

Evaluación de la luminiscencia de puntos cuánticos de carbono sintetizados mediante el método hidrotermal a partir de triticum

Evaluation of the luminescence of carbon quantum dots synthesized through the hydrothermal method from triticum

C.A. Zamora-Valencia^{a,1}, Ma. I. Reyes-Valderrama^a, A. J. Herrera-Carbajal^a, E. Salinas-Rodríguez^a, V. Rodríguez-Lugo^{a,*}

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

Resumen

En el presente trabajo se realizó la síntesis de puntos cuánticos a partir de Trigo (Triticum) por el método hidrotermal, optimizando las condiciones de síntesis para el control de la emisión y composición de la superficie para su potencial aplicación como biomarcador. Los puntos cuánticos de carbono obtenidos, fueron caracterizados mediante las técnicas de espectroscopia de luminiscencia, obteniendo una excitación máxima a los 371 nm y una emisión máxima en los 442 nm emitiendo un color azul-cian dentro del rango visible que fue comprobado por el sistema de coordenadas cromáticas, por espectroscopia UV-Vis se presentan transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$, así como el cálculo de E_{gap} con valores de 1.61 y 2.13 eV. Finalmente, la espectroscopia FT-IR, nos muestra grupos funcionales como OH-, C-H, C-N, C=C, C-O, C-OH, C-O-C, COOH, C=C, lo que permite la formación de puntos cuánticos funcionalizados para la fabricación de biomarcadores.

Palabras Clave:

Puntos cuánticos, tratamiento hidrotermal, luminiscencia.

Abstract

In the present work, the synthesis of carbon quantum dots from Wheat (Triticum) was carried out by the hydrothermal method, optimizing the synthesis conditions for the control of the emission and composition of the surface for its potential application as a biomarker. The carbon quantum dots obtained were characterized by luminescence spectroscopy techniques, obtaining a maximum excitation at 371 nm and a maximum emission at 442 nm emitting a blue-cyan color within the visible range that was verified by the system of Chromatic coordinates, electron transitions $\pi-\pi^*$ and $n-\pi^*$ are presented by UV-Vis spectroscopy, as well as the calculation of E_{gap} with values of 1.61 and 2.13 eV. Finally, FT-IR spectroscopy shows functional groups such as OH-, CH, CN, C = C, CO, C-OH, COC, COOH, C = C, which allows the formation of functionalized carbon quantum dots for manufacturing of biomarkers.

Keywords:

Quantum dots, Hydrothermal method, Luminescence.

1. Introducción

El desarrollo de la nanotecnología ha permitido manipular los átomos favoreciendo el perfeccionamiento de materiales con mejores propiedades permitiendo ampliar los campos de aplicación [1, 2]. Uno de los campos de aplicación de la nanotecnología más impactante es la nanobiotecnología, la cual se encarga de crear y emplear este tipo de materiales en diagnósticos, tratamientos y monitoreos en sistemas biológicos, así como, en la liberación de fármacos [2], reduciendo los efectos secundarios en áreas benignas y aumentando la eficiencia de señalización o

monitoreo de un sitio específico del organismo (órgano, célula o compartimiento subcelular) [3]

Algunos de los materiales novedosos en esta área son los puntos cuánticos de carbono, que son partículas de dimensión 0 (0D), semiconductoras de tamaños nanométricos que van de 1 a 10 nm [4], con propiedades fisicoquímicas tales como su alta solubilidad en agua, inercia química, baja o nula toxicidad, excelente biocompatibilidad, fácil funcionalización [6] idóneas para dichas aplicaciones, así como la capacidad de absorber energía en forma de rayos ultravioleta (UV) y excitar electrones en estado basal, a un nivel de mayor energía y así mediante el

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

Correo electrónico: charlyzam010@gmail.com (C.A. Zamora-Valencia), isareyv@hotmail.com (Ma. I. Reyes-Valderrama), alejandro_herrera@uaeh.edu.mx (A. J. Herrera-Carbajal), salinasr@uaeh.edu.mx (E. Salinas-Rodríguez), ventura.rl65@gmail.com (V. Rodríguez-Lugo)

relajamiento del electrón regresa al nivel de menor energía emitiendo luz visible, esto gracias a su confinamiento cuántico [5, 7].

