future Perspective." *Carbon* 186: 91–127. doi:10.1016/j.carbon.2021.10.002.
- He, Guili, Minghan Xu, Mengjun Shu, Xiaolin Li, Zhi Yang, Liling Zhang, Yanjie Su, Nantao Hu, and Yafei Zhang. 2016. "Rapid Solid-Phase Microwave Synthesis of Highly Photoluminescent Nitrogen-Doped Carbon Dots for Fe³⁺ Detection and Cellular Bioimaging." *Nanotechnology* 27(39): 395706. doi:10.1088/0957-4484/27/39/395706.
- He, Ziguo, Jiaxu Liu, Cheng Zhang, Yudie Sun, Qian Chen, Jian Zhang, Shengjun Liu, et al. 2023. "Spectrally Tunable Humic Acid-Based Carbon Dots: A Simple Platform for Metronidazole and Ornidazole Sensing in Multiple Real Samples." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 415(18): 4221–32. doi:10.1007/s00216-022-04291-1.
- Hebbar, Akshatha, Raja Selvaraj, Ramesh Vinayagam, Thivaharan Varadavenkatesan, Ponnusamy Senthil Kumar, Pham Anh Duc, and Gayathri Rangasamy. 2023. "A Critical Review on the Environmental Applications of Carbon Dots." *Chemosphere* 313: 137308. doi:10.1016/j.chemosphere.2022.137308.
- Herrera-Ramirez, Jose Martin, Raul Perez-Bustamante, and Alfredo Aguilar-Elguezabal. 2019. "An Overview of the Synthesis, Characterization, and Applications of Carbon Nanotubes." In *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites*, Elsevier, 47–75. doi:10.1016/B978-0-12-813248-7.00002-X.
- Hou, Shi-da, Shi-lu Zhou, Shu-ming Zhang, and Hong-guang Li. 2021. "Carbon-Dot-Based Solid-State Luminescent Materials: Synthesis and Applications in White Light Emitting

- Diodes and Optical Sensors.” *New Carbon Materials* 36(3): 527–45. doi:10.1016/S1872-5805(21)60042-2.
- Hu, Jingyu, Yuanqiang Sun, Aaron Albert Aryee, Lingbo Qu, Ke Zhang, and Zhaohui Li. 2022. “Mechanisms for Carbon Dots-Based Chemosensing, Biosensing, and Bioimaging: A Review.” *Analytica Chimica Acta* 1209: 338885. doi:10.1016/j.aca.2021.338885.
- Hu, Yaoping, and Zhijin Gao. 2020. “Sewage Sludge in Microwave Oven: A Sustainable Synthetic Approach toward Carbon Dots for Fluorescent Sensing of Para-Nitrophenol.” *Journal of Hazardous Materials* 382: 121048. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121048.
- Huang, Gang, Xing Chen, Cong Wang, Hongyu Zheng, Zuqiang Huang, Dong Chen, and Haihui Xie. 2017. “Photoluminescent Carbon Dots Derived from Sugarcane Molasses: Synthesis, Properties, and Applications.” *RSC Adv.* 7(75): 47840–47. doi:10.1039/C7RA09002A.
- Huang, Shan, Erli Yang, Jiandong Yao, Xu Chu, Yi Liu, and Qi Xiao. 2019. “Nitrogen, Phosphorus and Sulfur Tri-Doped Carbon Dots Are Specific and Sensitive Fluorescent Probes for Determination of Chromium(VI) in Water Samples and in Living Cells.” *Microchimica Acta* 186(12): 851. doi:10.1007/s00604-019-3941-4.
- Hutton, Georgina A. M., Benjamin C. M. Martindale, and Erwin Reisner. 2017. “Carbon Dots as Photosensitisers for Solar-Driven Catalysis.” *Chemical Society Reviews* 46(20): 6111–23. doi:10.1039/C7CS00235A.
- Isnaeni, Yuliati Herbani, and Maria Margaretha Suliyanti. 2018. “Concentration Effect on Optical Properties of Carbon Dots at Room Temperature.” *Journal of Luminescence* 198: 215–19. doi:10.1016/j.jlumin.2018.02.012.
- Jayanthi, Muruganandam, Sengan Megarajan, Siva Bala Subramaniyan, Ravi Kanth Kamlekar, and Anbazhagan Veerappan. 2019. “A Convenient Green Method to Synthesize Luminescent Carbon Dots from Edible Carrot and Its Application in Bioimaging and Preparation of Nanocatalyst.” *Journal of Molecular Liquids* 278: 175–82. doi:10.1016/j.molliq.2019.01.070.
- Jelinek, Raz. 2017. *Carbon Quantum Dots*. Cham: Springer International Publishing. doi:10.1007/978-3-319-43911-2.
- Jia, Lei, Rujie Chen, Jun Xu, Lina Zhang, Xiangzhen Chen, Ning Bi, Jian Gou, and Tongqian Zhao. 2021. “A Stick-like Intelligent Multicolor Nano-Sensor for the Detection of Tetracycline: The Integration of Nano-Clay and Carbon Dots.” *Journal of Hazardous Materials* 413. doi:10.1016/j.jhazmat.2021.125296.
- Jiang, Xueqin, Jianbo Huang, Tianying Chen, Qiang Zhao, Feng Xu, and Xueming Zhang. 2020. “Synthesis of Hemicellulose/Deep Eutectic Solvent Based Carbon Quantum Dots for Ultrasensitive Detection of Ag⁺ and L-Cysteine with ‘off-on’ Pattern.” *International Journal of Biological Macromolecules* 153: 412–20. doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.03.026.
- Jin, Xiaozhe, Xiaobo Sun, Guo Chen, Laixuan Ding, Yanhua Li, Zhike Liu, Zhijian Wang, et al. 2015. “pH-Sensitive Carbon Dots for the Visualization of Regulation of Intracellular pH inside Living Pathogenic Fungal Cells.” *Carbon* 81: 388–95. doi:10.1016/j.carbon.2014.09.071.

- John, Bony K., Neenamol John, Sneha Mathew, Binila K. Korah, Mamatha Susan Punnoose, and Beena Mathew. 2022. "Fluorescent Carbon Quantum Dots as a Novel Solution and Paper Strip-Based Dual Sensor for the Selective Detection of Cr(VI) Ions." *Diamond and Related Materials* 126: 109138. doi:10.1016/j.diamond.2022.109138.
- Júnior, Afonso Henrique da Silva, Domingos Lusitâneo Pier Macuvele, Humberto Gracher Riella, Cíntia Soares, and Natan Padoin. 2021. "Are Carbon Dots Effective for Ion Sensing and Antiviral Applications? A State-of-the-Art Description from Synthesis Methods to Cost Evaluation." *Journal of Materials Research and Technology* 12: 688–716. doi:10.1016/j.jmrt.2021.02.069.
- Kailasa, Suresh Kumar, Siyoung Ha, Seung Hoon Baek, Le Minh Tu Phan, Sangjun Kim, Kyungwon Kwak, and Tae Jung Park. 2019. "Tuning of Carbon Dots Emission Color for Sensing of Fe³⁺ Ion and Bioimaging Applications." *Materials Science and Engineering: C* 98: 834–42. doi:10.1016/j.msec.2019.01.002.
- Kang, Chao, Ying Huang, Hui Yang, Xiu Fang Yan, and Zeng Ping Chen. 2020. "A Review of Carbon Dots Produced from Biomass Wastes." *Nanomaterials* 10(11): 2316. doi:10.3390/nano10112316.
- Kansara, Vrushti, Sanjay Tiwari, and Mitali Patel. 2022. "Graphene Quantum Dots: A Review on the Effect of Synthesis Parameters and Theranostic Applications." *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 217: 112605. doi:10.1016/j.colsurfb.2022.112605.
- Kashani, Hedyeh Mahmood, Tayyebeh Madrakian, Abbas Afkhami, Frouzandeh Mahjoubi, and Mohammad Amin Moosavi. 2019. "Bottom-up and Green-Synthesis Route of Amino Functionalized Graphene Quantum Dot as a Novel Biocompatible and Label-Free Fluorescence Probe for in Vitro Cellular Imaging of Human ACHN Cell Lines." *Materials Science and Engineering: B* 251: 114452. doi:10.1016/j.mseb.2019.114452.
- Kaur, Inderbir, Vandana Batra, Naveen Kumar Reddy Bogireddy, Simei Darinel Torres Landa, and Vivechana Agarwal. 2023. "Detection of Organic Pollutants, Food Additives and Antibiotics Using Sustainable Carbon Dots." *Food Chemistry* 406: 135029. doi:10.1016/j.foodchem.2022.135029.
- Kehrer, Matthias, Jiri Duchoslav, Andreas Hinterreiter, Munise Cobet, Alen Mehic, Thomas Stehrer, and David Stifter. 2019. "XPS Investigation on the Reactivity of Surface Imine Groups with TFAA." *Plasma Processes and Polymers* 16(4): 1800160. doi:10.1002/ppap.201800160.
- Kim, Jung Kyu, Sang Jin Kim, Myung Jin Park, Sukang Bae, Sung-Pyo Cho, Qing Guo Du, Dong Hwan Wang, Jong Hyeok Park, and Byung Hee Hong. 2015. "Surface-Engineered Graphene Quantum Dots Incorporated into Polymer Layers for High Performance Organic Photovoltaics." *Scientific Reports* 5(1): 14276. doi:10.1038/srep14276.
- Kokorina, Alina A., Andrei V. Sapelkin, Gleb B. Sukhorukov, and Irina Yu. Goryacheva. 2019. "Luminescent Carbon Nanoparticles Separation and Purification." *Advances in Colloid and Interface Science* 274: 102043. doi:10.1016/j.cis.2019.102043.
- Kondratenko, Tamara, Oleg Ovchinnikov, Irina Grevtseva, Mikhail Smirnov, Oksana Erina, Vladimir Khokhlov, Boris Darinsky, and Elena Tatianina. 2020. "Thioglycolic Acid FTIR

- Spectra on Ag₂S Quantum Dots Interfaces.” *Materials* 13(4): 909. doi:10.3390/ma13040909.
- Kumar, Mohit, Shivesh Sabbarwal, P.K. Mishra, and S.N. Upadhyay. 2019. “Thermal Degradation Kinetics of Sugarcane Leaves (*Saccharum Officinarum* L) Using Thermo-Gravimetric and Differential Scanning Calorimetric Studies.” *Bioresource Technology* 279: 262–70. doi:10.1016/j.biortech.2019.01.137.
- Kurdekar, Aditya, L. A. Avinash Chunduri, Eswarappa Pradeep Bulagonda, Mohan Kumar Haleyurgirisetty, Venkataramaniah Kamiseti, and Indira K. Hewlett. 2016. “Comparative Performance Evaluation of Carbon Dot-Based Paper Immunoassay on Whatman Filter Paper and Nitrocellulose Paper in the Detection of HIV Infection.” *Microfluidics and Nanofluidics* 20(7): 99. doi:10.1007/s10404-016-1763-9.
- Ladeia Ramos, Ramatissa, Victor Rezende Moreira, and Miriam Cristina Santos Amaral. 2024. “Phenolic Compounds in Water: Review of Occurrence, Risk, and Retention by Membrane Technology.” *Journal of Environmental Management* 351: 119772. doi:10.1016/j.jenvman.2023.119772.
- Lai, Chih-Wei, Yi-Hsuan Hsiao, Yung-Kang Peng, and Pi-Tai Chou. 2012. “Facile Synthesis of Highly Emissive Carbon Dots from Pyrolysis of Glycerol; Gram Scale Production of Carbon Dots/mSiO₂ for Cell Imaging and Drug Release.” *Journal of Materials Chemistry* 22(29): 14403. doi:10.1039/c2jm32206d.
- Lan, Xuyan, Hua Ren, Xin Yang, Jue Wang, Peili Gao, and Yong Zhang. 2020. “A Facile Microwave-Assisted Synthesis of Highly Crystalline Red Carbon Dots by Adjusting the Reaction Solvent for White Light-Emitting Diodes.” *Nanotechnology* 31(21): 215704. doi:10.1088/1361-6528/ab71b6.
- Latha, M., R. Aruna-Devi, N. K. R. Bogireddy, Sergio E. S. Rios, W. L. Mochan, J. Castellon-Urbe, and V. Agarwal. 2020. “N-Doped Oxidized Carbon Dots for Methanol Sensing in Alcoholic Beverages.” *RSC Advances* 10(38): 22522–32. doi:10.1039/D0RA02694H.
- Lee, Hye Jin, Jayasmita Jana, Jin Suk Chung, and Seung Hyun Hur. 2020. “Uncovering the Actual Inner-Filter Effect between Highly Efficient Carbon Dots and Nitroaromatics.” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 236: 118342. doi:10.1016/j.saa.2020.118342.
- Li, Jianping, Man Li, Lifeng Tian, Yue Qiu, Qianwen Yu, Xuhui Wang, Rong Guo, and Qin He. 2020. “Facile Strategy by Hyaluronic Acid Functional Carbon Dot-Doxorubicin Nanoparticles for CD44 Targeted Drug Delivery and Enhanced Breast Cancer Therapy.” *International Journal of Pharmaceutics* 578: 119122. doi:10.1016/j.ijpharm.2020.119122.
- Li, Meixiu, Tao Chen, J. Justin Gooding, and Jingquan Liu. 2019. “Review of Carbon and Graphene Quantum Dots for Sensing.” *ACS Sensors* 4(7): 1732–48. doi:10.1021/acssensors.9b00514.
- Li, Shuo, Lin Li, Hanyu Tu, Hao Zhang, Debbie S. Silvester, Craig E. Banks, Guoqiang Zou, Hongshuai Hou, and Xiaobo Ji. 2021. “The Development of Carbon Dots: From the Perspective of Materials Chemistry.” *Materials Today*. doi:10.1016/j.mattod.2021.07.028.

