

Desarrollo de un quimiosensor a partir de puntos cuánticos de carbono y rodamina para la
detección selectiva de cadmio

Nubia Leonela Porras Salamanca

Trabajo de Grado para Optar el título de Química

Director

Cristian Blanco Tirado, PhD.

Codirector

Jhonny Mauricio Cerón Cifuentes, PhD.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2025

DEDICATORIA

A Dios, porque iluminaste y guiaste mi camino en momentos de duda e incertidumbre, gracias por darme fortaleza para culminar esta etapa, sin tu presencia nada de esto sería posible.

A mis padres, por su amor incondicional, gracias por confiar en mí, por ser mi fortaleza, mi guía e inspiración en cada paso, gracias por ayudarme a no rendirme incluso cuando el camino se hacía difícil. Este logro es tan de usted como mío.

A mis hermanos Naya y Mauricio, por sus palabras de aliento en los días difíciles, por alegrar mis días y por hacerme sentir que siempre van a estar presentes.

A Julián, que desde el cielo continuas guiando mis pasos.

A mi gordito Juli, por que tu presencia le dio más luz a mi vida.

A Daniela y Laura, por ser las amigas que me dejó la universidad, con las que compartí la montaña rusa de emociones que conlleva estudiar esta carrera, gracias por su amistad y por hacer parte de esta etapa tan bonita, que las preguntas existenciales continúen por siempre.

A Ernesto, por todo el amor, la comprensión y el apoyo que me has brindado en estos últimos años de mi carrera, gracias por escucharme y darme ánimos para lograr mis objetivos.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la universidad Industrial de Santander por ser el alma mater en este proceso de formación. Así mismo, al director de mi proyecto de grado Cristian Blanco Tirado, por permitirme realizar esta investigación dentro del grupo GIFTEX. A mi co-director, Jhonny Mauricio Cerón Cifuentes, por su tiempo, orientación y apoyo durante el desarrollo proyecto de investigación. A la escuela de Química especialmente al director Julio Pinzón por su acompañamiento durante todo mi proceso académico. Al laboratorio instrumental de análisis químico, por la colaboración en el préstamo de los equipos para obtener las mediciones necesarias de fluorescencia, DLS y potencial zeta. A los laboratorios 302, 307, 403 y 409 por su apoyo en los diversos procesos de síntesis y caracterización. A todas las personas que garantizan el funcionamiento del parque tecnológico Guatiguara ya que de alguna forma contribuyeron al desarrollo de este proyecto.

Tabla de Contenido

Introducción	11
1. Planteamiento del problema	14
2. Marco teórico	19
2.1 Puntos Cuánticos (QDs)	19
2.1.1 Puntos cuánticos de carbono (CQDs)	20
2.2 Síntesis de puntos cuánticos	21
2.2.1 Ruta de síntesis Top-Down	21
2.2.2 Ruta de Síntesis Bottom-Up	23
2.3 Propiedades ópticas de los CQDs	25
2.3.1 Absorción	26
2.3.2 Fotoluminiscencia (PL)	26
2.4 Celulosa	29
2.5 Rodamina	31
3. Objetivos	34
4. Metodología	35
4.1 Materiales	35
4.2 Obtención de nanocelulosa oxidada por TEMPO (TOCN) como fuente de carbono para la síntesis de CQDs	35
4.3 Caracterización de la TOCN obtenida de las fibras de fique	36

4.4 Síntesis del derivado de rodamina (R003) (E)-2-((3",6"-Bis(Dietilamino)-3-Oxospiro[Isoindolin-1,9"-Xanten]-2-Yl)Imino)Acetaldeido.....	37
4.5 Caracterización de los derivados de rodamina.....	38
4.6 Síntesis de los CQDs a partir de TOCN	38
4.7 Caracterización de los CQDs	40
4.8 Medición del rendimiento cuántico de los CQDs	41
5. Resultados y discusión	42
5.1 Caracterización de la TOCN obtenida a partir de las fibras de fique.....	42
5.2 Caracterización de los derivados de Rodamina	46
5.3 Caracterización de los CQDs	49
5.4 Evaluación de la selectividad del CQDs03	58
6. Conclusiones	66
7. Recomendaciones	67
Referencias Bibliograficas.....	68

Lista figuras

Figura 1 Interacción de la sonda RD-1 con los iones Cadmio.....	17
Figura 2 Representación gráfica del comportamiento de la molécula de rodamina según el cambio de pH en la solución.....	31
Figura 3 Representación gráfica del comportamiento de la molécula de rodamina según el cambio de pH en la solución.....	31
Figura 4 Esquema de la obtención de TOCN (2) a partir de celulosa (1) de las fibras de fique.	36
Figura 5 Esquema del proceso de síntesis para la obtención del derivado de rodamina (E)-2-((3'',6''-Bis(Diethylamino)-3-Oxospiro[Isoindoline-1,9''-Xanthen]-2-Yl)Imino)Acetaldehyde (5) a partir de rodamina B (3) y rodamina hidrazina (4).....	38
Figura 6 Esquema de síntesis de los tres quimiosensores descritos en la tabla 1.	40
Figura 7 Titulación conductimétrica de la TOCN extraída de las fibras de fique.....	44
Figura 8 Distribución del potencial zeta de la TOCN.	45
Figura 9 Espectros IR rodamina B (negra), rodamina hidrazina R002 (roja) y R003 (azul).....	46
Figura 10 Espectro RMN 1H rodamina hidrazina (R002) (2-Amino-3''-6''-Bis(Diethylamino)Spiro[Isoindolin-1,9''-Xanten]-3-Ona).....	47
Figura 11 Espectro 1H RMN R003 (E)-2-((3'',6''-Bis(Diethylamino)-3-Oxospiro[Isoindoline-1,9''-Xanthen]-2-Yl)Imino)Acetaldehyde.....	48
Figura 12 Espectro IR de los CQDs01, CQDs02 y los precursores (TOCN/urea) empleados para la síntesis.	50
Figura 13 Espectro IR de CQDs03 con los precursores empleados (CQDs02, R003).....	51

Figura 14 Espectros de absorción para los a) CQDs01, b) CQDs02, c) CQDs03 a diferentes concentraciones y su respectiva curva de calibración para las señales características.....	52
Figura 15 Imagen fotográfica de los tres CQDs sintetizados bajo luz natural (izquierda) y bajo luz ultravioleta de 365nm (derecha).	54
Figura 16 Espectro de emisión a diferentes longitudes de onda para a) CQDs02 y b) CQDs03.	54
Figura 17 Curva de calibración de la rodamina B, rodamina 6G y CQDs03 elaboradas para calcular el QY.....	55
Figura 18 Distribución del tamaño de los CQDs03 obtenido mediante DLS.....	57
Figura 19 Potencial zeta de los CQDs sintetizados a partir de TOCN (CQDs01); TOCN-urea (CQDs02); TOCN-urea-R003 (CQDs03).	58
Figura 20 Evaluación de la respuesta del quimiosensor media espectroscopia de absorbancia.	59
Figura 21 Evaluación del quimiosensor mediante espectroscopia de emisión.....	60
Figura 22 Imágenes fotográficas correspondientes a CQDs03 en presencia de soluciones de iones metálicos 1mM.....	62
Figura 23 Espectro de absorción correspondiente al CQDs03 en presencia de diferentes concentraciones del ion metálico Ag ⁺	63
Figura 24 Espectros de emisión fluorescente correspondientes a la respuesta del CQDs03.	64
Figura 25 Espectro de absorción, excitación y emisión del CQDs03.....	65

Lista de tablas

Tabla 1 <i>Composición de los diferentes CQDs sintetizados.</i>	39
Tabla 2 <i>Datos de los patrones para el cálculo del QY mediante el método de comparación.</i>	41
Tabla 3 <i>Determinación concentración muestra de TOCN.</i>	42
Tabla 4 <i>Rendimiento cuántico de CQDs sintetizados mediante el método hidrotermal.</i>	56

Resumen

Título: Desarrollo de un quimiosensor a partir de puntos cuánticos de carbono y rodamina para la detección selectiva de cadmio*

Autor: Nubia Leonela Porras Salamanca**

Palabras clave: CQDs, celulosa, rodamina, quimiosensor, metales

Descripción:

El crecimiento acelerado en la producción industrial ha ocasionado serios problemas ambientales debido a la inadecuada disposición de los residuos generados. Estos desechos contienen contaminantes persistentes tales como los metales pesados que tienden a acumularse en el agua, el suelo y los alimentos, lo que representa un riesgo significativo para la salud humana. La bioacumulación de estos iones puede inducir una amplia gama de patologías, incluyendo enfermedades cardiovasculares, insuficiencia renal, trastornos neurodegeneración y diversos tipos de cáncer.

Por lo tanto, la detección y cuantificación de estos contaminantes resulta fundamental para implementar un monitoreo ambiental continuo que sea eficiente, accesible, sensible y selectivo. En este trabajo se desarrolló un quimiosensor basado en puntos cuánticos de carbono (CQDs), sintetizados a partir de celulosa oxidada y funcionalizados con un derivado de rodamina. Se caracterizó la respuesta obtenida frente a diferentes iones metálicos de interés mediante espectroscopia infrarroja (FTIR), DLS, potencial Zeta, espectroscopia UV-Vis y espectroscopía de fluorescencia con el fin de identificar las propiedades estructurales y ópticas del nanomaterial.

* Trabajo de grado

** Facultad de ciencias. Escuela de Química. Director: Cristian Blanco Tirado. PhD. Codirector: Mauricio Cerón Cifuentes. PhD.

Abstract

Title: Development of a chemosensor base on carbon quantum dots and rhodamine for the selective detection of cadmium*

Author: Nubia Leonela Porras Salamanca**

Keywords: CQDs, cellulose, rhodamine, chemosensor, metals

Description:

The accelerated growth in industrial production has caused serious environmental problems due to the inadequate disposal of the waste generated. These wastes contain persistent pollutants such as heavy metals that tend to accumulate in water, soil and food, representing a significant risk to human health. Bioaccumulation of these ions can induce a wide range of pathologies, including cardiovascular diseases, renal failure, neurodegeneration disorders and various types of cancer.

Therefore, the detection and quantification of these contaminants is essential to implement continuous environmental monitoring that is efficient, accessible, sensitive and selective. In this work, a chemosensor based on carbon quantum dots (CQDs), synthesized from oxidized cellulose and functionalized with a rhodamine derivative, was developed. The response obtained against different metal ions of interest was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), DLS, Zeta potential, UV-Vis spectroscopy and fluorescence spectroscopy in order to identify the structural and optical properties of the nanomaterial.

* Bachelor Tesis

** Faculty of Sciences. Chemistry School. Director: Cristian Blanco Tirado. PhD. Codirector: Mauricio Cerón Cifuentes. PhD.

Introducción

La contaminación ambiental ha experimentado un crecimiento a lo largo de estos últimos años, impulsado principalmente por actividades industriales, textiles y agrícolas. Estas actividades generan contaminantes como gases de efecto invernadero, metales pesados, productos químicos tóxicos y desechos sólidos que impactan negativamente la calidad del aire, suelo y agua. Entre estos residuos industriales se encuentra los iones metálicos que no son biodegradables, presentan persistencia, bioacumulación, toxicidad y peligro ambiental para las diferentes formas de vida en los ecosistemas; por lo cual su detección y remediación son temas de gran interés por la comunidad científica (Schlögl et al., 2023); (J. Ma et al., 2018).

Los metales pesados son elementos químicos como el Plomo (Pb), Mercurio (Hg), Cadmio (Cd), Arsénico (As) y Cromo (Cr) que se caracterizan por tener densidades entre 5 y 10 veces mayores que el agua. Presentan alta persistencia en el medio ambiente y mayor toxicidad en los seres vivos respecto a otros metales. Estos metales no se degradan fácilmente, lo cual genera bioacumulación por largos periodos de tiempo en los organismos vivos, suelos y sedimentos. El ingreso de estos metales pesados al cuerpo humano puede ocurrir por las vías respiratorias, la ingestión de alimentos y el contacto dérmico con suelos contaminados. Una vez dentro del organismo, no solo se almacenan en los tejidos u órganos, sino que pueden reaccionar con biomoléculas interrumpiendo rutas metabólicas y causando numerosas enfermedades en el sistema reproductivo, neurológico, endocrino y cardiovascular; incluso a concentraciones bajas del metal (Jannat et al., 2023).

El cadmio es un metal pesado clasificado como tóxico, sus residuos se deben principalmente de actividades industriales como la minería, fabricación de baterías y el uso de fertilizantes en la agricultura (ATSDR, 2012). Este metal tiene la capacidad de persistir en el suelo

y el agua; ingresando de esta forma a la cadena alimenticia a través de la acumulación en los tejidos de las plantas y los organismos acuáticos (Prüss-Üstün, 2016). De acuerdo con varias investigaciones, se ha encontrado contaminación por cadmio en varios productos tales como: arroz, algas, pescados y derivados del cacao (R. Wang et al., 2023); lo cual puede ocasionar enfermedades cardiovasculares (Lin et al., 2021), osteoporosis (Luo et al., 2021), problemas renales (Smereczanski & Brzóska, 2023), neurodegeneración (Forcella et al., 2020) y cáncer en los seres humanos. (Sall et al., 2020) (Cui et al., 2021).

En 1993, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (*por sus siglas en inglés, IARC*) clasificó al cadmio como agente cancerígeno, debido al incremento observado en la mortalidad por cáncer de pulmón asociado a la exposición prolongada a este metal. Esta clasificación se basó en investigaciones realizadas en un grupo de trabajadores expuestos al cadmio en fábricas de níquel-cadmio, plantas de recuperación de cadmio y plantas de aleaciones cadmio-cobre (Huff et al., 2013).

En contexto, el desarrollo de quimiosensores surgen como una alternativa para identificar de una forma más rápida y eficaz los metales presentes en las muestras de interés, determinar las concentraciones del analito y clasificar según los valores permitidos por cada ente regulador. Así mismo, poder monitorear los metales a largo plazo, evaluar posibles fuentes de contaminación y establecer métodos de remediación para recuperar el ecosistema en caso de ser necesario.

Los puntos cuánticos de carbono (*por sus siglas en inglés, CQDs*) presentan diversas aplicaciones, entre estas se destaca su uso como quimiosensores. Su síntesis se realiza a partir de precursores económicos y de baja toxicidad, derivados de biorresiduos y biomasa. Los CQDs son materiales fotoluminiscentes, biocompatibles, con un tamaño menor a 10 nm, alta fotoestabilidad y fácil obtención. (Cayuela et al., 2016) (Xue et al., 2020). Además, tienen una excelente capacidad

para detectar iones metálicos por medio de los grupos funcionales que se encuentran en la superficie. El comportamiento de los CQDs como quimiosensores consiste en la extinción o el incremento de la fluorescencia cuando interactúa con diversos analitos según su aplicación. (Yan et al., 2022).

La presencia de grupos funcionales en la superficie de los CQDs permite la incorporación de moléculas orgánicas que optimizan la interacción con el analito, generando respuestas selectivas. En este contexto, Keerthana et al, desarrollaron un nanosensor ratiométrico utilizando CQDs sintetizados a partir de hojas de amaranto y funcionalizados con pirenocarboxaldehído; este nanosensor mostró una respuesta selectiva hacia los iones Cd^{2+} con un rango lineal de 0-70 μM y un LOD (Limite de detección) de 15 nM (Keerthana et al., 2023). Por otra parte, Singh et al, fabricaron un nanosensor para la detección de óxido nítrico, utilizando CQDs obtenidos por biomasa residual (cáscaras de naranja) funcionalizando la superficie con cloruro de tionilo, hidrato de hidrazina y un derivado de naftalimida; este sensor alcanzó un LOD de 15 nM y un LOQ (límite de cuantificación) de 50 nM (A. Singh et al., 2023).

El quimiosensor desarrollado (CQDs03) en este proyecto se sintetizó por el método hidrotermal; usando como precursores celulosa oxidada (fuente de carbono), urea (fuente de nitrógeno) y un derivado de rodamina (R003). Se caracterizó mediante espectroscopia infrarroja de reflectancia total atenuada (*por sus siglas en inglés*, FTIR-ATR), espectroscopia UV-Vis, resonancia magnética nuclear (*por sus siglas en inglés*, NMR), dispersión de la luz dinámica (*por sus siglas en inglés*, DLS), potencial zeta y espectroscopia de emisión. Así mismo, se evaluó la selectividad y sensibilidad del quimiosensor frente a los diferentes metales identificando los cambios que experimentaba mediante espectroscopia UV-Vis y espectroscopia de emisión de fluorescencia.

1. Planteamiento del problema

En los últimos años, ha aumentado a nivel mundial la preocupación por el impacto ambiental y la salud pública asociada a la contaminación por metales pesados. Entre los más perjudiciales a nivel global se encuentran el arsénico, cadmio, cromo, plomo y mercurio. Estos metales se destacan por su alta toxicidad, ya que pueden causar daños significativos en múltiples órganos incluso a niveles de exposición relativamente bajos (Tchounwou et al., 2012).

En la resolución 2115 del 2007 expedida por el Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial de Colombia, se establecen los límites máximos permitidos de metales en agua apta para el consumo humano. Según esta normativa, los límites son: 0.001 mg/L para el mercurio; 0.003 mg/L para el cadmio; 0.01 mg/L para el arsénico/plomo y 0.05 mg/L para el cromo (Resolución Número 2115, 2007). Estos estándares están diseñados para proteger la salud pública y garantizar la calidad del agua potable.

El cadmio es un metal tóxico que tiene la capacidad de acumularse principalmente en los cultivos. Debido a su alta solubilidad, puede ser absorbido por las plantas y, posteriormente, bioacumularse en los seres humanos a través de diversos productos alimenticios. En Colombia, extensas áreas de cultivos se ven afectadas por la presencia de cadmio en el suelo, por ejemplo, en Santander se encuentran alrededor de 57.916 hectáreas de cultivos de cacao las cuales han llegado a producir 23.574 toneladas de este fruto, sin embargo, estos cultivos se enfrentan a graves problemas de contaminación por este metal (Ministerio Agricultura, 2020) (Cáceres et al., 2021). Las siembras del cacao se ven afectadas por la absorción del cadmio en el suelo donde la mayor presencia del metal se encuentra en la semilla del fruto. De esta forma, se generan altas concentraciones de Cd^{2+} en los productos derivados de esta materia prima, sobrepasando los

límites permitidos por las normativas internacionales como el reglamento 488/2014 expedido por la Unión Europea (Thomas et al., 2023).

Los métodos tradicionales para la detección de metales pesados ofrecen una alta selectividad y sensibilidad. Entre ellos encontramos la espectroscopía de absorción y emisión atómica, el plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), la espectrometría de masas, sensores electroquímicos y la electroforesis capilar. Sin embargo, estas técnicas presentan varias desventajas, tales como la necesidad de instrumentos costosos, procedimientos complejos para la preparación de las muestras, personal altamente capacitado/calificado y elevados costos operativos. Estas limitaciones complican la evaluación en tiempo real de los analitos. En este contexto, el desarrollo de sensores químicos que sean altamente selectivos y sensibles para los analitos de interés emerge como una alternativa prometedora. Estos sensores permitirían el desarrollo de equipos de medición portátiles, de uso sencillo y capaces de proporcionar resultados en tiempo real, facilitando así el monitoreo de diversas matrices de manera más accesible y eficiente (Rasheed et al., 2018).

Actualmente, la espectroscopía de fluorescencia se ha consolidado como una técnica prometedora para la evaluación de la calidad del agua debido a su simplicidad, rapidez en la detección y bajos LOQ. Este método es capaz de determinar concentraciones de hasta 1 ppm en soluciones que contienen iones Fe^{3+} (S. Zhu et al., 2013). En consecuencia, el desarrollo de sensores se ha basado en las propiedades fluorescentes que presentan los nanomateriales, con el objetivo de obtener respuestas altamente selectivas y sensibles a iones específicos (Shen et al., 2022). Por eso, el desarrollo de sensores a partir de CQDs es prometedor ya que presentan características relevantes como su alta solubilidad en agua, biocompatibilidad, mayor estabilidad acuosa e inercia química en comparación con los puntos cuánticos tradicionales (*por sus siglas en*

inglés, QD) (I. Singh et al., 2018). Esta clase de nanomateriales se componen principalmente de un núcleo amorfo o cristalino con carbonos sp^2 y sp^3 en su estructura, los cuales son responsables de las transiciones electrónicas que producen la fluorescencia cuando se irradian con luz ultravioleta (Yang et al., 2023).

Los CQDs se han desarrollado a partir de varios o un solo precursor, lo que genera características diferentes en su estructura y una disponibilidad de ciertos grupos funcionales en la superficie. Antes de sintetizar los CQDs, se debe determinar una fuente de carbono y una ruta de síntesis ya sea Top-Down o Bottom-up; un componente extra es una fuente de un heteroátomo para funcionalizar el nanomaterial. Como fuente de carbono, se han usado vegetales, desechos de alimentos, frutas, escamas de pescado, plumas de pollo, entre otros (Dhandapani et al., 2023).

En la actualidad, el uso de biomasa residual es un tema de gran relevancia en el ámbito industrial, especialmente para el desarrollo de materiales biodegradables como la nanocelulosa. Este bionanomaterial puede extraerse a partir de las fibras de fique, aprovechando los subproductos generados, que representan el 95% del peso en el proceso. Cabe destacar que en Colombia se producen aproximadamente 30.000 toneladas anuales de este cultivo (Ovalle-Serrano et al., 2018).

El uso de la celulosa en la fabricación de nanomateriales presenta ventajas respecto a su bajo costo, capacidad de biodegradación y diversas morfologías disponibles, las cuales generan características adicionales dependiendo del campo de aplicación. Los materiales fluorescentes a base de celulosa se han utilizado ampliamente en la detección de metales pesados (Zhang et al., 2023).