A partir de su obtención en solución coloidal, se han establecido diferentes metodologías de síntesis para la obtención de los puntos cuánticos de carbono, sin embargo, la ruta más rentable y que no causa daños al medio ambiente es la vía hidrotermal [8], donde los precursores son fuentes de carbono naturales como jugos, cáscaras y desechos vegetales o frutales [6, 8], como se muestra en la Tabla 1. Los parámetros variables en esta técnica son tiempo, temperatura y pH de reacción, así como, la concentración y la composición estructural que favorece la formación, tamaños y propiedades de los puntos cuánticos de carbono.

Tabla 1. Síntesis vía hidrotermal de los puntos cuánticos de carbono a partir de distintas fuentes de carbón.

Precursor	t (h)	T (°C)	Tamaño (nm)	Max. emisión (nm)	Referencia
Tamarindo	8	180	1 a 3	442	[10]
Calabaza	2	180	4 a 5	450	[11]
Bagazo de Azúcar	3	180	1 a 2	460 y 530	[12]
Jugo de Col	12	150	1 a 2	473	[9]
Secado de Papaya	5	200	2 a 4	450	[13]
Ajo	3	200	11	442	[14]
Cilantro	2	240	4 a 5	465	[15]
Caña de azúcar	3	120	3	475	[16]
Seda	3	190	4 a 7	450	[17]
Cáscara de naranja	12	180	2 a 7	431	[18]
Jugo de Repollo	5	140	2 a 6	431 y 580	[19]
Guayaba, Pimiento, guisantes y espinacas	4	180	10	440	[20]
Pulpa de Papa	12	170	0.2 a 2	455	[21]
Leche	8	180	5	466	[22]
Jugo de Manzana	12	180	2 a 3	428	[23]
Leche	2	180	3	454	[24]
Extracto de pera	6	180	1 a 2	471	[25]
Jugo de manzana	12	150	1 a 6	475	[26]

En el presente trabajo se reporta la síntesis de puntos cuánticos de carbono vía hidrotermal a partir de trigo (*Triticum*), con tamaño y composición de superficie idónea para aplicaciones biológicas, optimizando los parámetros de síntesis dentro de la autoclave tales como: tiempo de reacción y concentración de reactivo, para su posterior caracterización de propiedades de emisión y pasivación de superficie con biopolímeros.

2. Metodología

Para la obtención de los puntos cuánticos de carbono se utilizó el método hidrotermal debido a su fácil control de bajas temperaturas y tiempos cortos de síntesis, así mismo, por la rentabilidad y control del tamaño de partícula. En la figura 1 se muestra la metodología empleada, iniciando con la preparación de la muestra para el tratamiento hidrotermal; se prepararon 5

soluciones de 25, 50, 75, 100 y 125 mg/mL de *Triticum* en agua desionizada, las cuales se colocaron en la autoclave de teflón, a una temperatura de 200 °C, en tiempos de reacción de 12, 15, 18, 21 y 24 h. Posteriormente, se realizó la separación de partículas, mediante la técnica de centrifugación a 4,000 rpm en un tiempo de 30 minutos, para homogenizar el tamaño de partícula en suspensión, teniendo como resultado 2 fases, (sólido-líquido) separando las partículas grandes (fase sólida) quedando en solución partículas de menor tamaño. Finalmente se realizó una filtración al vacío para eliminar los residuos de carbono. Los puntos cuánticos en solución obtenidos se mantuvieron en refrigeración (4 °C) para su posterior caracterización.

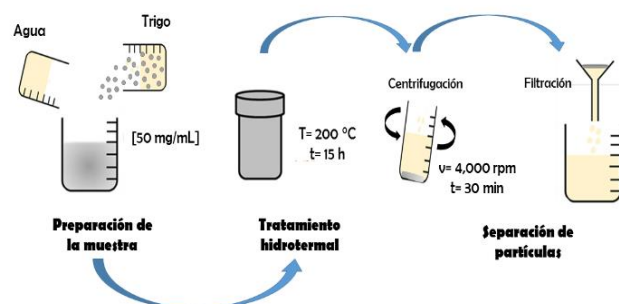


Figura 1. Metodología de síntesis de los puntos cuánticos de carbono.