- 
- Li, Xiangcao, Shaojing Zhao, Baoling Li, Ke Yang, Minhuan Lan, and Lintao Zeng. 2021. "Advances and Perspectives in Carbon Dot-Based Fluorescent Probes: Mechanism, and Application." *Coordination Chemistry Reviews* 431: 213686. doi:10.1016/j.ccr.2020.213686.
- Li, Yongsheng, Xiaoxia Zhong, Amanda E. Rider, Scott A. Furman, and Kostya (Ken) Ostrikov. 2014. "Fast, Energy-Efficient Synthesis of Luminescent Carbon Quantum Dots." *Green Chem.* 16(5): 2566–70. doi:10.1039/C3GC42562B.
- Li, Yuan, Xiao-Xue Jiang, Jia-Xiu Xie, and Yun-kai Lv. 2022. "Recent Advances in the Application and Mechanism of Carbon Dots/Metal-Organic Frameworks Hybrids in Photocatalysis and the Detection of Environmental Pollutants." *Chemistry – An Asian Journal* 17(13): e202200283. doi:10.1002/asia.202200283.
- Li, Zeyu, Ling Wang, Yu Li, Yiyu Feng, and Wei Feng. 2019. "Frontiers in Carbon Dots: Design, Properties and Applications." *Materials Chemistry Frontiers* 3(12): 2571–2601. doi:10.1039/C9QM00415G.
- Li, Zhiyong, Qinghui Wang, Zhengxin Zhou, Shengnan Zhao, Shuangling Zhong, Lifeng Xu, Yan Gao, and Xuejun Cui. 2021. "Green Synthesis of Carbon Quantum Dots from Corn Stalk Shell by Hydrothermal Approach in Near-Critical Water and Applications in Detecting and Bioimaging." *Microchemical Journal* 166: 106250. doi:10.1016/j.microc.2021.106250.
- Liang, Kaixin, Liqiang Wang, Ying Xu, Yong Fang, Yin Fang, Wei Xia, and You-Nian Liu. 2020. "Carbon Dots Self-Decorated Heteroatom-Doped Porous Carbon with Superior Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction." *Electrochimica Acta* 335: 135666. doi:10.1016/j.electacta.2020.135666.
- Lim, Chee Shan, Katerina Hola, Adriano Ambrosi, Radek Zboril, and Martin Pumera. 2015. "Graphene and Carbon Quantum Dots Electrochemistry." *Electrochemistry Communications* 52: 75–79. doi:10.1016/j.elecom.2015.01.023.
- Liu, Hui, Yue Zhang, Jia Hui Liu, Peng Hou, Jun Zhou, and Cheng Zhi Huang. 2017. "Preparation of Nitrogen-Doped Carbon Dots with High Quantum Yield from Bombyx Mori Silk for Fe(III) Ions Detection." *RSC Adv.* 7(80): 50584–90. doi:10.1039/C7RA10130A.
- Liu, Meng Li, Bin Bin Chen, Chun Mei Li, and Cheng Zhi Huang. 2019. "Carbon Dots: Synthesis, Formation Mechanism, Fluorescence Origin and Sensing Applications." *Green Chemistry* 21(3): 449–71. doi:10.1039/C8GC02736F.
- Liu, Mengli. 2020. "Optical Properties of Carbon Dots: A Review." *Nanoarchitectonics* 1(1): 1–12. doi:10.37256/nat.112020124.1-12.
- Liu, Yanhong, Hui Huang, Weijing Cao, Baodong Mao, Yang Liu, and Zhenhui Kang. 2020. "Advances in Carbon Dots: From the Perspective of Traditional Quantum Dots." *Materials Chemistry Frontiers*: 10.1039/D0QM00090F. doi:10.1039/D0QM00090F.
- Liu, Yongli, Qingxiang Zhou, Jing Li, Man Lei, and Xiuyi Yan. 2016. "Selective and Sensitive Chemosensor for Lead Ions Using Fluorescent Carbon Dots Prepared from Chocolate by One-Step Hydrothermal Method." *Sensors and Actuators B: Chemical* 237: 597–604. doi:10.1016/j.snb.2016.06.092.

- 
- Liu, Zhaoying, Wenying Jin, Fangxiao Wang, Tuanchuan Li, Jinfang Nie, Wencheng Xiao, Qing Zhang, and Yun Zhang. 2019. "Ratiometric Fluorescent Sensing of Pb²⁺ and Hg²⁺ with Two Types of Carbon Dot Nanohybrids Synthesized from the Same Biomass." *Sensors and Actuators B: Chemical* 296: 126698. doi:10.1016/j.snb.2019.126698.
- Liu, Zonglin, Baoqiang Li, Xinyao Shi, Li Li, Yujie Feng, Dechang Jia, and Yu Zhou. 2021. "Target-Oriented Synthesis of High Synthetic Yield Carbon Dots with Tailored Surface Functional Groups for Bioimaging of Zebrafish, Flocculation of Heavy Metal Ions and Ethanol Detection." *Applied Surface Science* 538: 148118. doi:10.1016/j.apsusc.2020.148118.
- Lou, Ying, Xinyu Hao, Lei Liao, Kaiyou Zhang, Shuoping Chen, Ziyuan Li, Jun Ou, Aimiao Qin, and Zhou Li. 2021. "Recent Advances of Biomass Carbon Dots on Syntheses, Characterization, Luminescence Mechanism, and Sensing Applications." *Nano Select: nano.202000232*. doi:10.1002/nano.202000232.
- Ludmerczki, Robert, Stefania Mura, Carlo Maria Carbonaro, Istvan M. Mandity, Massimo Carraro, Nina Senes, Sebastiano Garroni, et al. 2019. "Carbon Dots from Citric Acid and Its Intermediates Formed by Thermal Decomposition." *Chemistry – A European Journal* 25(51): 11963–74. doi:10.1002/chem.201902497.
- Luo, Hui, Qian Guo, Petra Ágota Szilágyi, Ana Belen Jorge, and Maria-Magdalena Titirici. 2020. "Carbon Dots in Solar-to-Hydrogen Conversion." *Trends in Chemistry* 2(7): 623–37. doi:10.1016/j.trechm.2020.04.007.
- Ma, Xiaohong, Yuanhua Dong, Hanyuan Sun, and Ningsheng Chen. 2017. "Highly Fluorescent Carbon Dots from Peanut Shells as Potential Probes for Copper Ion: The Optimization and Analysis of the Synthetic Process." *Materials Today Chemistry* 5: 1–10. doi:10.1016/j.mtchem.2017.04.004.
- Ma, Xintong, Sirui Li, Volker Hessel, Liangliang Lin, Stefan Meskers, and Fausto Gallucci. 2019. "Synthesis of Luminescent Carbon Quantum Dots by Microplasma Process." *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 140: 29–35. doi:10.1016/j.cep.2019.04.017.
- Ma, Yunxia, Yonglei Chen, Juanjuan Liu, Yangxia Han, Sudai Ma, and Xingguo Chen. 2018. "Ratiometric Fluorescent Detection of Chromium(VI) in Real Samples Based on Dual Emissive Carbon Dots." *Talanta* 185: 249–57. doi:10.1016/j.talanta.2018.03.081.
- Ma, Zheng, Hai Ming, Hui Huang, Yang Liu, and Zhenhui Kang. 2012. "One-Step Ultrasonic Synthesis of Fluorescent N-Doped Carbon Dots from Glucose and Their Visible-Light Sensitive Photocatalytic Ability." *New Journal of Chemistry* 36(4): 861. doi:10.1039/c2nj20942j.
- Mahesh, Narayanan, Srinivasan Balakumar, Shanmugasundaram Shyamalagowri, Jagadeesan Manjunathan, M.K.S. Pavithra, Palanisamy Suresh Babu, Murugesan Kamaraj, and Muthusamy Govarthanan. 2022. "Carbon-Based Adsorbents as Proficient Tools for the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution: A State of Art-Review Emphasizing Recent Progress and Prospects." *Environmental Research* 213: 113723. doi:10.1016/j.envres.2022.113723.

- 
- Malik, Lateef Ahmad, Arshid Bashir, Aaliya Qureashi, and Altaf Hussain Pandith. 2019. "Detection and Removal of Heavy Metal Ions: A Review." *Environmental Chemistry Letters* 17(4): 1495–1521. doi:10.1007/s10311-019-00891-z.
- de Marco, Bianca Aparecida, Bárbara Saú Rechelo, Eliane Gandolpho Tótolí, Ana Carolina Kogawa, and Hérica Regina Nunes Salgado. 2019. "Evolution of Green Chemistry and Its Multidimensional Impacts: A Review." *Saudi Pharmaceutical Journal* 27(1): 1–8. doi:10.1016/j.jsps.2018.07.011.
- de Medeiros, Tayline V., John Manioudakis, Farah Noun, Jun-Ray Macairan, Florence Victoria, and Rafik Naccache. 2019. "Microwave-Assisted Synthesis of Carbon Dots and Their Applications." *Journal of Materials Chemistry C* 7(24): 7175–95. doi:10.1039/C9TC01640F.
- Mejía Ávila, J., M. Rangel Ayala, Y. Kumar, E Pérez-Tijerina, Mitchel A.R. Robles, and V. Agarwal. 2022. "Avocado Seeds Derived Carbon Dots for Highly Sensitive Cu (II)/Cr (VI) Detection and Copper (II) Removal via Flocculation." *Chemical Engineering Journal* 446: 137171. doi:10.1016/j.cej.2022.137171.
- Ming, Hai, Zheng Ma, Yang Liu, Keming Pan, Hang Yu, Fang Wang, and Zhenhui Kang. 2012. "Large Scale Electrochemical Synthesis of High Quality Carbon Nanodots and Their Photocatalytic Property." *Dalton Transactions* 41(31): 9526. doi:10.1039/c2dt30985h.
- Mishra, Vijay, Akshay Patil, Sourav Thakur, and Prashant Kesharwani. 2018. "Carbon Dots: Emerging Theranostic Nanoarchitectures." *Drug Discovery Today* 23(6): 1219–32. doi:10.1016/j.drudis.2018.01.006.
- Mitra, Saikat, Arka Jyoti Chakraborty, Abu Montakim Tareq, Talha Bin Emran, Firzan Nainu, Ameer Khusro, Abubakr M. Idris, et al. 2022. "Impact of Heavy Metals on the Environment and Human Health: Novel Therapeutic Insights to Counter the Toxicity." *Journal of King Saud University - Science* 34(3): 101865. doi:10.1016/j.jksus.2022.101865.
- Mohammadinejad, Reza, Samaneh Karimi, Siavash Irvani, and Rajender S. Varma. 2016. "Plant-Derived Nanostructures: Types and Applications." *Green Chemistry* 18(1): 20–52. doi:10.1039/C5GC01403D.
- Molaei, Mohammad Jafar. 2019. "Carbon Quantum Dots and Their Biomedical and Therapeutic Applications: A Review." *RSC Advances* 9(12): 6460–81. doi:10.1039/C8RA08088G.
- Mondal, Tapas Kumar, Abhisek Gupta, Bikash Kumar Shaw, Supriya Mondal, Uttam Kumar Ghorai, and Shyamal K. Saha. 2016. "Highly Luminescent N-Doped Carbon Quantum Dots from Lemon Juice with Porphyrin-like Structures Surrounded by Graphitic Network for Sensing Applications." *RSC Advances* 6(65): 59927–34. doi:10.1039/C6RA12148A.
- Mondal, Tapas Kumar, Arijit Kapuria, Milon Miah, and Shyamal K. Saha. 2023. "Solubility Tuning of Alkyl Amine Functionalized Carbon Quantum Dots for Selective Detection of Nitroexplosive." *Carbon* 209: 117972. doi:10.1016/j.carbon.2023.03.047.
- Moustakas, Michael. 2021. "The Role of Metal Ions in Biology, Biochemistry and Medicine." *Materials* 14(3): 549. doi:10.3390/ma14030549.

