

Síntesis hidrotermal de puntos cuánticos de carbono PEGilados

Hydrothermal synthesis of PEGylated carbon quantum dots

C.A. Zamora-Valencia ^a, M.I. Reyes-Valderrama ^a, D. Salado-Leza ^{b,c}, V. Rodríguez-Lugo ^{a,*}

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, 42184.

^bInvestigadoras e Investigadores por México, CONAHCyT, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito Constructor, 03940 Ciudad de México, México.

^cInstituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Parque Chapultepec 1570, Privadas del Pedregal, 78295 San Luis Potosí, S.L.P., México.

Resumen

En este estudio se utilizó el método hidrotermal para la síntesis de puntos cuánticos de carbono (CQDs) a partir de piña (*Ananas Comosus L.*), los cuales fueron funcionalizados con polietilenglicol (PEG BioUltra 8,000) con diferentes cantidades de masa y el pH de la solución. Los CQDs-PEG poseen propiedades de absorbancia dentro del espectro ultravioleta a longitudes de onda entre los 200 y 300 nm en todas las muestras, los CQDs presentan una absorbancia que comienza a 300 nm y se extiende hacia el visible. Los CQDs tienen la propiedad de fotosintonización observando emisiones en color cian y verde al variar la longitud de onda de excitación. En fotoluminiscencia, las muestras fueron excitadas a 440 nm, que producen emisiones entre 514 y 537 nm en función de las características de cada muestra. Los CQDs presentan grupos orgánicos oxigenados C-O, que permiten la modificación de la superficie. Por otra parte, aumentó la protonación y desprotonación de los CQDs al variar el pH, para estudiar su efecto en el recubrimiento CQDs-PEG. A partir de los datos de absorbancia, se determinó la brecha de energía prohibida (Egap) y se obtuvo un aumento de 0.4 eV en la Egap de las partículas al modificar la superficie. Estos resultados muestran que CQDs y los CQDs-PEG presentan cambios en sus propiedades ópticas y electrónicas por lo que son candidatos prometedores para aplicaciones innovadoras como marcadores fluorescentes.

Palabras clave: polietilenglicol, puntos cuánticos de carbono, hidrotermal, luminiscencia.

Abstract

In this study, the hydrothermal method was used for the synthesis of carbon quantum dots, (CQDs) from pineapple (*Ananas Comosus L.*), functionalized with polyethylene glycol (PEG BioUltra 8,000), varying the mass of PEG and the pH of the solution. The CQDs-PEG have absorbance properties within the ultraviolet spectrum at wavelengths between 200 and 300 nm in all samples, the CQDs present an absorbance that begins at 300 nm and extends towards the visible. CQDs have the property of photostuning, observing cyan and green emissions by varying the excitation wavelength. In photoluminescence, the samples were excited at 440 nm, with emissions between 514 and 537 nm depending on the samples. The CQDs present oxygenated organic C-O groups, allow surface modification. On the other hand, the variation on the PH increased the protonation and deprotonation of the CQDs, and analyzing the effect of the PEG conjugation. From the absorbance data, the energy gap (Egap) was determined by determining an increase of 0.4 eV in the Egap of the particles when modifying the surface. These results show that CQDs and PEG-CQDs efficient changes in their optical and electronic properties, making them promising candidates for innovative applications as fluorescent markers.

Keywords: polyethylene glycol, carbon quantum dots, hydrothermal, luminescence.

*Autor para la correspondencia: ventura.rl65@gmail.com

Correo electrónico: charlyzam010@gmail.com (Carlos Alfredo Zamora-Valencia), profe_5490@uaeh.edu.mx (María Isabel Reyes-Valderrama), daniela.salado@conacyt.mx (Daniela Edith Salado-Leza), ventura.rl65@gmail.com (Ventura Rodríguez-Lugo).

1. Introducción

Los familia de los nanomateriales a base de carbono es una de las más estudiada e investigada, donde destaca al grafito, fullerenos, nanodiamantes y nanotubos, estos poseen propiedades fisicoquímicas únicas (Kundu et al. 2018). En los últimos años, se han sintetizado nanopartículas de dimensión cero llamadas puntos cuánticos de carbono (CQDs, por sus siglas en inglés), estas partículas han atraído la atención de muchos grupos de investigación debido a sus propiedades microelectrónicas y ópticas que los hacen buenos candidatos para cubrir diferentes áreas de oportunidad como biomarcadores celulares, fotocatalizadores e incluso en la generación de celdas fotovoltaicas y supercapacitores (Wang et al. 2021). Los CQDs por definición son cristales semiconductores en escalas de 1-10 nm que producen emisiones a diferentes longitudes de onda por los efectos de confinamiento cuántico. Los puntos cuánticos son altamente fluorescentes al ser excitados con una fuente de luz ultravioleta, además de que está comprobado que poseen la capacidad de anclarse a biomoléculas mediante un proceso de funcionalización para que puedan ser empleados como biomarcadores (Lim, et al. 2015).

Los CQDs se pueden sintetizar mediante métodos físicos como la ablación láser, microondas, tratamientos ultrasónicos y descargas de arco, así como métodos químicos como la oxidación química, deposición de vapor o por electroquímica (Tuerhong, et al. 2017). Sin embargo, el método más práctico para la síntesis de CQDs es el método hidrotermal, debido a que ofrece simplicidad de reacciones, tiempos de reacción bajos, condiciones controladas y rentabilidad con respecto a los precursores (Zamora-Valencia et al. 2019). En recientes investigaciones se ha demostrado que las propiedades de los CQDs obtenidos por esta vía dependen mucho de las condiciones de síntesis, por ello generan mejor respuesta en la intensidad de luminiscencia y rendimiento cuántico al modificar variables en la síntesis como la concentración, pH, tiempos de reacción y precursores tomando diferentes fuentes vegetales como manzana (Mehta et al. 2015), café (Jiang et al. 2014), limón (Ding et al. 2017), cacahuete (Xue et al. 2016) o cualquier fuente de biomasa (Meng et al. 2019). Debido a las diferentes composiciones moleculares en los precursores, la nucleación que da paso a la formación de los CQDs presentan variedad de grupos orgánicos en la superficie, donde destacan

los grupos oxigenados y los nitrogenados (Wang et al. 2011). La importancia de estos grupos en la superficie radica en brindarle a los CQDs propiedades como solubilidad en agua, además que evitan la maduración de las partículas en solución y por consecuencia aumento en el tamaño de las nanopartículas de carbono.