3. Resultados y discusión

El *Triticum*, precursor para la obtención de los puntos cuánticos de carbono está constituido en gran parte por almidón, proteínas y en menor porción celulosas, vitaminas y minerales [27]. En el proceso de síntesis para la obtención de nanopartículas de carbono se llevó a cabo la carbonización del precursor por el método hidrotermal [28]. Se observó que las nanopartículas obtenidas muestran una coloración amarilla bajo la luz visible y una fluorescencia azul-verde bajo una luz ultravioleta a una longitud de onda de 365nm, lo que indica la presencia de puntos cuánticos de carbono. [29] (Figura 2A).

3.1. Luminiscencia

Las soluciones acuosas de puntos cuánticos tienen su excitación máxima a los 341 nm dentro del espectro ultravioleta y una emisión cercana a los 442 nm dentro del rango visible en un color azul-cian. A partir de los espectros se observa que la intensidad de luminiscencia depende del incremento en la concentración de material orgánico (figura 2B) hasta llegar a una sobresaturación en la concentración y presenta una disminución en la intensidad que se debe a un fenómeno llamado enfriamiento de la concentración [19], el cual es específico en cada fuente vegetal debido a su composición bromatológica. Por otra parte, la intensidad de luminiscencia dependerá del tiempo de reacción (Figura 2C).

Los puntos cuánticos de carbono tienen un comportamiento de reacción complejo, teniendo unas amplitudes en la emisión aproximada de 164 nm, el fenómeno se atribuye a la presencia de diferentes tamaños de partículas en la solución [27], presentando diferentes mesetas en los espectros obtenidos.

El color de emisión se puede comprobar con la ayuda del software MatLab CIE-co (ordinate_calculator) el cual indica las coordenadas cromáticas, (figura 2D), donde los puntos cuánticos

sintetizados tienen unas coordenadas (0.18,0.09) correspondientes al azul-cian.

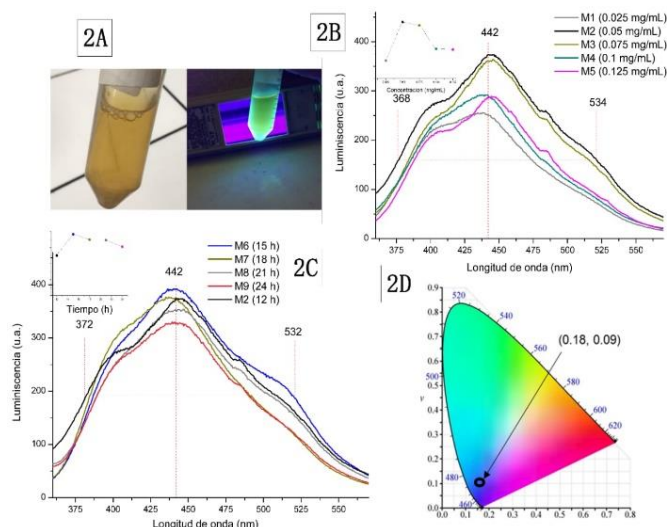


Figura 2. a) Puntos cuánticos de carbono en solución bajo luz visible y luz UV b) Espectro de luminiscencia variando la concentración del precursor c) Espectro de luminiscencia variando el tiempo de reacción d) Coordenadas cromáticas de la luminiscencia

3.2. Absorción UV-Vis

Los puntos cuánticos de carbono presentan bandas de absorción a los 250 y 270 nm, (figura 3A), que corresponden al enlace y transición $\pi-\pi^*$ entre átomos de carbono $C=C$ de dominios aromáticos [24], dichas absorciones se atribuyen a la transición $n-\pi^*$ de las bandas $C=O$ y $C=C$. Por otra parte, se observa una absorbancia a los 335 nm que indica la presencia de nanopartículas de carbono [30]

3.3. Cálculo de la Egap

Con la finalidad de determinar las propiedades de conducción de los puntos cuánticos se calculó la energía de la banda prohibida, mediante la pendiente de Tauc y los espectros de absorción. A partir de las longitudes de onda de absorción y la ecuación de energía fotoeléctrica (ecuación 1), se establece relación al eje x (energía). Utilizando los datos del espectro de absorbancia (intensidades) y la energía previamente calculada y el modelo de transiciones indirectas entre bandas (ecuación 2) [31], se calcula el valor del eje y. En relación con la primer región lineal se ajusta a una línea recta, donde a partir de la intersección con el eje x (energía) se encontró el valor de la energía para el salto de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (Egap) [19, 32]. Obteniendo valores de Egap de 1.61 y 2.13 eV de las muestras M2 y M7 respectivamente (figura 3B) Dicha Egap se encuentra dentro del rango característico de los materiales semiconductores (>3.0 eV), similar a la reportada en puntos cuánticos de grafeno con Egap de 1.1 eV [33].