- Nikazar, Sohrab, Vishnu Sankar Sivasankarapillai, Abbas Rahdar, Salim Gasmi, P S Anumol, and Muhammad Salman Shanavas. 2020. "Revisiting the Cytotoxicity of Quantum Dots: An in-Depth Overview." *Biophysical Reviews* 12(3): 703–18. doi:10.1007/s12551-020-00653-0.
- Ozyurt, Derya, Mohammad Al Kobaisi, Rosalie K. Hocking, and Bronwyn Fox. 2023. "Properties, Synthesis, and Applications of Carbon Dots: A Review." *Carbon Trends* 12: 100276. doi:10.1016/j.cartre.2023.100276.
- Pal, Chandrika Ashwinikumar, Lakshmi Prasanna Lingamdinne, Yoon-Young Chang, and Janardhan Reddy Koduru. 2023. "Carbon Dots as Adsorbents for Removal of Toxic Chemicals." In *Carbon Dots in Analytical Chemistry*, Elsevier, 161–80. doi:10.1016/B978-0-323-98350-1.00007-4.
- Paloncýová, Markéta, Michal Langer, and Michal Otyepka. 2018. "Structural Dynamics of Carbon Dots in Water and *N,N*-Dimethylformamide Probed by All-Atom Molecular Dynamics Simulations." *Journal of Chemical Theory and Computation* 14(4): 2076–83. doi:10.1021/acs.jctc.7b01149.
- Pan, Mingfei, Xiaoqian Xie, Kaixin Liu, Jingying Yang, Liping Hong, and Shuo Wang. 2020. "Fluorescent Carbon Quantum Dots—Synthesis, Functionalization and Sensing Application in Food Analysis." *Nanomaterials* 10(5): 930. doi:10.3390/nano10050930.
- Papaioannou, Nikolaos, Adam Marinovic, Noriko Yoshizawa, Angela E. Goode, Michael Fay, Andrei Khlobystov, Maria-Magdalena Titirici, and Andrei Sapelkin. 2018. "Structure and Solvents Effects on the Optical Properties of Sugar-Derived Carbon Nanodots." *Scientific Reports* 8(1): 6559. doi:10.1038/s41598-018-25012-8.
- Park, So Young, Che Yoon Lee, Ha-Rim An, Hyeran Kim, Young-Chul Lee, Edmond Changkyun Park, Hang-Suk Chun, et al. 2017. "Advanced Carbon Dots via Plasma-Induced Surface Functionalization for Fluorescent and Bio-Medical Applications." *Nanoscale* 9(26): 9210–17. doi:10.1039/C7NR03026F.
- Patnaik, Pradyot. 2018. *Handbook of Environmental Analysis: Chemical Pollutants in Air, Water, Soil, and Solid Wastes*. Third edition. Boca Raton: Taylor & Francis Group, CRC Press.
- Perumal, Suguna, Raji Atchudan, Periyasamy Thirukumaran, Dong Ho Yoon, Yong Rok Lee, and In Woo Cheong. 2022. "Simultaneous Removal of Heavy Metal Ions Using Carbon Dots-Doped Hydrogel Particles." *Chemosphere* 286: 131760. doi:10.1016/j.chemosphere.2021.131760.
- Pudza, Musa Yahaya, Zurina Zainal Abidin, Suraya Abdul Rashid, Faizah Md Yasin, A. S. M. Noor, and Mohammed A. Issa. 2020. "Eco-Friendly Sustainable Fluorescent Carbon Dots for the Adsorption of Heavy Metal Ions in Aqueous Environment." *Nanomaterials* 10(2): 315. doi:10.3390/nano10020315.
- Qi, Houjuan, Min Teng, Miao Liu, Shouxin Liu, Jian Li, Haipeng Yu, Chunbo Teng, et al. 2019. "Biomass-Derived Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots: Highly Selective Fluorescent Probe for Detecting Fe³⁺ Ions and Tetracyclines." *Journal of Colloid and Interface Science* 539: 332–41. doi:10.1016/j.jcis.2018.12.047.

- 
- Qiao, Zhen-An, Yifan Wang, Yang Gao, Hongwei Li, Tianyi Dai, Yunling Liu, and Qisheng Huo. 2010. "Commercially Activated Carbon as the Source for Producing Multicolor Photoluminescent Carbon Dots by Chemical Oxidation." *Chemical Communications* 46(46): 8812. doi:10.1039/c0cc02724c.
- Qin, Kunhao, Dongfang Zhang, Yafang Ding, Xiaodan Zheng, Yingying Xiang, Jianhao Hua, Qi Zhang, et al. 2020. "Applications of Hydrothermal Synthesis of *Escherichia Coli* Derived Carbon Dots in *in Vitro* and *in Vivo* Imaging and *p* -Nitrophenol Detection." *The Analyst* 145(1): 177–83. doi:10.1039/C9AN01753D.
- Qin, Xiaoyun, Wenbo Lu, Abdullah M. Asiri, Abdulrahman O. Al-Youbi, and Xuping Sun. 2013. "Microwave-Assisted Rapid Green Synthesis of Photoluminescent Carbon Nanodots from Flour and Their Applications for Sensitive and Selective Detection of Mercury(II) Ions." *Sensors and Actuators B: Chemical* 184: 156–62. doi:10.1016/j.snb.2013.04.079.
- Qu, Yaoyao, Liying Yu, Baoya Zhu, Fang Chai, and Zhongmin Su. 2020. "Green Synthesis of Carbon Dots by Celery Leaves for Use as Fluorescent Paper Sensors for the Detection of Nitrophenols." *New Journal of Chemistry* 44(4): 1500–1507. doi:10.1039/C9NJ05285B.
- Raja, Sebastian, Eva Miriam Buhl, Stephan Dreschers, Carmen Schalla, Martin Zenke, Antonio Sechi, and Luiz H.C. Mattoso. 2021. "Curauá-Derived Carbon Dots: Fluorescent Probes for Effective Fe(III) Ion Detection, Cellular Labeling and Bioimaging." *Materials Science and Engineering: C* 129: 112409. doi:10.1016/j.msec.2021.112409.
- Ramezani, Zahra, Maryam Qorbanpour, and Nadereh Rahbar. 2018. "Green Synthesis of Carbon Quantum Dots Using Quince Fruit (*Cydonia Oblonga*) Powder as Carbon Precursor: Application in Cell Imaging and As³⁺ Determination." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 549: 58–66. doi:10.1016/j.colsurfa.2018.04.006.
- Rasheed, Tahir. 2023. "Carbon Dots as Potential Greener and Sustainable Fluorescent Nanomaterials in Service of Pollutants Sensing." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 158: 116841. doi:10.1016/j.trac.2022.116841.
- Raza, Ali, Shahnaila Altaf, Sarfraz Ali, Muhammad Ikram, and Gao Li. 2022. "Recent Advances in Carbonaceous Sustainable Nanomaterials for Wastewater Treatments." *Sustainable Materials and Technologies* 32: e00406. doi:10.1016/j.susmat.2022.e00406.
- Reagen, Sarah, Yingfen Wu, Xiao Liu, Rahul Shahni, Jacob Bogenschuetz, Xu Wu, Qianli R. Chu, et al. 2021. "Synthesis of Highly Near-Infrared Fluorescent Graphene Quantum Dots Using Biomass-Derived Materials for *In Vitro* Cell Imaging and Metal Ion Detection." *ACS Applied Materials & Interfaces* 13(37): 43952–62. doi:10.1021/acsami.1c10533.
- Reddy Bogireddy, Naveen Kumar, Yetzin Rodriguez Mejia, Tejraj M. Aminabhavi, Victor Barba, Raul Herrera Becerra, A. David Ariza Flores, and Vivechana Agarwal. 2022. "The Identification of Byproducts from the Catalytic Reduction Reaction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol: A Systematic Spectroscopic Study." *Journal of Environmental Management* 316: 115292. doi:10.1016/j.jenvman.2022.115292.

- 
- Ren, Hong-Xin, Min-Xin Mao, Min Li, Cun-Zheng Zhang, Chi-Fang Peng, Jiang-Guo Xu, and Xin-Lin Wei. 2021. "A Fluorescent Detection for Paraquat Based on β -CDs-Enhanced Fluorescent Gold Nanoclusters." *Foods* 10(6): 1178. doi:10.3390/foods10061178.
- Rezaei, Aram, Leila Hadian-Dehkordi, Hadi Samadian, Mehdi Jaymand, Homa Targhan, Ali Ramazani, Hadi Adibi, et al. 2021. "Pseudohomogeneous Metallic Catalyst Based on Tungstate-Decorated Amphiphilic Carbon Quantum Dots for Selective Oxidative Scission of Alkenes to Aldehyde." *Scientific Reports* 11(1): 4411. doi:10.1038/s41598-021-83863-0.
- Rigodanza, Francesco, Max Burian, Francesca Arcudi, Luka Đorđević, Heinz Amenitsch, and Maurizio Prato. 2021. "Snapshots into Carbon Dots Formation through a Combined Spectroscopic Approach." *Nature Communications* 12(1): 2640. doi:10.1038/s41467-021-22902-w.
- Roshni, V., and Divya Ottor. 2015. "Synthesis of Carbon Nanoparticles Using One Step Green Approach and Their Application as Mercuric Ion Sensor." *Journal of Luminescence* 161: 117–22. doi:10.1016/j.jlumin.2014.12.048.
- Roy Maulik, Sankar. 2019. "Application of Natural Dyes on Protein Fibres Following Pad–Steam Methods." *Journal of The Institution of Engineers (India): Series E* 100(1): 1–9. doi:10.1007/s40034-019-00141-5.
- Sachdev, Abhay, and P. Gopinath. 2015. "Green Synthesis of Multifunctional Carbon Dots from Coriander Leaves and Their Potential Application as Antioxidants, Sensors and Bioimaging Agents." *The Analyst* 140(12): 4260–69. doi:10.1039/C5AN00454C.
- Semeniuk, Maria, Zhihui Yi, Vida Poursorkhabi, Jimi Tjong, Shaffiq Jaffer, Zheng-Hong Lu, and Mohini Sain. 2019a. "Future Perspectives and Review on Organic Carbon Dots in Electronic Applications." *ACS Nano* 13(6): 6224–55. doi:10.1021/acsnano.9b00688.
- Semeniuk, Maria, Zhihui Yi, Vida Poursorkhabi, Jimi Tjong, Shaffiq Jaffer, Zheng-Hong Lu, and Mohini Sain. 2019b. "Future Perspectives and Review on Organic Carbon Dots in Electronic Applications." *ACS Nano* 13(6): 6224–55. doi:10.1021/acsnano.9b00688.
- Seng, Ru Xuan, Lling-Lling Tan, W.P. Cathie Lee, Wee-Jun Ong, and Siang-Piao Chai. 2020. "Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots-Decorated 2D Graphitic Carbon Nitride as a Promising Photocatalyst for Environmental Remediation: A Study on the Importance of Hybridization Approach." *Journal of Environmental Management* 255: 109936. doi:10.1016/j.jenvman.2019.109936.
- Shabbir, Hasan, Edit Csapó, and Marek Wojnicki. 2023. "Carbon Quantum Dots: The Role of Surface Functional Groups and Proposed Mechanisms for Metal Ion Sensing." *Inorganics* 11(6): 262. doi:10.3390/inorganics11060262.
- Shaker, Majid, Reza Riahifar, and Yao Li. 2020. "A Review on the Superb Contribution of Carbon and Graphene Quantum Dots to Electrochemical Capacitors' Performance: Synthesis and Application." *FlatChem* 22: 100171. doi:10.1016/j.flatc.2020.100171.
- Shamsipur, Mojtaba, Ali Barati, Avat Arman Taherpour, and Morteza Jamshidi. 2018. "Resolving the Multiple Emission Centers in Carbon Dots: From Fluorophore Molecular States to Aromatic Domain States and Carbon-Core States." *The Journal of Physical Chemistry Letters* 9(15): 4189–98. doi:10.1021/acs.jpcllett.8b02043.