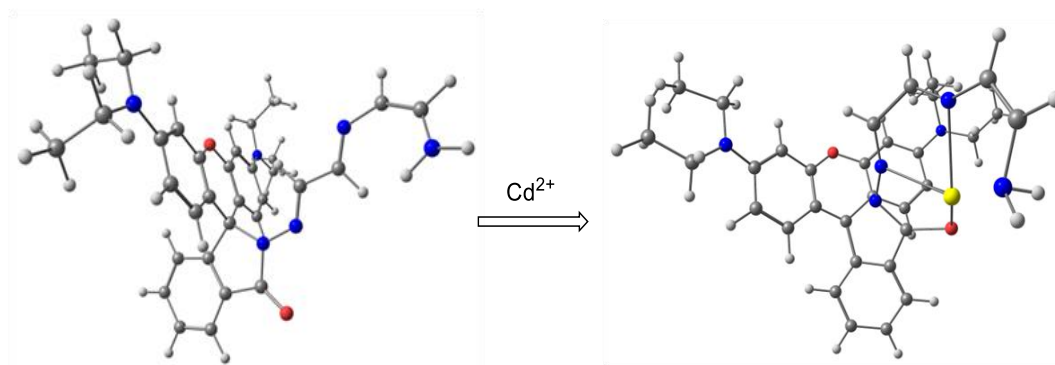
Actualmente se han desarrollado sensores a partir de nanocristales de celulosa funcionalizados con rodamina B para la detección de mercurio en agua, generando una respuesta

fluorescente y colorimétrica la cual tiene asociado un pico de absorbancia a 567 nm y uno de emisión fluorescente a 587 nm atribuidos a la forma espirolactama con anillo abierto de la rodamina B. Este sensor fluorescente presenta un rendimiento cuántico de 3.4%, un límite de detección colorimétrico de 746 nM y de emisión fluorescente de 232 nM para mercurio (Hg^{2+}) (Ye et al., 2020).

También se ha sintetizado sensores basados en derivados de rodamina que muestran selectividad hacia los iones Cd^{2+} . Sakthivel y colaboradores desarrollaron un derivado de rodamina (RD-1) que produce respuestas tanto colorimétricas como fluorescentes en presencia de Cd^{2+} . Este sensor muestra un aumento en la absorbancia en 530 nm y en la emisión a 553 nm conforme se incrementa la concentración del ion cadmio. Finalmente, sugieren que la interacción del sensor se produce a través de átomos de nitrógeno y oxígeno presentes en la estructura, como se observa en la figura 1 (Sakthivel et al., 2017).

Figura 1

Interacción de la sonda RD-1 con los iones Cadmio.



Nota. Tomado de Sakthivel, P., Sekar, K., Sivaraman, G., & Singaravadivel, S. (2017). *Optimized Geometry of plausible structure of probe RD-1 + Cd²⁺. Rhodamine Diaminomaleonitrile*

Conjugate as a Novel Colorimetric Fluorescent Sensor for Recognition of Cd²⁺ Ion. Journal of Fluorescence. <https://doi.org/10.1007/S10895-017-2046-X/TABLES/1>

A partir de estos hallazgos, se propuso la obtención de CQDs a partir de TOCN y urea, con el objetivo de proporcionar grupos carboxilo y amino en la superficie; los cuales posteriormente facilitarían la formación del enlace covalente con el derivado de rodamina. De este modo, se busca mejorar la solubilidad del sensor en agua y optimizar las propiedades fotoluminiscentes, ya que se incorporan nanopartículas altamente conjugadas que pueden llegar a facilitar las transiciones entre los diferentes niveles de energía.

2. Marco teórico

2.1 Puntos Cuánticos (QDs)

Los QDs son nanopartículas semiconductoras con núcleo inorgánico de tamaño menor a 10 nm. Se les denominan cero dimensionales debido al confinamiento de los portadores de carga o excitones en las tres dimensiones espaciales, restringidos a una región de tamaño nanométrico comparable al radio de Bohr (M. K. Singh et al., 2012). Este confinamiento provoca que la estructura continua de banda de energía característica de los semiconductores se convierta en una estructura de energía discreta con estados electrónicos cuantizados, donde solo se permiten determinados niveles de energía (Cadranet et al., 2019).

Cuando los QDs absorben fotones se generan huecos y electrones excitados, los cuales se promueven a un estado de energía mayor, eventualmente retornan a su estado basal liberando la energía por medio de la fluorescencia (Pourmadadi et al., 2023). Así mismo, se observa que los QDs de menor tamaño emiten radiación a longitudes de onda corta y requieren de una mayor energía para la excitación (Ameta et al., 2022). Esta característica nos proporciona QDs de diferentes tamaños los cuales pueden generar emisiones fluorescentes abarcando todo el espectro visible, proporcionando una amplia gama de colores que pueden llegar a tener diversas aplicaciones (J. Wang et al., 2022).

Los QDs se componen principalmente de elementos pertenecientes a los grupos II, III, IV, V y VI de la tabla periódica, entre ellos podemos destacar QDs hechos a base de CdS, CdTe, CdSe, PbSe, PbS, entre otros. Estos QDs presentan propiedades ópticas interesantes como un amplio espectro de absorción, banda de emisión estrecha y simétrica, alta estabilidad frente al fotoblanqueo y mayor rendimiento cuántico respecto a los fluoróforos orgánicos (X. Wang et al., 2022). Sin embargo, presentan limitaciones en su aplicabilidad debido a su escasa solubilidad en

agua, baja estabilidad química, altos niveles de toxicidad y costos elevados en su síntesis (Molaei, 2020).

2.1.1 Puntos cuánticos de carbono (CQDs)

Los CQDs se descubrieron en el año 2004 de forma accidental en el proceso de purificación de nanotubos de carbono de pared simple (*por sus siglas en inglés, SWCNT*) mediante electroforesis. Posteriormente, se reportó la obtención de CQDs a partir de polvo de grafito mediante la técnica de ablación por láser (Y. Wang & Hu, 2014). Los CQDs son nanopartículas (por sus siglas en inglés, NPs) debido a su tamaño entre 2-10 nm, presentan una estructura amorfa o nanocrystalina entrelazada mediante enlaces sp^2 y un núcleo de carbono con hibridación mixta sp^2/sp^3 , lo que contribuye a sus propiedades únicas.

Mediante herramientas teóricas y computacionales, los investigadores buscan obtener información más detallada sobre estas NPs, lo que les permite inferir aspectos clave de su estructura, comprender como ocurren las interacciones y analizar los efectos del tamaño, la forma y la funcionalización orgánica de los CQDs. De esta forma, se ha demostrado que la brecha de energía (band-gap) entre los orbitales HOMO y LUMO disminuye al aumentar el tamaño del CQD (Mandal et al., 2012), lo que les confiere propiedades semiconductoras.

La superficie de los CQDs se funcionaliza con grupos orgánicos o biomoléculas, con el objetivo de mejorar las propiedades fisicoquímicas (Behboudi et al., 2019). De esta forma, la hidrofiliidad que presentan los CQDs se debe a la presencia de grupos funcionales como el carbonilo, carboxilo, hidroxilo y epoxi en la superficie; confiriendo una solubilidad diferente a la que presenta la estructura exclusivamente de carbono (Molaei, 2020). Así mismo, la interacción de estos grupos funcionales con otras moléculas o iones hace que esta clase de NPs sean útiles para la detección de iones o analitos de interés en diferentes áreas de estudio.

Los CQDs ofrecen numerosas ventajas en comparación con las moléculas tradicionales empleadas como quimiosensores. Entre estas se destacan una mejor fotoestabilidad, menor toxicidad, alta biocompatibilidad, fotoluminiscencia ajustable, alto rendimiento cuántico y una mayor área superficial. Además, los CQDs pueden obtenerse a partir de diversas fuentes naturales de manera sencilla; lo que facilita su síntesis y el uso de precursores biocompatibles. Estas características han permitido su aplicación en una variedad de campos como la biomedicina, optoelectrónica, administración de fármacos, fotocatalisis, detección óptica, bioimagen, electrocatalisis, fabricación de diodos LED y celdas solares (Athulya et al., 2022; Yuan et al., 2016).

2.2 Síntesis de puntos cuánticos

En las últimas dos décadas, se han propuesto diferentes rutas de síntesis para fabricar CQDs, las cuales se pueden categorizar en técnicas del tipo top-down y bottom-up. Posterior a la síntesis, estas NPs pueden ser modificadas a través de la pasivación o funcionalización de la superficie, permitiendo mejorar sus propiedades fisicoquímicas.

2.2.1 Ruta de síntesis Top-Down

Este tipo de síntesis utiliza métodos físicos o químicos para reducir el tamaño de los precursores que presentan grandes estructuras de carbono sp^2 y transformarlos en CQDs con dimensiones nanométricas. Entre estos métodos se incluyen la ablación por láser, oxidación química, oxidación electroquímica, descarga por medio de arco y técnicas asistidas por ultrasonido (Yang et al., 2023).

Aunque estas técnicas permiten obtener CQDs altamente cristalinos y alta pureza; también presentan desafíos significativos como el uso de materiales costosos, potencialmente tóxicos, altas temperaturas y tiempos prolongados en su síntesis (Sikiru et al., 2023).

2.2.1.1 Ablación por láser. Esta técnica emplea un rayo láser de alta energía para irradiar la superficie del material de carbono convirtiéndolo en plasma; mediante un ambiente controlado. Este plasma se enfría y se cristaliza para dar lugar a la formación de CQDs con alta pureza y un tamaño controlado (Hu et al., 2011). Su principal desventaja es el alto costo de la técnica y la dificultad para escalar la síntesis.

2.2.1.2 Descarga por arco eléctrico. La descarga por medio de arco requiere la creación de una diferencia de potencial entre dos electrodos de grafito situados a una distancia corta en un ambiente inerte (H. Jiang et al., 2010). Durante el proceso, el ánodo se sublima/evapora y se condensa alrededor del cátodo o en la pared del reactor generando CQDs con alta pureza; esta técnica requiere de equipos especializados y costosos.

2.2.1.3 Oxidación/reducción química. Este proceso consiste en la oxidación del grafito para formar óxidos de grafeno, que posteriormente son reducidos para obtener CQDs (S. & D., 2016). Esta metodología ofrece una funcionalización de la superficie y un control preciso sobre las propiedades de los CQDs. Sin embargo, puede resultar en una técnica costosa y compleja, debido al uso de reactivos específicos y a las condiciones experimentales rigurosas requeridas. Así mismo, la elección del método de oxidación y reducción influyen en la calidad y las propiedades de los CQDs (Rasal et al., 2021).

2.2.1.4 Síntesis por ultrasonido. Este método emplea un transductor de ultrasonido para generar ondas acústicas de alta frecuencia en el solvente utilizado para dispersar el grafito. El material de carbono se fragmenta debido a las ondas ultrasónicas que inducen cavitación en el líquido, creando burbujas de vapor las cuales colapsan abruptamente e incrementan la presión y la temperatura. Esta síntesis es ventajosa debido a su bajo costo y simplicidad operativa. Además, permite controlar el tamaño y la distribución de los CQDs. No obstante, requiere de tiempos extensos para alcanzar una síntesis satisfactoria (Kumar et al., 2016).

2.2.1.5 Oxidación electroquímica. En este proceso se utilizan electrodos de carbono dentro de una celda electroquímica con una solución electrolítica. Posteriormente, se aplica una corriente eléctrica entre los dos electrodos con el fin de generar reacciones de oxidación en el material de carbono. Después de la generación de óxidos de carbono, estos se reducen y forman los CQDs (Rocco et al., 2023).

2.2.1.6 Oxidación térmica. Esta técnica utiliza temperaturas que oscilan entre los 400 °C hasta los 1000 °C junto con agentes oxidantes como el aire, el oxígeno o una mezcla de gases. Bajo estas condiciones, el material de partida se fragmenta en partículas más pequeñas a través de la oxidación del carbono y su posterior reducción. Dando lugar a NPs con alta cristalinidad y una distribución de tamaños controlada; no obstante, requiere de varias horas de síntesis y hornos que manejen altas temperaturas (Rasal et al., 2021; S. & D., 2016).

2.2.2 Ruta de Síntesis Bottom-Up

En esta ruta sintética se utilizan moléculas y compuestos de menor tamaño con átomos de carbono como precursores para la fabricación de estructuras más complejas. Este proceso implica la formación de enlaces químicos, la nucleación y el crecimiento controlado de las partículas. Factores como el tiempo de reacción, los reactivos utilizados, la temperatura y la presión influyen directamente en el tamaño y la estructura de los CQDs. En esta síntesis se obtiene estructuras amorfas con mayor número de sitios de dopaje y grupos funcionales en la superficie. Entre los principales métodos utilizados en esta ruta de síntesis se encuentra la combustión, la pirolisis, la síntesis por microondas y el método hidrotermal/solvotermal.

. Este tipo de procesos son más sostenibles ambientalmente, ya que se pueden utilizar como precursores biomasa derivada de residuos, como cáscaras de frutas, verduras, residuos de papel y posos de café. Un ejemplo de esta ruta sintética es la carbonización, en la cual la biomasa

se somete a una hidrólisis que inicia una cadena de reacciones químicas, generando grupos de nucleación que posteriormente forman partículas de carbono de tamaño nanométrico. La síntesis de CQDs a través de esta ruta ha demostrado ofrecer mejores propiedades fotoluminiscentes y nanomateriales con un rendimiento cuántico elevado (Pourmadadi et al., 2023).

2.2.2.1 Combustión. Esta técnica implica la oxidación rápida de precursores orgánicos en presencia de un agente oxidante mediante la combustión generada por la aplicación de calor y el CO₂ del ambiente. Este método es valorado por su simplicidad, bajo costo y alta eficiencia en la producción de CQDs. Sin embargo, puede generar subproductos no deseados y una variabilidad en el tamaño de estos afectando la uniformidad del material (Brachi, 2020; H. Liu et al., 2007).

2.2.2.2 Pirólisis. La pirolisis consiste en someter precursores orgánicos a elevadas temperaturas (300 °C -1200 °C) con un ambiente en ausencia de oxígeno. En este método, el material de partida se descompone para formar nanopartículas de carbono con características relacionadas a los CQDs (Y. Wang et al., 2017).

2.2.2.3 Síntesis asistida por microondas. Los precursores en este método se disuelven inicialmente en un solvente y se exponen a radiación microondas, donde se proporciona las condiciones adecuadas para la nucleación y el crecimiento de NPs. Esta técnica aumenta la temperatura de la reacción a través de un calentamiento controlado, lo que facilita el inicio de varias reacciones químicas involucradas en la formación de CQDs (De Medeiros et al., 2019).

2.2.2.4 Hidrotermal y Solvotermal. Estas síntesis se realizan añadiendo la muestra orgánica y un solvente a un reactor, el cual tiene la particularidad de permitir temperaturas y presiones elevadas de trabajo. Las condiciones empleadas favorecen la disolución de los precursores, el inicio de las reacciones químicas, los procesos de nucleación y cristalización

necesarios para la formación de los CQDs. Este método de síntesis implica la deshidratación, polimerización, carbonización y pasivación de los precursores (Khan et al., 2022).

La principal diferencia entre los métodos hidrotérmal y solvotérmal radica en los solventes utilizados. En el método hidrotérmal, se emplea agua como solvente para los precursores, mientras que en el método solvotérmal permite el uso de diversos solventes orgánicos. La elección del solvente al igual que la naturaleza de los precursores puede llegar a influir significativamente en las propiedades de los productos obtenidos. En particular, la abundancia de grupos funcionales oxigenados, nitrogenados o con otros heteroátomos en la estructura en los precursores, contribuyen a la formación de núcleos de carbono y la funcionalización de la superficie; dando lugar a CQDs con mejores propiedades ópticas (Y. Liu et al., 2019).

2.3 Propiedades ópticas de los CQDs

Los CQDs son nanomateriales que exhiben notables propiedades ópticas, tales como absorción en la región UV-Vis y fotoluminiscencia (*por sus siglas en inglés, PL*). Estas propiedades están intrínsecamente influenciadas por diversos factores, incluyendo el tamaño del CQD, la estructura cristalina, los grupos funcionales presentes en la superficie, el método de síntesis utilizado y los efectos del confinamiento cuántico (Yang et al., 2023).

El tamaño de los CQDs afecta el rango de absorción y la eficiencia en la emisión fotoluminiscente debido al efecto de confinamiento cuántico, ya que altera las características electrónicas y ópticas del material a escalas nanométricas. Así mismo, la estructura interna y los grupos funcionales pueden modificar las transiciones electrónicas y la interacción con la luz. Adicionalmente, el método de síntesis determina la cristalinidad de las NPs, su pureza y distribución de tamaño, lo cual influye en la calidad de los CQDs sintetizados. En conjunto, estos factores permiten la modificación precisa de las propiedades ópticas de los CQDs, lo que abre un

amplio espectro de aplicaciones potenciales, incluyendo su uso en sensores, dispositivos fotónicos, bioimagen, entre otros (Pourmadadi et al., 2023).

2.3.1 Absorción

Los CQDs exhiben un perfil de absorción en la región del UV-Vis relacionado con la estructura electrónica y la morfología de las NPs sintetizadas (X. Yan et al., 2010). Estas señales se deben principalmente a las transiciones $\pi - \pi^*$ del carbono conjugado sp^2 y las transiciones $n - \pi$ de los heteroátomos N, S y P (F. Zhao et al., 2023). Las señales de absorción varían según el tamaño nanométrico de los CQDs. Los de menor tamaño tienden a absorber en longitudes de onda más cortas (mayor energía), mientras que los CQDs de mayor tamaño muestran absorción en longitudes de onda más largas (menor energía). Esta variación en la banda de absorción se debe a como el confinamiento cuántico modifica la estructura de bandas electrónicas, influyendo directamente en las propiedades ópticas de los CQDs (Molaei, 2020).

2.3.2 Fotoluminiscencia (PL)

La fotoluminiscencia es una propiedad interesante en los CQDs, corresponde a la emisión espontánea causada por la absorción de la radiación electromagnética a una longitud de onda particular en la región UV-Vis. Esta propiedad se divide en dos fenómenos, la fluorescencia y la fosforescencia.

2.3.2.1 Fluorescencia. La fluorescencia es un fenómeno óptico que ocurre cuando una especie química absorbe radiación electromagnética, lo que provoca una transición electrónica desde su estado fundamental a un estado excitado de mayor energía. Luego, la especie química retorna a su estado basal mediante la emisión de un fotón. Este proceso conocido como emisión ocurre generalmente en una longitud de onda mayor que la longitud de onda de la radiación

absorbida, debido a la pérdida de energía no radiativa que ocurre antes de la emisión. (Malavika et al., 2022).

En los CQDs la fluorescencia es una propiedad relevante, ya que se diferencia por la ausencia de intermitencia en la emisión (*blinking fluorescence*) y mayor fotoestabilidad en comparación con los fluoróforos orgánicos tradicionales. La explicación de estas propiedades luminiscentes no ha tenido una unificación sobre el mecanismo por el cual se genera la emisión de luz de estos nanomateriales. Sin embargo, existen dos mecanismos principales que dan origen a esta propiedad, el primero corresponde a la transición de los electrones que se encuentran en el orbital π a la banda prohibida y el segundo mecanismo se atribuye a la presencia de grupos funcionales que se encuentran en la superficie de los CQDs (Yang et al., 2023).

Los orígenes de la fluorescencia se deben a varios fenómenos, entre ellos se encuentra los efectos de confinamiento cuántico, defectos de bordes, pasivación de la superficie, excitones autoatrapados, centros multiemisivos y estructuras conjugadas (Barrientos et al., 2023; Sikiru et al., 2023). A continuación, se da una información más detallada sobre cada uno:

Confinamiento cuántico: es la cuantización de la energía debido a la restricción espacial del CQD impuesta por su tamaño nanométrico, donde solo ciertos niveles de energía son permitidos. Este efecto da lugar a un *band gap* que puede ser ajustado según el tamaño de los CQDs, es decir entre más pequeño es el CQDs emite a longitudes de onda más cortas como el azul/UV; por otra parte, si presenta mayor tamaño emiten a longitudes de onda más largas como el verde/rojo (S. Zhu et al., 2017).

Defectos en los bordes: se presentan como irregularidades en la estructura cristalina del punto cuántico y son generados en la síntesis. Influyen en la emisión fluorescente ya que aparecen

nuevos niveles de energía dentro del *band gap*, los cuales pueden servir como trampas para los electrones excitados, afectando el proceso de relajación y la eficiencia en la emisión fluorescente (Tang et al., 2019).

Pasivación superficial: consiste en añadir grupos funcionales a la superficie del CQD con el fin de mejorar la estabilidad y las propiedades ópticas. A su vez, reduce la posibilidad de la recombinación no radiativa de los excitones, afectando la carga superficial y la interacción del CQD con otras moléculas (Kumari et al., 2023).

Excitones autoatrapados: son pares electrón-hueco que pueden quedar atrapados en sitios específicos de la estructura del CQD, lo cual puede generar diferencia en el espectro de emisión, la resolución espectral y en el tiempo de vida de la fluorescencia (Williams & Song, 1990).

Centros multiemisivos: son sitios conformados por grupos funcionales que introducen múltiples niveles de energía los cuales pueden emitir fotones de diferentes longitudes de onda. Estos centros generan una fluorescencia más compleja ampliando el rango de emisión espectral de los CQDs y permitiendo diversidad de aplicaciones (Chen et al., 2018; X. Y. Ma & Li, 2023).

Estructuras conjugadas: se refiere a la presencia de enlaces dobles o triples dentro de la estructura del CQD, afectando la distribución de carga y la transición electrónica.

Todas estas propiedades ópticas y fenómenos fisicoquímicos hacen que los CQDs sean materia de interés por diversos campos de estudio, con el fin de desarrollar nanomateriales como sensores, catalizadores, suministro de fármacos, celdas solares, dispositivos LED, bioimagen, entre otras (Molaei, 2020; Namdari et al., 2017).

2.3.2.2 Fosforescencia. La fosforescencia en los CQDs surge a partir de la relajación de los electrones excitados a un estado triplete hacia el estado fundamental. El mecanismo consiste en la existencia de estados de energía metaestables en la estructura de las NPs, los cuales pueden ser inducidos por defectos estructurales, grupos funcionales o por interacción con la matriz de pasivación. La particularidad de los estados metaestables es que permiten almacenar la energía y liberarla lentamente. Así mismo, los tiempos de decaimiento en la fosforescencia varían, van desde microsegundos a cientos de segundos; siendo más largo que el fenómeno de fluorescencia el cual se encuentra en el orden de los nanosegundos (Jin et al., 2021).

Investigaciones recientes han demostrado que los CQDs en una matriz de alcohol polivinílico (PVA) exhiben tiempos de vida de fosforescencia notoriamente largos, alrededor de 380 milisegundos (Deng et al., 2013). Este tiempo es crucial para desarrollar aplicaciones en donde la persistencia de la señal lumínica es fundamental, como los dispositivos de almacenamiento de imágenes.

2.4 Celulosa

La celulosa es el biopolímero más abundante en la tierra y constituye el componente estructural de las células vegetales. Químicamente, la celulosa está compuesta por unidades de glucopiranosas unidas por enlaces β -(1,4)-glucosídicos, en los cuales dos unidades de glucosa se conectan por el C1 y el C4, generando la liberación de una molécula de agua. La presencia de un grupo -OH primario y dos grupos -OH secundarios en la unidad de D-glucosa confiere a la celulosa una abundancia de grupos hidroxilos disponibles para formar redes a través de puentes de hidrógeno, tanto inter- como intramoleculares. Esta capacidad de enlace resulta en la formación de macromoléculas de celulosa con una estructura diversa, que incluye tanto regiones cristalinas como regiones amorfas (X. Zhu et al., 2023).