$$E = \frac{hc}{\lambda_{\text{absorbancia}}} \quad (1)$$

$$f(E) = (\alpha E)^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

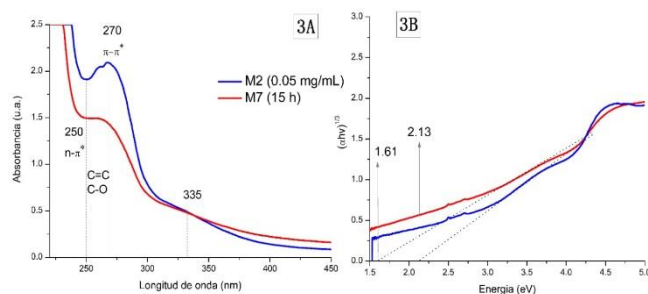


Figura 3. a) Espectro de absorción UV-Vis b) Cálculo de la Egap de los puntos cuánticos de carbono.

3.4. FT-IR

La espectroscopia infrarroja se utilizó para la identificación de los grupos funcionales presentes en los puntos cuánticos de carbono de las muestras representativas, M2 y M7 respectivamente. Los espectros IR (Figura 4) muestran bandas de absorción presentes en 3323, 2109, 1645 y 1159 a 1021 cm^{-1} , indicando la existencia de grupos funcionales OH^- , C-H , C-N , C=C y C-O , C-OH , C-O-C , COOH , C=C [18, 28, 34, 35].

A partir de estos resultados es evidente que los puntos cuánticos de carbono obtenidos a partir de granos de trigo se componen de múltiples grupos funcionales lo que los hace altamente solubles en agua y los convierte en buenos candidatos para aplicarlos como biomarcadores.

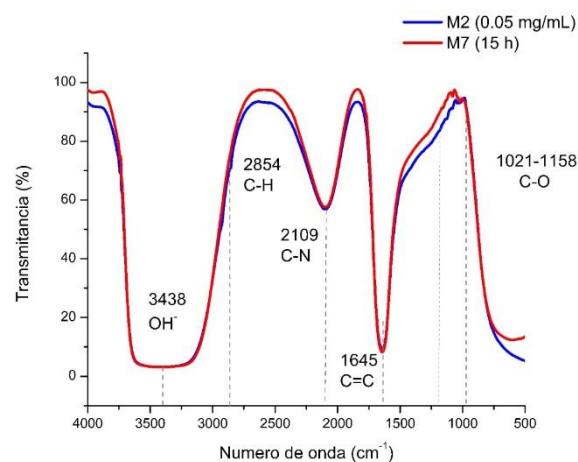


Figura 4. Espectro FT-IR de los puntos cuánticos de carbono

Los mecanismos de luminiscencia de los puntos cuánticos de carbono son complejos para su análisis, ya que muchos les atribuyen dicha intensidad a los fenómenos que ocurren en la superficie debido al cambio de pH, otros autores optan por pH alcalinos por la ionización de los grupos carboxilos e hidroxilos [15], otros lo atribuyen a pH fisiológicos [28] sin ver cambios significantes en la intensidad con el cambio del pH [11, 35]. Otra variable a la que se le atribuye la máxima de intensidad es a la concentración; donde a menores concentraciones mayor intensidad, debido que a menor cantidad de materia, existe mayor cantidad de interacciones para la formación de puntos cuánticos [28] y otros lo explican a partir de diferentes curvas en las intensidades con diferentes fuentes vegetales [20], como el comportamiento observado en los máximos de intensidad de los puntos cuánticos de carbono obtenidos a partir de trigo.

4. Conclusión

Se sintetizaron puntos cuánticos de carbono, solubles en agua, obtenidos a partir del Triticum, que son rentables por su bajo costo de síntesis y amigables con medio ambiente. Se encontraron las condiciones óptimas de emisión a una concentración de 0.05 mg/mL en un tiempo de 15 horas, presentando una excitación máxima en los 341 nm y una luminiscencia favorable a 390 u.a. de intensidad con una longitud de onda de 442 nm. Las nanopartículas de carbono presentan transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ que son características de los puntos cuánticos, siendo nanopartículas semiconductoras que presentan una Egap de 1.61 y 2.13 eV de las muestras representativas, lo que favorece la conducción de electrones para emisión. Además, presentan buenas características en la superficie, con la presencia de grupos funcionales como grupos oxigenados y nitrogenados, los cuales fueron corroborados por FT-IR, que permitirán la pasivación de superficie para el anclaje con biomoléculas para la aplicación como biomarcador.