- 
- Shariati-Rad, Masoud, Tahereh Mohseninasab, and Fatemeh Parno. 2018. "Application of Response Surface Methodology and Green Carbon Dots as Reducing Agents in Speciation of Iron." *RSC Advances* 8(4): 2173–80. doi:10.1039/C7RA12139C.
- Sharma, Anirudh, and Joydeep Das. 2019. "Small Molecules Derived Carbon Dots: Synthesis and Applications in Sensing, Catalysis, Imaging, and Biomedicine." *Journal of Nanobiotechnology* 17(1): 92. doi:10.1186/s12951-019-0525-8.
- Sharma, Surender Kumar, ed. 2017. *Complex Magnetic Nanostructures*. Cham: Springer International Publishing. doi:10.1007/978-3-319-52087-2.
- Shen, Cheng-Long, Qing Lou, Kai-Kai Liu, Lin Dong, and Chong-Xin Shan. 2020. "Chemiluminescent Carbon Dots: Synthesis, Properties, and Applications." *Nano Today* 35: 100954. doi:10.1016/j.nantod.2020.100954.
- Shen, Liming, Meiling Chen, Linlin Hu, Xuwei Chen, and Jianhua Wang. 2013. "Growth and Stabilization of Silver Nanoparticles on Carbon Dots and Sensing Application." *Langmuir* 29(52): 16135–40. doi:10.1021/la404270w.
- Singh, Ankit Kumar, Vikas Kumar Singh, Mamata Singh, Prabhakar Singh, Sk. Riyazat Khadim, Urmilesh Singh, Biplob Koch, S.H. Hasan, and R.K. Asthana. 2019. "One Pot Hydrothermal Synthesis of Fluorescent NP-Carbon Dots Derived from Dunaliella Salina Biomass and Its Application in on-off Sensing of Hg (II), Cr (VI) and Live Cell Imaging." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 376: 63–72. doi:10.1016/j.jphotochem.2019.02.023.
- Singh, Jagpreet, Sukhmeen Kaur, Jechan Lee, Akansha Mehta, Sanjeev Kumar, Ki-Hyun Kim, Soumen Basu, and Mohit Rawat. 2020. "Highly Fluorescent Carbon Dots Derived from Mangifera Indica Leaves for Selective Detection of Metal Ions." *Science of The Total Environment* 720: 137604. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.137604.
- Singh, Permender, Arpita, Sandeep Kumar, Parmod Kumar, Navish Kataria, Vinita Bhankar, Krishan Kumar, et al. 2023. "Assessment of Biomass-Derived Carbon Dots as Highly Sensitive and Selective Templates for the Sensing of Hazardous Ions." *Nanoscale* 15(40): 16241–67. doi:10.1039/D3NR01966G.
- Skorupska, Malgorzata, Piotr Kamedulski, Jerzy P. Lukaszewicz, and Anna Ilnicka. 2021. "The Improvement of Energy Storage Performance by Sucrose-Derived Carbon Foams via Incorporating Nitrogen Atoms." *Nanomaterials* 11(3): 760. doi:10.3390/nano11030760.
- Song, Yubin, Shoujun Zhu, Jieren Shao, and Bai Yang. 2017. "Polymer Carbon Dots-a Highlight Reviewing Their Unique Structure, Bright Emission and Probable Photoluminescence Mechanism." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 55(4): 610–15. doi:10.1002/pola.28416.
- Song, Yubin, Shoujun Zhu, Shitong Zhang, Yu Fu, Li Wang, Xiaohuan Zhao, and Bai Yang. 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): 5976–84. doi:10.1039/C5TC00813A.
- Soni, Harnish, and Padmaja Sudhakar Pamidimukkala. 2018. "Green Synthesis of N, S Co-Doped Carbon Quantum Dots from Triflic Acid Treated Palm Shell Waste and Their

- Application in Nitrophenol Sensing." *Materials Research Bulletin* 108: 250–54. doi:10.1016/j.materresbull.2018.08.033.
- Stan, C. S., C. Albu, A. Coroaba, M. Popa, and D. Sutiman. 2015. "One Step Synthesis of Fluorescent Carbon Dots through Pyrolysis of N-Hydroxysuccinimide." *Journal of Materials Chemistry C* 3(4): 789–95. doi:10.1039/C4TC02382J.
- Strachan, Jyah, Christopher Barnett, Anthony F. Masters, and Thomas Maschmeyer. 2020. "4-Nitrophenol Reduction: Probing the Putative Mechanism of the Model Reaction." *ACS Catalysis* 10(10): 5516–21. doi:10.1021/acscatal.0c00725.
- Su, Wen, Ruihua Guo, Fanglong Yuan, Yunchao Li, Xiaohong Li, Yang Zhang, Shixin Zhou, and Louzhen Fan. 2020. "Red-Emissive Carbon Quantum Dots for Nuclear Drug Delivery in Cancer Stem Cells." *The Journal of Physical Chemistry Letters* 11(4): 1357–63. doi:10.1021/acs.jpcllett.9b03891.
- Sun, Xiangcheng, and Yu Lei. 2017. "Fluorescent Carbon Dots and Their Sensing Applications." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 89: 163–80. doi:10.1016/j.trac.2017.02.001.
- Sun, Xiaohan, Jiang He, Shenghong Yang, Mingda Zheng, Yingying Wang, Shuang Ma, and Haipeng Zheng. 2017. "Green Synthesis of Carbon Dots Originated from Lycii Fructus for Effective Fluorescent Sensing of Ferric Ion and Multicolor Cell Imaging." *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 175: 219–25. doi:10.1016/j.jphotobiol.2017.08.035.
- Sun, Ya-Ping, Bing Zhou, Yi Lin, Wei Wang, K. A. Shiral Fernando, Pankaj Pathak, Mohammed Jaouad Meziani, et al. 2006. "Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence." *Journal of the American Chemical Society* 128(24): 7756–57. doi:10.1021/ja062677d.
- Sun, Yongjun, Shengbao Zhou, Shu-Yuan Pan, Sichen Zhu, Yang Yu, and Huaili Zheng. 2020. "Performance Evaluation and Optimization of Flocculation Process for Removing Heavy Metal." *Chemical Engineering Journal* 385: 123911. doi:10.1016/j.cej.2019.123911.
- Sun, Yuqiong, Shuting Liu, Luyi Sun, Shuangshuang Wu, Guangqi Hu, Xiaoliang Pang, Andrew T. Smith, et al. 2020. "Ultralong Lifetime and Efficient Room Temperature Phosphorescent Carbon Dots through Multi-Confinement Structure Design." *Nature Communications* 11(1): 5591. doi:10.1038/s41467-020-19422-4.
- Tammina, Sai Kumar, and Yaling Yang. 2020. "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." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 387: 112134. doi:10.1016/j.jphotochem.2019.112134.
- Tan, Xian Wen, Ain Nadirah Binti Romainor, Suk Fun Chin, and Sing Muk Ng. 2014. "Carbon Dots Production via Pyrolysis of Sago Waste as Potential Probe for Metal Ions Sensing." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 105: 157–65. doi:10.1016/j.jaap.2013.11.001.
- Tang, Ju, Jin Zhang, Yunfei Zhang, Yiming Xiao, Yanli Shi, Yunhua Chen, Lan Ding, and Wen Xu. 2019. "Influence of Group Modification at the Edges of Carbon Quantum Dots on



- Fluorescent Emission." *Nanoscale Research Letters* 14(1): 241. doi:10.1186/s11671-019-3079-7.
- Tao, Songyuan, Tanglue Feng, Chengyu Zheng, Shoujun Zhu, and Bai Yang. 2019. "Carbonized Polymer Dots: A Brand New Perspective to Recognize Luminescent Carbon-Based Nanomaterials." *The Journal of Physical Chemistry Letters* 10(17): 5182–88. doi:10.1021/acs.jpcclett.9b01384.
- Thakur, Mukeshchand, Sunil Pandey, Ashmi Mewada, Vaibhav Patil, Monika Khade, Ekta Goshi, and Madhuri Sharon. 2014. "Antibiotic Conjugated Fluorescent Carbon Dots as a Theranostic Agent for Controlled Drug Release, Bioimaging, and Enhanced Antimicrobial Activity." *Journal of Drug Delivery* 2014: 1–9. doi:10.1155/2014/282193.
- Thongpool, V., P. Asanithi, and P. Limsuwan. 2012. "Synthesis of Carbon Particles Using Laser Ablation in Ethanol." *Procedia Engineering* 32: 1054–60. doi:10.1016/j.proeng.2012.02.054.
- Tian, Xue-Tao, and Xue-Bo Yin. 2019. "Carbon Dots, Unconventional Preparation Strategies, and Applications Beyond Photoluminescence." *Small* 15(48): 1901803. doi:10.1002/smll.201901803.
- Torres Landa, Simei Darinel, Inderbir Kaur, and Vivechana Agarwal. 2022. "Pithecellobium Dulce Leaf-Derived Carbon Dots for 4-Nitrophenol and Cr(VI) Detection." *Chemosensors* 10(12): 532. doi:10.3390/chemosensors10120532.
- Torres Landa, Simei Darinel, Naveen Kumar Reddy Bogireddy, Inderbir Kaur, Vandana Batra, and Vivechana Agarwal. 2022. "Heavy Metal Ion Detection Using Green Precursor Derived Carbon Dots." *iScience* 25(2): 103816. doi:10.1016/j.isci.2022.103816.
- Tran, Nam-Anh, Nguyen Thi Hien, Nguyen Minh Hoang, Hai-Linh Thi Dang, Do Quang Huy, Tran Van Quy, Nguyen Thi Hanh, Ngoc Hung Vu, and Van-Duong Dao. 2023. "Carbon Dots in Environmental Treatment and Protection Applications." *Desalination* 548: 116285. doi:10.1016/j.desal.2022.116285.
- Tu, Yujiao, Suping Wang, Xiaotian Yuan, Pengfei Song, Yunlin Wei, Kunhao Qin, Qi Zhang, and Xiuling Ji. 2020. "Hydrothermal Synthesis of *Auricularia Auricula* Derived Nitrogen, Phosphorus-Doped Carbon Dots and Application in Ag(I) and 4-Nitrophenol Detection and Bioimaging." *Analytical Methods* 12(17): 2237–43. doi:10.1039/D0AY00316F.
- Tu, Yujiao, Suping Wang, Xiaotian Yuan, Yunlin Wei, Kunhao Qin, Qi Zhang, Xuemei Chen, and Xiuling Ji. 2020. "A Novel Fluorescent Nitrogen, Phosphorus-Doped Carbon Dots Derived from *Ganoderma Lucidum* for Bioimaging and High Selective Two Nitrophenols Detection." *Dyes and Pigments* 178: 108316. doi:10.1016/j.dyepig.2020.108316.
- Tummala, Srikrishna, Chia-Hung Lee, and Yen-Peng Ho. 2021. "Boron, and Nitrogen Co-Doped Carbon Dots as a Multiplexing Probe for Sensing of p-Nitrophenol, Fe (III), and Temperature." *Nanotechnology* 32(26): 265502. doi:10.1088/1361-6528/abeb6.
- Unnikrishnan, Binesh, Chia-Wen Lien, Han-Wei Chu, and Chih-Ching Huang. 2021. "A Review on Metal Nanozyme-Based Sensing of Heavy Metal Ions: Challenges and Future Perspectives." *Journal of Hazardous Materials* 401: 123397. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.123397.

