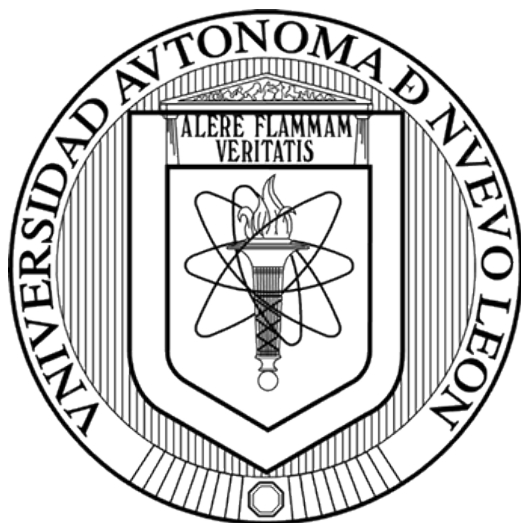


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS DE g-  
C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Y SU APLICACIÓN EN SISTEMAS DE DETECCIÓN POR  
FLUORESCENCIA

**Por**

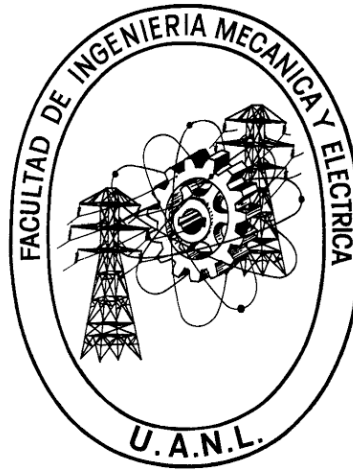
DULCE ESPERANZA CARRASCO CASTILLO

**EN OPCIÓN AL GRADO DE**

MAestrÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN  
NANOTECNOLOGÍA

junio 2021

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS DE g-  
C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Y SU APLICACIÓN EN SISTEMAS DE DETECCIÓN POR  
FLUORESCENCIA

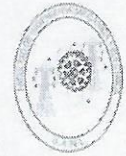
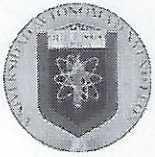
**Por**

DULCE ESPERANZA CARRASCO CASTILLO

**EN OPCIÓN AL GRADO DE**

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN  
NANOTECNOLOGÍA

junio 2021



Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Subdirección de Estudios de Posgrado

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "Síntesis y caracterización de puntos cuánticos de g-C3N4 y su aplicación en sistemas de detección por fluorescencia", realizada por el alumno Dulce Esperanza Carrasco Castillo, con número de matrícula 1445183, sea aceptada para su defensa como requisito para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con Orientación en Nanotecnología.

El Comité de Tesis

[Signature of Dra. Selene Sepúlveda Guzmán]

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán
Director

[Signature of M.C. Ilse Cristal Novoa de León]

M.C. Ilse Cristal Novoa de León
Co-Director

[Signature of Dr. Leonardo Chávez Guerrero]

Dr. Leonardo Chávez Guerrero
Revisor

[Signature of Dra. Nora Aleyda García Gómez]

Dra. Nora Aleyda García Gómez
Revisor

Vo. Bo.

[Signature of Dr. Simón Martínez Martínez]

Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



113

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Marzo de 2021

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la Dra. Selene Sepúlveda Guzmán Asesor de mi Tesis y a M.C. Ilse C. Novoa De León como Co-asesor de mi Tesis. Así como al Dr. Leonardo Chávez Guerrero y a la Dra. Nora Aleyda García Gómez por formar parte del Comité de Tesis, por sus valiosas sugerencias e interés, en la revisión del presente trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico para la realización de mis estudios.

Al Centro de Innovación de Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) por las áreas prestadas para la realización de esta Tesis, así como el equipo proporcionado.

A la Dra. Nora Aleyda García Gómez del Centro de Investigación en Biotecnología y Nanotecnología (CIBYN) por su colaboración en análisis de caracterización.

A mis compañeros del Laboratorio de Reometría-CIIDIT por su ayuda y sus conocimientos multidisciplinarios que compartieron conmigo, en especial a M.C. Laura Rivera, Lucero Mancilla e IMA Paulina Núñez.