Para evitar el fenómeno de crecimiento, los CQDs denominados desnudos, se recubren con iones, polímeros o biomoléculas. Esta modificación superficial o funcionalización también se utiliza para cambiar las propiedades de luminiscencia de los CQDs (Wang et al. 2011), entre estas, la ventana de emisión, y los máximos de emisión (Bourlinos et al. 2008). El recubrimiento más usual en estas partículas de carbono se realiza con polímeros, adicionando nuevos retículos o grupos fluoróforos que ayudan a mejorar las propiedades de fotoluminiscencia (Mehta et al. 2019). Lo Li Hui y colaboradores, reportan la generación de nuevos retículos de polietilenglicol (PEG) en los CQDs que pueden ser utilizados como sondas fluorescentes debido a la selectividad y extinción de fluorescencia como consecuencia de la interacción con iones como Ag^+ en el agua (Li et al. 2023). En la presente investigación se sintetizaron CQDs desnudos con grupos oxigenados en la superficie, que facilitan el recubrimiento superficial con PEG, para el estudio de la variación de la cantidad de masa de polímero y el cambio de pH en la solución de CQDs-PEG en las propiedades ópticas, como la intensidad de luminiscencia, la fotosintonización, así como la variaciones de la energía de banda prohibida (E_{gap}), propiedades que los hace candidatos a potenciales aplicaciones en el área de la química, electrónica o medicina

2. Experimental

2.1. Síntesis

La síntesis de los CQDs, como se ilustra en la Figura 1, se utilizaron 10 g de piña (*Ananas Comosus L.*) sin cáscara y picada en cubos pequeños, se licuó con 80 mL de agua desionizada. El producto se depositó en la autoclave con teflón de 100 mL y se dejó a temperatura de 200 °C durante 4 horas. Pasado el tiempo de reacción se dejó enfriar la autoclave hasta llegar a temperatura ambiente y el contenido fue filtrado al vacío utilizando papel filtro con un tamaño de poro de 10 μm para eliminar las partículas gruesas de carbono. Se separaron



Figura 1. Metodología de síntesis de CQDs y CQDs-PEG.

10 mL de la solución resultante por muestra para agregar 0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1 g de Polietilenglicol (PEG-BioUltra 8,000) estándar, sin modificar el pH de 3.27. Igualmente se prepararon 10 mL de solución de CQDs para cambiar el pH a valores de 2, 4, 8 y 11, posteriormente se agregaron 0.75 g de PEG a cada muestra, para cambiar el pH se agregó ácido sulfúrico (H_2SO_4) con pureza del 97.88% e hidróxido de sodio (NaOH) con una pureza del 98%, ambas soluciones a una concentración de 1M para disminuir o incrementar el pH según sea el caso. Todos los reactivos fueron adquiridos en Sigma Aldrich. Después de agregar el PEG a las soluciones de CQDs se mantuvieron en agitación por 30 minutos a 500 rpm y temperatura de 50 °C. Para eliminar el polímero que no interaccionó con las partículas de carbono, las muestras se llevaron a centrifugación a 7,500 rpm por 15 min, una vez obtenidos los CQDs y CQDs-PEG en solución fueron preparados para su posterior caracterización.

2.2. Caracterización

Para la determinación de grupos funcionales presentes en los CQDs y PEG-CQDs, se utilizó la técnica de espectroscopia infrarroja por la Transformada de Fourier (FT-IR) utilizando equipo PerkinElmer Spectrum GX, con ATR. Las muestras se corrieron en el rango infrarrojo medio, de 500 a 4.000 cm^{-1} con 10 escaneos.

El análisis de las propiedades de absorbancia (UV-Vis), se realizó utilizando un o espectrofotómetro PerkinElmer LAMBDA XLS. Los espectros de UV-Vis se obtuvieron mediante un barrido desde 200 hasta 800 nm. Para medir las muestras se realizó una dilución 1:50, para evitar la sobresaturación en el equipo.

El análisis de las propiedades de fotoluminiscencia (FL) se efectuó con el equipo Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer de Agilent Technologies. El barrido de emisión con respecto a la excitación, utilizado para el estudio de la fotosintonización, se obtuvo excitando una muestra desde los 280 hasta los 480 nm con intervalos de 20 nm. Los espectros de FL se realizaron utilizando una excitación de 440 nm.

2.3. Cálculo de E_{gap}

Para el estudio de las propiedades de conducción de los CQDs se calculó la E_{gap} mediante el método de Tauc, realizando un ajuste lineal a los valores de absorbancia. El cálculo de los valores de la energía, se realizó con la ecuación de energía fotoelectrónica.

$$E = \frac{hc}{\lambda_{abs}} = hv \quad (1)$$

En donde E es la energía en eV, h la constante de Planck en eVs, c la velocidad de la luz en nm/s y λ la longitud de onda de absorbancia empleada en UV-Vis. Para determinar los valores del eje y se utiliza un ajuste lineal.

$$(ahv)^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, hv es el valor de la energía previamente calculado a partir de la ecuación 1, n con un valor de 2 por ser un material semiconductor de E_{gap} indirecto.

3. Resultados y discusión

3.1. Composición y estructura

3.1.1. FTIR

Los grupos funcionales presentes en los CQDs y los CQDs-PEG se determinaron mediante la técnica de espectroscopia infrarroja, como se ilustra en la Figura 2A donde se presentan los espectros correspondientes a las muestras en las que se varió la concentración de PEG en los CQDs y en la Figura 2B se presentan los espectros que corresponden a diferentes pH en los CQDs-PEG con una masa de 0.75 g. A 3424 y 1665 cm^{-1} se presentan las bandas características de los CQDs correspondientes a grupos OH^- que pertenecen a la solución acuosa y a enlaces C=C hibridaciones sp^2 de carácter aromático, respectivamente. Las partículas sintetizadas presentan bandas a 2100 y 740 cm^{-1} correspondientes a grupos C-O y C-H (Meng et al. 2019), de moléculas presentes en el precursor. En los CQDs-PEG se presentan las bandas