- Vandarkuzhali, Somasundaram Anbu Anjugam, Velu Jeyalakshmi, Gandhi Sivaraman, Subramanian Singaravadivel, Konda Ramasamy Krishnamurthy, and Balasubramanian Viswanathan. 2017. "Highly Fluorescent Carbon Dots from Pseudo-Stem of Banana Plant: Applications as Nanosensor and Bio-Imaging Agents." *Sensors and Actuators B: Chemical* 252: 894–900. doi:10.1016/j.snb.2017.06.088.
- Wan, Yuyan, Min Wang, Kailian Zhang, Qifeng Fu, Manjie Gao, Lujun Wang, Zhining Xia, and Die Gao. 2019. "Facile and Green Synthesis of Fluorescent Carbon Dots from the Flowers of *Abelmoschus Manihot* (Linn.) Medicus for Sensitive Detection of 2,4,6-Trinitrophenol and Cellular Imaging." *Microchemical Journal* 148: 385–96. doi:10.1016/j.microc.2019.05.026.
- Wang, Congling, Jun Xu, Ruili Zhang, and Weilin Zhao. 2022. "Facile and Low-Energy-Consumption Synthesis of Dual-Functional Carbon Dots from *Cornus Walteri* Leaves for Detection of p-Nitrophenol and Photocatalytic Degradation of Dyes." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 640: 128351. doi:10.1016/j.colsurfa.2022.128351.
- Wang, Cunjin, Huanxian Shi, Min Yang, Yujia Yan, Enzhou Liu, Zhen Ji, and Jun Fan. 2020. "Facile Synthesis of Novel Carbon Quantum Dots from Biomass Waste for Highly Sensitive Detection of Iron Ions." *Materials Research Bulletin* 124: 110730. doi:10.1016/j.materresbull.2019.110730.
- Wang, Haitao, Shan Liu, Yisha Xie, Jingran Bi, Yao Li, Yukun Song, Shasha Cheng, Dongmei Li, and Mingqian Tan. 2018. "Facile One-Step Synthesis of Highly Luminescent N-Doped Carbon Dots as an Efficient Fluorescent Probe for Chromium(VI) Detection Based on the Inner Filter Effect." *New Journal of Chemistry* 42(5): 3729–35. doi:10.1039/C8NJ00216A.
- Wang, Huiping, Li Zhang, Xueqing Guo, Wenjuan Dong, Ruiping Wang, Shaomin Shuang, Xiaojuan Gong, and Chuan Dong. 2019. "Comparative Study of Cl,N-Cdots and N-Cdots and Application for Trinitrophenol and ClO⁻ Sensor and Cell-Imaging." *Analytica Chimica Acta* 1091: 76–87. doi:10.1016/j.aca.2019.09.019.
- Wang, Jing, Xiuming Teng, Yishui Wang, Shuxin Si, Jing Ju, Wei Pan, Jinping Wang, Xiaobo Sun, and Weijun Wang. 2021. "Carbon Dots Based Fluorescence Methods for the Detections of Pesticides and Veterinary Drugs: Response Mechanism, Selectivity Improvement and Application." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 144: 116430. doi:10.1016/j.trac.2021.116430.
- Wang, Jing, Cai-Feng Wang, and Su Chen. 2012. "Amphiphilic Egg-Derived Carbon Dots: Rapid Plasma Fabrication, Pyrolysis Process, and Multicolor Printing Patterns." *Angewandte Chemie International Edition* 51(37): 9297–9301. doi:10.1002/anie.201204381.
- Wang, Ting-Yi, Chong-You Chen, Chang-Ming Wang, Ying Zi Tan, and Wei-Ssu Liao. 2017. "Multicolor Functional Carbon Dots via One-Step Refluxing Synthesis." *ACS Sensors* 2(3): 354–63. doi:10.1021/acssensors.6b00607.
- Wang, Wentao, Bingtao Tang, Benzhi Ju, Zhanming Gao, Jinghai Xiu, and Shufen Zhang. 2017. "Fe₃O₄-Functionalized Graphene Nanosheet Embedded Phase Change Material Composites: Efficient Magnetic- and Sunlight-Driven Energy Conversion and Storage." *Journal of Materials Chemistry A* 5(3): 958–68. doi:10.1039/C6TA07144A.

- 
- Wang, Xiao, Yongqiang Feng, Peipei Dong, and Jianfeng Huang. 2019. "A Mini Review on Carbon Quantum Dots: Preparation, Properties, and Electrocatalytic Application." *Frontiers in Chemistry* 7: 671. doi:10.3389/fchem.2019.00671.
- Wang, Xiaoyu, Xiuming Teng, Xiaobo Sun, Wei Pan, and Jinping Wang. 2022. "Carbon Dots with Aggregation Induced Quenching Effect and Solvatochromism for the Detection of H₂O in Organic Solvents." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 267: 120547. doi:10.1016/j.saa.2021.120547.
- Wang, Xin, Yingnan Liu, Qinzhi Wang, Tong Bu, Xinyu Sun, Pei Jia, and Li Wang. 2021. "Nitrogen, Silicon Co-Doped Carbon Dots as the Fluorescence Nanoprobe for Trace p-Nitrophenol Detection Based on Inner Filter Effect." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 244: 118876. doi:10.1016/j.saa.2020.118876.
- Wang, Youfu, and Aiguo Hu. 2014. "Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications." *Journal of Materials Chemistry C* 2(34): 6921. doi:10.1039/C4TC00988F.
- Wen, Yan, Guang Zhu, and Yi Shao. 2020. "Improving the Power Conversion Efficiency of Perovskite Solar Cells by Adding Carbon Quantum Dots." *Journal of Materials Science* 55(7): 2937–46. doi:10.1007/s10853-019-04145-9.
- Wu, Jing, Wenjing Wang, and Zonghua Wang. 2020. "Porphin-Based Carbon Dots for 'Turn Off-On' Phosphate Sensing and Cell Imaging." *Nanomaterials* 10(2): 326. doi:10.3390/nano10020326.
- Würth, Christian, Markus Grabolle, Jutta Pauli, Monika Spieles, and Ute Resch-Genger. 2013. "Relative and Absolute Determination of Fluorescence Quantum Yields of Transparent Samples." *Nature Protocols* 8(8): 1535–50. doi:10.1038/nprot.2013.087.
- Xia, Chunlei, Shoujun Zhu, Tanglue Feng, Mingxi Yang, and Bai Yang. 2019. "Evolution and Synthesis of Carbon Dots: From Carbon Dots to Carbonized Polymer Dots." *Advanced Science* 6(23): 1901316. doi:10.1002/advs.201901316.
- Xiao, He, Jingjuan Zhang, Man Zhao, Jianchun Ma, Ya Li, Tianjun Hu, Zhanfeng Zheng, Jianfeng Jia, and Haishun Wu. 2020. "Electric Field-Assisted Synthesis of Pt, Carbon Quantum Dots-Coloaded Graphene Hybrid for Hydrogen Evolution Reaction." *Journal of Power Sources* 451: 227770. doi:10.1016/j.jpowsour.2020.227770.
- Xiao, Na, Shi Gang Liu, Shi Mo, Na Li, Yan Jun Ju, Yu Ling, Nian Bing Li, and Hong Qun Luo. 2018. "Highly Selective Detection of P-Nitrophenol Using Fluorescence Assay Based on Boron, Nitrogen Co-Doped Carbon Dots." *Talanta* 184: 184–92. doi:10.1016/j.talanta.2018.02.114.
- Xu, Jiang, Zhen Cao, Yilin Zhang, Zilin Yuan, Zimo Lou, Xinhua Xu, and Xiangke Wang. 2018. "A Review of Functionalized Carbon Nanotubes and Graphene for Heavy Metal Adsorption from Water: Preparation, Application, and Mechanism." *Chemosphere* 195: 351–64. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.12.061.
- Xu, Ouwen, Shuyu Wan, Yuheng Zhang, Jiawei Li, and Xiashi Zhu. 2021. "A Unique Dual-Excitation Carbon Quantum Dots: Facile Synthesis and Application as a Dual-on-off-

- on' Fluorescent Probe." *Sensors and Actuators B: Chemical* 340: 129904. doi:10.1016/j.snb.2021.129904.
- Xu, Xiaoyou, Robert Ray, Yunlong Gu, Harry J. Ploehn, Latha Gearheart, Kyle Raker, and Walter A. Scrivens. 2004. "Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments." *Journal of the American Chemical Society* 126(40): 12736–37. doi:10.1021/ja040082h.
- Yan, Yibo, Jun Gong, Jie Chen, Zhiping Zeng, Wei Huang, Kanyi Pu, Jiyang Liu, and Peng Chen. 2019. "Recent Advances on Graphene Quantum Dots: From Chemistry and Physics to Applications." *Advanced Materials* 31(21): 1808283. doi:10.1002/adma.201808283.
- Yan, Ze, Yi Cai, Jing Zhang, and Yong Zhao. 2022. "Fluorescent Sensor Arrays for Metal Ions Detection: A Review." *Measurement* 187: 110355. doi:10.1016/j.measurement.2021.110355.
- Yang, Rui, Xiangfeng Guo, Lihua Jia, Yu Zhang, Zhenlong Zhao, and Fedor Lonshakov. 2017. "Green Preparation of Carbon Dots with Mangosteen Pulp for the Selective Detection of Fe³⁺ Ions and Cell Imaging." *Applied Surface Science* 423: 426–32. doi:10.1016/j.apsusc.2017.05.252.
- Yang, Xiaodong, Yongshan Wan, Yulin Zheng, Feng He, Zebin Yu, Jun Huang, Hailong Wang, et al. 2019. "Surface Functional Groups of Carbon-Based Adsorbents and Their Roles in the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions: A Critical Review." *Chemical Engineering Journal* 366: 608–21. doi:10.1016/j.cej.2019.02.119.
- Yang, Xiaoming, Yan Zhuo, Shanshan Zhu, Yawen Luo, Yuanjiao Feng, and Yao Dou. 2014. "Novel and Green Synthesis of High-Fluorescent Carbon Dots Originated from Honey for Sensing and Imaging." *Biosensors and Bioelectronics* 60: 292–98. doi:10.1016/j.bios.2014.04.046.
- Yatom, S., J. Bak, A. Khrabryi, and Y. Raitses. 2017. "Detection of Nanoparticles in Carbon Arc Discharge with Laser-Induced Incandescence." *Carbon* 117: 154–62. doi:10.1016/j.carbon.2017.02.055.
- Zhang, Bowen, Wei Liu, Xiangrong Wu, Jinhua Zhu, Weiping Hu, Abdelhadi El Jaouhari, and Xiuhua Liu. 2022. "Facile Preparation of Fluorescent Carbon Dots from Glutathione and L-Tryptophan for Sensitive and Selective Off/On Detection of Fe³⁺ Ions in Serum and Their Bioimaging Application." *ACS Omega* 7(9): 7853–64. doi:10.1021/acsomega.1c06757.
- Zhang, Jia, and Shu-Hong Yu. 2016. "Carbon Dots: Large-Scale Synthesis, Sensing and Bioimaging." *Materials Today* 19(7): 382–93. doi:10.1016/j.mattod.2015.11.008.
- Zhang, Qianchun, Junyi Liang, Li Zhao, Yan Wang, Yuguo Zheng, Yun Wu, and Li Jiang. 2020. "Synthesis of Novel Fluorescent Carbon Quantum Dots From *Rosa Roxburghii* for Rapid and Highly Selective Detection of O-Nitrophenol and Cellular Imaging." *Frontiers in Chemistry* 8: 665. doi:10.3389/fchem.2020.00665.
- Zhang, Qing, Ruoyu Wang, Bowen Feng, Xiaoxia Zhong, and Kostya Ostrikov. 2021. "Photoluminescence Mechanism of Carbon Dots: Triggering High-Color-Purity Red



- Fluorescence Emission through Edge Amino Protonation.” *Nature Communications* 12(1): 6856. doi:10.1038/s41467-021-27071-4.
- Zhang, Shengrui, Lingxia Jin, Jin Liu, Qin Wang, and Long Jiao. 2020. “A Label-Free Yellow-Emissive Carbon Dot-Based Nanosensor for Sensitive and Selective Ratiometric Detection of Chromium (VI) in Environmental Water Samples.” *Materials Chemistry and Physics* 248: 122912. doi:10.1016/j.matchemphys.2020.122912.
- Zhang, Shengting, Dongfang Zhang, Yafang Ding, Jianhao Hua, Bing Tang, Xiuling Ji, Qi Zhang, et al. 2019. “Bacteria-Derived Fluorescent Carbon Dots for Highly Selective Detection of *p*-Nitrophenol and Bioimaging.” *The Analyst* 144(18): 5497–5503. doi:10.1039/C9AN01103J.
- Zhang, Wanyu, Lihua Jia, Xiangfeng Guo, Rui Yang, Yu Zhang, and Zhenlong Zhao. 2019. “Green Synthesis of Up- and down-Conversion Photoluminescent Carbon Dots from Coffee Beans for Fe³⁺ Detection and Cell Imaging.” *The Analyst* 144(24): 7421–31. doi:10.1039/C9AN01953G.
- Zhao, Chunxi, Xiao Li, Chunsheng Cheng, and Yaling Yang. 2019. “Green and Microwave-Assisted Synthesis of Carbon Dots and Application for Visual Detection of Cobalt(II) Ions and pH Sensing.” *Microchemical Journal* 147: 183–90. doi:10.1016/j.microc.2019.03.029.
- Zhao, Jingjin, Mengjiao Huang, Liangliang Zhang, Mengbing Zou, Dongxia Chen, Yong Huang, and Shulin Zhao. 2017. “Unique Approach To Develop Carbon Dot-Based Nanohybrid Near-Infrared Ratiometric Fluorescent Sensor for the Detection of Mercury Ions.” *Analytical Chemistry* 89(15): 8044–49. doi:10.1021/acs.analchem.7b01443.
- Zhao, Wen-Bo, Kai-Kai Liu, Shi-Yu Song, Rui Zhou, and Chong-Xin Shan. 2019. “Fluorescent Nano-Biomass Dots: Ultrasonic-Assisted Extraction and Their Application as Nanoprobe for Fe³⁺ Detection.” *Nanoscale Research Letters* 14(1): 130. doi:10.1186/s11671-019-2950-x.
- Zhao, Xianxian, Weiyin Gao, Hong Zhang, Xiaopei Qiu, and Yang Luo. 2020. “Graphene Quantum Dots in Biomedical Applications: Recent Advances and Future Challenges.” In *Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry*, Elsevier, 493–505. doi:10.1016/B978-0-12-816699-4.00020-7.
- Zheng, Xian, Wenyu Cheng, Chendong Ji, Jin Zhang, and Meizhen Yin. 2020. “Detection of Metal Ions in Biological Systems: A Review.” *Reviews in Analytical Chemistry* 39(1): 231–46. doi:10.1515/revac-2020-0118.
- Zhou, Jundan, Min Ge, Youqi Han, Jiabin Ni, Xun Huang, Shiyun Han, Zhibin Peng, Yudong Li, and Shujun Li. 2020. “Preparation of Biomass-Based Carbon Dots with Aggregation Luminescence Enhancement from Hydrogenated Rosin for Biological Imaging and Detection of Fe³⁺.” *ACS Omega* 5(20): 11842–48. doi:10.1021/acsomega.0c01527.
- Zhou, Qiaoqiao, Nan Yang, Youzhi Li, Bo Ren, Xiaohui Ding, Hualin Bian, and Xin Yao. 2020. “Total Concentrations and Sources of Heavy Metal Pollution in Global River and Lake Water Bodies from 1972 to 2017.” *Global Ecology and Conservation* 22: e00925. doi:10.1016/j.gecco.2020.e00925.