Al Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIA) por el uso de sus equipos de análisis.

Al Laboratorio de Materiales Avanzados-FIME por el uso de sus equipos de análisis.

A mi esposo J. Martín Rosas Castor por su apoyo incondicional tanto en lo moral como en lo científico, a mi madre Gloria Castillo Rosas por todo el apoyo que siempre me ha brindado y a todas las personas que contribuyeron de una forma u otra en la realización de este trabajo.

# RESÚMEN CURRICULAR

Dulce Esperanza Carrasco Castillo

Candidata para el grado de  
Maestría en Ciencias de la Ingeniería con Orientación en Nanotecnología

Tesis: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS DE  $g\text{-C}_3\text{N}_4$   
Y SU APLICACIÓN EN SISTEMAS DE DETECCIÓN POR FLUORESCENCIA.

Edad: 29 años

## Biografía:

Datos Personales: Nacida en San Nicolás de los Garza, Nuevo León el 2 de enero de 1992, hija de Marcelo Carrasco González† y Gloria Castillo Rosas.

## Educación:

Egresada de la Escuela y Preparatoria Técnica Médica UANL, grado obtenido Técnico Bachiller en Higiene Dental en 2010.

Egresada de la Facultad de Ciencias Químicas UANL, grado obtenido Licenciado en Química Industrial en 2018.

## Experiencia profesional:

Auxiliar de Análisis de Calidad en la empresa FYC Fragancias desde agosto 2016 – febrero 2017.

Auxiliar de análisis en el área de hidrocarburos en Servicios Profesionales de la Facultad de Ciencias Químicas UANL desde agosto 2017 – julio 2018.

## **DEDICATORIA**

A mi amado esposo, a mi hijo y a mis padres.

## TABLA DE CONTENIDO

Título	Página
<b>RESÚMEN</b> .....	<b>IX</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>10</b>
1.1. Nitruro de carbono grafitico .....	10
1.1.1. Métodos de síntesis de nitruro carbono grafitico .....	12
1.2. Puntos cuánticos del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	12
1.2.1. Métodos de síntesis de puntos cuánticos de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	15
1.3. Justificación .....	16
1.4. Hipótesis .....	17
1.5. Objetivo general .....	17
1.5.1. Objetivos específicos .....	17
<b>CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>18</b>
2.1. Materiales .....	18
2.2. Métodos de preparación .....	18
2.2.1. Síntesis de nitruro de carbono grafitico .....	19
2.2.2. Síntesis de puntos cuánticos .....	19
2.3. Caracterización de materiales .....	21
2.4. Estudio de detección por fluorescencia .....	21
2.4.1. Sistema ON-OFF con Fe <sup>3+</sup> .....	21
2.4.2. Sistema ON-OFF con tetraciclina .....	22
2.4.3. Sistema ON-OFF-ON con cisteína .....	23
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>25</b>
3.1. Obtención de nitruro de carbono grafitico .....	25
3.2. Obtención de puntos cuánticos de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	31
3.3. Potencial Z .....	36

3.4. Estudio de la morfología y estructura de las nanopartículas de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> por TEM .....	37
3.5. Estudio de la estructura química de los QDs de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> mediante técnicas espectroscópicas .....	41
3.6. Estudio de detección por fluorescencia .....	45
3.6.1. Sistema ON-OFF con Fe <sup>3+</sup> .....	45
3.6.2. Sistema ON-OFF con tetraciclina .....	50
3.6.3. Sistema ON-OFF-ON con cisteína .....	54
<b>CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....</b>	<b>61</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>	<b>62</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>63</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>67</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS .....</b>	<b>69</b>
<b>APÉNDICES .....</b>	<b>70</b>
APÉNDICE A .....	71
APÉNDICE B .....	78
APÉNDICE C .....	80
APÉNDICE D .....	81



## RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis mecánica de puntos cuánticos (QDs) de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  mediante el tratamiento por ultrasonido de dispersiones en agua desionizada, acetona y N,N-dimetilformamida (DMF). Los QDs de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  se caracterizaron por espectroscopía de fotones emitidos (XPS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se caracterizaron las propiedades ópticas de los materiales mediante espectroscopía de UV-VIS-NIR y espectroscopía de fluorescencia. Posteriormente se evaluó su desempeño como sistemas de detección por fluorescencia para  $\text{Fe}^{3+}$ , tetraciclina y L-cisteína. Se obtuvieron QDs de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  cuasi esféricos de tamaño promedio de 2.5 nm (agua desionizada), 3.5 nm (acetona) y 4.5 nm (DMF) con valores de banda prohibida de 2.59 eV, 2.55 eV y 2.57 eV para agua desionizada, acetona y DMF, respectivamente. Los QDs de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  presentaron diferente estructura química en función del medio de dispersión durante la síntesis. Los QDs de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  preparados en acetona presentan una mayor proporción de grupos hidroxilo (-OH) lo cual favorece la adsorción de iones  $\text{Fe}^{3+}$  por lo que resultaron con mejor desempeño como detector fluorescente para sistema ON-OFF con un rango de concentración de  $2.5 \times 10^{-6} - 1.7 \times 10^{-3}$  M. Sin embargo, los QDs de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  preparados en agua desionizada y DMF presentaron un mejor desempeño en la detección de tetraciclina con rangos de  $3.3 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$  M para ambas dispersiones debido a que se favoreció la interacción tipo  $\pi\text{-}\pi$ . Los QDs de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  preparados en acetona favorecieron la construcción de detectores ON-OFF-ON con un rango de 0 - 0.25 M con L-cisteína, debido a que la presencia de grupos -OH favorece también la adsorción de la L-cisteína.

# CAPÍTULO 1.

## INTRODUCCIÓN

La necesidad de detectar elementos o compuestos contaminantes en agua, suelo y aire ha llevado a la implementación de métodos capaces para detectar tales elementos y/o compuestos. Lo ideal en un método es que sea sencillo, tenga alta sensibilidad y sea de bajo costo. Los métodos fluorométricos son métodos ideales para ser usados como detectores <sup>1</sup>. Los sensores fluorescentes son especies que tienen la capacidad de extinguir o activar la fluorescencia al interactuar con la especie que requiere ser detectada <sup>2</sup>. Los puntos cuánticos (QDs) son nanopartículas de semiconductores que se utilizan como sensores fotoluminiscentes; son altamente luminiscentes, con alta fotoestabilidad, banda prohibida estrecha, amplio rango de absorción óptica y presentan un alto rendimiento cuántico (QY%) <sup>3</sup>. Debido a las excepcionales propiedades optoelectrónicas que poseen los QDs basados en carbono han despertado un interés en su uso como sensores fluorescentes en lugar de los colorantes orgánicos que son vulnerables al fotoblanqueo y en lugar de los QDs metálicos que usan metales altamente tóxicos para lograr una fluorescencia de alta intensidad <sup>4,5</sup>. Además, los QDs basados en carbono tienen baja toxicidad, bajo costo ambiental, rutas de síntesis simples y son altamente biocompatibles <sup>5,6</sup>.

### 1.1. Nitruro de carbono grafítico

El nitruro de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) es un semiconductor orgánico laminar, se le llama grafítico por su estructura análoga al grafito, la cual, es la más estable presentando una hibridación sp<sup>2</sup>. En su estructura tiene dos arreglos laminares de átomos de carbono y nitrógeno la tri-s-triazina o heptazina (Figura 1) con vacantes intrínsecas rodeadas de átomos de nitrógeno <sup>7</sup>. Esto crea en las vacancias una carga electrónica negativa a lo largo de la estructura <sup>8</sup>. En los

bordes se encuentran grupos amino, los cuales pueden proporcionar propiedades catalíticas, adsorbentes y optoelectrónicas a este material. Las láminas están unidas mediante interacciones débiles de Van Der Waals de manera similar que la estructura del grafito y pueden ser fácilmente exfoliadas <sup>9</sup>. El  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  puede tener átomos de hidrógeno, lo que lo hace energéticamente estable por lo cual también es térmicamente estable <sup>7,10</sup>. El  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  a pesar de tener baja conductividad eléctrica intrínseca <sup>9</sup>, posee propiedades optoelectrónicas únicas lo que le da lugar a un amplia gama de aplicaciones en las cuales se encuentran la fotocatalisis, catálisis, adsorción, celdas solares, sensores para gases, sensores de humedad, purificación de agua <sup>10</sup>, precursor para síntesis de compuestos de nitruro de carbono super duro, recubrimiento tribológico de alto rendimiento, catalizador libre de metales y precursor de nano y microestructuras <sup>11</sup>. Posee un band gap alrededor de 2.7 eV lo que indica que tiene características de absorción de luz visible (420 nm) y emite una fluorescencia azul intensa <sup>1,9</sup>. La transición electrónica  $sp^2$  del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  correspondiente al enlace C-N aromático que dicta las propiedades luminiscentes, el  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  al estar conformado por láminas con enlace aromático C-N puede tener gran aplicación para sensores fluorescentes <sup>1</sup>.