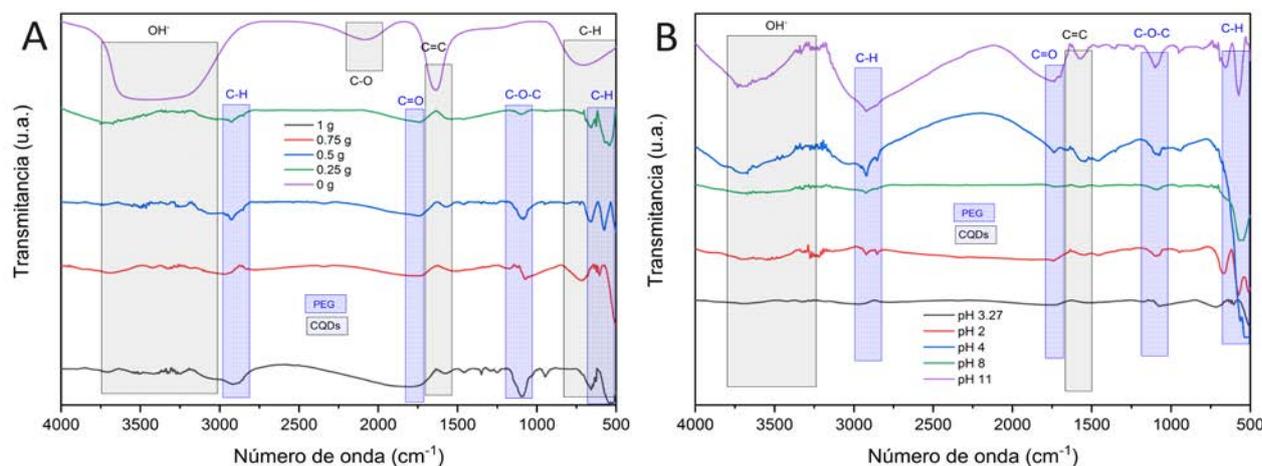


Figura 2. Espectros FT-IR correspondientes a: A) variación de la masa del PEG en los CQDs y B) Variación del pH en la solución de los CQDs.

características de los CQDs y bandas características del PEG a los 2947, 1780, 1120 y 650 cm^{-1} correspondientes a grupos C-H, C=O, C-O-C y C-H respectivamente.

Así mismo se observa la disminución de las bandas correspondientes a grupos OH⁻ y C-O presentes en los CQDs, así como la presencia de la de nuevas bandas asociadas a C=O y C-O-C al aumentar la concentración del polímero en los CQDs, estas diferencias en las señales permiten identificar la unión entre el polímero y los CQDs (Liu et al. 2016). El polímero y los CQDs se unen por medio de un enlace covalente mediante reacciones de condensación entre los grupos oxigenados en la superficie de las partículas de carbono y el grupo OH del polímero formando nuevos grupos funcionales como -COO- y -O- (Hamley 2014). En el caso donde se modifica el pH, se aprecia el efecto descrito anteriormente con un incremento en el ancho de banda de OH⁻ a pH básicos.

3.1.2. Formación y modificación de superficie

La piña o *Ananas comosus*, es un fruto de la familia de las bromeliáceas, que tiene en su composición grandes cantidades de agua, hidratos de carbono (fructuosa), fibras como la pectina y vitamina c. La formación de los CQDs se realiza en tres pasos (Xia et al. 2019), a partir de biomasa, las moléculas sufren un cambio estructural, comenzando con una descomposición química por hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, aromatización y recondensación (Yoo, Kwak, and Kim 2021), en la formación de CQDs a partir de la piña las moléculas de pectina, vitamina c y fructuosa se descomponen mediante hidrólisis, oxidación y deshidratación respectivamente. Continuando con la formación de pequeños núcleos mediante una polimerización, por las condiciones y los precursores la reacción de polimerización en la síntesis de los CQDs se lleva a cabo por una condensación de alcoholes y por último se concluye con la nucleación (Gan et al. 2023). La estructura de los CQDs depende de la nucleación, en donde se identifican partículas amorfas o semiamorfas, con núcleos grafiticos de hibridaciones sp^2 y sp^3 (Liu et al. 2019), en la superficie se encuentran grupos funcionales oxigenados los cuales pueden ser hidroxilos, carbonilo, carboxilo, así como grupos nitrogenados (Li y Dong 2018), como se ilustra en la Figura 3A, los CQDs obtenidos presentan grupos oxigenados como OH y C-O, identificados en los espectros FT-IR.

La modificación de superficie de los CQDs se lleva a cabo a partir de la generación de enlaces covalentes, por reacciones de acoplamiento o copolimerizaciones, y no covalentes por interacciones π e interacciones electrostáticas (Park et al. 2020). Se buscaron dos formas de enlazar los CQDs y el PEG, primero mediante enlaces covalentes a través de reacciones de acoplamiento y condensación específicamente de esterificación donde los grupos OH⁻ del PEG y los grupos C-O y C-H de los CQDs forman un éster (Hamley 2014). Y después mediante enlaces no covalentes mediante fuerzas de Van der Waals, interacciones electrostáticas, estas interacciones son consecuencia de la protonación y desprotonación de la superficie de los CQDs a diferentes pH (Benner, Yadav, and Bhatia 2023) como se aprecia en la Figura 3B. La modificación superficial de los CQDs propicia que cambien sus propiedades ópticas de fotoluminiscencia sintonizable con un aumento o disminución en la ventana de emisión en el espectro visible, incremento en el rendimiento cuántico, así como en el máximo de emisión de los CQDs.

3.2. Propiedades ópticas

3.2.1. Absorción y band gap

Las propiedades de absorción de los CQDs y los CQDs-PEG se determinaron por la espectroscopia de absorbancia UV-Vis, En la Figura 4A se muestran los espectros para la variación de la concentración de PEG y en la Figura 4B para la variación del pH. Las muestras presentan absorbancias característica de los CQDs en el intervalo de 200 a 300 nm, los cuales corresponden a las estructuras carbónicas atribuidas a transiciones electrónicas de tipo π - π^* por hibridaciones sp^2 en enlaces C=C y estructuras similares al grafeno (Mintz et al. 2021). De igual forma en los CQDs se puede observar una larga cola que se extiende desde los 300 nm los cuales se atribuyen a la oxigenación del carbono, a través de transiciones electrónicas de tipo n- π^* en los enlaces C=O (Kang et al. 2022). Esta extinción en dicha transición electrónica se debe a que los electrones no apareados del O interactúan con el PEG formando enlaces covalentes.

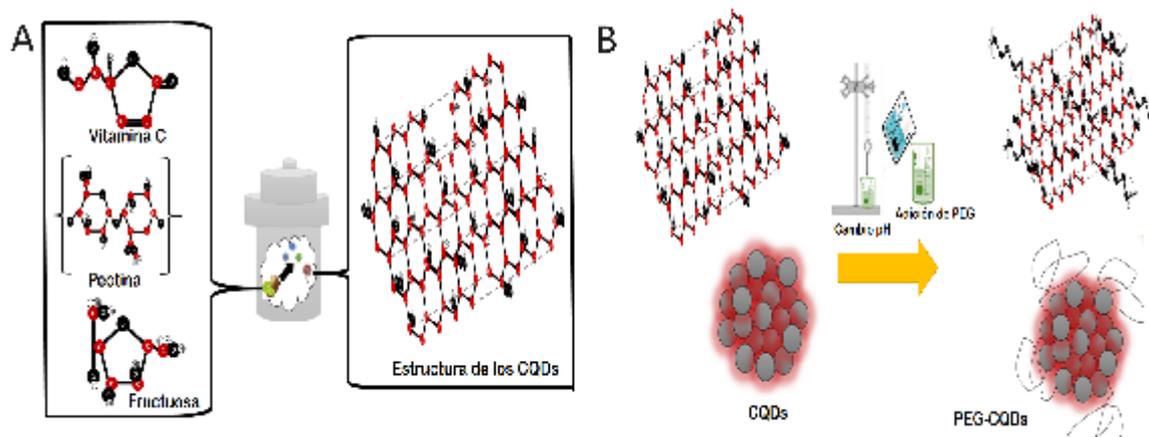


Figura 3. A) Síntesis y formación de los CQDs mediante el proceso hidrotermal y B) CQDs recubiertos con el polímero PEG.