- 
- Zhu, Jiantao, Huiyuan Chu, Tianshu Wang, Chaozhan Wang, and Yinmao Wei. 2020. "Fluorescent Probe Based Nitrogen Doped Carbon Quantum Dots with Solid-State Fluorescence for the Detection of Hg²⁺ and Fe³⁺ in Aqueous Solution." *Microchemical Journal* 158: 105142. doi:10.1016/j.microc.2020.105142.
- Zhu, Shoujun, Yubin Song, Xiaohuan Zhao, Jieren Shao, Junhu Zhang, and Bai Yang. 2015. "The Photoluminescence Mechanism in Carbon Dots (Graphene Quantum Dots, Carbon Nanodots, and Polymer Dots): Current State and Future Perspective." *Nano Research* 8(2): 355–81. doi:10.1007/s12274-014-0644-3.
- Zhu, Zhijie, Rui Cheng, Luting Ling, Qing Li, and Su Chen. 2020. "Rapid and Large-Scale Production of Multi-Fluorescence Carbon Dots by a Magnetic Hyperthermia Method." *Angewandte Chemie International Edition* 59(8): 3099–3105. doi:10.1002/anie.201914331.
- Zhuo, Yan, Dan Zhong, Hong Miao, and Xiaoming Yang. 2015. "Reduced Carbon Dots Employed for Synthesizing Metal Nanoclusters and Nanoparticles." *RSC Advances* 5(41): 32669–74. doi:10.1039/C5RA02598B.

Anexo 1. Métodos de corrección de luminiscencia

IFE (inner filter effect) Figura A1- 1

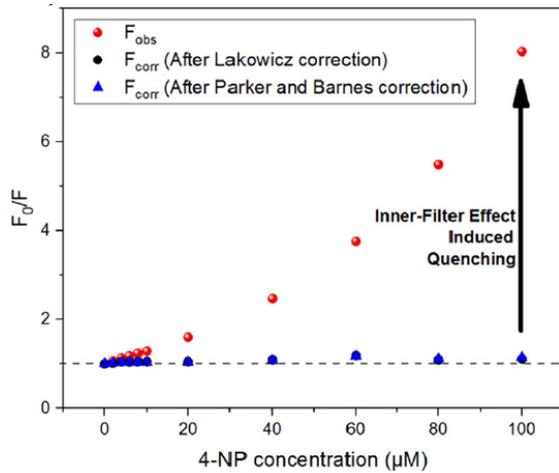


Figura A1- 1. Fluorescencia corregida del mecanismo IFE (Lee et al. 2020)

FRET (Foster resonance energy transfer) Figura A1- 2

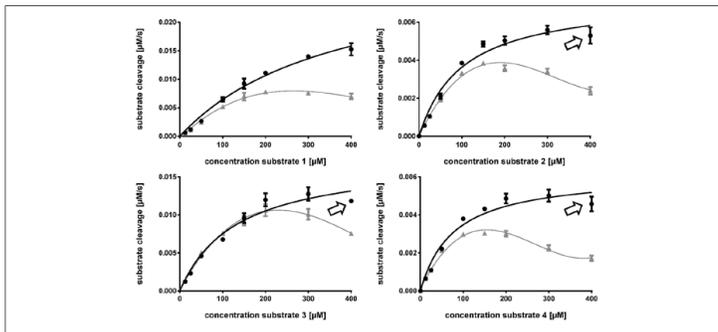


Figura A1- 2. Fluorescencia corregida del mecanismo FRET (Dražić et al. 2021)

Comprobación de mecanismo IFE. Figura A1- 3.

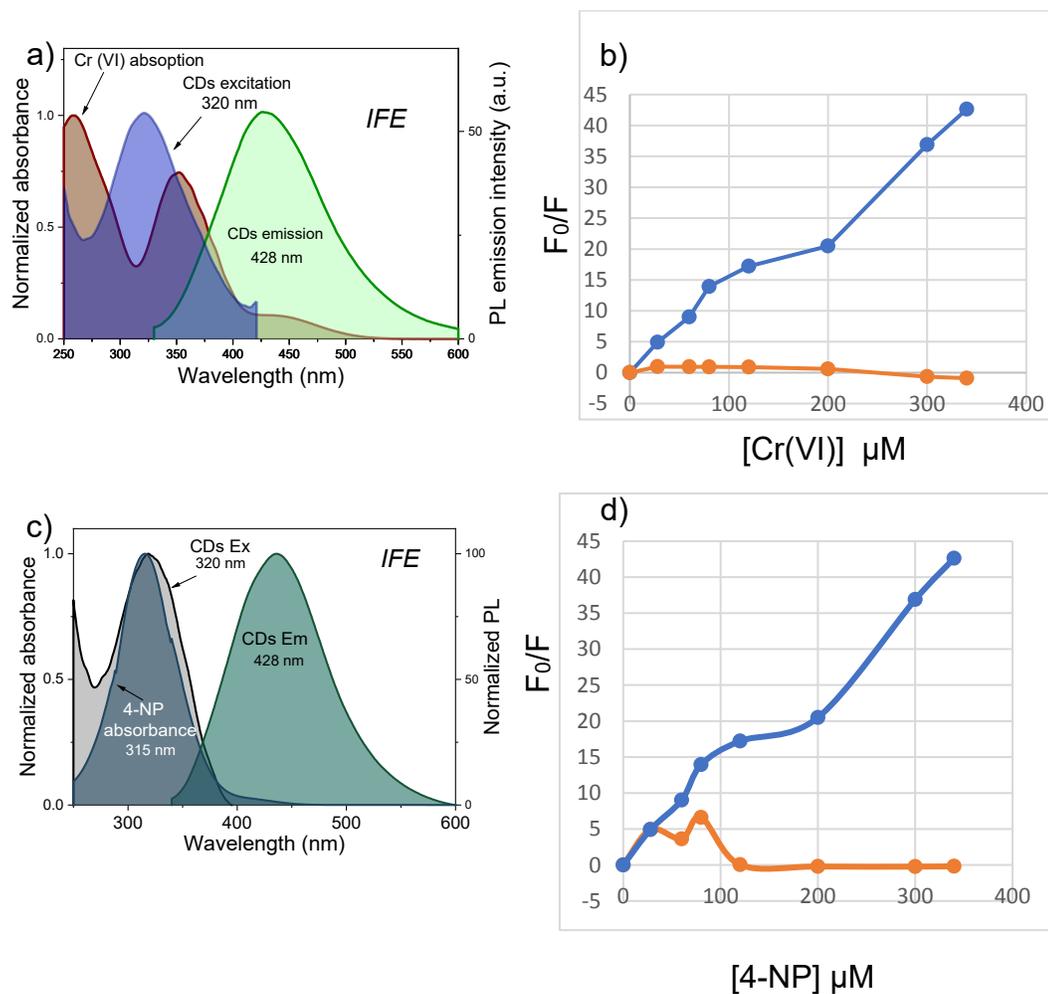


Figura A1- 3. (a) Absorción de CDs en presencia de Cr (VI), (b) Fluorescencia observada (línea azul) y corregida (línea naranja) con la ecuación de Parker para Cr(VI). (d) Absorción de CDs en presencia de 4-NP (VI), (d) Fluorescencia observada (línea azul) y corregida (línea naranja) con la ecuación de Parker para 4-NP.

Anexo 2. Prueba para determinar la presencia de Cr (VI) y Cr (III)

Para observar una posible reducción del Cr (VI) cuando va incrementando la presencia de Cr (III) por método colorimétrico se realizó una prueba con difenilcarbazida (DPC). *Figura A2- 1.*

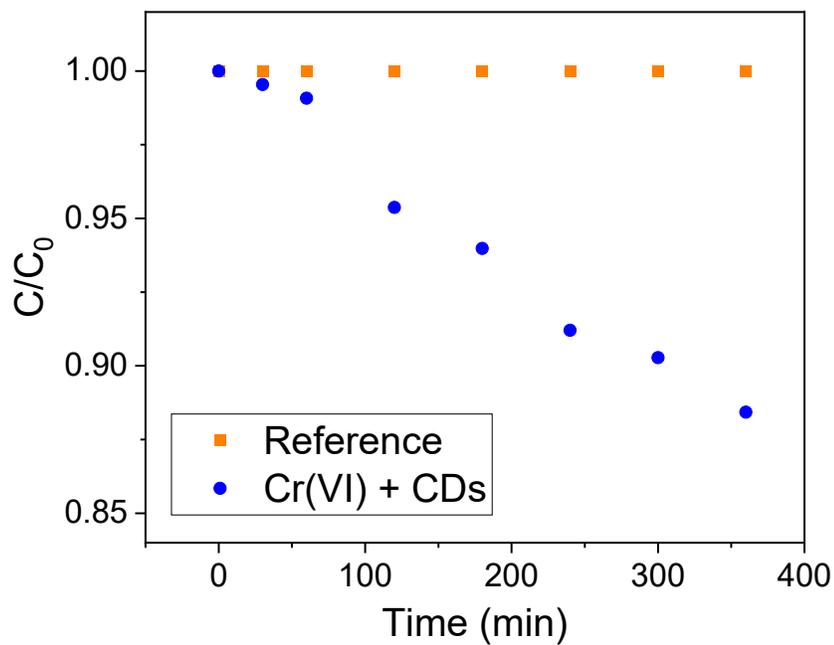
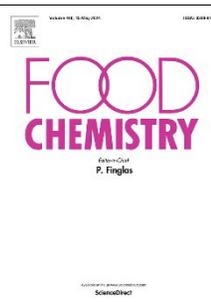
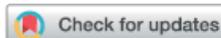


Figura A2- 1. Relación de absorbancia C/C_0 para la determinación del Cr (VI) residual a 540 nm de longitud de onda por método colorimétrico indirecto con ensayo de DPC.