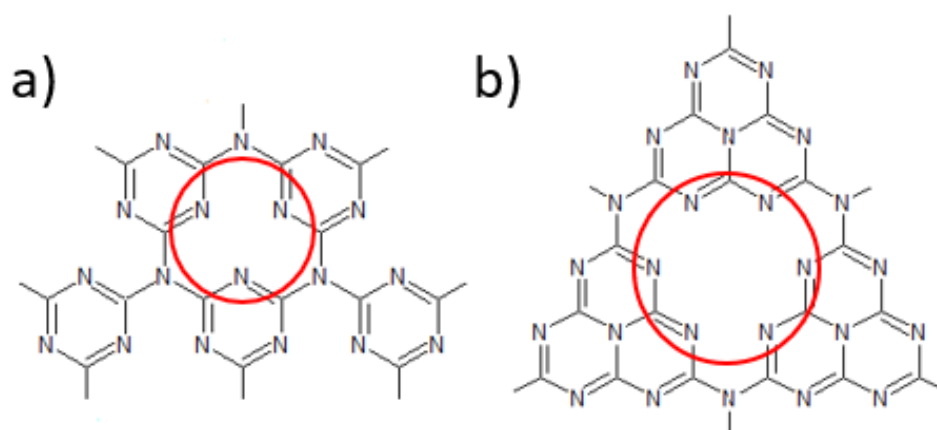


Figura 1. Estructuras laminares de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  a) tris-s-triazina y b) heptazina.

### 1.1.1. Métodos de síntesis del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

El g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se puede obtener a partir de compuestos ricos en carbono y nitrógeno, la naturaleza del precursor va a repercutir en la morfología, superficie específica, porosidad, relación C/N, grado de condensación, por ende, afectará también en la efectividad en sus aplicaciones <sup>10</sup>. Los compuestos más comunes para obtener g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> son la cianamida, melamina, diciandamida, urea, tiourea, ácido tritiocianúrico y ácido cítrico <sup>12,13</sup>. También se han reportado el uso de cloruro cianúrico y cloruro de amonio <sup>7</sup>.

El g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puede ser sintetizado mediante deposición química de vapor (CVD), pulverización magnética, láser y pirólisis <sup>11</sup>. Se ha sintetizado g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir de melamina, la cual se somete a un tratamiento térmico a 520 °C por 5 h obteniendo un polvo sólido color amarillo claro <sup>14</sup>. En otros trabajos se reporta la obtención de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir del calentamiento de melamina a 550 °C por 2h y 4h, 650 °C por 2.5 h <sup>6,9,15,13,1</sup>. La síntesis por pirólisis ha sido la más popular por ser más favorable para compuestos ricos en nitrógeno, lo cual permite la condensación de los enlaces de carbono y nitrógeno formando así láminas bidimensionales enlazadas por átomos de nitrógeno terciario con una hibridación sp<sup>2</sup>. Mediante la pirólisis se puede controlar la cristalinidad y ancho de banda prohibida de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> <sup>10</sup>. Dependiendo de los precursores utilizados, la síntesis por pirólisis de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puede tener modificaciones, como el uso de solventes, ensamblajes, plantillas, liofilización, diálisis, microondas y tratamientos solvotermales. La melamina es un compuesto orgánico el cual tiene la proporción correcta de carbono y nitrógeno para ser el precursor de diferentes materiales tipo CN<sub>x</sub> (x>1.0) <sup>7</sup>, por lo que se considera ser el mejor precursor para obtener el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. La baja temperatura de sublimación de la melamina (300 °C), permite que sea un precursor favorable para sintetizar g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por medio de pirólisis <sup>10</sup>.