Utilizando los datos de absorción se obtuvieron los gráficos de Tauc, permitiendo determinar las propiedades de conducción de los CQDs (Zamora-Valencia et al. 2019). Se puede observar en la Figura 4C, que los CQDs presentan un E_{gap} de 3.32 eV, el valor aumenta al incrementar la concentración de PEG hasta 3.71 eV disminuyendo la conductividad del material. Al modificar el pH se puede observar un valor de E_{gap} de 3.71 eV, dicho valor se mantiene para el pH obtenido en la solución y al agregar NaOH a los CQDs-PEG. Sin embargo, la E_{gap} aumenta a pH ácidos con un valor de 3.75 eV. Los cambios en la estructura de bandas pueden verse afectada por diferentes factores, no solo por un cambio en el tamaño de los CQDs, sino también por el grado de grafitización (Bhattacharyya et al. 2017), debido a los grupos funcionales y al cambio en la estructura por diferentes dopantes (Park et al. 2020). Los CQDs-PEG tienen su aumento en la E_{gap} debido al cambio de oxidación en la superficie, ya que al adicionar el PEG se aumenta la E_{gap} 0.39 eV, la disminución o aumento en el grado de oxidación puede cambiar hasta 0.5 eV (Park et al. 2020). Al agregar H_2SO_4 el ensanchamiento de la E_{gap} es mínimo de 0.04 eV como se muestra en los niveles de energía de la Figura 4E, el pequeño aumento se atribuye a la protonación del H^+ en los CQDs. En los sistemas CQDs-PEG existe un aumento en el nivel de energía, al agregar el

polímero se modifican la superficie y cambian las capacidad para aceptar electrones (Park et al. 2020).

3.2.2. Fotoluminiscencia

Una característica interesante de los CQDs es la fotosintonización que estos poseen, es decir que los CQDs, al igual que los CQDs-PEG muestran una emisión de fotoluminiscencia a diferentes excitaciones. Este fenómeno crea una ventana de emisión en los CQDs dentro del espectro visible, el estrecho de la ventana puede variar dependiendo la estructura de los CQDs con núcleos grafiticos o diferentes heteroátomos en las partículas de carbono, además de los grupos funcionales en la superficie, como grupos oxigenados o nitrogenados (Feghhi, Minagar, y Madaah Hosseini 2023). En las Figuras 5A y 5B se muestra un barrido de excitación-emisión de los CQDs y CQDs-PEG respectivamente, a diferentes longitudes de onda de emisión para cada sistema, los CQDs tienen mejor respuesta fotoluminiscente a los 390 nm, mientras que los CQDs-PEG a 440 nm. Este desplazamiento en el máximo de emisión es efecto de la sustitución de grupos oxigenados por el PEG, creando trampas energéticas superficiales para el confinamiento de los electrones (Li et al. 2021). Los CQDs presentan emisiones en colores que van

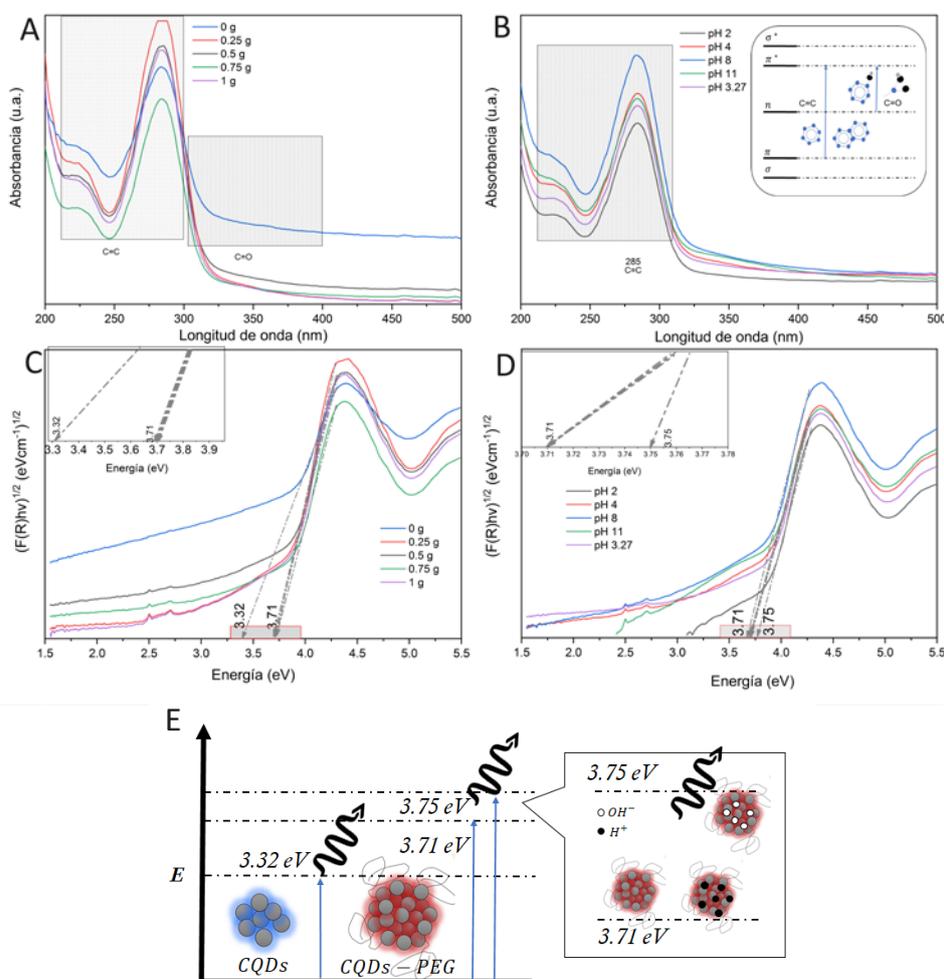


Figura 4. Espectro de absorción UV-Vis de las muestras correspondientes a la: A) variación de la concentración de PEG adicionada en los CQDs y B) variación del pH en la solución de los CQDs. modelo de Tauc para el cálculo del E_{gap} correspondiente a la C) variación de la masa del PEG en los CQDs, D) modificación del pH en la solución de los CQDs y e) Niveles de energía de los CQDs relacionados al E_{gap} .