El grupo hidroxilo en la celulosa es un sitio reactivo que puede ser modificado mediante reacciones de esterificación y eterificación, lo cual permite la síntesis de derivados como el acetato de celulosa, la carboximetilcelulosa y la etilcelulosa (Zhang et al., 2023). Por otra parte, la presencia de grupos -OH aumentan la solubilidad y sirven como puntos de anclaje para la incorporación de otras moléculas o algún dopaje específico que confiera ciertas características particulares a los derivados de celulosa (Seddiqi et al., 2021; B. Wu et al., 2019).

La nanocelulosa presenta un tamaño nanométrico, pero mantiene las propiedades estructurales de la celulosa. Existen tres tipos de nanocelulosa, celulosa nanocristalina, nanofibrilada y bacteriana. Aunque todas sus formas son químicamente idénticas, se diferencian en el tamaño de partícula, morfología, cristalinidad y otras propiedades, las cuales dependen del método de extracción (Candan et al., 2022).

Los diferentes tipos de celulosa pueden ser utilizados para la fabricación de nanopartículas de dimensión cero, fibras unidimensionales, películas bidimensionales, hidrogel tridimensional y aerogeles. Estos derivados de celulosa con diferentes tamaños pueden ser empleados como matrices de inmovilización para la obtención de bionanocompositos. Sus características van desde una amplia superficie disponible, excelentes propiedades mecánicas, ópticas y térmicas; por lo cual se pueden usar en diversos campos (Zhang et al., 2023).

En resumen, la celulosa es una excelente fuente de carbono para la síntesis de CQDs debido a su abundancia, biodegradabilidad, biocompatibilidad, pasivación de la superficie, estabilidad térmica y alto contenido de grupos -OH, los cuales pueden ser fácilmente modificados para generar diferentes propiedades ópticas (Song et al., 2020).

2.5 Rodamina

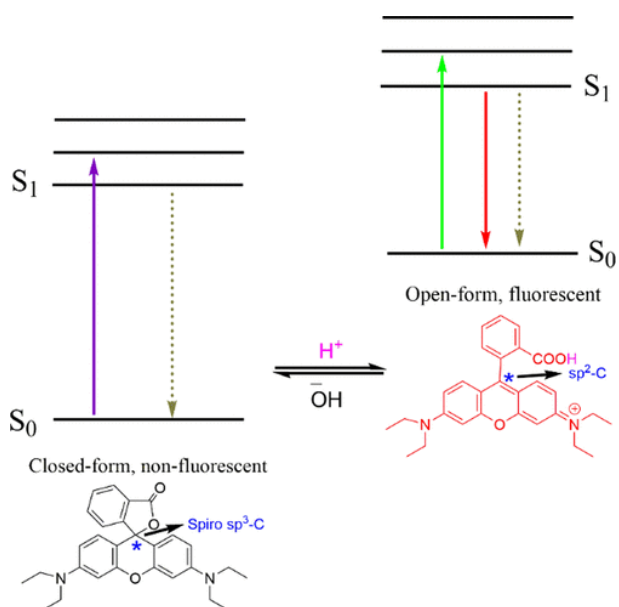
La rodamina es un compuesto orgánico heterocíclico que pertenece a la familia de los xantenos, tienen la capacidad de absorber fotones con longitudes de onda entre 500-550 nm y emitir fluorescencia en el rango de 550-650 nm. Los derivados de rodamina presentan rendimientos cuánticos superiores al 50% y altos coeficientes de absorción molar del orden de $100.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Estos compuestos son ligeramente solubles en agua, pero altamente solubles en solventes orgánicos, sin embargo, su estructura se puede modificar para mejorar la solubilidad (Licha & Resch-Genger, 2014).

La estructura de la rodamina es sensible a los cambios de pH, en condiciones de pH neutro presenta un equilibrio entre las configuraciones de anillo abierto y anillo cerrado. Este equilibrio se desplaza a la estructura de anillo cerrado (espirolactama) cuando se encuentra en pH básicos y se convierte en anillo abierto (lactama) como fragmento de ciclopentano en pH ácidos (figura 2) (L. Liu et al., 2014). Cuando predomina la forma espirolactama no se observa absorción ni emisión en el rango visible, debido a la presencia de un átomo de carbono sp^3 que reduce la aromaticidad del sistema. En contraste, cuando la forma lactama es predominante el material muestra absorción y emisión en el rango visible, ya que el carbono sp^3 se convierte en carbono sp^2 , lo que aumenta la conjugación del sistema y se refleja en un color visible.

Es importante resaltar que la forma cerrada es más estable que la forma abierta, debido a que la primera es una estructura neutra, siguiendo el principio de electroneutralidad de Pauling (Bar & Chowdhury, 2022).

Figura 2

Representación gráfica del comportamiento de la molécula de rodamina según el cambio de pH en la solución.



Nota. Tomado de Nandagopal, B., & Chowdhury, P. (2022). Diagrama de Jablonski de la RhB. *A Brief Review on Advances in Rhodamine B Based Chromic Materials and Their Prospects. ACS Applied Electronic Materials*. <http://dx.doi.org/10.1021/acsaelm.2c00107>

En resumen, los derivados de rodamina se han incorporado en la síntesis de sensores fluorescentes y colorimétricos debido a sus propiedades ópticas, que incluyen una alta eficiencia en la absorción y emisión de luz con un alto rendimiento cuántico. En diversas investigaciones se ha llevado a cabo la síntesis de los CQDs en combinación con derivados de rodamina para la detección de metales, mediante el apagamiento en la fluorescencia o el incremento en la intensidad de emisión como mecanismos de detección. Estos efectos pueden tener su origen en el fenómeno transferencia de energía de resonancia de Förster (FRET), en el cual los CQDs actúan por lo general como donantes de energía y los derivados de rodamina como aceptores. Esta interacción genera una fluorescencia significativamente diferente a la del CQD sin dopaje superficial. Gracias a la síntesis de sensores de este tipo, se ha logrado detectar metales como Fe^{3+} con un LOD 198,2 nM (Han et al., 2024a; Hu et al., 2014); Co^{2+} con un LOD 6.45 nM (Dutta et al., 2020); Hg^{2+} con

un LOD 232 nM y (Ye et al., 2020) 2.57uM (Gauthama et al., 2021), entre otros. Estas respuestas PL se caracterizan por presentar linealidad en las respuestas del sensor vs la concentración del metal, sensibilidad, selectividad y bajos límites de detección.

3. Objetivos

Objetivo general

- Desarrollar un quimiosensor a partir de puntos cuánticos de carbono y rodamina para la detección selectiva de cadmio.

Objetivos específicos

- Sintetizar puntos cuánticos de carbono dopados con nitrógeno, empleando nanocelulosa oxidada como fuente de carbono por medio del método hidrotermal.
- Caracterización y evaluación de la selectividad/sensibilidad del quimiosensor basado en CQDs para la detección de cadmio.

4. Metodología

4.1 Materiales

Fibra de fique (*Furcraea macrophylla*), peróxido de hidrogeno al 10% (H_2O_2) 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-oxilo (TEMPO). Hipoclorito de sodio ($NaClO$, 13%), Bromuro de sodio ($NaBr$), hidróxido de sodio ($NaOH$), etanol ($EtOH$), ácido clorhídrico (HCl , 37%), Rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$), Glioxal ($C_2H_2O_2$), Rodamina 6G ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$), Ácido sulfúrico 0.01M (H_2SO_4), Hidrazina (N_2H_4), Urea ($CO(NH_2)_2$), Acetonitrilo (CH_3CN), N,N-dimetilformamida (C_3H_7NO), filtro de membrana 0.22 μm , papel filtro franja negra y agua ultrapura.

4.2 Obtención de nanocelulosa oxidada por TEMPO (TOCN) como fuente de carbono para la síntesis de CQDs

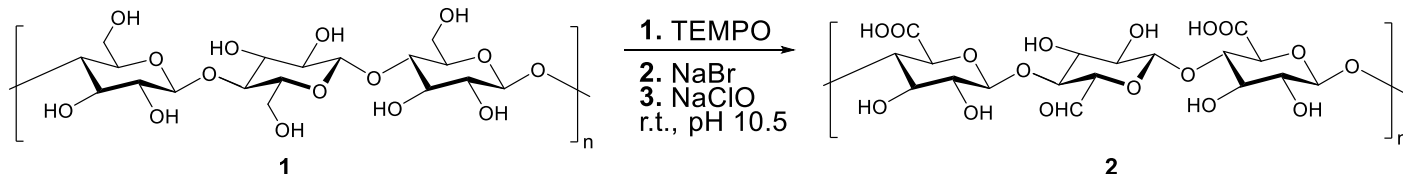
Para la síntesis de la TOCN se siguió el método descrito por Ovalle. Inicialmente, se pesaron y peinaron las fibras de fique, se sumergieron en un baño de ultrasonido por 30 min para remover impurezas y se secaron en estufa a 60 °C por 24 horas. A continuación, se pesaron 50 g de estas fibras, se sumergieron en una solución de peróxido de hidrogeno al 10% (H_2O_2); manteniendo un pH de 11.5 con $NaOH$ (4N) y una temperatura de 70 °C por 2 horas con el fin de eliminar la hemicelulosa y la lignina. Pasado este tiempo se retiraron las fibras de la solución, se lavaron y se secaron en estufa a 60 °C por 24 horas. Posteriormente, se cortaron las fibras deslignificadas en un tamaño de aproximadamente 1 cm de largo, se pesaron 4 g, se hidrataron con 400 ml de agua tipo 1 (aproximadamente por 1 hora). Luego se pesaron 0.064 g de TEMPO, 0.4 g de bromuro de sodio ($NaBr$) y se añadieron al vaso de reacción. Para iniciar la reacción de oxidación, se añadió gota a gota hipoclorito de sodio al 13% (0.247 mol $NaClO$) con agitación continua, después de añadir el $NaClO$ en su totalidad se sumergió el vaso de reacción en el baño de ultrasonido a temperatura ambiente procurando mantener un pH de 10.5 con $NaOH$ 4N y HCl

6N. El tiempo estimado de esta reacción fue de 4 horas aproximadamente (hasta que el pH se estabilizo), pasado este tiempo se añadió etanol para detener la reacción.

Con el objetivo de eliminar las especies que no reaccionaron se centrifugó la TOCN a 6500 rpm por 20 min con agua tipo 1 hasta alcanzar un pH neutro. El pellet obtenido fue sometido a un proceso de desintegración mecánica utilizando un procesador ultrasónico configurado con pulsos 1:1 y una amplitud del 40% durante 10 min (Ovalle-Serrano et al., 2018).

Figura 3

Esquema de la obtención de TOCN (2) a partir de celulosa (1) de las fibras de fique.



4.3 Caracterización de la TOCN obtenida de las fibras de fique

Inicialmente, para emplear la celulosa obtenida de las fibras de fique se determinó el porcentaje de humedad mediante análisis termogravimétrico. Donde se pesaron aproximadamente 2 g de la suspensión obtenida de TOCN y se llevó a una temperatura de 60 °C; se secó hasta obtener un peso constante y de esta forma se estableció el porcentaje de pérdida de agua en la TOCN.

Adicionalmente, se llevaron a cabo análisis espectroscópicos por infrarrojo (IR) para identificar las bandas características y evaluar los cambios estructurales experimentados por la fibra de fique a medida que se convertía en TOCN.

Para determinar el grado de oxidación (*por sus siglas en inglés, DO*) y el contenido de grupos carboxilo (σ) de la celulosa se realizaron curvas de conductimetría siguiendo el procedimiento descrito por Ovalle. Se pesaron 50 mg de TOCN (equivalente a 2.58 g de TOCN al

1.94% p/p) se disolvieron en HCl (0.01 N) hasta ajustar el pH en 2 para garantizar la protonación de los grupos carboxilo. La titulación se llevó a cabo mediante la adición gradual de NaOH (0.01N) con agitación continua, mientras se registraba la variación en la conductividad eléctrica (Ovalle-Serrano et al., 2018).

Por otra parte, se evaluó la estabilidad coloidal y la carga superficial de la suspensión de TOCN, mediante la medición del potencial z utilizando el equipo Malvern Zetasizer Nano ZS90.

4.4 Síntesis del derivado de rodamina (R003) (E)-2-((3'',6''-Bis(Dietilamino)-3-Oxospiro[Isoindolin-1,9''-Xanten]-2-yl)Imino)Acetaldeido.

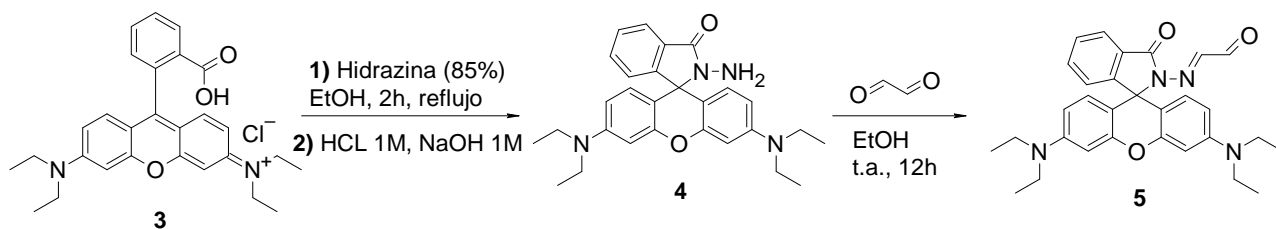
El precursor rodamina hidrazina (R002) (2-Amino-3''-6''-Bis(Dietilamino)Spiro[Isoindolin-1,9''-Xanten]-3-Ona) se sintetizó siguiendo el protocolo descrito por Xiang y colaboradores. Para ello se disolvieron 2.5 mmol de rodamina B en 30 ml de etanol, a la solución se le añadió hidrazina hidratada en exceso (aproximadamente 1.5 ml) gota a gota mediante agitación vigorosa, posteriormente se calentó a 80 °C con reflujo durante 2 horas. Al finalizar la reacción, se rotoevaporo el solvente y se ajustó el pH mediante la adición inicial de 50 ml HCl (1M) seguido de 70 ml de NaOH (1M) añadidos lentamente; la solución resultante tuvo un rango de pH entre 9-10. El precipitado obtenido se filtró, se lavó 3 veces con agua tipo 1 y se secó en el horno a 60 °C por 24 horas (Xiang et al., 2006).

Con el precursor ya sintetizado, se procedió a sintetizar el derivado de rodamina (R003) (E)-2-((3'',6''-Bis(Dietilamino)-3-Oxospiro[Isoindolin-1,9''-Xanten]-2-yl)Imino)Acetaldeido conforme a la metodología reportada por Sakthivel e colaboradores. Se disolvieron 0.88 mmol rodamina hidrazina en 40 ml de etanol y se añadió gota a gota un exceso de glioxal acuoso al 40% (aproximadamente 0.5 ml). La mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente por 12 horas en un reactor tipo granada. Posteriormente, se adicionaron 50 ml de una solución saturada

de cloruro de sodio, donde se obtuvo un precipitado amarillo pálido, el cual se filtró y se secó en el horno a 60 °C por 24 horas (ver figura 4) (Sakthivel et al., 2017).

Figura 4

Esquema del proceso de síntesis para la obtención del derivado de rodamina (*E*)-2-((3'',6''-Bis(Dietilamino)-3-Oxospiro[Isoindolin-1,9''-Xanten]-2-yl)Imino)Acetaldehido (5) a partir de rodamina B (3) y rodamina hidrazina (4).



4.5 Caracterización de los derivados de rodamina

Los derivados de Rodamina se caracterizaron mediante IR en fase sólida para identificar las bandas características de los grupos funcionales presentes en cada molécula. Así mismo, mediante espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H se obtuvo información para correlacionar la estructura de los compuestos a través de la interpretación de los desplazamientos químicos y acoplamientos spin-spin.

4.6 Síntesis de los CQDs a partir de TOCN

Los CQDs se obtuvieron mediante la ruta de síntesis hidrotermal. Inicialmente, se mezclaron los compuestos a reaccionar (fuente de carbono/fuente nitrógeno/funcionalizador) en un vaso de precipitado usando agua como solvente. La mezcla de reacción se dejó en agitación constante durante 1 hora para asegurar una disolución homogénea. Pasado este tiempo, la solución se transfirió al reactor autoclave revestido de teflón, el cual se colocó en un horno a una temperatura de 180 °C durante 6 horas.

Se realizaron tres tipos de CQDs con el fin de observar las posibles variaciones en las propiedades fotoluminiscentes al incorporar la fuente de nitrógeno y el dopaje de la superficie. La composición de cada CQDs sintetizado se representa en la siguiente tabla:

Tabla 1

Composición de los diferentes CQDs sintetizados.

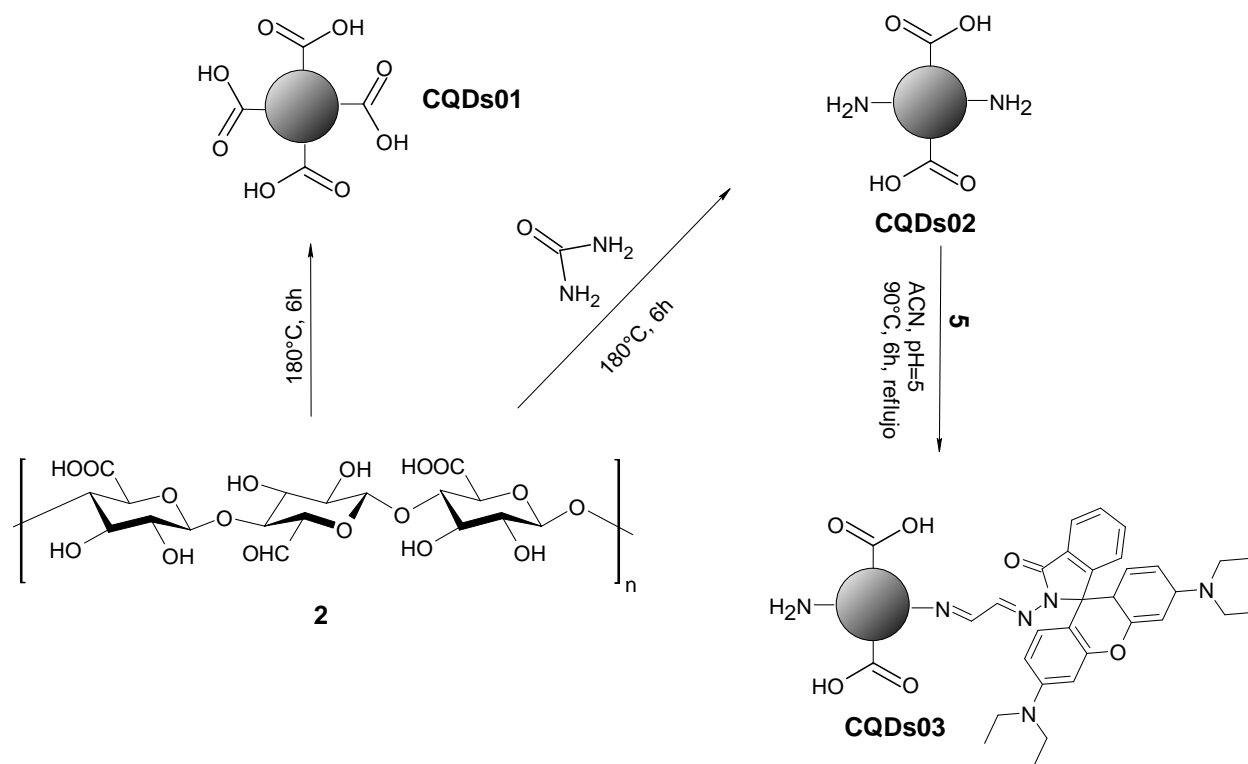
	Compuestos	pH	Vaso de reacción
CQDs01	1.25 mmol TOCN	5	Autoclave
CQDs02	1.25 mmol TOCN + 1.25 mmol Urea	5	Autoclave
CQDs03	100 mg CQDs02/DMF + 10 mg R003/ACN	5	Reactor tipo granada

En el caso específico de la síntesis del CQDs03, se llevó a cabo mediante una reacción de condensación entre el CQDs02 y R003 usando acetonitrilo (ACN) como solvente aprótico, con el fin de favorecer la formación de un enlace covalente tipo imina entre ambos precursores. Para ello, se pesaron 100 mg del CQDs02 y se disolvieron en 1 ml de dimetilformamida (DMF), luego se añadieron 10 mg de R003 disueltos en ACN y se llevó a una temperatura de 90 °C durante 6 horas. Al establecer estas condiciones se buscó favorecer el desplazamiento de la reacción hacia los productos, dado que los grupos amino presentes en la superficie de los CQDs tienen la capacidad de reaccionar libremente con los grupos aldehído presentes en el derivado de rodamina (ver figura 5).

Tras completar el tiempo de reacción, el reactor se retiró del horno y se dejó enfriar a temperatura ambiente antes de su apertura. Los CQDs obtenidos se transfirieron a un tubo falcón donde se centrifugaron a 7000 rpm por 30 min, posteriormente, se filtraron con papel franja negra y se pasaron a través de un filtro de membrana de 0.22 μm para eliminar posibles impurezas.

Figura 5

Esquema de síntesis de los tres quimiosensores descritos en la tabla 1.



4.7 Caracterización de los CQDs

Los CQDs sintetizados se caracterizaron mediante espectroscopia IR para identificar las bandas asociadas a las vibraciones de los grupos funcionales presentes en la estructura de las NPs. Complementariamente, se realizaron mediciones de absorción en el rango UV-Vis y de emisión de fluorescencia para evaluar el comportamiento óptico de los materiales y determinar las bandas características de cada compuesto. Adicionalmente, se analizó la distribución del tamaño de las partículas mediante DLS y se evaluó la carga superficial de cada NP mediante mediciones del potencial zeta.

4.8 Medición del rendimiento cuántico de los CQDs

El rendimiento cuántico (QY, *por sus siglas en inglés, Quantum Yield*) relaciona el número de fotones emitidos con el número de fotones absorbidos por un analito de interés. Esta medición describe la eficiencia de los CQDs en convertir la energía suministrada mediante la excitación en una emisión radiativa (fluorescencia) o no radiativa (Hamilton & Sanabria, 2019). Para poder calcular el QY de los CQDs, se determinó primero el QY para la sustancia patrón (rodamina B) a partir del método de comparación. Este consiste en construir dos curvas de calibración las cuales relacionan la absorbancia con el área integrada de la emisión para cada solución preparada; para este caso se empleó rodamina B y la rodamina 6G como patrones. En la tabla 2 se resumen los datos de interés para el cálculo del QY. De igual manera, en la sección anexos se pueden consultar los espectros de absorción y emisión obtenidos para cada patrón.