## 1.2. Puntos cuánticos de nitruro de carbono grafitico

Los puntos cuánticos son nanocristales semiconductores coloidales de dimensión cero (0D). Se encuentran confinados en sus tres dimensiones y

poseen propiedades únicas en comparación con otras nanoestructuras (1D, 2D y 3D). Poseen mayor relación superficie-volumen, mejor solubilidad en solventes acuosos y no acuosos, mejor capacidad de hibridación, propiedades fisicoquímicas ajustables, mejor capacidad de doparse y funcionalizarse, alto rendimiento cuántico, amplio rango de absorción, emisiones ajustables de tamaño estrecho, son resistentes al fotoblanqueo y tienen mejores propiedades optoelectrónicas debido al efecto de confinamiento cuántico. El confinamiento cuántico depende directamente del tamaño de partícula, ocurre cuando se limita el movimiento del electrón a niveles de energía específicos, tal limitación electrónica influye en las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales. Cuando una partícula disminuye su tamaño también disminuye la dimensión de confinamiento, en escalas pequeñas como la nanoescala, donde se cuenta con poca cantidad de átomos acercándose casi a la escala atómica, los niveles de energía están mejor definidos, de manera que son cuantizados, es decir, tienen un valor en particular. Por el efecto de confinamiento cuántico la distancia entre los niveles de energía se amplía influyendo en los valores energéticos de la banda prohibida, de manera que a menor tamaño de partícula será mayor la dimensión de la banda prohibida.<sup>16</sup> Además, se puede obtener una variada gama de colores al controlar el tamaño de los QDs, entre más pequeño sean los QDs más estará desplazada hacia el azul (UV) la fluorescencia.<sup>17,18</sup>

La preparación de puntos cuánticos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (QDs g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) a partir de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bulk, ha permitido potencializar sus aplicaciones debido a las nuevas propiedades alcanzadas al disminuir el tamaño macrométrico a nanométrico<sup>10</sup>. Los QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> además de tener las propiedades obtenidas por el confinamiento cuántico, también se le suma la fácil funcionalización, alta estabilidad acuosa e inercia química<sup>4,19</sup>. El confinamiento cuántico que presentan provoca un cambio en los espectros UV-vis y de fluorescencia hacia la región ultravioleta. Los espectros de emisión y adsorción pueden ajustarse de acuerdo al tamaño, dopaje de heteroátomos y modificación química de los puntos cuánticos y pueden emitir fluorescencia estable y fuerte<sup>4,9,20</sup>. El porcentaje de rendimiento cuántico (QY%) es crucial para los puntos cuánticos ya que de su

valor depende la eficacia de los QDs para sus aplicaciones optoelectrónicas <sup>18</sup>. El g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bulk presenta un rendimiento cuántico con valores menores del 10%, en cambio, los puntos cuánticos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> presentan porcentajes de ~45 - 77 %, de manera que el nitruro de carbono grafitico puede tener un uso óptimo como puntos cuánticos en lugar de bulk <sup>21, 22</sup>. Los valores energéticos de band gap van a depender del precursor utilizado y de la síntesis. El g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tiene una banda prohibida estrecha alrededor de 2.7 eV. Se han reportado valores de band gap para g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 2.46 eV, 2.54 eV, 2.62 eV, 2.49 eV, 2.42 eV y 2.51 eV a partir de melamina, tiourea, ácido úrico, melamina/ácido úrico, melamina/tiourea y tiourea/ácido úrico respectivamente <sup>12</sup>. Mientras que para los QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se reportan valores de 2.48 eV, 2.76 eV <sup>16,23</sup>.

Los QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> han sido aplicados en bioimagen y fotocátalisis <sup>24</sup>. Etiquetas fluorescentes en objetivos moleculares, detección óptica, administración de fármacos, terapia fotodinámica, sensores electroquímicos y moleculares, pantallas <sup>5,9</sup>. Fotoconductores en dispositivos en estado sólido <sup>25</sup>. Biosensores de compuestos orgánicos <sup>23</sup>. Heteroátomos para fotodegradación <sup>16</sup>. Sensores fluorescentes de compuestos orgánicos, algunos metales y no metales <sup>17,18,20</sup>.