Agradecimientos

Carlos Alfredo Zamora Valencia agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada, para el programa de Maestría 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

- Y. Mejias Sánchez, N. Cabrera Cruz, A. M. Toledo Fernández, and O. J. Duany Machado, "La nanotecnología y sus posibilidades de aplicación en el campo científico-tecnológico," *Rev. Cuba. Salud Publica*, vol. 35, No. 3, pp. 1–9, 2009.
- M. Quintili, "Nanociencia y Nanotecnología... un mundo pequeño," *Cuaderno*, vol. 42, pp. 125–155, 2012.
- M. Elisa et al., "Síntesis y caracterización de nuevas nanopartículas de derivados de PBLG para su uso en nanomedicina," pp. 5–12, 2014.
- A. I. S. Solís, "Síntesis y caracterización de puntos cuánticos de CdSe con aplicaciones en celdas fotovoltaicas con configuración FTO/TiO₂/CdSe/ZnS," p. 69, 2014.
- J. L. Movilla Rosell, "Confinamiento nanoscópico en estructuras semiconductoras cero-dimensionales," pp. 342, 2007.
- S. Y. Lim, W. Shen, and Z. Gao, "Carbon quantum dots and their applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 1, pp. 362–381, 2015.
- B. O. Dabbousi et al., "(CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, No. 46, pp. 9463–9475, 1997.
- M. Algarra et al., "Carbon dots obtained using hydrothermal treatment of formaldehyde. Cell imaging in vitro," *Nanoscale*, vol. 6, No. 15, pp. 9071–9077, 2014.
- X. Niu, G. Liu, L. Li, Z. Fu, H. Xu, and F. Cui, "Green and economical synthesis of nitrogen-doped carbon dots from vegetables for sensing and imaging applications," *RSC Adv.*, vol. 5, No. 115, pp. 95223–95229, 2015.
- M. Asha Jhonsi and S. Thulasi, "A novel fluorescent carbon dots derived from tamarind," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 661, pp. 179–184, 2016.
- X. Feng et al., "Easy synthesis of photoluminescent N-doped carbon dots from winter melon for bio-imaging," *RSC Adv.*, vol. 5, No. 40, pp. 31250–31254, 2015.
- F. Du et al., "Economical and green synthesis of bagasse-derived fluorescent carbon dots for biomedical applications," *Nanotechnology*, vol. 25, No. 31, 2014.
- N. Wang, Y. Wang, T. Guo, T. Yang, M. Chen, and J. Wang, "Green preparation of carbon dots with papaya as carbon source for effective fluorescent sensing of Iron (III) and Escherichia coli," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 85, pp. 68–75, 2016.
- S. Zhao et al., "Green Synthesis of Bifunctional Fluorescent Carbon Dots from Garlic for Cellular Imaging and Free Radical Scavenging," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, No. 31, pp. 17054–17060, 2015.
- A. Sachdev and P. Gopinath, "Green synthesis of multifunctional carbon dots from coriander leaves and their potential application as antioxidants, sensors and bioimaging agents," *Analyst*, vol. 140, No. 12, pp. 4260–4269, 2015.
- V. N. Mehta, S. Jha, and S. K. Kailasa, "One-pot green synthesis of carbon dots by using Saccharum officinarum juice for fluorescent imaging of bacteria (Escherichia coli) and yeast (Saccharomyces cerevisiae) cells," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 38, No. 1, pp. 20–27, 2014.
- Z. L. Wu et al., "One-pot hydrothermal synthesis of highly luminescent nitrogen-doped amphoteric carbon dots for bioimaging from bombyx mori silk – natural proteins," No. 207890, 2017.
- A. Prasanna and T. Imae, "One-pot synthesis of fluorescent carbon dots from orange waste peels," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, No. 44, pp. 15673–15678, 2013.