Tabla 2

Datos de los patrones para el cálculo del QY mediante el método de comparación.

Sustancia	λ_{abs}	λ_{ems}	Solvente	Índice de refracción*	QY literatura*
Rodamina B	545 nm	565 nm	Etanol	1.361	0.70
Rodamina 6G	530 nm	550 nm	Etanol	1.361	0.95

* Allen, M. W. (2019). Measurement of fluorescence quantum yields. Thermo Fisher Scientific.

Por medio de la ecuación (1) se procedió a calcular el QY para la rodamina B, donde Q_R : QY del patrón de referencia, en este caso sería 0.95 para la Rodamina 6G; m : pendiente de la curva de calibración del analito (rodamina B); m_R : pendiente de la curva de calibración patrón (rodamina 6G); n : índice de refracción del solvente del analito; n_R : índice de refracción del patrón.

$$Q = Q_R \left(\frac{m}{m_R} \right) \left(\frac{n^2}{n_R^2} \right) \quad (1)$$

5. Resultados y discusión

5.1 Caracterización de la TOCN obtenida a partir de las fibras de fique

En primer lugar, se determinó por triplicado la concentración de la suspensión de TOCN mediante termogravimetría, obteniendo un promedio de 1.94% p/p de celulosa oxidada dispersa en un 98.06% de agua.

Tabla 3

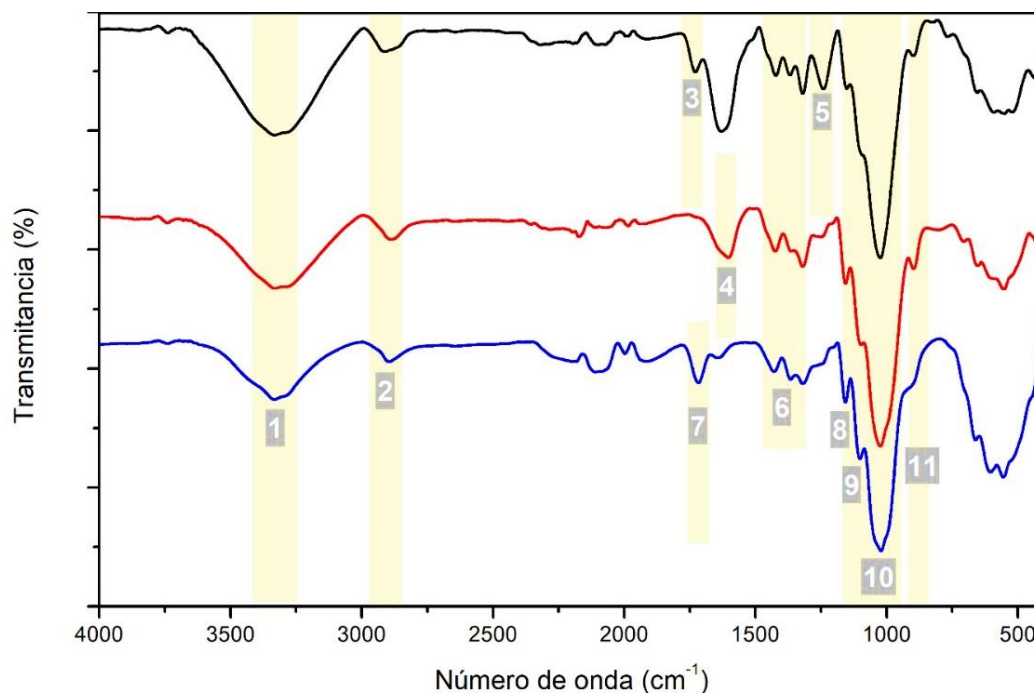
Determinación concentración muestra de TOCN.

	Peso TOCN húmeda (g)	Peso TOCN seca (g)	Diferencia peso (g)	% p/p	Promedio
1	2.2001	2.1572	0.0429	1.9499	
2	2.2685	2.2247	0.0438	1.9308	1.9443 %
3	2.1657	2.1234	0.0423	1.9532	

La TOCN fue caracterizada mediante espectroscopia IR comparando los espectros correspondientes a la fibra de fique, la fibra deslignificada y la nanocelulosa oxidada (ver figura 6). En cada uno de ellos se identificaron bandas en común: en 3330 cm^{-1} (1) se observó el estiramiento del enlace O-H, alrededor de 2898 cm^{-1} (2) ocurre el alargamiento C-H de los grupos metilo ($-\text{CH}_3$) y metileno ($-\text{CH}_2$). Las señales en el rango de $1424\text{-}1315\text{ cm}^{-1}$ (6) se atribuyen a la flexión de los enlaces H-C-H (Proniewicz et al., 2001), las señales en 1150 cm^{-1} (8), 1108 cm^{-1} (9) y 1025 cm^{-1} (10) son características de la vibración del enlace C-O de los C_2 , C_3 y C_6 del esqueleto de la celulosa y la señal en 900 cm^{-1} (11) corresponde a la vibración del carbono anomérico C1-H (Gómez et al., 2017).

Figura 6

Espectros IR correspondientes a la fibra de fique (negra), fibra deslignificada (roja) y TOCN (azul).



En el espectro de las fibras deslignificadas se evidencia una remoción significativa de lignina y hemicelulosa debido a que no se observa la señal en 1729 cm^{-1} (3) correspondiente a el alargamiento del enlace C=O de los grupos acetilo presentes en la hemicelulosa y la señal de 1240 cm^{-1} (5) asociada a la vibración C-O-C de los ésteres presentes en el anillo aromático de la unidad monomérica guayacilo de la lignina; estas señales si están presentes en el espectro de la fibra de fique (Strassberger et al., 2014). Adicionalmente, en el espectro de las fibras sin tratamiento y las fibras deslignificadas se observó una señal a 1630 cm^{-1} (4), la cual corresponde a la vibración H-O-H del agua absorbida por los carbohidratos (Ovalle-Serrano et al., 2020). Por otra parte, la señal en 1717 cm^{-1} (7) corresponde al estiramiento del enlace C=O de la celulosa en su forma ácida (TOCN-COOH)(Ovalle-Serrano et al., 2018; Ramadoss & Muthukumar, 2016).

Con el fin de confirmar la oxidación de la celulosa, se determinó el DO y el contenido de grupos carboxilo (σ) mediante titulación conductimétrica. Para ello se usaron las siguientes ecuaciones descritas por Ovalle (Ovalle-Serrano et al., 2018)

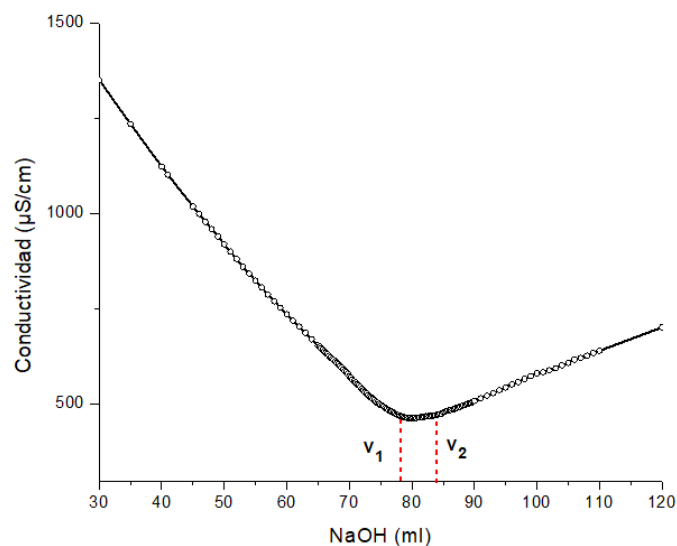
$$DO = \frac{162 \times c \times (V_2 - V_1)}{m - 36 \times c \times (V_2 - V_1)} \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{c \times (V_2 - V_1)}{m} \quad (3)$$

Donde c es la concentración de la base (mol/L), V_1 y V_2 el volumen inicial y final (L) de NaOH requeridos para neutralizar los ácidos débiles, m es la masa de la TOCN (g), 162 g/mol corresponde a el peso de la celulosa y 36 g/mol es la diferencia entre el peso molecular de la celulosa ($C_6O_5H_{10}$) y el peso molecular de la sal sódica del ácido glucurónico ($C_6H_7NaO_6$) 198 g/mol.

Figura 7

Titulación conductimétrica de la TOCN extraída de las fibras de fique.



La figura 7, muestra la curva conductimétrica para la TOCN sintetizada en la cual se observan tres momentos importantes: el primero corresponde a un decrecimiento en la

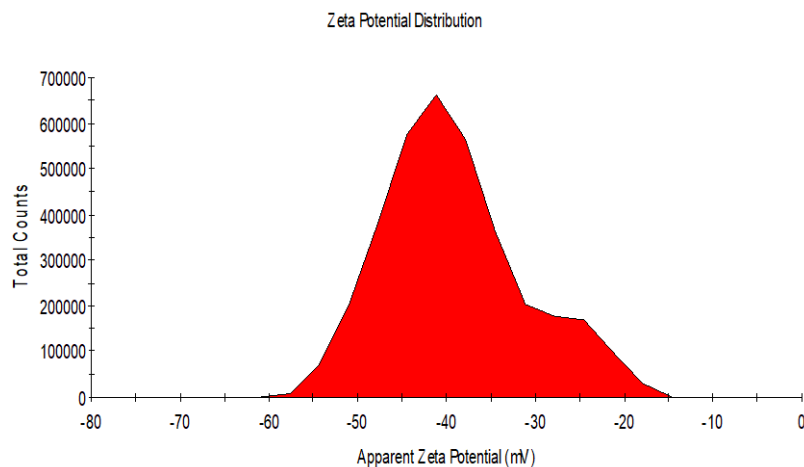
conductividad debido a la neutralización de los protones del ácido en exceso (HCl) con el NaOH añadido. Posteriormente, se observa un leve decrecimiento entre V_1 (78 ml) y V_2 (84,75 ml) debido a la interacción de la base fuerte con los ácidos débiles de la TOCN y por último, la curva presenta un crecimiento debido al exceso de grupos hidroxilo que se encuentran en la solución (F. Jiang et al., 2013).

Por medio de esta gráfica y haciendo uso de las ecuaciones 2 y 3 se determinó un DO de 0.25 y un σ de 1.47 mmol/g. Por lo que se infiere que el 25% de los grupos hidroxilo del C6 de la celulosa se convirtieron en grupos carboxílicos, a su vez corresponde a 1.47 mmol por cada gramo de TOCN. En otras palabras, por cada gramo de TOCN 0.0663 gramos corresponden a la masa de los grupos carboxílicos presentes en la estructura.

La estabilidad de la suspensión coloidal se evaluó mediante la medición del potencial zeta, (ver figura 8), se determinó un valor de -39.2 mV a 25°C en una dispersión acuosa de 0.01% p/p TOCN. Este resultado indica que la suspensión es estable a lo largo del tiempo, dado que su potencial zeta se encuentra por encima del umbral crítico ± 30 mV, en este punto se minimiza la

Figura 8

Distribución del potencial zeta de la TOCN.



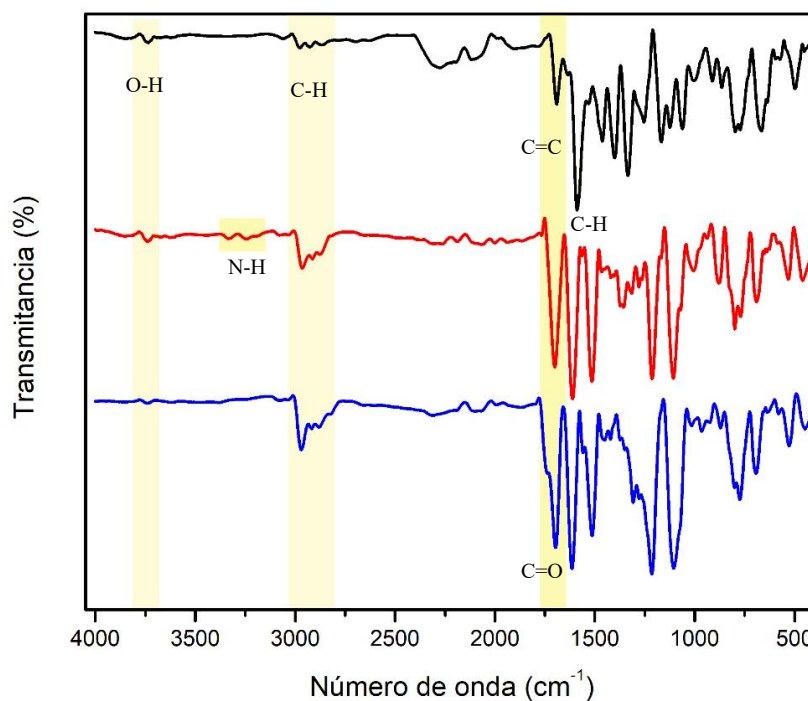
probabilidad de la floculación rápida, se garantiza una homogeneidad en la dispersión y mayor viabilidad en posteriores aplicaciones (Patravale et al., 2012).

5.2 Caracterización de los derivados de Rodamina

La rodamina y los derivados sintetizados se caracterizaron mediante espectroscopia IR, cuyos resultados se ilustran en la figura 9. Debido a la similitud estructural entre las tres moléculas analizadas, se observan señales en común: en la región de 3500-4000 cm^{-1} se identifica el estiramiento del enlace O-H, las bandas de 2700-3000 cm^{-1} corresponden al estiramiento del enlace C-H proveniente de los grupos metilo y metileno, las vibraciones del enlace C=C del anillo aromático se observan en la región de 1500-1600 cm^{-1} mientras que las señales asociadas con la deformación del enlace C-H en el anillo aromático que se encuentran de 1400-1470 cm^{-1} (Farag & Yahia, 2010; LI et al., 2007).

Figura 9

Espectros IR rodamina B (negra), rodamina hidrazina R002 (roja) y R003 (azul).

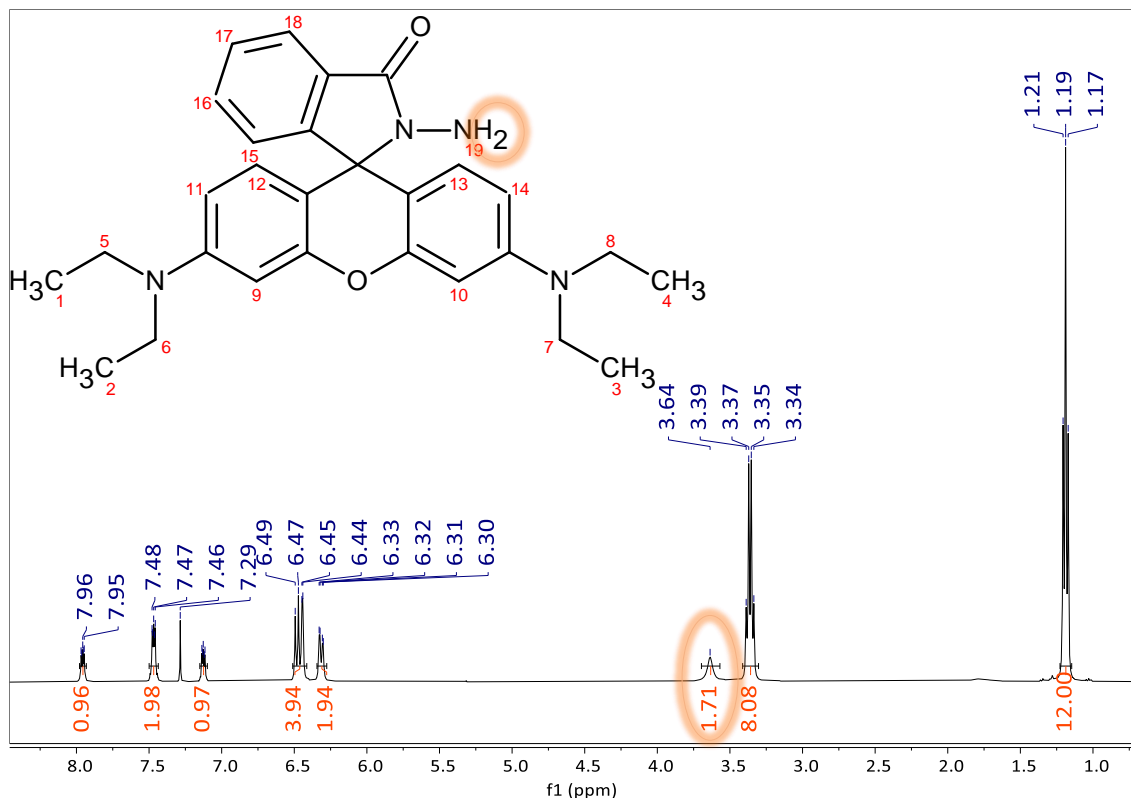


Además, se observan señales distintivas para cada uno de los compuestos, en el caso de la rodamina B, se detecta una señal en 1690 cm^{-1} que corresponde a la vibración del carbonilo correspondiente al ácido carboxílico (-CO-OH); para la rodamina hidrazina se observan bandas en el rango de $3190\text{-}3340\text{ cm}^{-1}$ atribuibles a la vibración del enlace amina (-NH₂), estas señales no están presentes en el compuesto R003 debido a la ausencia de este grupo funcional.

En su lugar, para el compuesto R003 se observan señales en 1738 y 1696 cm^{-1} asociadas con la vibración del grupo carbonilo, el cual fue incorporado mediante la reacción de condensación entre R002 y el glioxal, este cambio estructural se confirma mediante RMN ¹H (ver figura 10 y 11).

Figura 10

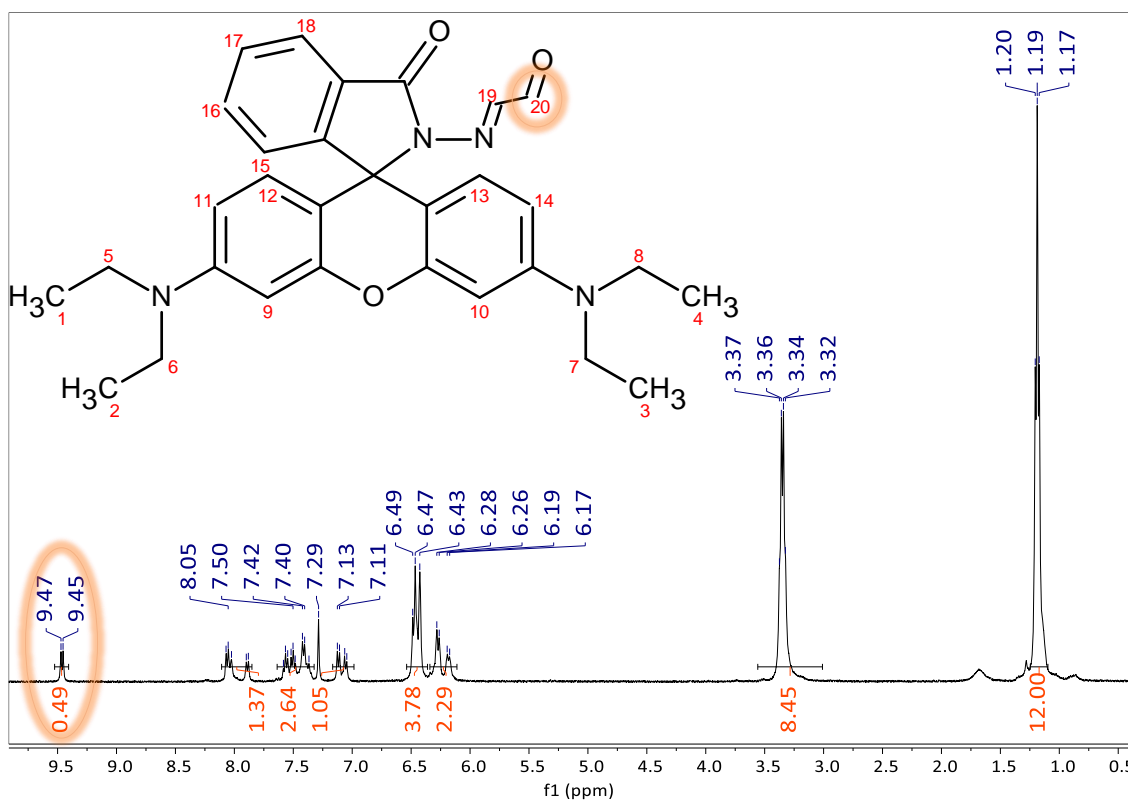
Espectro RMN 1H rodamina hidrazina (R002) (2-Amino-3''-6''-Bis(Dietilamino)Spiro[Isoindolin-1,9''-Xanten]-3-Ona).



Nota. (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.98 – 7.93 (m, 1H), 7.50 – 7.44 (m, 2H), 7.15 – 7.10 (m, 1H), 6.51 – 6.41 (m, 4H), 6.31 (dd, $J = 8.9, 2.6$ Hz, 2H), 3.64 (s, 2H), 3.36 (q, $J = 7.1$ Hz, 8H), 1.19 (t, $J = 7.0$ Hz, 12H).

Figura 11

Espectro 1H RMN R003 (E)-2-((3'',6''-Bis(Diethylamino)-3-Oxospiro[Isoindoline-1,9''-Xanthen]-2-yl)Imino)Acetaldehyde.



Nota. (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.46 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H), 8.11 – 7.85 (m, 1H), 7.64 – 7.32 (m, 3H), 7.09 (dd, $J = 24.9, 7.2$ Hz, 1H), 6.54 – 6.36 (m, 4H), 6.34 – 6.11 (m, 2H), 3.35 (q, $J = 6.6$ Hz, 8H), 1.19 (t, $J = 6.8$ Hz, 12H).

Por otra parte, se caracterizaron los compuestos R002 y R003 mediante RMN de 1H estableciendo una relación entre los desplazamientos químicos observados y los protones presentes en cada estructura molecular. Asimismo, la integración de las señales permitió la cuantificación de los protones confirmando un total de 32 átomos de hidrogeno para cada compuesto, la asignación

de las señales se realizó teniendo en cuenta los protones vecinos como el entorno químico circundante de cada grupo. Además, es importante resaltar las señales principales de cada molécula; los protones del grupo $-NH_2$ en la molécula R002 se localizan en 3.64 ppm (ver figura 10) y el doblete correspondiente a los protones del C_{20} de la molécula R003 se ubican de 9.45-9.47 ppm (ver figura 11).

5.3 Caracterización de los CQDs

Los CQDs sintetizados se caracterizaron mediante espectroscopia IR para identificar los grupos funcionales presentes y evaluar los corrimientos que sufrieron las señales en función a la composición química. De igual forma, se realizó una comparación con los espectros IR de los precursores empleados en la síntesis para correlacionar las vibraciones y visualizar los cambios en las señales para cada CQD.