En la mayoría de los trabajos publicados relacionados con puntos cuánticos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> no hacen uso de su aplicación por sí solos, sino que son usados para potencializar las propiedades de otros compuestos al estar unidos a ellos, tales como metales o compuestos orgánicos. Además de ser aplicados mayormente en fotocátalisis y no como sensores fotoluminiscentes. Se ha sintetizado puntos cuánticos de grafeno (GQDs) dopados con N y QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> <sup>4</sup>. Compósitos de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ensamblados en BiVO<sub>4</sub> con aplicación para fotocátalisis <sup>16</sup>. Nanopilares de TiO<sub>2</sub> sensibilizados con GQDs y QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para la detección cuantitativa de pcADN-HBV <sup>23</sup>. Hibridación de rutilo TiO<sub>2</sub> con QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con aplicación para fotocátalisis <sup>26</sup>. QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sobre láminas de grafeno usado como catalizador en la reacción de reducción de oxígeno <sup>9</sup>. Cartucho de agarosa biocompatible con QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para eliminación de

metales pesados en agua contaminada <sup>19</sup>. QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> injertados con fósforos BaWO<sub>4</sub>, Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> usado para detección de luminiscencia óptica <sup>14</sup>.

### 1.2.1. Métodos de síntesis de QDs g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Los métodos generales para la síntesis de nanoestructuras son el conocido como “de arriba hacia abajo” (top-down) o el método “de abajo hacia arriba” (bottom-up). Uno de los principales retos en la síntesis de nanoestructuras es encontrar métodos escalables, con menor impacto ambiental y con alto control en factores como la pureza, estructura, morfología y tamaño, ya que las propiedades de estas nanoestructuras llegan a ser muy sensibles a esos parámetros <sup>9</sup>.

Los métodos de síntesis top-down para QDs pueden dividirse en métodos químicos, fisicoquímicos y físicos. Por medio de grabado químico húmedo, seco o con iones reactivos se puede obtener formas y tamaños controlados utilizando gas reactivo y voltaje. El rayo láser o rayo de iones enfocados se utiliza en la fabricación de puntos de dimensión cero pero generan impurezas e imperfecciones mediante el modelado <sup>18</sup>. Mediante la técnica de haz de iones enfocados se deposita el material de forma selectiva a partir de un gas precursor. La molienda mecánica se ha utilizado para la preparación de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, además de unir compuestos diferentes al introducirlos juntos a la molienda <sup>14</sup>. Obtención de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por medio de calentamiento de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con etanol y KOH, seguido de filtración con celulosa para separar residuos y evitar aglomeraciones y purificados por medio de liofilización <sup>1</sup>. Se han sintetizado QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bulk, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub> mediante tratamiento hidrotermal en NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O y sonicación <sup>6</sup>. La técnica de ultrasonido de alta intensidad (US) o sonicación produce materiales nanoestructurados. El US afecta físicamente al material por medio de cizallamiento y ondas de choque alterando la cristalización y tamaño de partícula. El uso de US para la síntesis de QDs de carbono luminiscentes presenta un efecto positivo en el QY% <sup>22</sup>.

La ruta bottom-up de síntesis de nanoestructuras 0D pueden ensamblarse químicamente a partir de precursores más pequeños o transformarse a partir de precursores de tamaños comparables. Se han sintetizado QDs de carbono con precisión mediante síntesis orgánica consecutiva, pero con bajo rendimiento y aglomeraciones. La pirólisis, carbonización o reacción hidro/solvotermal de pequeñas moléculas orgánicas son también síntesis utilizadas para la obtención de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>9</sup>. Mediante pirólisis de microondas se sintetizaron QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con un QY% del 35% usando clorhidrato de guanidina y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) como precursores<sup>24</sup>.

Existe una amplia gama de técnicas para sintetizar QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, las cuales generan residuos, subproductos, necesitan catalizadores, regulación de pH o tratamiento para purificar los QDs, por lo que la técnica más favorable ha sido la de sonicación, ya que por medio de ella se pueden obtener QDs con alto grado de pureza además de no utilizar otros compuestos para controlar el tamaño y cristalización de los QDs.