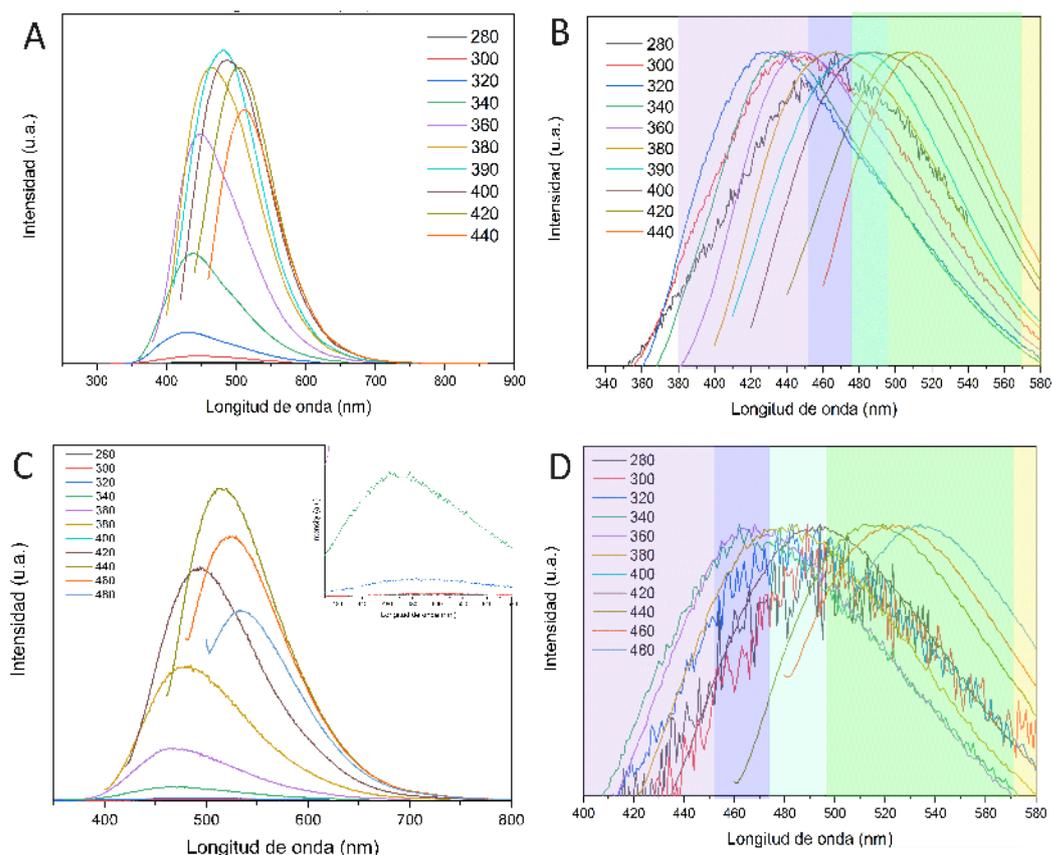


Figura 5. Barrido de emisión a diferentes longitudes de onda de excitación correspondiente a la: A) variación en la concentración PEG en los CQDs y B) modificación del pH en la solución de los CQDs. Normalización del barrido para observar la fotosintonización de los: C) CQDs desnudos y D) el sistema CQDs-PEG.

desde el violeta hasta el verde como se muestra en la Figura 5C y en los CQDs-PEG se observa que emiten sólo en longitudes de onda correspondientes al azul, cian y verde, cerrando la ventana de emisión teniendo menos colores relacionados con la emisión como se ilustra en la Figura 5D

Los CQDs-PEG en solución acuosa presentan tonalidades amarillas y marrones, los cuales, al ser expuestas a la luz de una lámpara ultravioleta con longitud de onda de 365 nm, se distingue una emisión verde y azul, tal como se aprecia en las imágenes de la Figura 6, este proceso de fotoluminiscencia comprueba la presencia de los CQDs. Por otra parte, se obtuvieron los espectros de FL de los CQDs-PEG variando la concentración del polímero, el cual se ilustra en la Figura 6A, determinando una mejor respuesta de emisión a una longitud de onda de excitación a los 440 nm. Los CQDs presentan mayor intensidad de luminiscencia con respecto a los CQDs-PEG esta pérdida en la intensidad de luminiscencia se atribuye la disminución de los grupos C=O y C=C, ya que el origen de la FL es resultado de transiciones de tipo π y al momento de agotarlas por los enlaces entre el CQDs y el PEG, por consecuencia se extingue el efecto de emisión. Los CQDs-PEG con una concentración de 0.5 y 0.75 g tienen una intensidad media en comparación a las demás muestras presentando una emisión a los 527 nm, la diferencia en la intensidad de FL en los CQDs-PEG es efecto de los grupos oxigenados, los cuales sirven como nuevos grupos fluoróforos atrapando a los electrones para las transiciones. En cuanto a los

CQDs-PEG con la mínima y máxima concentración de PEG (0.25 y 1 g) presentan una baja intensidad de luminiscencia y un desplazamiento en su máximo de emisión hasta los 537 nm, la disminución de la FL es causada por el exceso de grupos O, los cuales tienden a desplazar la emisión de las partículas al rojo, es decir, que su excitación ideal de estos CQDs-PEG debería estar arriba de los 440 nm por las trampas energéticas creadas por el oxígeno.