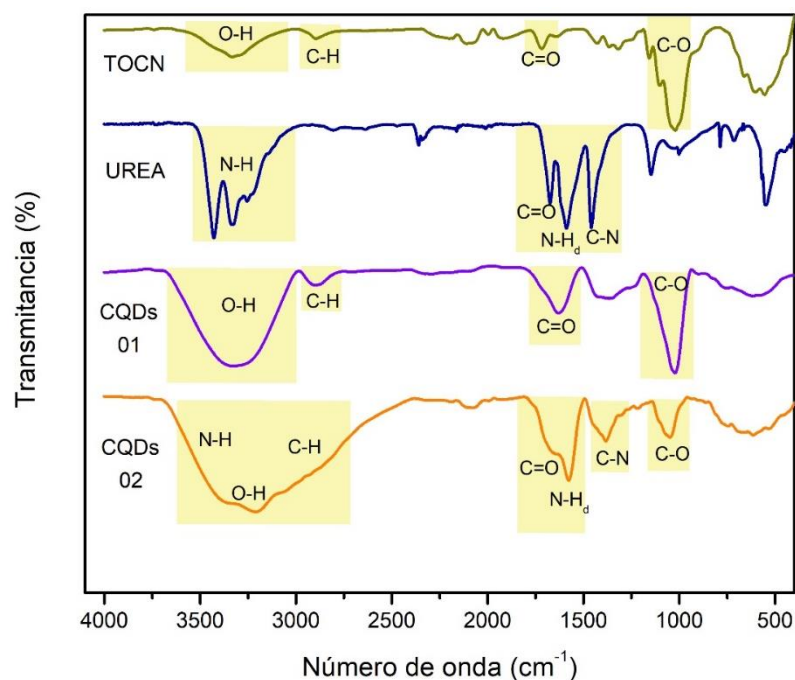
En la figura 12 se identifican las señales observadas para el CQDs01, la banda en 3316 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace O-H, la banda en 2892 cm^{-1} está asociada con la vibración del enlace C-H de los grupos CH_2 y CH_3 , el estiramiento del enlace C=O se observa en 1631 cm^{-1} y el estiramiento del enlace C-O-C en 1023 cm^{-1} . Todas estas señales confirman la presencia de grupos hidroxilo, alifáticos, alcoholes/esteres y carbonilos en la estructura del CQDs; lo cual es consistente con la composición química del precursor de TOCN (Gómez et al., 2017; Sarkar et al., 2016).

Por otra parte, el espectro IR correspondiente a el CQDs02 presenta señales similares a las del CQDs01 como una amplia banda en el rango de $3700\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ la cual contiene señales solapadas correspondiente al estiramiento del enlace N-H, O-H y C-H. Así mismo, se observan corrimientos de las vibraciones del enlace C=O a 1646 cm^{-1} y la del enlace C-O-C a 1050 cm^{-1} . Se visualizan nuevas señales correspondientes a la vibración del enlace C-N en 1382 cm^{-1} y la

deformación del enlace N-H en 1576 cm^{-1} , la presencia de señales asociadas a vibraciones donde esté presente el átomo de nitrógeno corresponde a la incorporación de la urea en la estructura del CQD (Mai et al., 2020; Mousavi et al., 2021).

Figura 12

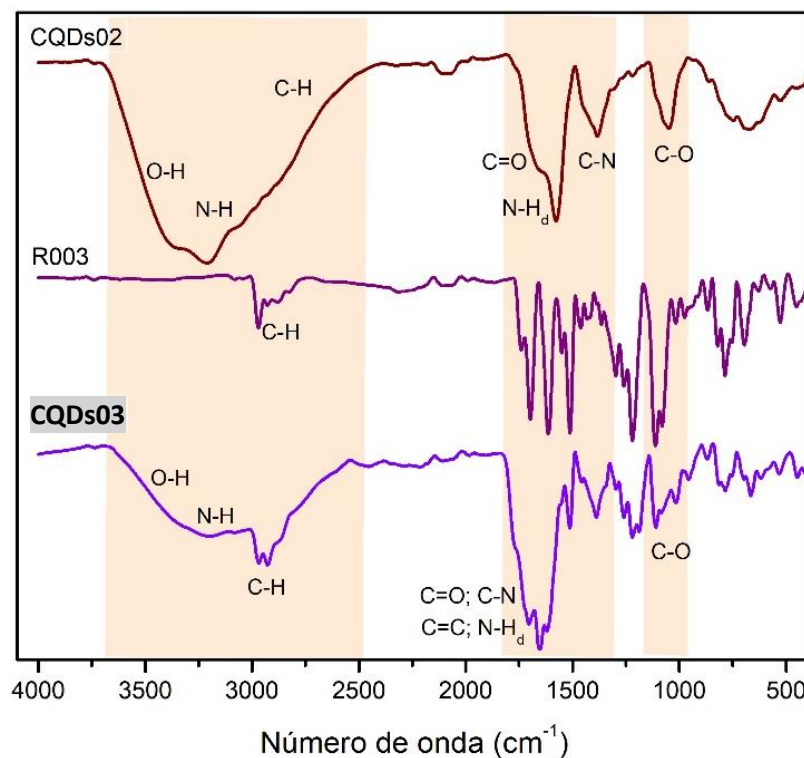
Espectro IR de los CQDs01, CQDs02 y los precursores (TOCN/urea) empleados para la síntesis.



Los CQDs03 también presentan una banda amplia entre $3700\text{-}2650\text{ cm}^{-1}$ la cual contiene señales solapadas como el estiramiento del enlace O-H proveniente de la celulosa, vibraciones del enlace N-H correspondiente a los grupos amina de la urea y algunos hombros que sobresalen en 2938 cm^{-1} , 2822 cm^{-1} , 2730 cm^{-1} los cuales son causados por el estiramiento del enlace C-H de los metilos y metilenos del compuesto R003. La señal correspondiente al enlace C=O está presente en 1652 cm^{-1} acompañada del estiramiento C=C en 1578 cm^{-1} provenientes de los sistemas aromáticos de la rodamina y/o TOCN; en estas dos últimas señales se puede encontrar solapada la señal del enlace N=C correspondiente al grupo imina del compuesto R003 (ver figura 13).

Figura 13

Espectro IR de CQDs03 con los precursores empleados (CQDs02, R003).

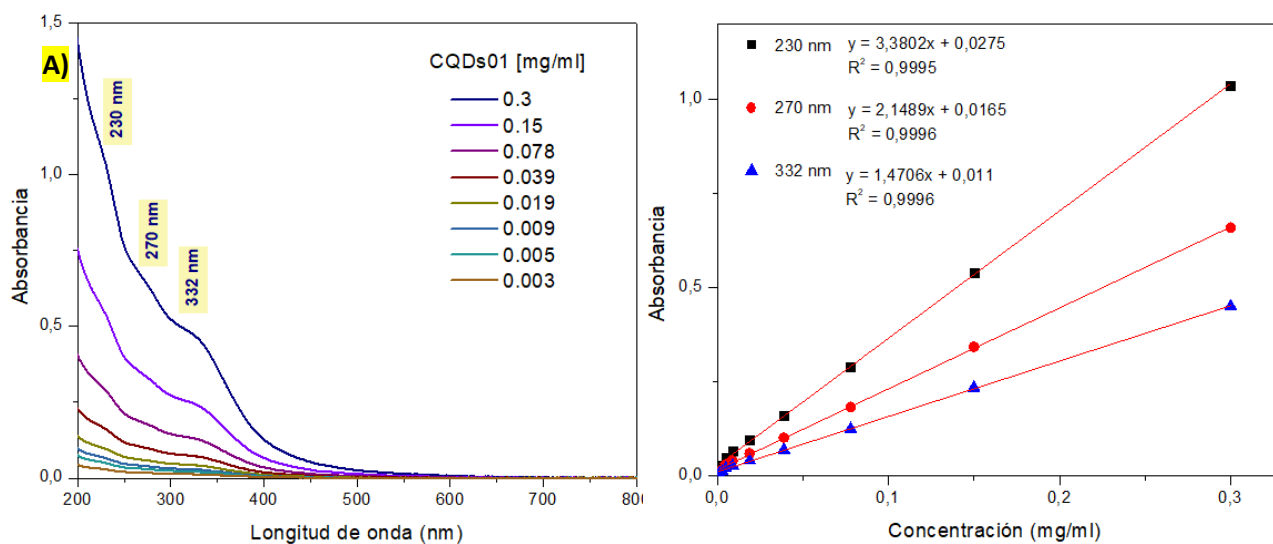


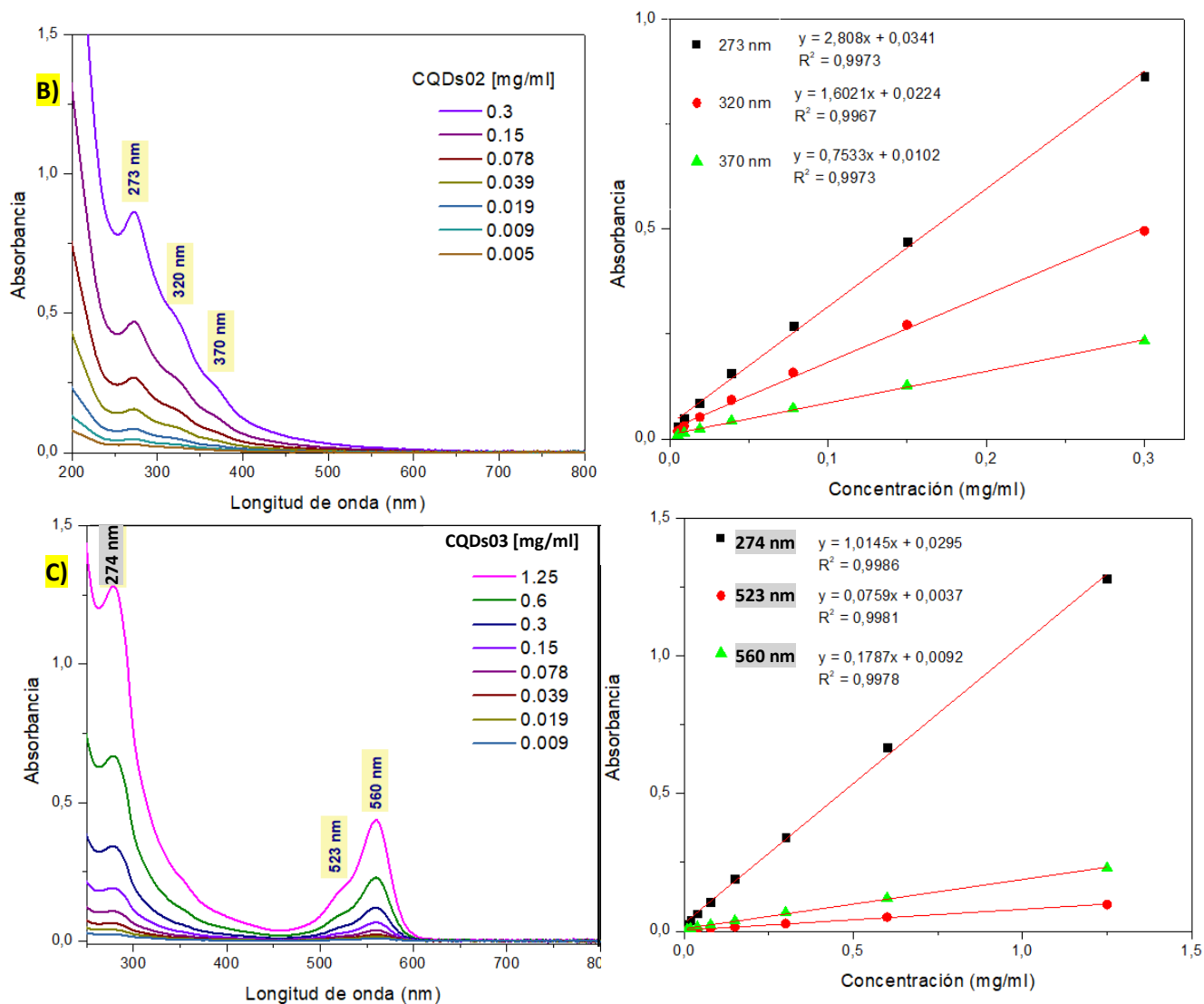
En el contexto de la caracterización de estos nanomateriales, se llevó a cabo la identificación de las señales de absorción correspondientes a cada CQD sintetizado. Además, se elaboró una curva de calibración que permitió evaluar la respuesta de absorbancia en función de la concentración de los CQDs, revelando un comportamiento lineal en el rango de absorbancias inferiores a 1; conforme a la ley de Beer-Lambert. Las transiciones identificadas para los CQDs son del tipo $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$; generadas por la presencia de grupos carbonilo, amino y estructuras aromáticas, las cuales contienen enlaces C=C, C=N, C=O donde los electrones implicados absorben la energía necesaria para excitarse a otro orbital generando las transiciones nombradas anteriormente (Chekini et al., 2020; Sharma & Chowdhury, 2023; P. Yu et al., 2012; P. Zhao et al., 2021).

Los CQDs presentaron señales similares en sus espectros de absorción, pero también se observaron nuevas señales conforme se incorporó la fuente de nitrógeno (Ateia et al., 2024) o el dopaje con el derivado de rodamina. En el caso del CQDs01, se registró un perfil de absorbancia con bandas en 230 nm, 270 nm y 332 nm; al adicionar urea en la síntesis, las señales se ubicaron en 273 nm, 320 nm y 370 nm para el CQDs02 (ver figura 14). Este comportamiento se correlaciona con un estudio previo donde se sintetizó CQDs a partir de tallo de maíz mediante el método hidrotérmal, observando bandas de absorción en 220 nm, y 278 nm. Posteriormente, sintetizaron N-CQDs manteniendo la misma fuente de carbono y añadiendo urea; en este caso se observó la misma banda de absorción en 278 nm y una nueva en 340 nm (D. Yu et al., 2019).

Figura 14

Espectros de absorción para los a) CQDs01, b) CQDs02, c) CQDs03 a diferentes concentraciones y su respectiva curva de calibración para las señales características.

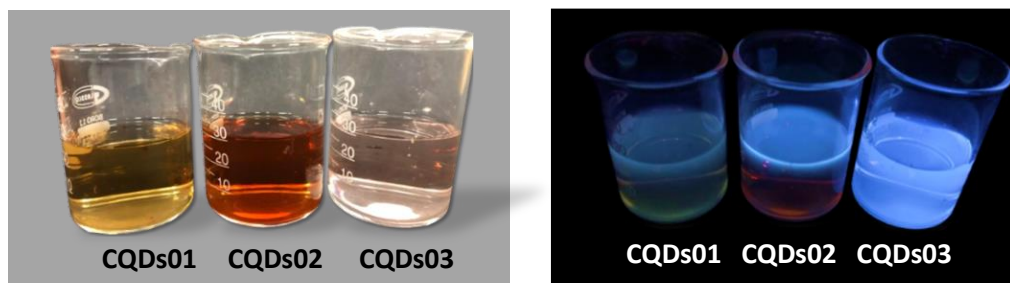




Finalmente, al incorporar el dopaje en la superficie se evidenció un corrimiento batocrómico a 274 nm acompañado de la aparición de dos nuevas señales en la región visible a 523 nm y 560 nm, las cuales son características de los compuestos orgánicos con sistemas conjugados como el derivado de rodamina R003; el cual también confiere color a la solución de CQDs (Kim et al., 2015). En la figura 15, se puede observar los cambios de coloración de las soluciones de CQDs en función de los precursores empleados. Además, se evidencia un incremento en la fluorescencia a 365 nm a medida que se incorporó la fuente de nitrógeno y R003.

Figura 15

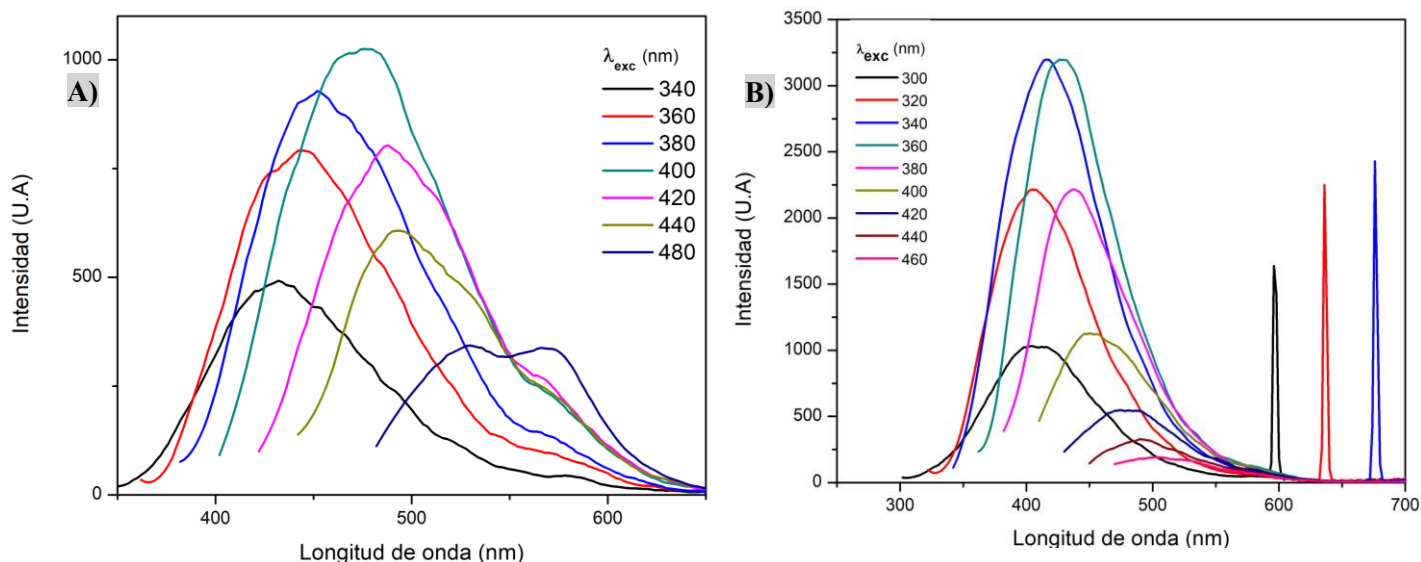
Imagen fotográfica de los tres CQDs sintetizados bajo luz natural (izquierda) y bajo luz ultravioleta de 365nm (derecha).



Por medio de un espectrofluorímetro, se evaluó el comportamiento fotoluminiscente de estas NPs mediante espectros de excitación (variando $\lambda_{\text{emisión}}$) y espectros de emisión (variando $\lambda_{\text{excitación}}$). Estos resultados permitieron evidenciar una propiedad distintiva de los CQDs, donde la emisión es dependiente de la longitud de excitación (H. Singh et al., 2019). De esta manera, se obtuvieron diferentes señales con intensidades variables para los CQDs02 y CQDs03 (ver figura 16).

Figura 16

Espectro de emisión a diferentes longitudes de onda para a) CQDs02 y b) CQDs03.

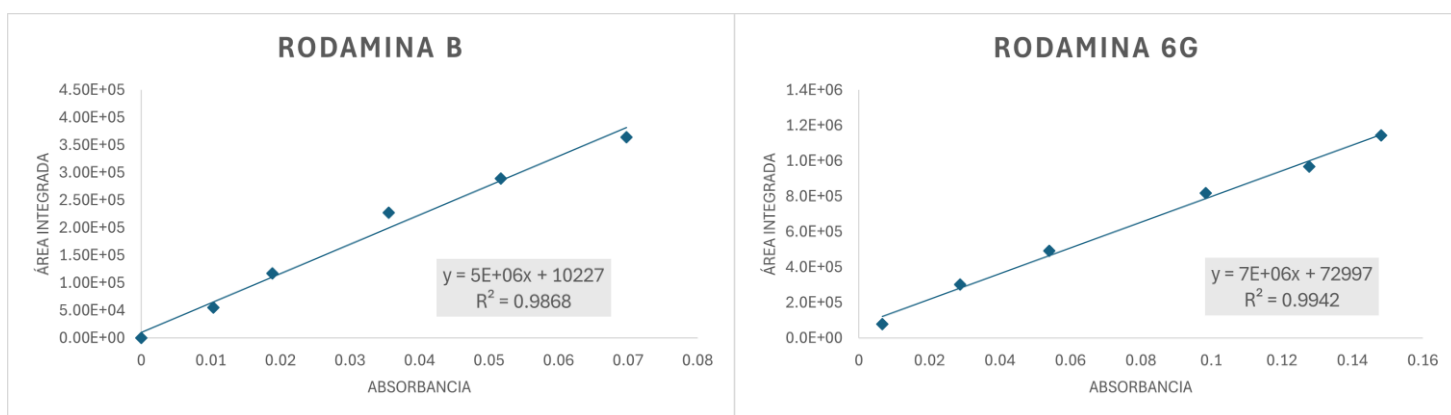


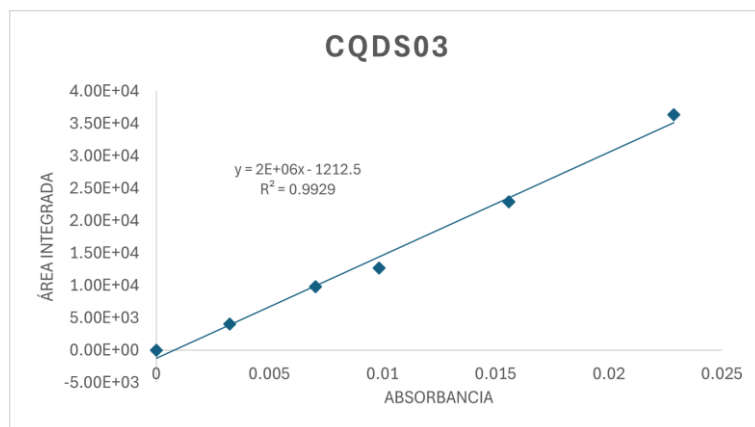
Las bandas de emisión observadas en estos nanomateriales se caracterizan por ser anchas debido a la presencia de defectos superficiales, el confinamiento cuántico y el dopaje en la superficie, los cuales dan lugar a múltiples transiciones electrónicas. En este contexto, los CQDs sintetizados exhiben una señal de emisión que abarca el rango de 300-650 nm. Sin embargo, el CQDs03 se distingue por presentar una señal adicional más estrecha, localizada entre 590–680 nm cuando se excita la muestra en el rango de 300-340 nm. Esta emisión adicional podría atribuirse a un fenómeno de transferencia de energía entre el CQD y el derivado de rodamina (Keerthana et al., 2023).