### **1.3. JUSTIFICACIÓN**

La investigación sobre el uso de puntos cuánticos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ha ido en crecimiento para aplicaciones optoelectrónicas y fotocatalíticas. La fuerte luminiscencia que presentan los hace aptos para ser aplicados como sensores luminiscentes, sin embargo, se ha encontrado poco sobre el uso de ellos sin estar asociados a otros compuestos. Los métodos de síntesis de los puntos cuánticos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que se han reportado conlleva el uso de solventes generando residuos y tratamientos para su purificación. Por lo tanto, se pretende sintetizar puntos cuánticos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por medio de métodos mecánicos para obtener puntos cuánticos puros evitando así el uso de solventes, además de fomentar la importancia de su actividad fluorescente para la detección de metales y biomoléculas.



## **1.4. HIPÓTESIS**

Los nanocristales de puntos cuánticos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtenidos mediante tratamiento mecánico presentan confinamiento cuántico y propiedades ópticas adecuadas para su aplicación como detectores por fluorescencia.

## **1.5. Objetivo General**

Obtención de sistemas de detección por fluorescencia utilizando puntos cuánticos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtenidos mediante el tratamiento mecánico.

### **1.5.1. Objetivos Específicos**

1. Sintetizar y caracterizar la microestructura de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.
2. Sintetizar puntos cuánticos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por medio de técnica top down.
3. Estudiar la estructura química y morfológica de los QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.
4. Estudiar las propiedades ópticas de las dispersiones de los QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.
5. Desarrollar sistemas de detección de moléculas en medio acuoso utilizando los QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.
6. Estudiar el desempeño de los sistemas de detección de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

## CAPÍTULO 2.

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 2.1. Materiales.

Los reactivos utilizados durante la preparación de materiales fueron la melamina (99%, Signa-Aldrich) y como solventes acetona (grado reactivo, CTR), N,N-Dimetilformamida (99.96%, CTR) y agua desionizada (10 M $\Omega$  resistencia). Se utilizó también L-cisteína ( $\geq 97\%$ , Sigma-Aldrich), hidrocloreuro de tetraciclina (Sigma-Aldrich) y cloruro de hierro hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich) durante los estudios de detección.

#### 2.2. Métodos de preparación

##### 2.2.1. Síntesis de nitruro de carbono grafítico.

Se pesó 10 g de melamina 99% en un crisol y tapado se calentó en una mufla a una temperatura de 600 °C por un tiempo de 2 h. Se enfrió hasta temperatura ambiente y se pulverizó utilizando un mortero para homogeneizar la muestra.

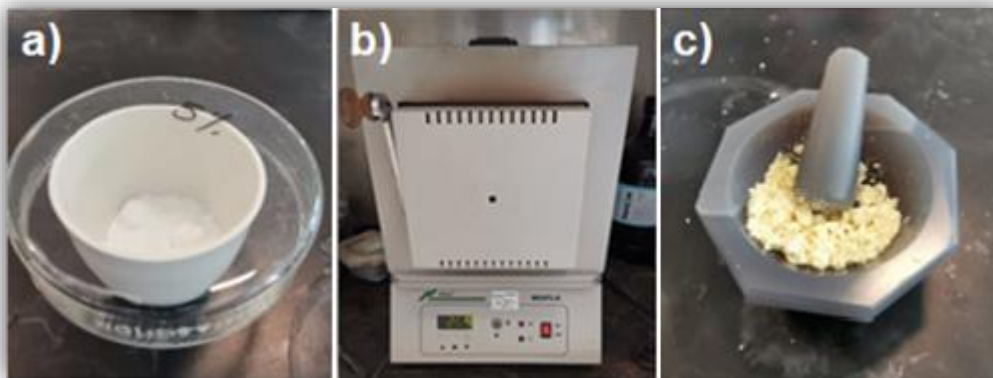


Figura 2. a) 10 g de melamina en crisol, b) calentamiento 600°C en mufla, c) molienda de muestra obtenida en mortero.