- A. M. Alam, B. Y. Park, Z. K. Ghouri, M. Park, and H. Y. Kim, "Synthesis of carbon quantum dots from cabbage with down- and up-conversion photoluminescence properties: Excellent imaging agent for biomedical applications," *Green Chem.*, vol. 17, No. 7, pp. 3791–3797, 2015.
- J. Wang, Y. H. Ng, Y.-F. Lim, and G. W. Ho, "Vegetable-extracted carbon dots and their nanocomposites for enhanced photocatalytic H₂ production," *RSC Adv.*, vol. 4, No. 83, pp. 44117–44123, 2014.
- V. N. Mehta, S. Jha, R. K. Singhal, and S. K. Kailasa, "Preparation of multicolor emitting carbon dots for HeLa cell imaging," *New J. Chem.*, vol. 38, No. 12, pp. 6152–6160, 2014.
- D. Wang, X. Wang, Y. Guo, W. Liu, and W. Qin, "Luminescent properties of milk carbon dots and their sulphur and nitrogen doped analogues," *RSC Adv.*, vol. 4, No. 93, pp. 51658–51665, 2014.
- Y. Xu et al., "Green synthesis of fluorescent carbon quantum dots for detection of Hg²⁺," *Chinese J. Anal. Chem.*, vol. 42, No. 9, pp. 1252–1258, 2014.
- L. Wang and H. S. Zhou, "Green synthesis of luminescent nitrogen-doped carbon dots from milk and its imaging application," *Anal. Chem.*, vol. 86, No. 18, pp. 8902–8905, 2014.
- J. R. Bhamore, S. Jha, R. K. Singhal, T. J. Park, and S. K. Kailasa, "Facile green synthesis of carbon dots from Pyrus pyrifolia fruit for assaying of Al³⁺ ion via chelation enhanced fluorescence mechanism," *J. Mol. Liq.*, vol. 264, No. 2017, pp. 9–16, 2018.
- V. N. Mehta, S. Jha, H. Basu, R. K. Singhal, and S. K. Kailasa, "One-step hydrothermal approach to fabricate carbon dots from apple juice for imaging of mycobacterium and fungal cells," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 213, pp. 434–443, 2015.
- Z. N. Juárez, M. E. Bárcenas-Pozos, and L. R. Hernández, "El grano de trigo : características generales y algunas problemáticas y soluciones a su almacenamiento," *Temas Sel. Ing. Aliment.*, vol. 8, No. 1, pp. 79–92, 2014.
- B. De and N. Karak, "A green and facile approach for the synthesis of water soluble fluorescent carbon dots from banana juice," *RSC Adv.*, vol. 3, No. 22, pp. 8286–8290, 2013.
- H. Huang, Y. Xu, C.-J. Tang, J.-R. Chen, A.-J. Wang, and J.-J. Feng, "Facile and green synthesis of photoluminescent carbon nanoparticles for cellular imaging," *New J. Chem.*, vol. 38, No. 2, p. 784, 2014.
- L. Wu et al., "A Green Synthesis of Carbon Nanoparticle from Honey for RealTime Photoacoustic Imaging," *Nano Res.*, vol. 6, No. 5, pp. 312–325, 2013.
- S. Ullah, "Measurement of optical band gap of semiconductor materials," 2015.
- L. A. García Pérez, "Crecimiento y caracterización de películas delgadas de CdTe:Cu," 2007.
- J. Shen, Y. Zhu, X. Yang, and C. Li, "Graphene quantum dots: Emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices," *Chem. Commun.*, vol. 48, No. 31, pp. 3686–3699, 2012.
- C. Jiang, H. Wu, X. Song, X. Ma, J. Wang, and M. Tan, "Presence of photoluminescent carbon dots in Nescafe®original instant coffee: Applications to bioimaging," *Talanta*, vol. 127, pp. 68–74, 2014.
- R. Bandi, B. R. Gangapuram, R. Dadigala, R. Eslavath, S. S. Singh, and V. Guttena, "Facile and green synthesis of fluorescent carbon dots from onion waste and their potential applications as sensor and multicolour imaging agents," *RSC Adv.*, vol. 6, No. 34, pp. 28633–28639, 2016.
- X. Jia, J. Li, and E. Wang, "One-pot green synthesis of optically pH-sensitive carbon dots with upconversion luminescence," *Nanoscale*, vol. 4, No. 18, pp. 5572–5575, 2012.