Tras sintonizar la longitud de onda de excitación y la máxima intensidad en la banda de emisión de los CQDs, se calculó el QY utilizando curvas de calibración las cuales se evidencian en la figura 17. Para este análisis, se empleó como patrón de referencia la rodamina 6G y como analito de interés la rodamina B; relacionando las pendientes asociadas a cada curva mediante la ecuación 1. Como resultado, se obtuvo un QY experimental de 0.69 para la rodamina B comparado con un QY_{RhB} de referencia 0.70. Estos valores indican una concordancia entre las mediciones obtenidas y los valores de referencia establecidos ya que el error en la medición es menor al 2%.

Figura 17

Curva de calibración de la rodamina B, rodamina 6G y CQDs03 elaboradas para calcular el QY.





De igual forma, se construyó la curva de calibración para el CQDs03, correlacionando los resultados obtenidos con el QY determinado para la rodamina B. Este análisis reveló un QY de 0.20, lo que implica que un 20% de la energía absorbida por los CQDs es emitida mediante fluorescencia, mientras que el 80% restante se disipa a través de procesos no radiativos. Al comparar este QY con otros reportados en la literatura (ver tabla 4), se infiere que las propiedades fotoluminiscentes de los CQDs pueden verse influenciadas por múltiples variables, como lo son los precursores empleados, la relación molar entre la fuente de carbono y la fuente de nitrógeno, la temperatura, el tiempo de reacción, el solvente, la purificación, entre otros (Yang et al., 2023). Por lo tanto, la modificación de cualquiera de estas variables puede conducir a la obtención de CQDs con QY superior.

Tabla 4

Rendimiento cuántico de CQDs sintetizados mediante el método hidrotérmal.

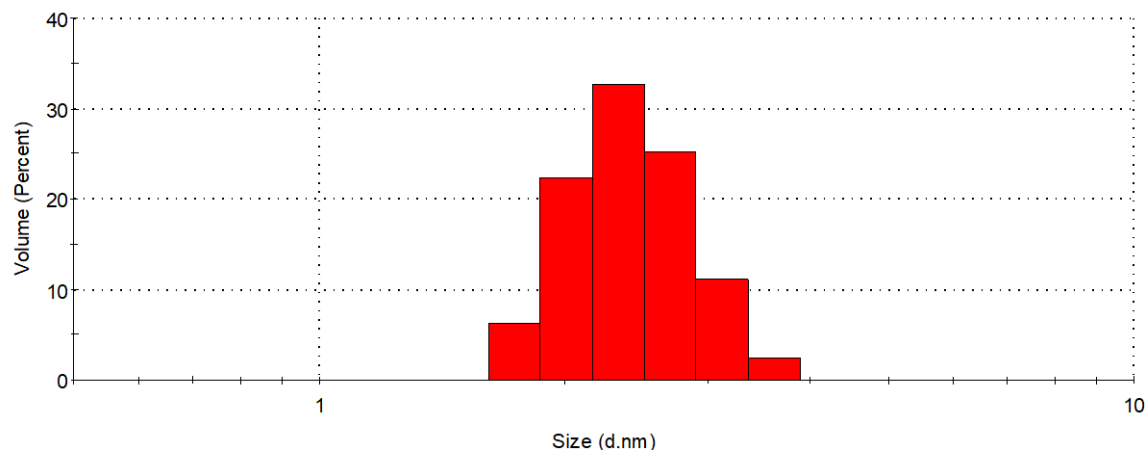
Precursores	Condiciones	Solvente	QY	Referencia
Sacarosa	180 °C – 2 h	Agua desionizada	0.08-0.11	(Nammahachak et al., 2022)
Lignina + urea	160 °C – 8 h	Agua desionizada	0.41	(Gan et al., 2022)
Lignina + p-PDA	200 °C – 8 h	40% H ₂ SO ₄	0.14	
Lignina+m-PDA	200 °C – 10 h	TPA + 40% H ₂ SO ₄	0.12	

Cáscara de banana	180°C – 12 h	Agua desionizada	0.07-0.18	(Kunnath Parambil et al., 2025)
Celulosa microcristalina	Información no disponible	Información no disponible	0.06	(Aggarwal et al., 2023)
Xilano + sulfato de amikacina + urea	240 °C – 18 h	Solución hidróxido de sodio	0.24	(Han et al., 2024b)
Celulosa microcristalina	240 °C – 12 h	Agua	0.15	(P. Wu et al., 2017)
Celulosa microcristalina + etilendiamina		Agua	0.51	
Alanina + etilendiamina	200 °C – 6 h	Agua ultrapura	0.54	(Niu et al., 2015)
Ácido cítrico + urea	160 °C – 4 h	Agua desionizada	0.37	(Vercelli et al., 2021)

Mediante la técnica de DLS, se logró determinar la distribución de tamaños de los CQDs, obteniendo un rango de diámetro hidrodinámico que oscila entre 2-4 nm, como se ilustra en la figura 18. Esta distribución es consistente con las características esperadas para los CQDs, dado que uno de los criterios fundamentales para clasificar a estas NPs es su tamaño menor a 10 nm (Y. Wang & Hu, 2014).

Figura 18

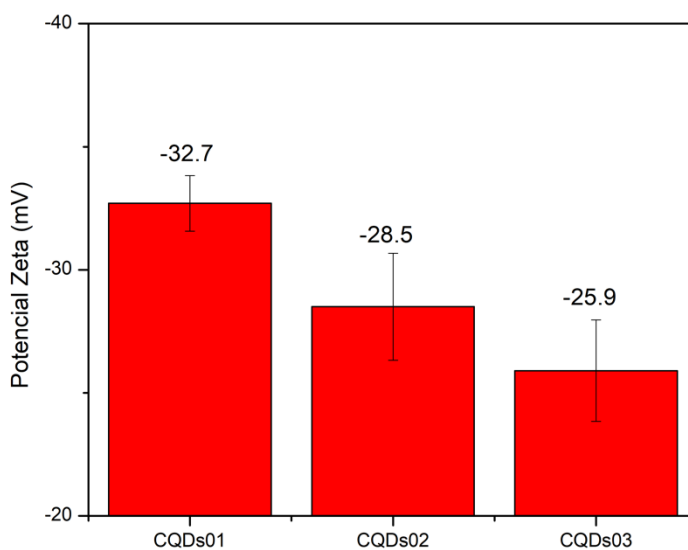
Distribución del tamaño de los CQDs03 obtenido mediante DLS



Con el objetivo de obtener información adicional sobre la superficie de estas NPs, se midió el potencial zeta para cada CQDs sintetizado. Los resultados indicaron un valor de -32.7 mV para el CQDs01, lo cual está asociado con su alto contenido de grupos carbonilo en la superficie. Este potencial se desplazó hacia un valor menos negativo -28.5 mV debido a la urea presente en el proceso de síntesis, lo que indica la influencia de los grupos amino. Por otra parte, al funcionalizar el CQDs02 con R003 para obtener CQDs03, se observó un potencial ligeramente menos negativo de -25.9 mV (ver figura 19); lo cual se interpreta como un indicio en la unión de la molécula orgánica R003 en la superficie de los CQDs.

Figura 19

Potencial zeta de los CQDs sintetizados a partir de TOCN (CQDs01); TOCN-urea (CQDs02); TOCN-urea-R003 (CQDs03).



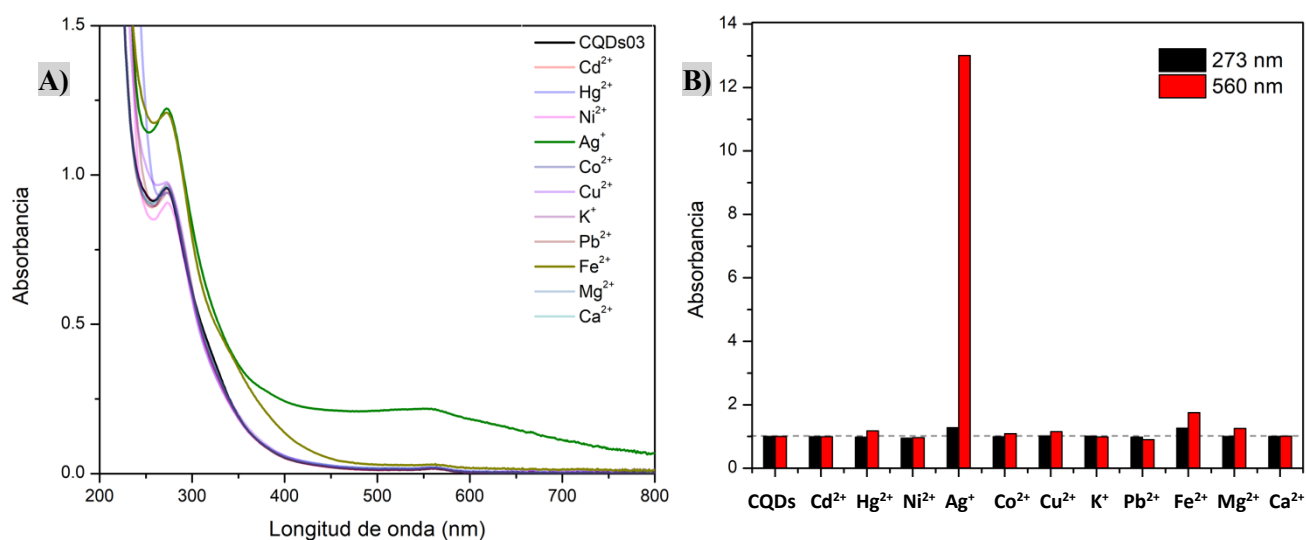
5.4 Evaluación de la selectividad del CQDs03

Se evaluó la respuesta del quimiosensor CQDs03 ante la presencia de diferentes metales, utilizando técnicas de espectroscopía de absorción y emisión. Para este propósito, se prepararon

soluciones madre 40 mM de las correspondientes sales metálicas (CdCl_2 , HgCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 , $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KCl , PbCl_2 , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, MgCl_2 , CaCl_2) disueltas en agua tipo 1. Cada ensayo se realizó bajo condiciones controladas, manteniendo un pH de 5, temperatura ambiente y una concentración final de 1 mM para los metales.

Figura 20

Evaluación de la respuesta del quimiosensor media espectroscopia de absorbancia.



Nota. a) espectros de absorción correspondientes al CQDs03 con 1mM de sales de iones metálicos y b) gráfico de barras evaluando el cambio influenciado por la presencia de iones metálicos en la absorbancia a 274 nm y 560 nm.

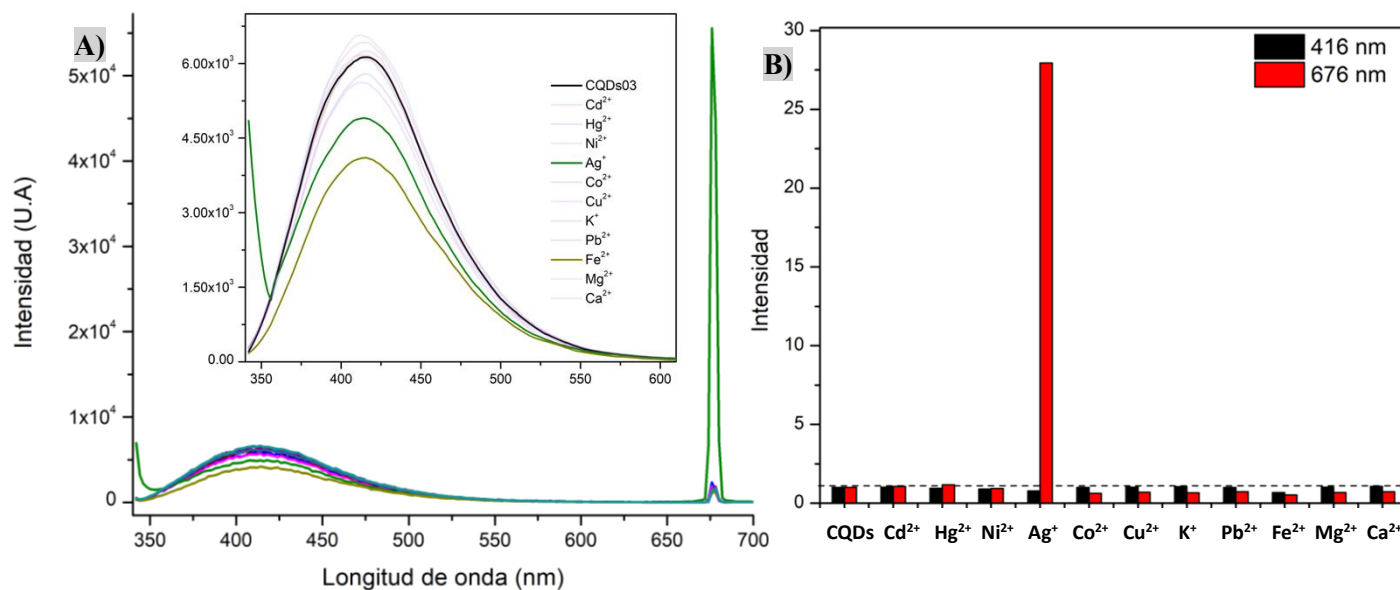
Mediante espectroscopia de absorción, se identificaron variaciones en el espectro del quimiosensor al entrar en contacto con los iones Ag^+ y Fe^{2+} , mientras que con los demás metales analizados no se evidenciaron cambios significativos. La respuesta del quimiosensor ante la presencia de los iones Fe^{2+} y Ag^+ se tradujo en un aumento de absorción a 274 nm, adicionalmente

los iones Ag^+ causaron un incremento notable en la absorbancia a 560 nm, como se ilustra de una forma más clara en el gráfico de barras de la figura 20.

Por otra parte, se evaluó la respuesta fluorescente del CQDs03 frente a los mismos iones metálicos manteniendo una longitud de excitación de 340 nm y un rango de emisión de 342 nm – 700 nm. En la figura 21, se evidencia que disminuye la intensidad de la señal ubicada en 416 nm cuando hay presencia de iones Fe^{2+} y Ag^+ , infiriendo un apagamiento por parte del quimiosensor al interactuar con estos metales. Por otra parte, se observa un incremento de la señal en 676 nm cuando el quimiosensor entrar en contacto con los iones Ag^+ .

Figura 21

Evaluación del quimiosensor mediante espectroscopia de emisión.



Nota. a) espectros de emisión del CQDs03 con 1mM de sales de iones metálicos y b) gráfico de barras evaluando el cambio influenciado por la presencia de iones metálicos en las señales ubicadas en 416 nm y 676 nm.

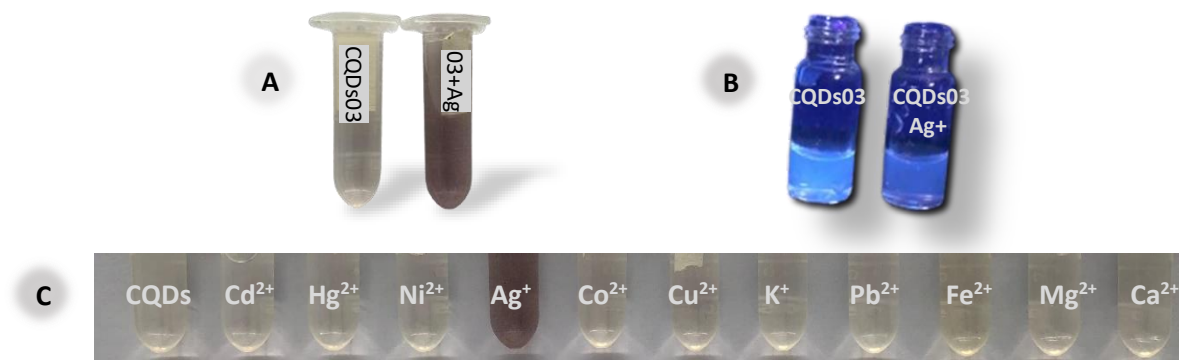
Teniendo en cuenta las respuestas fotoluminiscentes obtenidas por parte del quimiosensor frente a soluciones de iones metálicos 1mM, se confirma una respuesta selectiva para los iones Fe^{2+} y Ag^+ . Así mismo, a partir de los espectros de absorción y emisión, se infiere que los dos iones interactúan de manera diferente con el quimiosensor, ya que en presencia de iones Fe^{2+} se incrementa la absorción del CQDs03 en 274 nm y disminuye la emisión en 416 nm. Este comportamiento se puede atribuir a un acoplamiento del metal con ciertos grupos funcionales presentes en CQDs03, llegando a interrumpir transiciones energéticas y generando de esta forma una relajación no radiativa (Dhariwal et al., 2024).

Por otra parte, en presencia de iones Ag^+ la solución del quimiosensor experimenta un aumento en la absorbancia a longitudes de onda de 274 nm y 560 nm. El incremento en la señal dentro del rango visible se relaciona con el derivado de rodamina, el cual puede experimentar cambios estructurales relacionados con la conversión de la forma espirolactama a lactama, respuesta característica de estas moléculas orgánicas (Sakthivel et al., 2017). Adicionalmente, el espectro de emisión revela una disminución en la intensidad de la banda ubicada en 416 nm y un incremento en la intensidad para la señal a 676 nm; este comportamiento puede ser interpretado como un indicativo del fenómeno de transferencia de energía por resonancia de Förster (*por sus siglas en inglés, FRET*) donde el CQD está actuando como donador de energía y el derivado de rodamina R003 funciona como aceptor (Keerthana et al., 2023).

Así mismo, se evidencia cambio en la coloración y disminución en la fluorescencia de las NPs bajo la lámpara a 365 nm, cuando el CQDs03 entra en contacto con iones Ag^+ . Por otra parte, se observa que el quimiosensor no presenta cambios visibles en presencia de otros metales.

Figura 22

Imágenes fotográficas correspondientes a CQDs03 en presencia de soluciones de iones metálicos 1mM.



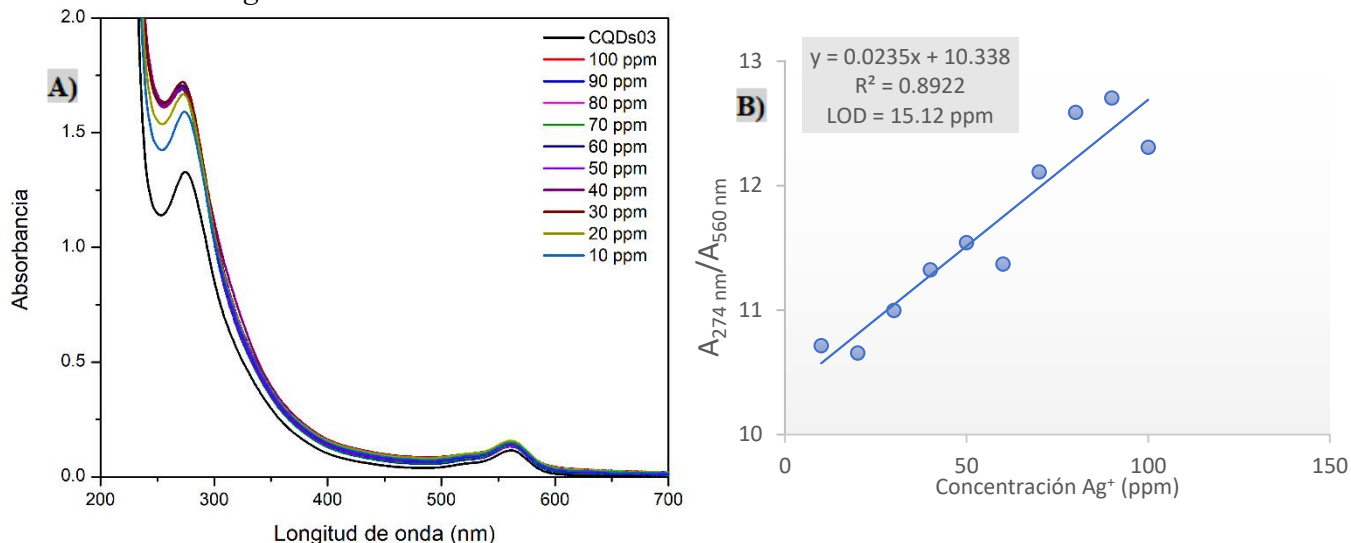
Nota. Imágenes fotográficas correspondientes a) CQDs03 y CQDs03+Ag⁺ bajo luz natural, b) CQDs03 y CQDs03+Ag⁺ bajo luz ultravioleta (365 nm), c) CQDs03 en presencia de diferentes metales bajo luz natural.

5.5 Evaluación de la sensibilidad del CQDs03 respecto a la presencia de Ag⁺

Mediante espectroscopía de absorción se evaluó la respuesta del CQDs03 en presencia de iones Ag⁺ en el rango de 200-700 nm, manejando concentraciones del metal de 0-100 ppm. En la figura 23-A, se evidencia un incremento de la absorción en las bandas ubicadas en 274 nm y 560 nm, el cual está directamente relacionado con el aumento en la concentración del metal. Este comportamiento se caracteriza por ser de forma lineal como se ilustra en el gráfico 23-B, donde se aprecia el aumento en la absorción de energía por parte del quimiosensor conforme incrementa la concentración de los iones Ag⁺.

Figura 23

Espectro de absorción correspondiente al CQDs03 en presencia de diferentes concentraciones del ion metálico Ag^+ .