En la Figura 6B se aprecian los espectros de FL de los CQDs-PEG a diferentes pH, se observa una disminución en la intensidad de luminiscencia a pH básicos de 8 y 11, (arriba del pH natural) lo que genera la creación excesiva de trampas energéticas en la superficie por los grupos OH⁻ (Bandi et al. 2016), por efecto de un relleno y agotamiento de las trampas, lo que provoca que los electrones sean difícilmente excitados (Jia, Li, and Wang 2012). Los CQDs con pH cercanos al natural (3.27) presentan un aumento en la intensidad de luminiscencia, genera semiconductores tipo p, al agregar OH⁻, tipo n y al agregar H⁺, generando huecos y electrones para facilitar la emisión por el cambio en el nivel de Fermi (Zhao, Song, and Pehrsson 2002) como se muestra en la Figura 6C. Los máximos de emisión que se observan al agregar H₂SO₄ en los CQDs-PEG presentan una longitud de onda a los 514 nm y al añadir NaOH este máximo se desplaza hacia el rojo a 527 nm, este desplazamiento se podría ver afectado por el tipo de carga en la superficie (Benner et al. 2023), es decir, entre más oxidación se tenga en la superficie la emisión es menos energética (Bao et al. 2011). El recubrimiento, modificación o

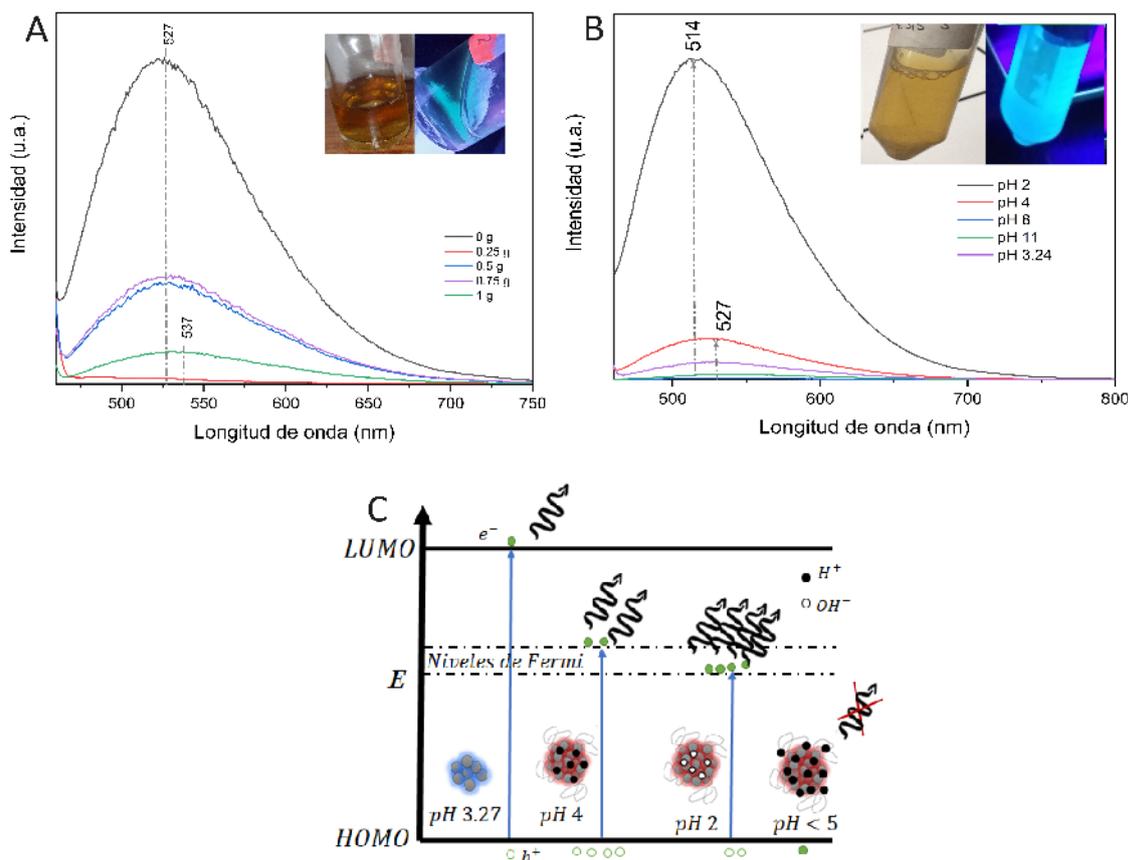


Figura 6. Espectros de FL a una longitud de onda de excitación de 440 nm correspondientes a las muestras con A) variación de concentración del PEG en los CQDs y B) variación del pH en la solución de los CQDs y C) modelo de niveles de energía de Fermi para el aumento en la intensidad de fotoluminiscencia.

funcionalización de los puntos cuánticos con polímeros, se utilizó por primera vez en partículas de composiciones binarias (ZnS, CdS o CdSe) o ternarias (CdZnS, CdSSe o InGaAs) (Dabbousi et al. 1997), para disminuir la citotoxicidad de las partículas en aplicaciones biológicas (Ryman-Rasmussen, Riviere, and Monteiro-Riviere 2007). En los CQDs, la citotoxicidad es nula en las partículas desnudas, teniendo una función diferente. Esta función consiste en cambiar las propiedades ópticas de los CQDs, teniendo diferentes longitudes de onda de excitación, emisión, así como diferente fotosintonización.

En la literatura Goncalves y colaboradores (Goncalves and Da Silva 2010) reportan CQDs tratados con HNO_3 para un cambio de solvente y unidos con 20 mL de PEG, las muestras obtenidas presentan longitudes de excitación a los 320 nm y excitación a los 430 nm, concluyendo que el solvente no afecta al apagamiento de la fluorescencia. En otra investigación realizada por Mao y colaboradores (Mao et al. 2010), reportan la obtención de CQDs en solución de HNO_3 unidos con diferentes masa de 0,0'-bis(3-aminopropil)polietilenglicol 1500 (PEG1500), para el estudio del cambio de las propiedades ópticas como su cambio en la ventana de fotosintonización, aumentando la energía de emisión al ser cubiertos con el polímero, obteniendo longitudes de onda de absorción, excitación y emisión a los 250, 470 y 520 respectivamente y un efecto provocado por el PEG evitando el apagamiento de la fluorescencia en ambientes externos, los autores también reportan mejor respuesta en la intensidad de

luminiscencia cuando se modifica el pH a valores neutros y en solventes como el agua sobre otros solventes como el etanol o acetonitrilo.

En la presente investigación se obtuvieron CQDs en solución acuosa, donde no se ocupó ningún reactivo para preparar la superficie, en la fotosintonización de los CQDs presentan un desplazamiento hacia el rojo al agregar el PEG, en las longitudes de onda de absorción, excitación y emisión se presentan a los 285 nm, 390 y 514 nm respectivamente, en cambio los CQDs-PEG obtenidos presentan mejor respuesta a pH ácidos y un apagamiento en la intensidad de luminiscencia al agregar el polímero a los CQDs.