Anexo 3. Productos científicos obtenidos

#	Journal	Artículo científico	Indicadores
1		<p>Fluorescent films based on PVDF doped with carbon dots for evaluation of UVA protection of sunscreens and fabrication of cool white LEDs. Daniel Hernández-Rivera; <u>Simei Darinel Torres Landa</u>; Miriam Rangel Ayala; Vivechana Agarwal. RSC Advances, 2021, 11, 32604-32614. https://doi.org/10.1039/D1RA04746A.</p>	<p>Best Impact Factor Quartile: Q2 Impact factor 3.9 Cite score: 6.8 Number of cites: 5</p>
2		<p>Heavy metal ion detection using green precursor derived carbon dots. <u>Simei Darinel Torres Landa</u>; Naveen Kumar Reddy Bogireddy; Inderbir Kaur; Vandana Batra; Vivechana Agarwal. iScience 2022, 25(2), 103816. https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.103816.</p>	<p>Best Impact Factor Quartile: Q1 Impact factor: 5.8 Cite score: 6.9 Number of cites: 65</p>
3		<p>Detection of organic pollutants, food additives and antibiotics using sustainable carbon dots. Inderbir Kaur; Vandana Batra; Naveen Kumar Reddy Bogireddy; <u>Simei Darinel Torres Landa</u>; Vivechana Agarwal. Food Chemistry 2023, 406, 135029. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.135029</p>	<p>Best Impact Factor Quartile: Q1 Impact factor: 8.8 Cite score: 14.9 Number of cites: 23</p>
4		<p>Pitheclobium dulce Leaf-Derived Carbon Dots for 4-Nitrophenol and Cr(VI) Detection. <u>Simei Darinel Torres Landa</u>; Inderbir Kaur; Vivechana Agarwal. Chemosensors 2022, 10(12), 532. https://doi.org/10.3390/chemosensors10120532.</p>	<p>Best Impact Factor Quartile: Q2 Impact factor: 4.2 Cite score: 3.9 Number of cites: 9</p>
5	Manuscript	<p>Pitheclobium dulce leaves derived from carbon dots for reversible detection of Fe³⁺ with Zn²⁺ /paraquat and removal of Sn⁺², Pb⁺², Fe³⁺</p>	


 Cite this: *RSC Adv.*, 2021, **11**, 32604

Fluorescent films based on PVDF doped with carbon dots for evaluation of UVA protection of sunscreens and fabrication of cool white LEDs†

 Daniel Hernández-Rivera,* Simei Darinel Torres-Landa,^{ib} Miriam Rangel-Ayala^{ib} and Vivechana Agarwal^{ib}*

The ultraviolet-A (UVA) radiation from sunlight that reaches the earth's surface can induce premature aging, immunosuppression, and skin cancer. Commercial sunscreen products offer limited information regarding protection against UVA light. Therefore, proposing new and practical alternatives to evaluate the UVA protection capacity of commercial sunscreens is highly imperative. This work presents a novel methodology for evaluating the quality of sunscreens using polyvinylidene fluoride (PVDF) based films doped with plant derived photoluminescent carbon dots (CDs). The bluish white light emitting (under UVA exposure) PVDF/CD films were used to evaluate the UVA protection capacity of 8 different commercial sunscreens. The evaluation of UVA protection is based on the fluorescence attenuation observed with the films coated with sunscreens. In addition, visual evaluation of the UVA protection capacity of the sunscreens and commercial glasses, using the same films and a commercial UV lamp at 365 nm, has also been demonstrated. Two sunscreens with limited UVA protection were identified using the proposed simple evaluation mechanisms without conventionally used expensive instruments and complex methodologies. Additionally, the capacity of PVDF/CD material has been explored for the possible fabrication of WLEDs with cool light emission.

 Received 18th June 2021
 Accepted 20th September 2021

DOI: 10.1039/d1ra04746a

rsc.li/rsc-advances

Introduction

The solar radiation reaching the earth's surface includes ultraviolet radiation (UVR). The UVR is composed of three wavelength ranges, *i.e.* UVC (200–290 nm), UVB (290–320 nm), and UVA (320–400 nm). The earth's atmosphere absorbs most of the UVC radiation, but the UVB and UVA radiation reach the surface causing adverse health impacts on human beings. For instance, erythema (skin burn) and skin cancer^{1–3} are caused by UVB light. According to the world health organization (WHO), worldwide there are 2–3 million new cases of skin cancer each year.⁴ The UVA radiation is not as harmful as UVB radiation, but it can induce premature ageing and immunosuppression.^{5,6} In addition, studies indicate that UVA radiation also contributes to the development of skin cancer.⁶ The adverse effects of UV radiation on humans have been increasing due to the constant deterioration/depletion of the ozone layer, which reduces the earth's natural protection from UV radiation. In order to reduce the adverse effects of UV radiation, the WHO strongly

recommends the use of sunscreens, UV-protected clothes and to avoid prolonged exposure to the sunlight.⁷

Since commercial sunscreen products are evaluated by the sun protection factor (SPF), they usually offer good protection from UVB radiation.⁸ The SPF of sunscreens is calculated from the UV intensity required to produce sunburn on protected skin (using sunscreen) divided by the UV intensity required to produce sunburn on unprotected skin. This factor mainly focuses on the effects of UVB radiation on human skin and offers limited information regarding protection against UVA light.⁹ It is important to mention that the quantity of UVA radiation reaching the earth is more than 20 times than that of the UVB radiation.¹⁰

The effects of UVA radiation are not noticeable in the short term, so users of these types of sunscreen products cannot be sure whether it is protecting them against the UVA rays. Some parameters have been proposed to test if sunscreens offer good protection in the UVA range. The critical wavelength (CW) is the wavelength at which 90% of the total area of the absorbance curve of the sunscreen is found.^{8,9} The UVA/UVB⁸ coefficient and the spectral uniformity index (SUI)¹¹ indicate the uniformity of the absorbance spectrum of sunscreens in the UVA and UVB ranges. In general, the methods for analyzing the UVA protection of sunscreens are not well-established and there are discrepancies among the different protocols reported in the literature.^{10,12} Due to discrepancies in UVA protection and SPF

Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, UAEM, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuemavaca, Morelos 62209, Mexico. E-mail: danrn482@gmail.com; vagarwal@uaem.mx

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d1ra04746a



Review

Heavy metal ion detection using green precursor derived carbon dots

Simei Darinel Torres Landa,¹ Naveen Kumar Reddy Bogireddy,^{1,2} Inderbir Kaur,³ Vandana Batra,⁴ and Vivechana Agarwal^{1,*}

SUMMARY

The discovery of carbon dots (CDs) for environmental remediation has gained awareness because of the diverse economically viable and environmental friendly green precursors generated from biowastes and biomass compared to the toxic inorganic quantum dots and CDs prepared from chemical precursors. This review presents the recent progress in green CDs, including their synthesis methods and sensing applications for the detection of heavy metal ions such as Iron (III), Mercury (II), Copper (II), Chromium (VI), Lead (II), Arsenic (III), Cobalt (II), Aluminum (III), Silver (I), and Gold (III) which are prominent environmental pollutants. The comparison based on selectivity, sensitivity, quantum yield, detection limit, linear concentration range, and sensing mechanisms are also reported. This review also covers the performance of doped green CDs using heteroatoms, toward the detection of heavy metal ions. Apart from the future perspectives, this review provides a general guide to use such environmental friendly CDs to detect harmful pollutants.

INTRODUCTION

Incorporation of toxic contaminants and pollutants into the human body, either directly through drinking water, food, or absorption through the skin, has been a serious issue in recent years. Although toxicity of contaminants may depend on their characteristics, such as size, dosage, and exposure time (Bogireddy et al., 2021b), their escalating exposure to the human body has impacted the public and individual health adversely. Among the several nanomolecular level toxic contaminants, heavy metal ions, such as Iron (III), Mercury (II), Copper (II), Chromium (VI), Lead (II), Arsenic (III), Cobalt (II), Aluminum (III), Silver (I), Gold (III), and organic pollutants are all considered to be scourge for human health because of their extensive presence in the aqueous form in pharmaceutical, textile, and agricultural wastes (Bogireddy et al., 2019; Bogireddy et al., 2020b). Several internationally approved standard toxic limits are available from the World Health Organization (WHO) and the Environmental Protection Agency (EPA) for the safety evaluation of contaminants (Bogireddy et al., 2021b). Owing to the necessity to identify the contaminant(s) concentration at extremely low level, using highly selective and sustainable probe techniques (Bogireddy et al., 2019), and their evaluation with respect to the standard permissible limits, can be proven beneficial for toxicity testing. In this scenario, several nanotechnology based detection systems have been proposed recently (Xu et al., 2020). Various nanomaterials, including carbon-based and metallic nanoparticles, have provided a potential solution for these existing environmental challenges (de Marco et al., 2019; Latha et al., 2020; Bogireddy et al., 2020a; Long et al., 2021). Among them, green synthesized carbon dots have attracted attention because of their sustainability, low cost, biocompatibility, and ease of use.

Carbon dots (CDs or C-dots) is a generic name used for several nanosized carbon materials (Zhu et al., 2015). Xu et al. (2004) first unintentionally obtained fluorescent CDs during the purification process of single-walled carbon nanotubes (Xu et al., 2004), and later, their surface passivation resulted in an increased emission in 2006 (Sun et al., 2006), followed by the generation of Graphene Quantum Dots (GQDs) in 2008 (Ponomarenko et al., 2008). Besides having the intrinsic fluorescence property, generally, one of the dimensions of CDs is below 10 nm (Zhu et al., 2015), although some CDs as large as 60 nm (Semeniuk et al., 2019) have also been reported. Although classification and nomenclature for carbon nanomaterials is still a topic of debate, based on the characteristics and properties, different groups have classified CDs (Cayuela et al., 2016) into the following four major categories: Graphene Quantum Dots (GQDs), Carbon Nanodots

¹Center for Research Engineering and Applied Sciences, Autonomous State University of Morelos (CIIICAP-UAEM), Av. Univ. 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos 62209, Mexico

²Physics Institute, National Autonomous University of Mexico (IF-UNAM), Distrito Federal C.P. 04510, México

³Department of Electronics, Bhaskaracharya College of Applied Sciences, University of Delhi, Delhi 110075, India

⁴Department of Physics, Bhaskaracharya College of Applied Sciences, University of Delhi, Delhi 110075, India

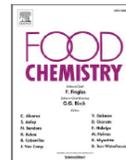
*Correspondence: vagarwal@uaem.mx
<https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.103816>





Contents lists available at ScienceDirect

Food Chemistry

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

Review

Detection of organic pollutants, food additives and antibiotics using sustainable carbon dots

Inderbir Kaur^{a,1}, Vandana Batra^{b,1}, Naveen Kumar Reddy Bogireddy^c, Simeí Darinel Torres Landa^d, Vivechana Agarwal^{d,*}^a Department of Electronics, Bhaskaracharya College of Applied Sciences, University of Delhi, Delhi 110075, India^b Department of Physics, Bhaskaracharya College of Applied Sciences, University of Delhi, Delhi 110075, India^c Physics Institute, National Autonomous University of Mexico (IF-UNAM), DF, C.P. 04510, México^d Center for Research in Engineering and Applied Sciences (CHICAP-IICBA), Autonomous State University of Morelos (UAEM), Av. Univ. 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos 62209, México

A B S T R A C T

The ecosystem across the globe has been adversely affected due to the adoption of unsustainable growth strategies. Overuse of organic pollutants such as dyes, pesticides, disinfectants, food additives and antibiotics, along with their release into the environment without proper treatment has severely affected the food chain and water bodies, hence ultimately the human race. As the organic contaminants, being non-biodegradable, persist in the environment for a long duration, a sustainable method for the detection of these harmful organic pollutants is essential. For food safety and restoration of ecological balance, simple, non-toxic, cost-effective and environmentally friendly green precursor derived carbon dots (CDs) are favorable as compared to inorganic nanoparticles (CdTe, CdS etc.) and chemically derived CDs. This review covers the summary of the studies devoted to the optical detection of organic pollutants, food additives and antibiotics through green precursor derived CDs, reported during the last few years. The upcoming studies of optical sensing systems with sustainable CDs provide powerful insight towards pollutant detection, as well as act as a future monitoring tool.

1. Introduction

The unsustainable development methods in construction, industrial discharges, mining, and agricultural practices, have led to the major disturbance of the ecosystem and in turn have affected human well-being to a great extent. Inorganic contaminants such as heavy metals (e.g., Fe, Cd, Cr, Pb, Ni, Hg, Cu etc.), excess salts/nutrients (e.g., N, P) as well as organic contaminants such as dyes, pesticides, antibiotics, disinfectants, food additives and nitrophenols are being discharged, without adequate treatment, into the environmental waters daily (M. P. et al., 2022). According to WHO, 1.1 billion people do not have access to clean water worldwide (WHO and UNICEF, 2017). As some non-biodegradable organic contaminants stay in the environment for a long time, the resulting build-up of contaminants in living organisms finally enters the food chain and severely affects the ecosystem. In particular, organic pollutants such as nitrophenols are widely used in the manufacturing of pharmaceuticals, dyes, various pesticides and explosives. As they are highly acidic, water-soluble, non-biodegradable and carcinogenic in nature, their excessive usage and discharge in the

environment, without prior treatment, are causing serious health issues (H. Wang et al., 2019a).

Moreover, several neurotoxic and lethal pesticides are also being used extensively to minimize crop loss by eradicating weeds and eliminating pests (Kazemifard et al., 2020). Apart from affecting the reproductive and immune system, several metabolic diseases are being caused due to consistent intake of food and water, contaminated with pesticides (Bashir et al., 2022; Umaphathi et al., 2022; Zhang et al., 2022).

Hypochlorous acid/hypochlorite (HOCl/CLO⁻) is used in water treatment for the removal of microorganisms such as bacteria, viruses and protozoans, in drinking water (Jiang et al., 2020). Even though its high concentration causes severe health issues such as neuronal problems, tissue deformation, arteriosclerosis, and cardiovascular and kidney diseases, its insufficient use can also cause many diseases due to the incomplete removal of pathogenic viruses/bacteria from water (Radhakrishnan and Panneerselvam, 2018; Şenol and Onganer, 2022).