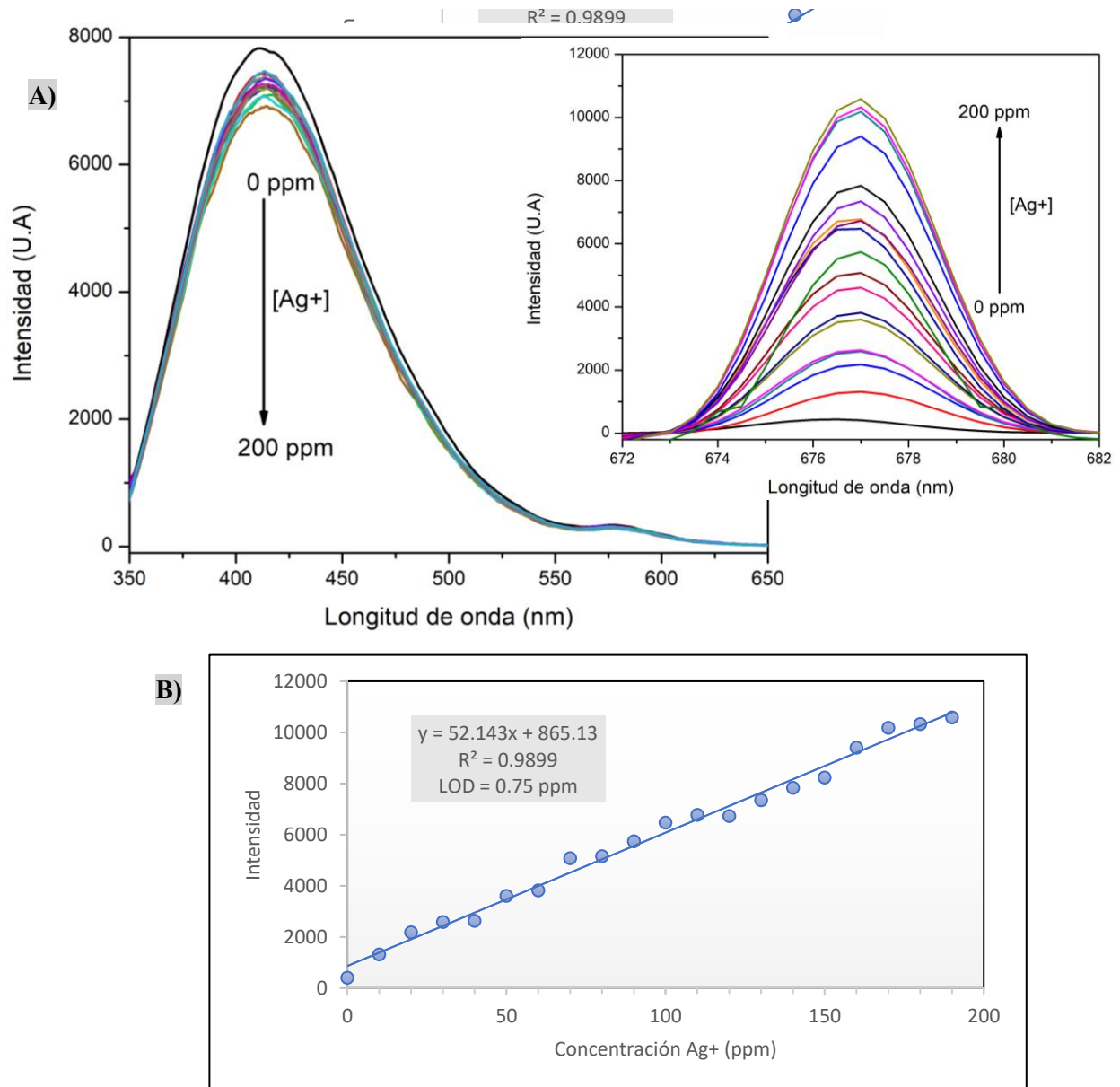
Nota. a) espectros de absorción del CQDs03 con concentraciones de 0-100 ppm de Ag^+ , b) gráfico lineal de la respuesta de absorción a 274nm/560 nm vs la concentración de los iones Ag^+ .

De manera complementaria se tomaron espectros de emisión fluorescente (ver figura 24-A) para evaluar el comportamiento del CQDs03, respecto a la presencia de iones Ag^+ manejando concentraciones entre 0-200 ppm. En estos espectros se aprecia que la señal en 416 nm disminuye su intensidad mientras que la señal en 677 nm presenta un incremento a medida que se aumenta la concentración de los iones plata en la solución. En la figura 24-B se observa el comportamiento lineal que relaciona la intensidad de la señal en 677 nm respecto a la concentración del ion plata.

Analizando los cambios observados en los espectros de absorción se infiere que el CQDs y R003 están implicados en la interacción con el ion plata, debido a que las señales características de cada compuesto presentan un aumento en la absorción de la energía. Así mismo, en los espectros de emisión fluorescente, se observa un leve apagamiento en la señal relacionada con el CQDs y un incremento en la señal ubicada en 677 nm.

Figura 24

Espectros de emisión fluorescente correspondientes a la respuesta del CQDs03.

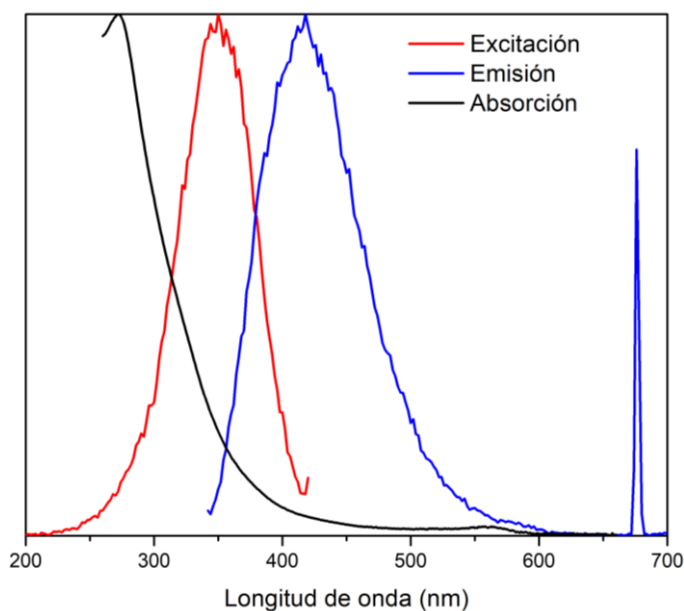


Nota. a) espectros de emisión del CQDs03 con concentraciones de 0-200 ppm de Ag⁺ en el rango de 350-650 nm (izquierda) y 672-682 nm (derecha) b) grafico lineal de la respuesta de emisión a vs la concentración de Ag⁺.

Por otra parte, al comparar el espectro de absorción, el espectro de excitación ($\lambda_{\text{exc}} = 422$ nm) y el espectro de emisión ($\lambda_{\text{exc}} = 340$ nm) correspondiente al CQDs03 (ver figura 25), se observa un solapamiento en los tres espectros. Esta observación se relaciona con las características del fenómeno FRET el cual consiste en la transferencia de energía entre dos partes de la molécula o entre dos moléculas que comprenden un sistema, donde una de ellas se comporta como donador de energía y la otra como aceptor. Esta puede ser la respuesta a el comportamiento observado en los espectros tanto de absorción como de emisión reflejados por el CQDs03 ante la presencia de iones plata.

Figura 25

Espectro de absorción, excitación y emisión del CQDs03.



Finalmente, los resultados obtenidos demuestran que el quimiosensor sintetizado no exhibe selectividad para cadmio como se había planteado inicialmente, en este caso, el CQDs03 muestra una respuesta frente a los iones plata, evidenciando una relación lineal entre la señal y la concentración del metal.

6. Conclusiones

Por medio de este trabajo se logró la síntesis exitosa de CQDs mediante el método hidrotermal incorporando en la superficie grupos nitrogenados y moléculas orgánicas (R003). Adicional, se caracterizaron utilizando técnicas analíticas como espectroscopia infrarroja, UV-Vis, fluorescencia molecular, DLS y potencial Zeta.

Así mismo, se evidenciaron características importantes de los CQDs como su tamaño menor a 10 nm, la dependencia en las bandas de emisión según la longitud de onda de excitación, los cambios generados en el potencial zeta según los grupos funcionales presentes en la superficie, un alto rendimiento cuántico y su respuesta ante la presencia de metales.

Por otra parte, no se logró obtener un quimiosensor para cadmio, pero se determinó una alta selectividad y sensibilidad del CQDs03 hacia los iones plata generando respuestas fluorescentes y colorimétricas las cuales fueron caracterizadas. Así mismo se lograron LOD de 15 ppm en absorción y 0.75 ppm en emisión fluorescente. Estos hallazgos contribuyen al conocimiento de los CQDs y su uso como sensores ante la presencia de metales, mostrándose como nanomateriales prometedores gracias a sus propiedades fotoluminiscentes.

7. Recomendaciones

Estudiar la influencia de las relaciones estequiométricas empleadas en los precursores y como afectan las propiedades de los CQDs, en especial el QY.

Evaluar los métodos de purificación de estos nanomateriales para poder estandarizar un método según las respuestas obtenidas.

Realizar análisis por microscopia electrónica de transmisión (TEM) para confirmar el tamaño y morfología de los CQDs sintetizados.

Realizar pruebas modificando la molécula orgánica empleada (R003) con el fin de lograr un quimiosensor sensible y selectivo para cadmio.

Referencias Bibliograficas

- Aggarwal, R., Garg, A. K., Kumar, V., Jonwal, H., Sethi, S., Gadiyaram, S., Sonkar, S. K., Sonker, A. K., & Westman, G. (2023). Cellulose-Derived Carbon Dots for Inner Filter Effect-Based Selective Sensing of Ofloxacin Antibiotics. *ACS Applied Nano Materials*, 6(8), 6518–6527. https://doi.org/10.1021/ACSANM.2C05526/SUPPL_FILE/AN2C05526_SI_001.PDF
- Ameta, R., Bhatt, J. P., & Ameta, S. C. (2022). Quantum Dots: Fundamentals, Synthesis and Applications. *Quantum Dots: Fundamentals, Synthesis and Applications*, 1–373. <https://doi.org/10.1016/C2020-0-01037-6>
- Ateia, E. E., Rabie, O., & Mohamed, A. T. (2024). Assessment of the correlation between optical properties and CQD preparation approaches. *The European Physical Journal Plus* 2024 139:1, 139(1), 1–12. <https://doi.org/10.1140/EPJP/S13360-023-04811-7>
- Athulya, M., John, B. K., Chacko, A. R., Mohan, C., & Mathew, B. (2022). A Review on Carbon Quantum Dot Based Semiconductor Photocatalysts for the Abatement of Refractory Pollutants. *ChemPhysChem*, 23(12), e202100873. <https://doi.org/10.1002/CPHC.202100873>
- ATSDR. (2012, September). *TOXICOLOGICAL PROFILE FOR CADMIUM*. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.pdf>
- Bar, N., & Chowdhury, P. (2022). A Brief Review on Advances in Rhodamine B Based Chromic Materials and Their Prospects. *ACS Applied Electronic Materials*, 4(8), 3749–3771. https://doi.org/10.1021/ACSAELM.2C00107/ASSET/IMAGES/MEDIUM/EL2C00107_0043.GIF
- Barrientos, K., Arango, J. P., Moncada, M. S., Placido, J., Patiño, J., Macías, S. L., Maldonado, C., Torijano, S., Bustamante, S., Londoño, M. E., & Jaramillo, M. (2023). Carbon dot-based

- biosensors for the detection of communicable and non -communicable diseases. *Talanta*, *251*, 123791. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2022.123791>
- Behboudi, H., Mehdipour, G., Safari, N., Pourmadadi, M., Saei, A., Omidi, M., Tayebi, L., & Rahmandoust, M. (2019). Carbon quantum dots in nanobiotechnology. *Advanced Structured Materials*, *104*, 145–179. https://doi.org/10.1007/978-3-030-10834-2_6/FIGURES/12
- Brachi, P. (2020). Synthesis of fluorescent carbon quantum dots (CQDs) through the mild thermal treatment of agro-industrial residues assisted by γ -alumina. *Biomass Conversion and Biorefinery*, *10*(4), 1301–1312. <https://doi.org/10.1007/S13399-019-00503-4/METRICS>
- Cáceres, P. F. F., Vélez, L. P., Junca, H., & Moreno-Herrera, C. X. (2021). Theobroma cacao L. agricultural soils with natural low and high cadmium (Cd) in Santander (Colombia), contain a persistent shared bacterial composition shaped by multiple soil variables and bacterial isolates highly resistant to Cd concentrations. *Current Research in Microbial Sciences*, *2*, 100086. <https://doi.org/10.1016/J.CRMICR.2021.100086>
- Cadranel, A., Margraf, J. T., Strauss, V., Clark, T., & Guldi, D. M. (2019). Carbon Nanodots for Charge-Transfer Processes. *Accounts of Chemical Research*, *52*(4), 955–963. https://doi.org/10.1021/ACS.ACCOUNTS.8B00673/ASSET/IMAGES/LARGE/AR-2018-006737_0010.JPEG
- Candan, Z., Tozluoglu, A., Gonultas, O., Yildirim, M., Fidan, H., Alma, M. H., & Salan, T. (2022). Nanocellulose: Sustainable biomaterial for developing novel adhesives and composites. *Industrial Applications of Nanocellulose and Its Nanocomposites*, 49–137. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89909-3.00015-8>

- Cayuela, A., Soriano, M. L., Carrillo-Carrión, C., & Valcárcel, M. (2016). Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: the need for consistency. *Chemical Communications*, 52(7), 1311–1326. <https://doi.org/10.1039/C5CC07754K>
- Chekini, M., Prince, E., Zhao, L., Mundoor, H., Smalyukh, I. I., & Kumacheva, E. (2020). Chiral Carbon Dots Synthesized on Cellulose Nanocrystals. *Advanced Optical Materials*, 8(4). <https://doi.org/10.1002/ADOM.201901911>
- Chen, Y., Lian, H., Wei, Y., He, X., Chen, Y., Wang, B., Zeng, Q., & Lin, J. (2018). Concentration-induced multi-colored emissions in carbon dots: origination from triple fluorescent centers. *Nanoscale*, 10(14), 6734–6743. <https://doi.org/10.1039/C8NR00204E>
- Cui, Z. G., Ahmed, K., Zaidi, S. F., & Muhammad, J. S. (2021). Ins and outs of cadmium-induced carcinogenesis: Mechanism and prevention. *Cancer Treatment and Research Communications*, 27, 100372. <https://doi.org/10.1016/J.CTARC.2021.100372>
- De Medeiros, T. V., Manioudakis, J., Noun, F., Macairan, J. R., Victoria, F., & Naccache, R. (2019). Microwave-assisted synthesis of carbon dots and their applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(24), 7175–7195. <https://doi.org/10.1039/C9TC01640F>
- Deng, Y., Zhao, D., Chen, X., Wang, F., Song, H., & Shen, D. (2013). Long lifetime pure organic phosphorescence based on water soluble carbon dots. *Chemical Communications*, 49(51), 5751–5753. <https://doi.org/10.1039/C3CC42600A>
- Dhandapani, E., Maadeswaran, P., Mohan Raj, R., Raj, V., Kandiah, K., & Duraisamy, N. (2023). A potential forecast of carbon quantum dots (CQDs) as an ultrasensitive and selective fluorescence probe for Hg (II) ions sensing. *Materials Science and Engineering: B*, 287, 116098. <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2022.116098>

- Dhariwal, J., Rao, G. K., & Vaya, D. (2024). Recent advancements towards the green synthesis of carbon quantum dots as an innovative and eco-friendly solution for metal ion sensing and monitoring. *RSC Sustainability*, 2(1), 11–36. <https://doi.org/10.1039/D3SU00375B>
- Dutta, A., Rooj, B., Mondal, T., Mukherjee, D., & Mandal, U. (2020). Detection of Co^{2+} via fluorescence resonance energy transfer between synthesized nitrogen-doped carbon quantum dots and Rhodamine 6G. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 17(7), 1695–1704. <https://doi.org/10.1007/S13738-020-01891-5/METRICS>
- Farag, A. A. M., & Yahia, I. S. (2010). Structural, absorption and optical dispersion characteristics of rhodamine B thin films prepared by drop casting technique. *Optics Communications*, 283(21), 4310–4317. <https://doi.org/10.1016/J.OPTCOM.2010.06.081>
- Forcella, M., Lau, P., Oldani, M., Melchiorretto, P., Bogni, A., Gribaldo, L., Fusi, P., & Urani, C. (2020). Neuronal specific and non-specific responses to cadmium possibly involved in neurodegeneration: A toxicogenomics study in a human neuronal cell model. *NeuroToxicology*, 76, 162–173. <https://doi.org/10.1016/J.NEURO.2019.11.002>
- Gan, J., Wu, Y., Yang, F., Zhang, H., Wu, X., Wang, Y., & Xu, R. (2022). Wood-cellulose photoluminescence material based on carbon quantum dot for light conversion. *Carbohydrate Polymers*, 290, 119429. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2022.119429>
- Gauthama, B. U., Narayana, B., Sarojini, B. K., Suresh, N. K., Sangappa, Y., Kudva, A. K., Satyanarayana, G., & Raghu, S. V. (2021). Colorimetric “off-on” fluorescent probe for selective detection of toxic Hg^{2+} based on rhodamine and its application for in-vivo bioimaging. *Microchemical Journal*, 166, 106233. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2021.106233>

- Gómez, F. N., Combariza, M. Y., & Blanco-Tirado, C. (2017a). Facile cellulose nanofibrils amidation using a 'one-pot' approach. *Cellulose*, 24(2), 717–730. <https://doi.org/10.1007/S10570-016-1174-9/FIGURES/9>
- Gómez, F. N., Combariza, M. Y., & Blanco-Tirado, C. (2017b). Facile cellulose nanofibrils amidation using a 'one-pot' approach. *Cellulose*, 24(2), 717–730. <https://doi.org/10.1007/S10570-016-1174-9/FIGURES/9>
- Hamilton, G., & Sanabria, H. (2019). Multiparameter fluorescence spectroscopy of single molecules. *Spectroscopy and Dynamics of Single Molecules: Methods and Applications*, 269–333. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816463-1.00006-7>
- Han, G., Cai, J., Yang, L., Li, X., & Wang, X. (2024a). Fluorescent Paper Based on CQDs/Rhodamine B: A Ratio and Sensitive Detection Platform for On-Site Fe³⁺ Sensing. *Molecules* 2024, Vol. 29, Page 1658, 29(7), 1658. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES29071658>
- Han, G., Cai, J., Yang, L., Li, X., & Wang, X. (2024b). Fluorescent Paper Based on CQDs/Rhodamine B: A Ratio and Sensitive Detection Platform for On-Site Fe³⁺ Sensing. *Molecules* 2024, Vol. 29, Page 1658, 29(7), 1658. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES29071658>
- Hu, S., Liu, J., Yang, J., Wang, Y., & Cao, S. (2011). Laser synthesis and size tailor of carbon quantum dots. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(12), 7247–7252. <https://doi.org/10.1007/S11051-011-0638-Y/METRICS>

- Hu, S., Zhao, Q., Chang, Q., Yang, J., & Liu, J. (2014). Enhanced performance of Fe³⁺ detection via fluorescence resonance energy transfer between carbon quantum dots and Rhodamine B. *RSC Advances*, 4(77), 41069–41075. <https://doi.org/10.1039/C4RA06371F>
- Huff, J., Lunn, R. M., Waalkes, M. P., Tomatis, L., & Infante, P. F. (2013). Cadmium-induced Cancers in Animals and in Humans. *Https://Doi.Org/10.1179/Oeh.2007.13.2.202*, 13(2), 202–212. <https://doi.org/10.1179/OEH.2007.13.2.202>
- Jannat, J. N., Mia, M. Y., Jion, M. M. M. F., Islam, M. S., Ali, M. M., Siddique, M. A. B., Rakib, M. R. J., Ibrahim, S. M., Pal, S. C., Costache, R., Malafaia, G., & Islam, A. R. M. T. (2023). Pollution trends and ecological risks of heavy metal(loid)s in coastal zones of Bangladesh: A chemometric review. *Marine Pollution Bulletin*, 191, 114960. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2023.114960>
- Jiang, F., Han, S., & Hsieh, Y. Lo. (2013). Controlled defibrillation of rice straw cellulose and self-assembly of cellulose nanofibrils into highly crystalline fibrous materials. *RSC Advances*, 3(30), 12366–12375. <https://doi.org/10.1039/C3RA41646A>
- Jiang, H., Chen, F., Lagally, M. G., & Denes, F. S. (2010). New strategy for synthesis and functionalization of carbon nanoparticles. *Langmuir*, 26(3), 1991–1995. https://doi.org/10.1021/LA9022163/ASSET/IMAGES/MEDIUM/LA-2009-022163_0010.GIF
- Jin, H., Jiang, X., Sun, Z., & Gui, R. (2021). Phosphorescence-based ratiometric probes: Design, preparation and applications in sensing, imaging and biomedicine therapy. *Coordination Chemistry Reviews*, 431, 213694. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2020.213694>

- Keerthana, P., Kumar Das, A., Bharath, M., Ghosh, M., & Varghese, A. (2023). A ratiometric fluorescent sensor based on dual-emissive carbon dot for the selective detection of Cd²⁺. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *11*(2), 109325. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2023.109325>
- Khan, M. E., Mohammad, A., & Yoon, T. (2022). State-of-the-art developments in carbon quantum dots (CQDs): Photo-catalysis, bio-imaging, and bio-sensing applications. *Chemosphere*, *302*, 134815. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.134815>
- Kim, Y., Jang, G., & Lee, T. S. (2015). New Fluorescent Metal-Ion Detection Using a Paper-Based Sensor Strip Containing Tethered Rhodamine Carbon Nanodots. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *7*(28), 15649–15657. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.5B04724/SUPPL_FILE/AM5B04724_SI_001.PDF
- Kumar, V. B., Tang, J., Lee, K. J., Pol, V. G., & Gedanken, A. (2016). In situ sonochemical synthesis of luminescent Sn@C-dots and a hybrid Sn@C-dots@Sn anode for lithium-ion batteries. *RSC Advances*, *6*(70), 66256–66265. <https://doi.org/10.1039/C6RA09926B>
- Kumari, A., Bhattacharya, J., & Moulick, R. G. (2023). Bioimaging applications of carbon quantum dots. *Carbon Quantum Dots for Sustainable Energy and Optoelectronics*, 239–261. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90895-5.00001-1>
- Kunnath Parambil, N. S., Dasan, A., Premkumar, A. T., Renuka, N. K., & Raphael, S. J. (2025). Blue luminescent carbon quantum dots derived from diverse banana peels for selective sensing of Fe(III) ions. *Sensors International*, *6*, 100301. <https://doi.org/10.1016/J.SINTL.2024.100301>

- LI, J. yi, MA, W. hong, LEI, P. xiang, & ZHAO, J. cai. (2007). Detection of intermediates in the TiO₂-assisted photodegradation of Rhodamine B under visible light irradiation. *Journal of Environmental Sciences*, *19*(7), 892–896. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60148-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60148-X)
- Licha, K., & Resch-Genger, U. (2014). Fluorescent Reporters and Optical Probes. *Comprehensive Biomedical Physics*, *4*, 85–109. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53632-7.00402-0>
- Lin, H.-C., Hao, W.-M., & Chu, P.-H. (2021). Cadmium and cardiovascular disease: An overview of pathophysiology, epidemiology, therapy, and predictive value. *Revista Portuguesa de Cardiologia (English Edition)*, *40*(8), 611–617. <https://doi.org/10.1016/J.REPCE.2021.07.031>
- Liu, H., Ye, T., & Mao, C. (2007). Fluorescent Carbon Nanoparticles Derived from Candle Soot. *Angewandte Chemie*, *119*(34), 6593–6595. <https://doi.org/10.1002/ANGE.200701271>
- Liu, L., Guo, P., Chai, L., Shi, Q., Xu, B., Yuan, J., Wang, X., Shi, X., & Zhang, W. (2014). Fluorescent and colorimetric detection of pH by a rhodamine-based probe. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *194*, 498–502. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2013.12.023>
- Liu, Y., Li, W., Wu, P., Ma, C., Wu, X., Xu, M., Luo, S., Xu, Z., & Liu, S. (2019). Hydrothermal synthesis of nitrogen and boron co-doped carbon quantum dots for application in acetone and dopamine sensors and multicolor cellular imaging. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *281*, 34–43. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2018.10.075>
- Luo, H., Gu, R., Ouyang, H., Wang, L., Shi, S., Ji, Y., Bao, B., Liao, G., & Xu, B. (2021). Cadmium exposure induces osteoporosis through cellular senescence, associated with activation of NF- κ B pathway and mitochondrial dysfunction. *Environmental Pollution*, *290*, 118043. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2021.118043>