4. Conclusión

Se utilizó *Ananas Comosus L.* como fuente de carbono para la producción de CQDs mediante el método hidrotermal, se utilizaron tiempos de reacción bajos. Los CQDs obtenidos son ricos en grupos oxigenados en la superficie, los cuales sirven como medio de interacción con el polímero PEG, mediante enlaces covalentes entre los grupos oxígenos de las partículas y los grupos OH^- de la cadena poliméricas mediante la formación de ésteres, además de interacciones electrostáticas al varias el pH añadiendo los grupos H^+ y OH^- . Los CQDs-PEG presentan una disminución en la ventana de emisión con longitudes de onda correspondientes al azul-cian y verde, lo cual, los hace fuertes candidatos para aplicaciones como etiquetas biológicas. Las partículas presentan diferentes

intensidades de luminiscencia debido a la extinción y creación de enlaces π , así como la adición de grupos fluoróforos. En cuanto a las propiedades electrónicas los QCDs obtenidos poseen E_{gap} de 3.32 en las partículas desnudas, 3.71 y 3.75 eV en los QCDs-PEG con pH ácidos y básicos respectivamente, energías ideales para su empleo en fotocatalisis en la producción de H_2 o reducción de CO_2 .

Agradecimientos

Carlos Alfredo Zamora Valencia agradece al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT), por la beca otorgada con el número 2019-000002-01NACF-09398, en el programa de 004192-Doctorado en Ciencia de los Materiales en el Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Referencias

- Bandi, Rajkumar, Bhagavanth Reddy Gangapuram, Ramakrishna Dadigala, Ravikumar Eslavath, Surya S. Singh, and Veerabhadram Guttena. 2016. "Facile and Green Synthesis of Fluorescent Carbon Dots from Onion Waste and Their Potential Applications as Sensor and Multicolour Imaging Agents." *RSC Advances* 6(34):28633–39. DOI: 10.1039/c6ra01669c.
- Bao, Lei, Zhi Ling Zhang, Zhi Quan Tian, Li Zhang, Cui Liu, Yi Lin, Baoping Qi, and Dai Wen Pang. 2011. "Electrochemical Tuning of Luminescent Carbon Nanodots: From Preparation to Luminescence Mechanism." *Advanced Materials* 23(48):5801–6. DOI: 10.1002/adma.201102866.
- Benner, Dawson, Pankaj Yadav, and Dhiraj Bhatia. 2023. "Red Emitting Carbon Dots: Surface Modifications and Bioapplications." *Nanoscale Advances* 4337–53. DOI: 10.1039/d3na00469d.
- Bhattacharyya, Santanu, Florian Ehrat, Patrick Urban, Roland Teves, Regina Wyrwich, Markus Döblinger, Jochen Feldmann, Alexander S. Urban, and Jacek K. Stolarczyk. 2017. "Effect of Nitrogen Atom Positioning on the Trade-off between Emissive and Photocatalytic Properties of Carbon Dots." *Nature Communications* 8(1):1–9. DOI: 10.1038/s41467-017-01463-x.
- Bourlinos, Athanasios B., Andreas Stassinopoulos, Demetrios Anglos, Radek Zboril, Michael Karakassides, and Emmanuel P. Giannelis. 2008. "Surface Functionalized Carbogenic Quantum Dots." *Small* 4(4):455–58. DOI: 10.1002/sml.200700578.
- Dabbousi, B. O., J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, and M. G. Bawendi. 1997. "(CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites." *The Journal of Physical Chemistry B* 101(46):9463–75. DOI: 10.1021/jp971091y.
- Ding, Hui, Yuan Ji, Ji Shi Wei, Qing Yu Gao, Zi Yuan Zhou, and Huan Ming Xiong. 2017. "Facile Synthesis of Red-Emitting Carbon Dots from Pulp-Free Lemon Juice for Bioimaging." *Journal of Materials Chemistry B* 5(26):5272–77. DOI: 10.1039/c7tb01130j.
- Feghhi, Fazeleh, Ava Minagar, and H. R. Madaah Hosseini. 2023. "Bandgap Tailoring and Enhancing the Aromatization in Cysteine-Based Carbon Dots." *Journal of Colloid and Interface Science* 651(March):36–46. DOI: 10.1016/j.jcis.2023.07.157.
- Gan, Jian, Lizhen Chen, Zhijun Chen, Jilei Zhang, Wenji Yu, Caoping Huang, Yan Wu, and Kai Zhang. 2023. "Lignocellulosic Biomass-Based Carbon Dots: Synthesis Processes, Properties, and Applications." *Small* 2304066:1–34. DOI: 10.1002/sml.202304066.
- Gonçalves, Helena, and Joaquim C. G. Esteve. Da Silva. 2010. "Fluorescent Carbon Dots Capped with PEG 200 and Mercaptosuccinic Acid." *Journal of Fluorescence* 20(5):1023–28. DOI: 10.1007/s10895-010-0652-y.
- Hamley, Ian W. 2014. "PEG – Peptide Conjugates."
- Jia, Xiaofang, Jing Li, and Erkang Wang. 2012. "One-Pot Green Synthesis of Optically PH-Sensitive Carbon Dots with Upconversion Luminescence." *Nanoscale* 4(18):5572–75. DOI: 10.1039/c2nr31319g.
- Jiang, Chengkun, Hao Wu, Xiaojie Song, Xiaojun Ma, Jihui Wang, and Mingqian Tan. 2014. "Presence of Photoluminescent Carbon Dots in Nescafe®original Instant Coffee: Applications to Bioimaging." *Talanta* 127:68–74. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.01.046.
- Kang, Yunyan, Dongna Li, Riyue Dong, Haoran Zhang, Wei Li, Xuejie Zhang, Xian Yang, and Bingfu Lei. 2022. "Multicolor Carbon Dots Assembled Polyvinyl Alcohol with Enhanced Emission for White Light-Emitting Diode." *Journal of Luminescence* 251(June):119164. DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.119164.
- Kundu, Aniruddha, Jungpyo Lee, Byeongho Park, Chaiti Ray, K. Vijaya Sankar, Wook Sung Kim, Soo Hyun Lee, Il Joo Cho, and Seong Chan Jun. 2018. "Facile Approach to Synthesize Highly Fluorescent Multicolor Emissive Carbon Dots via Surface Functionalization for Cellular Imaging." *Journal of Colloid and Interface Science* 513:505–14. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.10.095.
- Li, Hui, Changzheng Wang, Xicheng Li, Yuyi Han, and Yang Zhang. 2023. "Facile Synthesis of PEG-Modified Fluorescent Carbon Dots for Highly Sensitive Detection of Ag⁺." *Dyes and Pigments* 219(July):111534. DOI: 10.1016/j.dyepig.2023.111534.
- Li, Huijun, Sancan Han, Bowen Lyu, Ting Hong, Shibo Zhi, Ling Xu, Fengfeng Xue, Liman Sai, Junhe Yang, Xianying Wang, and Bin He. 2021. "Tunable Light Emission from Carbon Dots by Controlling Surface Defects." *Chinese Chemical Letters* 32(9):2887–92. DOI: 10.1016/j.ccl.2021.03.051.
- Li, Linbo, and Tao Dong. 2018. "Photoluminescence Tuning in Carbon Dots: Surface Passivation or/and Functionalization, Heteroatom Doping." *Journal of Materials Chemistry C* 6(30):7944–70. DOI: 10.1039/c7tc05878k.
- Lim, Shi Ying, Wei Shen, and Zhiqiang Gao. 2015. "Carbon Quantum Dots and Their Applications." *Chemical Society Reviews* 44(1):362–81. DOI: 10.1039/c4cs00269e.
- Liu, Meng Li, Bin Bin Chen, Chun Mei Li, and Cheng Zhi Huang. 2019. "Carbon Dots: Synthesis, Formation Mechanism, Fluorescence Origin and Sensing Applications." *Green Chemistry* 21(3):449–71. DOI: 10.1039/c8gc02736f.
- Liu, Weijian, Chun Li, Yanjing Ren, Xiaobo Sun, Wei Pan, Yanhua Li, Jinping Wang, and Weijun Wang. 2016. "Carbon Dots: Surface Engineering and Applications." *Journal of Materials Chemistry B* 4(35):5772–88. DOI: 10.1039/c6tb00976j.
- Mao, Xiao Jiao, Hu Zhi Zheng, Yi Juan Long, Juan Du, Jian Yu Hao, Ling Ling Wang, and Dong Bo Zhou. 2010. "Study on the Fluorescence Characteristics of Carbon Dots." *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 75(2):553–57. DOI: 10.1016/j.saa.2009.11.015.
- Mehta, Akansha, Amit Mishra, Soumen Basu, Nagaraj P. Shetti, Kakarla Raghava Reddy, Tawfik A. Saleh, and Tejraj M. Aminabhavi. 2019. "Band Gap Tuning and Surface Modification of Carbon Dots for Sustainable Environmental Remediation and Photocatalytic Hydrogen Production – A Review." *Journal of Environmental Management* 250(July). DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109486.
- Mehta, Vaibhavkumar N., Sanjay Jha, Hirakendu Basu, Rakesh Kumar Singhal, and Suresh Kumar Kailasa. 2015. "One-Step Hydrothermal Approach to Fabricate Carbon Dots from Apple Juice for Imaging of Mycobacterium and Fungal Cells." *Sensors and Actuators, B: Chemical* 213:434–43. DOI: 10.1016/j.snb.2015.02.104.
- Meng, Weixue, Xue Bai, Boyang Wang, Zhongyi Liu, Siyu Lu, and Bai Yang. 2019. "Biomass-Derived Carbon Dots and Their Applications." *Energy and Environmental Materials* 2(3):172–92. DOI: 10.1002/eem2.12038.
- Mintz, Keenan J., Mattia Bartoli, Massimo Rovere, Yiqun Zhou, Sajini D. Hettiarachchi, Suraj Paudyal, Jiuyan Chen, Justin B. Domena, Piumi Y. Liyanage, Rachel Sampson, Durga Khadka, Raja R. Pandey, Sunxiang Huang, Charles C. Chusuei, Alberto Tagliaferro, and Roger M. Leblanc. 2021. "A Deep Investigation into the Structure of Carbon Dots." *Carbon* 173:433–47. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.11.017.
- Park, Minsu, Hyung Suk Kim, Hyewon Yoon, Jin Kim, Sukki Lee, Seunghyup Yoo, and Seokwoo Jeon. 2020. "Controllable Singlet–Triplet Energy Splitting of Graphene Quantum Dots through Oxidation: From Phosphorescence to TADF." *Advanced Materials* 32(31):1–10. DOI: 10.1002/adma.202000936.
- Ryman-Rasmussen, Jessica P., Jim E. Riviere, and Nancy A. Monteiro-Riviere. 2007. "Surface Coatings Determine Cytotoxicity and Irritation Potential of Quantum Dot Nanoparticles in Epidermal Keratinocytes."