Although the main idea behind the usage of food additives (natural or chemically synthesized) was to enhance the shelf life and improve the color, fragrance, taste, and nutritive value of food, their overuse has put

* Corresponding author.

E-mail address: vagarwal@uaem.mx (V. Agarwal).¹ Authors contributed equally to the work.<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.135029>

Received 13 June 2022; Received in revised form 6 November 2022; Accepted 20 November 2022

Available online 23 November 2022

0308-8146/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Article

Pithecellobium dulce Leaf-Derived Carbon Dots for 4-Nitrophenol and Cr(VI) Detection

Simei Darinel Torres Landa¹, Inderbir Kaur² and Vivechana Agarwal^{1,*}

¹ Center for Research Engineering and Applied Sciences, Autonomous State University of Morelos (CIICAP-UAEM), Av. Univ. 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca 62209, Morelos, Mexico

² Department of Electronics, Bhaskaracharya College of Applied Sciences, University of Delhi, Delhi 110075, India

* Correspondence: vagarwal@uaem.mx

Abstract: Luminescent carbon dots (CDs) synthesized from *Pithecellobium dulce* (P. Dulce) leaves, in a simple, single-step carbonization procedure, were used as optical nanosensors. TEM revealed the crystalline nature of the CDs with the average dimension of 20 nm with a quantum yield of 24%. In addition to carbon, the X-ray photoelectron spectroscopy shows the presence of oxygen and nitrogen. The FTIR spectra and Zeta potential were used for additional characterization of the nanoprobes. Among the contaminants and heavy metals, the proposed nanoprobes were found to be selective towards 4-nitrophenol (4-NP) and Cr(VI), respectively. The emission response of CDs towards 4-NP solution not only reveals the high sensitivity of the CDs (Limit of detection (LOD) of 14 nM) but also demonstrates a color change (light to dark yellow) that is attributed to spontaneous deprotonation detectable with the naked eye. The selectivity of CDs towards Cr(VI) (LOD 0.9 nM) was also tested in the presence of other metals. The quenching mechanism has been attributed to the inner filter effect for both analytes. The observed low detection limits in river and tap water opens up the possible applicability of the proposed nanoprobes as optical sensors in environmental pollution monitoring.

Keywords: green synthesis; optical sensor; carbon dots; Cr(VI); 4-Nitrophenol; photoluminescence



Citation: Torres Landa, S.D.; Kaur, I.; Agarwal, V. *Pithecellobium dulce* Leaf-Derived Carbon Dots for 4-Nitrophenol and Cr(VI) Detection. *Chemosensors* **2022**, *10*, 532. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10120532>

Academic Editor: Lin Yuan

Received: 4 October 2022

Accepted: 3 December 2022

Published: 13 December 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

With the continual expansion of mankind and the rapid development of industrial technologies, environmental pollution, specifically organic contaminants, heavy metals, bisphenol compounds, and nitroaromatic compounds pollution, has become a serious issue [1,2]. The continuous emission of various manmade chemicals and by-products not only degrades environmental quality but also causes a risk to public health [1]. Nitroaromatic compounds, in particular nitrophenols, are shown to have several uses in the military and chemical industries. The nitrophenol family includes (a) all three isomers of mono-nitrophenols, namely adjacent (2-NP), interphase (3-NP), and antithesis (4-NP/p-NP), and (b) dinitrophenols, namely 2,4-Dinitrophenols (2,4-DNP) and 2,4,6-trinitrophenol (TNP/picric acid) [3,4]. Unfortunately, all the above mentioned chemicals are also well-known carcinogens. An additional concern is that nitrophenols are difficult to eliminate or degrade from water resources due to their high solubility and stability in water which has the potential to produce more serious environmental issues [5]. As a result of their misuse and uncontrolled disposal, they can cause substantial contamination to the environment, particularly soils, rivers, lakes, and ground water [2]. The p-nitrophenol (4-NP) in particular, is one of the most harmful pollutants created from the production of pesticides, pharmaceuticals, dyes, leather anti-fungal agents, and other industrial goods. As a result of its toxicity and carcinogenicity, the United States Environmental Protection Agency (USEPA) has placed 4-NP on its "Priority Pollutant List". According to the USEPA, the maximum permissible content of 4-NP in drinking water is 0.43 µM [6].



Presentación en congresos, conferencias y talleres

1. Inducción a la investigación, experiencias. Puertas abiertas, CIICAp, 24 de noviembre 2021.
2. Feria de ciencias, exposiciones y talleres “Museo Fest 2022”. Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Morelos. Tallerista 29 abril de 2022.
3. Vinculación científica con proyecto “vámonos de tinta” El consejo de ciencia y tecnología del estado de Morelos, 08 de mayo 2023.
4. Curso “Síntesis, Caracterización y aplicaciones depuntos de carbono“. Con una duración de 48 hrs. enero-junio 2023,
5. Detección y remoción de contaminantes en agua con puntos de carbono de hojas de guamúchil (*pithecellobium dulce*), XXIV Aniversario del CIICAp. Marzo 2023.
6. Detection and removal of water contaminants with eco-friendly carbon dots. Presentación de póster. XXXI International Materials. Research Congress. 13-18 de Agosto 2023.
7. Detección de contaminantes y remoción de metales pesados en agua con puntos de carbono derivados de precursores verdes. Presentación de poster. Jornadas IICBA-UAEM 2023. Agosto 2023.
8. Control de contaminantes, pesticidas y metales pesados. Conferencia. Escuela de estudios superiores de Xalostoc, UAEM. 09 noviembre 2023.



Cuernavaca, Morelos, 29 de enero de 2024.

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: **PUNTOS DE CARBONO DERIVADOS DE *PITHECELLOBIUM DULCE* PARA SU APLICACIÓN COMO SENSORES ÓPTICOS Y PROMOTORES DE REMOCIÓN DE METALES EN AGUA**, que presenta el alumno **SIMEI DARINEL TORRES LANDA**, para obtener el título de **DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**.

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

Atentamente
Por una humanidad culta

DR. DARWIN MAYORGA CRUZ

DRA. SUSANA SILVA MARTÍNEZ

DR. EDGAR EDUARDO ANTÚNEZ CERÓN

DR. VICTOR BARBA LÓPEZ

DR. MOHAN KUMAR KESARLA

DR. NAVEEN KUMAR REDDY BOGIREDDY

DRA. VIVECHANA AGARWAL

Se adiciona efirma UAEM





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

VICTOR BARBA LOPEZ | Fecha:2024-01-30 14:17:18 | Firmante

fDhASEYmv1Fzz8l+3x8qjYNg3Whf/tlTazna5avW/WnbV++9sn2mD9KxywSU4LTkOn3onhccp1bHqTA7JzUgvQptHv1OVfJwNo9m8sfTKipY0o7NTg2Ylu/zetzFn3UINsV5/b5CLi9aKe3DdORNTMAGAOXmbjoDj1xjawwKfXjOZiITTA9QoYeo78/2aXrxwkqUjiW6Rc+fUgTRV0h7tKtwiQr+vCQ+zIbB4jrWfc5TICTf+bebBAe9tLyuXDGliYfH0a9c1XJi/5qPLd5cNbDhjnCKqNL9FRoFi1kz7piqjssq/r28kgJaQdy6tny1xeNF53BGiDVXaCmVaEw==

VIVECHANA AGARWAL | Fecha:2024-02-07 13:39:25 | Firmante

p0KBdD63+GlbQbP4RUrkG9eS6zGwKokZK+gxE80s5lrx+XwvlympN/Ko7Z+WBw6urJBniCZobE0GrxS2+5S08Qm/okbp63yteHcSNByBnhfs9wBUInwkepxf9lGQhQGxgzTu+MmRdcs3Gzmfmcyyv3jGueXWgFrUzrEH2CBniTp28lv1rLj+xpXyfySYOtDD+mL3o/Zyw0wkYq2BoyGrd+yWv1PcsPQymtX5kIVzOOS5mDOWxuhKalpXLCTOWSKzq8ZGLAelQksY4TCDNi9fZ0f6TbAPOBm5kxTkhP1zY1IzK4VtjZl/v09nLy/DS90ePsgHW0EB1wlz8RXLMLCQ==

SUSANA SILVA MARTINEZ | Fecha:2024-02-15 09:38:54 | Firmante

PA5lzXluKA9hDchzK1mSjrmQRNXil69fDBTHd2bl9hleUSuaaPPRt2kXoORUHP+4EspsTq3EtFdc5y3S1RbsEQ6ajhu3jpVwjThJjlooWTIDnAV2jCbZ8Mr7lf84mE1z+t97u1lloeAS7X6OwGFqfBwx/l5qzL/wobRWaYDZdamsDCCM+R23HH1dDm6czOWpbFndtLZclRopl8MHLXLRkYliqFXlX1c9Ad02REwLDYmSgxKMscnjkmWTPHPAAADU030h7+AKx+ggjNwMHDAVNS03yA01k+MEBXdf/AWrwUtZbuqrq5Ai4MtDscGTgYPRGJjw9/Hc+ROUxtnofJm9gw==

MOHAN KUMAR KESARLA . | Fecha:2024-02-21 17:59:14 | Firmante

Cny8m/ZFzzNpaUwOUjoEylV9bBo2DzAkPVirilLDPHYA3qTm7Yh+h0rS7ZzIXZkr4PUXTfmqiUAiPzB/1gykCUW+84JIZsMzEIkXGU8FJ86LtkJEZPvN7AHUeJNMaPXilvq5EdWceV1B5VeCInzbcmvjVK9n2ovXya92V7SrPE541113A13ksVzJrzY83JCVt1RRDI6JzT+F2MGOVPABvywuzo0n/Ty69vGE5csWvG/3A4sUXISII9ES2maXQ3mHX58Ln2arGbb/MFKuXWcwnPryC6sx5schsEe+ZJxNDDMAPnzbChCX+IPLj8Z5Ql8hxxv/M9CsDalT7Xo81GOW==

NAVEEN KUMAR REDDY BOGIREDDY | Fecha:2024-02-21 19:46:51 | Firmante

Lw214P7LTzmqXvAVZ73+QX/M0nmNuEmixdwfnY4pG4lQjRPFiI0/Y3UeugtTUtWKBDbzP5Y8aZYWDE1Y+KQm6D1tRoW675lisy0oCYCpi70ulTBllmnPhf1qJFDkfkKaxD+vzoeHgrkzdt/sFyWhshfBgHWUJiW0WwyH8ZTpigmsAHMbOwYox1mfjeY1xMjnxFkUKfYyGn3tm9wz9B2RZxFeiDsPJ55br/CbntbZRICk7Kx+olyApaYMZML6djg4eaVzE6M/lieHM4hLLB2jorR0w7SyOdoKui9ZRqNvHxGx0bbqznzQvCYsOMszgZigllM6UT32Y24dQw==

DARWIN MAYORGA CRUZ | Fecha:2024-02-24 08:28:28 | Firmante

hUgN1Pjw3rvlwG/pPKZgoktVl5UigV/MOfvrDHGrxMY0iiU7wZ2yCwtryWRhEsNcBvXNvWE/eyDAIJh0Aie9315YFYGSfM4Qyl/IZ9zxwrOp2ZcfcApcbsPrypC1oU4Bbywx+eo32vpylp41COWfZC1tAP04hoErJdzEBvi2t3WYMGmfnWN+E4+1maoDZlFqcbA0xGL07EBHZ/JrWzEojvKSJuAIBzZrvSEa8lLIKsUqvl+lyzYgYQp1vC9y+BjFuYQzYv29FX+JCbWl56YDjcf+N3/Wg6prakVfVxlr9ZLQmEWOWcsV5/dJDI04+yQt1SyUgoSAGzu3oxjMvEHg==

EDGAR EDUARDO ANTUNEZ CERON | Fecha:2024-02-26 16:25:00 | Firmante

luAtxBgRmmGDQx+eQ8kO9MI2+m0cyNHYhOJs9PVHqowN9DUXN8DeRrctcmr0AeuZq9h9MF9sHP+v8tK78q/Fw/DdmG2vEPCjyZMLJcurxUL4Mum21rEYdHevfW74kouwesXa aAXkD4p0wlQrSNTP1ZoG3vbW1wjPS/FP34mY0LB1+WLVvKeNpsZa21/8aMGdFwZTspHVZJliVbBf9oEsaiYRMZJIAkWBGAW09SgbcR4iziQXBsucmsm7i4df5qkuAvB65LNUttJ02/CZQcXzbnUddIR/cJ2MS1Dev6c4hV3kLh7aAiUbres+qnLGgxYTK/qNxxkokfBULiN8UJiQ==

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



1KaFJ7b8f

https://efirma.uaem.mx/noRepudio/0k9UZEU9R15FGK766AnxOt2FNUWZMFLU