- Ma, J., Qin, G., Zhang, Y., Sun, J., Wang, S., & Jiang, L. (2018). Heavy metal removal from aqueous solutions by calcium silicate powder from waste coal fly-ash. *Journal of Cleaner Production*, *182*, 776–782. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.02.115>
- Ma, X. Y., & Li, J. F. (2023). Preparation of full-color carbon quantum dots with multiple emission centers. *Materials Today Communications*, *36*, 106561. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2023.106561>
- Mai, X. D., Thi Kim Chi, T., Nguyen, T. C., & Ta, V. T. (2020). Scalable synthesis of highly photoluminescence carbon quantum dots. *Materials Letters*, *268*, 127595. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2020.127595>
- Malavika, J. P., Shobana, C., Sundarraj, S., Ganeshbabu, M., Kumar, P., & Selvan, R. K. (2022). Green synthesis of multifunctional carbon quantum dots: An approach in cancer theranostics. *Biomaterials Advances*, *136*, 212756. <https://doi.org/10.1016/J.BIOADV.2022.212756>
- Mandal, B., Sarkar, S., & Sarkar, P. (2012). Exploring the electronic structure of graphene quantum dots. *Journal of Nanoparticle Research*, *14*(12), 1–8. <https://doi.org/10.1007/S11051-012-1317-3>
- Ministerio Agricultura. (2020). *CADENA DE CACAO*.
- Molaei, M. J. (2020a). The optical properties and solar energy conversion applications of carbon quantum dots: A review. *Solar Energy*, *196*, 549–566. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2019.12.036>

- Molaei, M. J. (2020b). The optical properties and solar energy conversion applications of carbon quantum dots: A review. *Solar Energy*, *196*, 549–566. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2019.12.036>
- Mousavi, A., Zare-Dorabei, R., & Mosavi, S. H. (2021). Sensitive detection of tamsulosin hydrochloride based on dual-emission ratiometric fluorescence probe consisting of amine-carbon quantum dots and rhodamine B. *Scientific Reports* *2021 11:1*, *11*(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-00363-x>
- Namdari, P., Negahdari, B., & Eatemadi, A. (2017). Synthesis, properties and biomedical applications of carbon-based quantum dots: An updated review. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, *87*, 209–222. <https://doi.org/10.1016/J.BIOPHA.2016.12.108>
- Nammahachak, N., Aup-Ngoen, K. K., Asanithi, P., Horpratum, M., Chuangchote, S., Ratanaphan, S., & Surareungchai, W. (2022). Hydrothermal synthesis of carbon quantum dots with size tunability via heterogeneous nucleation. *RSC Advances*, *12*(49), 31729–31733. <https://doi.org/10.1039/D2RA05989D>
- Niu, W. J., Li, Y., Zhu, R. H., Shan, D., Fan, Y. R., & Zhang, X. J. (2015). Ethylenediamine-assisted hydrothermal synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots as fluorescent probes for sensitive biosensing and bioimaging. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *218*, 229–236. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2015.05.006>
- Ovalle-Serrano, S. A., Díaz-Serrano, L. A., Hong, C., Hinestroza, J. P., Blanco-Tirado, C., & Combariza, M. Y. (2020). Synthesis of cellulose nanofiber hydrogels from fique tow and Ag nanoparticles. *Cellulose*, *27*(17), 9947–9961. <https://doi.org/10.1007/S10570-020-03527-6/FIGURES/5>

- Ovalle-Serrano, S. A., Gómez, F. N., Blanco-Tirado, C., & Combariza, M. Y. (2018a). Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from Colombian Fique decortication by-products. *Carbohydrate Polymers*, *189*, 169–177. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2018.02.031>
- Ovalle-Serrano, S. A., Gómez, F. N., Blanco-Tirado, C., & Combariza, M. Y. (2018b). Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from Colombian Fique decortication by-products. *Carbohydrate Polymers*, *189*, 169–177. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2018.02.031>
- Patravale, V., Dandekar, P., & Jain, R. (2012). Characterization techniques for nanoparticulate carriers. *Nanoparticulate Drug Delivery*, 87–121. <https://doi.org/10.1533/9781908818195.87>
- Pourmadadi, M., Rahmani, E., Rajabzadeh-Khosroshahi, M., Samadi, A., Behzadmehr, R., Rahdar, A., & Ferreira, L. F. R. (2023a). Properties and application of carbon quantum dots (CQDs) in biosensors for disease detection: A comprehensive review. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, *80*, 104156. <https://doi.org/10.1016/J.JDDST.2023.104156>
- Pourmadadi, M., Rahmani, E., Rajabzadeh-Khosroshahi, M., Samadi, A., Behzadmehr, R., Rahdar, A., & Ferreira, L. F. R. (2023b). Properties and application of carbon quantum dots (CQDs) in biosensors for disease detection: A comprehensive review. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, *80*, 104156. <https://doi.org/10.1016/J.JDDST.2023.104156>
- Proniewicz, L. M., Paluszkiewicz, C., Wesełucha-Birczyńska, A., Majcherczyk, H., Barański, A., & Konieczna, A. (2001). FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded cellulose. *Journal of Molecular Structure*, *596*(1–3), 163–169. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(01\)00706-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(01)00706-2)

- Prüss-Üstün, A. , W. J. , C. C. , B. R. , & N. M. (2016). *Preventing disease through healthy environments: A global assessment of the burden of disease from environmental risks*.
https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/204585/9789241565196_eng.pdf;jsessionid=8DAC01F1EF6532963837453D629FDEC2?sequence=1
- Ramadoss, G., & Muthukumar, K. (2016). Mechanistic study on ultrasound assisted pretreatment of sugarcane bagasse using metal salt with hydrogen peroxide for bioethanol production. *Ultrasonics Sonochemistry*, 28, 207–217.
<https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2015.07.006>
- Rasal, A. S., Yadav, S., Yadav, A., Kashale, A. A., Manjunatha, S. T., Altaee, A., & Chang, J. Y. (2021a). Carbon Quantum Dots for Energy Applications: A Review. *ACS Applied Nano Materials*, 4(7), 6515–6541.
https://doi.org/10.1021/ACSANM.1C01372/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AN1C01372_0012.GIF
- Rasal, A. S., Yadav, S., Yadav, A., Kashale, A. A., Manjunatha, S. T., Altaee, A., & Chang, J. Y. (2021b). Carbon Quantum Dots for Energy Applications: A Review. *ACS Applied Nano Materials*, 4(7), 6515–6541.
https://doi.org/10.1021/ACSANM.1C01372/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AN1C01372_0012.GIF
- Rasheed, T., Bilal, M., Nabeel, F., Iqbal, H. M. N., Li, C., & Zhou, Y. (2018). Fluorescent sensor based models for the detection of environmentally-related toxic heavy metals. *Science of The Total Environment*, 615, 476–485. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.09.126>
- Resolución Número 2115, 1 (2007).

- Rocco, D., Moldoveanu, V. G., Feroci, M., Bortolami, M., & Vetica, F. (2023). Electrochemical Synthesis of Carbon Quantum Dots. *ChemElectroChem*, 10(3), e202201104. <https://doi.org/10.1002/CELC.202201104>
- S., T., & D., R. S. (2016a). Green synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from sugarcane bagasse pulp. *Applied Surface Science*, 390, 435–443. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.08.106>
- S., T., & D., R. S. (2016b). Green synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from sugarcane bagasse pulp. *Applied Surface Science*, 390, 435–443. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.08.106>
- Sakthivel, P., Sekar, K., Sivaraman, G., & Singaravadivel, S. (2017a). Rhodamine Diaminomaleonitrile Conjugate as a Novel Colorimetric Fluorescent Sensor for Recognition of Cd²⁺ Ion. *Journal of Fluorescence*, 27(3), 1109–1115. <https://doi.org/10.1007/S10895-017-2046-X/TABLES/1>
- Sakthivel, P., Sekar, K., Sivaraman, G., & Singaravadivel, S. (2017b). Rhodamine Diaminomaleonitrile Conjugate as a Novel Colorimetric Fluorescent Sensor for Recognition of Cd²⁺ Ion. *Journal of Fluorescence*, 27(3), 1109–1115. <https://doi.org/10.1007/S10895-017-2046-X/TABLES/1>
- Sall, M. L., Diaw, A. K. D., Gningue-Sall, D., Efremova Aaron, S., & Aaron, J. J. (2020). Toxic heavy metals: impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(24), 29927–29942. <https://doi.org/10.1007/S11356-020-09354-3/TABLES/3>

- Sarkar, S., Banerjee, D., Ghorai, U. K., Das, N. S., & Chattopadhyay, K. K. (2016). Size dependent photoluminescence property of hydrothermally synthesized crystalline carbon quantum dots. *Journal of Luminescence*, *178*, 314–323. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2016.05.033>
- Schlögl, S., Diendorfer, P., Baldermann, A., & Vollprecht, D. (2023). Use of industrial residues for heavy metals immobilization in contaminated site remediation: a brief review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, *20*(2), 2313–2326. <https://doi.org/10.1007/S13762-022-04184-X/TABLES/3>
- Seddiqi, H., Oliaei, E., Honarkar, H., Jin, J., Geonzon, L. C., Bacabac, R. G., & Klein-Nulend, J. (2021). Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications. *Cellulose* *28*:4, 28(4), 1893–1931. <https://doi.org/10.1007/S10570-020-03674-W>
- Sharma, S., & Chowdhury, P. (2023). Fluorescence signal from carbon quantum dots synthesized from natural resources. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2023.05.676>
- Shen, Y., Rong, M., Qu, X., Zhao, B., Zou, J., Liu, Z., Bao, Y., He, Y., Li, S., Wang, X., Chen, M., Chen, K., Zhang, Y., & Niu, L. (2022). Graphene oxide-assisted synthesis of N, S Co-doped carbon quantum dots for fluorescence detection of multiple heavy metal ions. *Talanta*, *241*, 123224. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2022.123224>
- Sikiru, S., Oladosu, T. L., Kolawole, S. Y., Mubarak, L. A., Soleimani, H., Afolabi, L. O., & Oluwafunke Toyin, A. O. (2023a). Advance and prospect of carbon quantum dots synthesis for energy conversion and storage application: A comprehensive review. *Journal of Energy Storage*, *60*, 106556. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2022.106556>

- Sikiru, S., Oladosu, T. L., Kolawole, S. Y., Mubarak, L. A., Soleimani, H., Afolabi, L. O., & Oluwafunke Toyin, A. O. (2023b). Advance and prospect of carbon quantum dots synthesis for energy conversion and storage application: A comprehensive review. *Journal of Energy Storage*, *60*, 106556. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2022.106556>
- Singh, A., Singh, G., Kaur, N., & Singh, N. (2023). Fabrication of FRET based nano sensor from biomass-derived fluorescent carbon quantum dots and naphthalimide for ratiometric detection of nitric oxide: To examine nitrite levels in meat samples. *Analytica Chimica Acta*, *1270*, 341444. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2023.341444>
- Singh, H., Sidhu, J. S., Mahajan, D. K., & Singh, N. (2019). A carbon quantum dot and rhodamine-based ratiometric fluorescent complex for the recognition of histidine in aqueous systems. *Materials Chemistry Frontiers*, *3*(3), 476–483. <https://doi.org/10.1039/C8QM00554K>
- Singh, I., Arora, R., Dhiman, H., & Pahwa, R. (2018). Carbon Quantum Dots: Synthesis, Characterization and Biomedical Applications. *Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences*, *15*(2), 219. <https://doi.org/10.4274/TJPS.63497>
- Singh, M. K., Mathpal, M. C., & Agarwal, A. (2012). Optical properties of SnO₂ quantum dots synthesized by laser ablation in liquid. *Chemical Physics Letters*, *536*, 87–91. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2012.03.084>
- Smereczanski, N. M., & Brzóška, M. M. (2023). Current Levels of Environmental Exposure to Cadmium in Industrialized Countries as a Risk Factor for Kidney Damage in the General Population: A Comprehensive Review of Available Data. *International Journal of Molecular Sciences*, *24*(9), 8413. <https://doi.org/10.3390/IJMS24098413/S1>

- Song, Z., Chen, X., Gong, X., Gao, X., Dai, Q., Nguyen, T. T., & Guo, M. (2020). Luminescent carbon quantum dots/nanofibrillated cellulose composite aerogel for monitoring adsorption of heavy metal ions in water. *Optical Materials*, *100*, 109642. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2019.109642>
- Strassberger, Z., Prinsen, P., Van Der Klis, F., Van Es, D. S., Tanase, S., & Rothenberg, G. (2014). Lignin solubilisation and gentle fractionation in liquid ammonia. *Green Chemistry*, *17*(1), 325–334. <https://doi.org/10.1039/C4GC01143K>
- Tang, J., Zhang, J., Zhang, Y., Xiao, Y., Shi, Y., Chen, Y., Ding, L., & Xu, W. (2019). Influence of Group Modification at the Edges of Carbon Quantum Dots on Fluorescent Emission. *Nanoscale Research Letters*, *14*(1), 1–10. <https://doi.org/10.1186/S11671-019-3079-7/FIGURES/4>
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy Metals Toxicity and the Environment. *EXS*, *101*, 133. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- Thomas, E., Atkinson, R., Zavaleta, D., Rodriguez, C., Lastra, S., Yovera, F., Arango, K., Pezo, A., Aguilar, J., Tames, M., Ramos, A., Cruz, W., Cosme, R., Espinoza, E., Chavez, C. R., & Ladd, B. (2023). The distribution of cadmium in soil and cacao beans in Peru. *Science of The Total Environment*, *881*, 163372. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2023.163372>
- Vercelli, B., Donnini, R., Ghezzi, F., Sansonetti, A., Giovanella, U., & La Ferla, B. (2021). Nitrogen-doped carbon quantum dots obtained hydrothermally from citric acid and urea: The role of the specific nitrogen centers in their electrochemical and optical responses. *Electrochimica Acta*, *387*, 138557. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2021.138557>

- Wang, J., Zheng, J., Yang, Y., Liu, X., Qiu, J., & Tian, Y. (2022). Tunable full-color solid-state fluorescent carbon dots for light emitting diodes. *Carbon*, *190*, 22–31. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2022.01.001>
- Wang, X., Kong, L., Zhou, S., Ma, C., Lin, W., Sun, X., Kirsanov, D., Legin, A., Wan, H., & Wang, P. (2022). Development of QDs-based nanosensors for heavy metal detection: A review on transducer principles and in-situ detection. *Talanta*, *239*, 122903. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2021.122903>
- Wang, Y., & Hu, A. (2014a). Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, *2*(34), 6921–6939. <https://doi.org/10.1039/C4TC00988F>
- Wang, Y., & Hu, A. (2014b). Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, *2*(34), 6921–6939. <https://doi.org/10.1039/C4TC00988F>
- Wang, Y., Zhu, Y., Yu, S., & Jiang, C. (2017). Fluorescent carbon dots: rational synthesis, tunable optical properties and analytical applications. *RSC Advances*, *7*(65), 40973–40989. <https://doi.org/10.1039/C7RA07573A>
- Williams, R. T., & Song, K. S. (1990). The self-trapped exciton. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *51*(7), 679–716. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(90\)90144-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(90)90144-5)
- Wu, B., Zhu, G., Dufresne, A., & Lin, N. (2019). Fluorescent Aerogels Based on Chemical Crosslinking between Nanocellulose and Carbon Dots for Optical Sensor. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *11*(17), 16048–16058. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.9B02754/ASSET/IMAGES/LARGE/AM-2019-027547_0013.JPEG

- Wu, P., Li, W., Wu, Q., Liu, Y., & Liu, S. (2017). Hydrothermal synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots from microcrystalline cellulose for the detection of Fe³⁺ ions in an acidic environment. *RSC Advances*, 7(70), 44144–44153. <https://doi.org/10.1039/C7RA08400E>
- Xiang, Y., Tong, A., Jin, P., & Ju, Y. (2006). New fluorescent rhodamine hydrazone chemosensor for Cu(II) with high selectivity and sensitivity. *Organic Letters*, 8(13), 2863–2866. https://doi.org/10.1021/OL0610340/SUPPL_FILE/OL0610340SI20060523_111246.PDF
- Xue, B., Yang, Y., Tang, R., Sun, Y., Sun, S., Cao, X., Li, P., Zhang, Z., & Li, X. (2020). One-step hydrothermal synthesis of a flexible nanopaper-based Fe³⁺ sensor using carbon quantum dot grafted cellulose nanofibrils. *Cellulose*, 27(2), 729–742. <https://doi.org/10.1007/S10570-019-02846-7/FIGURES/8>
- Yan, Z., Yao, W., Mai, K., Huang, J., Wan, Y., Huang, L., Cai, B., & Liu, Y. (2022). A highly selective and sensitive “on–off” fluorescent probe for detecting cadmium ions and L-cysteine based on nitrogen and boron co-doped carbon quantum dots. *RSC Advances*, 12(13), 8202–8210. <https://doi.org/10.1039/D1RA08219A>
- Yang, H.-L., Bai, L.-F., Geng, Z.-R., Chen, H., Xu, L.-T., Xie, Y.-C., Wang, D.-J., Gu, H.-W., & Wang, X.-M. (2023a). Carbon quantum dots: Preparation, optical properties, and biomedical applications. *Materials Today Advances*, 18, 100376. <https://doi.org/10.1016/J.MTADV.2023.100376>
- Yang, H.-L., Bai, L.-F., Geng, Z.-R., Chen, H., Xu, L.-T., Xie, Y.-C., Wang, D.-J., Gu, H.-W., & Wang, X.-M. (2023b). Carbon quantum dots: Preparation, optical properties, and biomedical applications. *Materials Today Advances*, 18, 100376. <https://doi.org/10.1016/J.MTADV.2023.100376>

- Yang, H.-L., Bai, L.-F., Geng, Z.-R., Chen, H., Xu, L.-T., Xie, Y.-C., Wang, D.-J., Gu, H.-W., & Wang, X.-M. (2023c). Carbon quantum dots: Preparation, optical properties, and biomedical applications. *Materials Today Advances*, *18*, 100376. <https://doi.org/10.1016/J.MTADV.2023.100376>
- Ye, X., Kang, Y., & Zhou, J. (2020a). Rhodamine labeled cellulose nanocrystals as selective “naked-eye” colorimetric and fluorescence sensor for Hg²⁺ in aqueous solutions. *Cellulose*, *27*(9), 5197–5210. <https://doi.org/10.1007/S10570-020-03126-5/SCHEMES/2>
- Ye, X., Kang, Y., & Zhou, J. (2020b). Rhodamine labeled cellulose nanocrystals as selective “naked-eye” colorimetric and fluorescence sensor for Hg²⁺ in aqueous solutions. *Cellulose*, *27*(9), 5197–5210. <https://doi.org/10.1007/S10570-020-03126-5/SCHEMES/2>
- Yu, D., Wang, L., Zhou, H., Zhang, X., Wang, L., & Qiao, N. (2019). Fluorimetric Detection of *Candida albicans* Using Cornstalk N-Carbon Quantum Dots Modified with Amphotericin B. *Bioconjugate Chemistry*, *30*(3), 966–973. https://doi.org/10.1021/ACS.BIOCONJCHEM.9B00131/ASSET/IMAGES/LARGE/BC-2019-00131U_0007.JPEG
- Yu, P., Wen, X., Toh, Y. R., & Tang, J. (2012). Temperature-dependent fluorescence in carbon dots. *Journal of Physical Chemistry C*, *116*(48), 25552–25557. https://doi.org/10.1021/JP307308Z/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2012-07308Z_0008.GIF
- Yuan, F., Li, S., Fan, Z., Meng, X., Fan, L., & Yang, S. (2016). Shining carbon dots: Synthesis and biomedical and optoelectronic applications. *Nano Today*, *11*(5), 565–586. <https://doi.org/10.1016/J.NANTOD.2016.08.006>

- Zhang, C., Zhao, S., Liu, W., Han, X., Wu, M., Zhao, P., Ragauskas, A. J., & Song, X. (2023a). Advances in multi-dimensional cellulose-based fluorescent carbon dot composites. *Composites Part B: Engineering*, 260, 110752. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2023.110752>
- Zhang, C., Zhao, S., Liu, W., Han, X., Wu, M., Zhao, P., Ragauskas, A. J., & Song, X. (2023b). Advances in multi-dimensional cellulose-based fluorescent carbon dot composites. *Composites Part B: Engineering*, 260, 110752. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2023.110752>
- Zhao, F., Li, X., Zuo, M., Liang, Y., Qin, P., Wang, H., Wu, Z., Luo, L., Liu, C., & Leng, L. (2023). Preparation of photocatalysts decorated by carbon quantum dots (CQDs) and their applications: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(2), 109487. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2023.109487>
- Zhao, P., Jin, B., Zhang, Q., & Peng, R. (2021). High-Quality Carbon Nitride Quantum Dots on Photoluminescence: Effect of Carbon Sources. *Langmuir*, 37(5), 1760–1767. https://doi.org/10.1021/ACS.LANGMUIR.0C02966/SUPPL_FILE/LA0C02966_SI_001.PDF
- Zhu, S., Meng, Q., Wang, L., Zhang, J., Song, Y., Jin, H., Zhang, K., Sun, H., Wang, H., & Yang, B. (2013). Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(14), 3953–3957. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201300519>

Zhu, S., Song, Y., Wang, J., Wan, H., Zhang, Y., Ning, Y., & Yang, B. (2017). Photoluminescence mechanism in graphene quantum dots: Quantum confinement effect and surface/edge state.

Nano Today, 13, 10–14. <https://doi.org/10.1016/J.NANTOD.2016.12.006>

Zhu, X., Jiang, G., Wang, G., Zhu, Y., Cheng, W., Zeng, S., Zhou, J., Xu, G., & Zhao, D. (2023).

Cellulose-based functional gels and applications in flexible supercapacitors. *Resources*

Chemicals and Materials, 2(2), 177–188. <https://doi.org/10.1016/J.RECM.2023.03.004>