- Journal of Investigative Dermatology* 127(1):143–53.
DOI: 10.1038/sj.jid.5700508.
- Tuerhong, Mhetaer, Yang XU, and Xue Bo YIN. 2017. “Review on Carbon Dots and Their Applications.” *Chinese Journal of Analytical Chemistry* 45(1):139–50.
- Wang, Junhui, Lifeng Wang, Shuwen Yu, Tao Ding, Dongmei Xiang, and Kaifeng Wu. 2021. “Spin Blockade and Phonon Bottleneck for Hot Electron Relaxation Observed in N-Doped Colloidal Quantum Dots.” *Nature Communications* 12(1).
DOI: 10.1038/s41467-020-20835-4.
- Wang, Yanli, Parambath Anilkumar, Li Cao, Jia Hui Liu, Pengju G. Luo, Kenneth N. Tackett, Sushant Sahu, Ping Wang, Xin Wang, and Ya Ping Sun. 2011. “Carbon Dots of Different Composition and Surface Functionalization: Cytotoxicity Issues Relevant to Fluorescence Cell Imaging.” *Experimental Biology and Medicine* 236(11):1231–38.
DOI: 10.1258/ebm.2011.011132.
- Xia, Chunlei, Shoujun Zhu, Tanglue Feng, Mingxi Yang, and Bai Yang. 2019. “Evolution and Synthesis of Carbon Dots: From Carbon Dots to Carbonized Polymer Dots.” *Advanced Science* 6(23).
DOI: 10.1002/advs.201901316.
- Xue, Mingyue, Zhihua Zhan, Mengbing Zou, Liangliang Zhang, and Shulin Zhao. 2016. “Green Synthesis of Stable and Biocompatible Fluorescent Carbon Dots from Peanut Shells for Multicolor Living Cell Imaging.” *New Journal of Chemistry* 40(2):1698–1703.
DOI: 10.1039/c5nj02181b.
- Yoo, Hyo Jeong, Byeong Eun Kwak, and Do Hyun Kim. 2021. “Competition of the Roles of π -Conjugated Domain between Emission Center and Quenching Origin in the Photoluminescence of Carbon Dots Depending on the Interparticle Separation.” *Carbon* 183:560–70.
DOI: 10.1016/j.carbon.2021.07.054.
- Zamora-Valencia, C. A., Ma. I. Reyes-Valderrama, A. J. Herrera-Carbajal, E. Salinas-Rodríguez, and V. Rodríguez-Lugo. 2019. “Evaluación de La Luminiscencia de Puntos Cuánticos de Carbono Sintetizados Mediante El Método Hidrotermal a Partir de Triticum.” 7:19–22.
- Zhao, Wei, Chulho Song, and Pehr E. Pehrsson. 2002. “Water-Soluble and Optically PH-Sensitive Single-Walled Carbon Nanotubes from Surface Modification.” *Journal of the American Chemical Society* 124(42):12418–19.
DOI: 10.1021/ja027861n.