### 2.2.2. Síntesis de puntos cuánticos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

El material obtenido de la pirolisis de melamina se sometió a molienda mecánica en un criomolino (10 ciclos, velocidad 15 CPS, 3 min agitación, 2 min enfriamiento). Con el material criomolido se prepararon tres dispersiones de 200 mL en agua desionizada (AD), acetona (Ac) y N,N-dimetilformamida (DMF) a una concentración de 8 mg/mL. Dichas dispersiones se sometieron a ultrasonido por un periodo de 4 h utilizando un baño de ultrasonido VWR. Las tres diferentes dispersiones se dejaron enfriar a temperatura ambiente, después se llevó a cabo una separación mediante centrifugación a 120 rpm (3 min para acetona y 12 min para agua desionizada y DMF). Después se decantaron y se almacenaron para usarse en el estudio de detección (en el caso de la solución con DMF se guardó en un lugar oscuro y fresco).

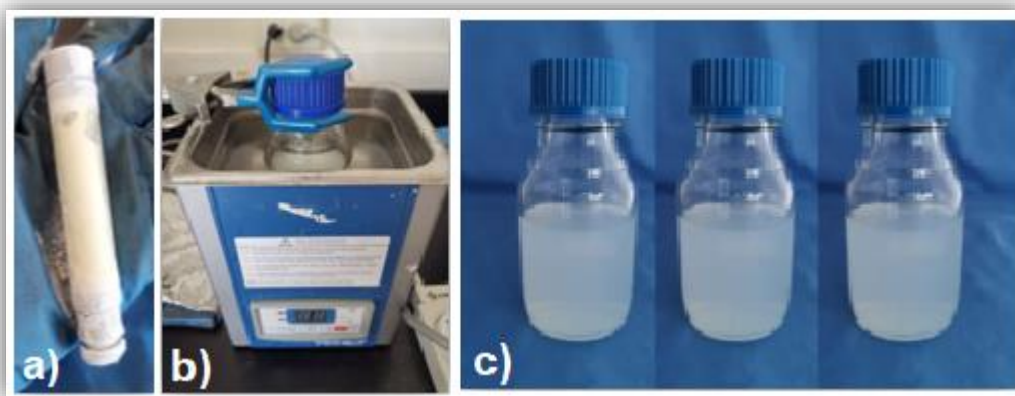


Figura 3. a) Muestra criomolidada, b) síntesis de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por ultrasonido, c) QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en agua desionizada, acetona y DMF.

### 2.3. Caracterización de materiales

Las propiedades ópticas de los materiales sintetizados se estudiaron utilizando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 6000i. La muestra en polvo se puso en una bolsa plástica la cual se adhirió al lente del equipo, se utilizó la melamina como blanco preparado de la misma manera que el nitruro de carbono para el análisis. Para las dispersiones fueron analizadas directamente en una celda de cuarzo de 3 mL utilizando como blanco el solvente en el que se

encontraban. Se obtuvieron los espectros de absorción de las muestras en un rango de 200 a 800 nm y a partir de ellos se calculó el band gap. La caracterización de fotoluminiscencia se realizó utilizando un espectrómetro de luminiscencia PerkinElmer LS55, adquiriendo espectros de emisión en el rango de 360 a 600 nm tras la excitación para cada muestra.

La morfología y la caracterización microestructural se realizaron utilizando un microscopio electrónico de transmisión (TEM) FEI Titan G2 80-300. Se secaron gotas de dispersión de muestra en una rejilla de Cu de malla 200 recubierta con una película de carbono ultrafina. La rejilla se colocó en el TEM y se observó a 300 KV de voltaje de aceleración. El potencial z de las muestras se obtuvo utilizando un analizador de potencial de partículas Z Zetasizer Nano ZS.

La composición elemental y los estados químicos de las muestras se identificaron mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) utilizando un sistema de espectrómetro de fotoelectrones de rayos X K de Thermo Scientific. El análisis se realizó con radiación de Al Ka monocromatizada ( $E = 1486.68$  eV). La muestra de la dispersión se secó en una oblea de Si y se fijó con cinta de Cu en el soporte de muestra XPS. El análisis se realizó adquiriendo los espectros de la prueba con una energía de paso de 200 eV y espectros de alta resolución para C1s, N1s y O1s usando una energía de paso de 30 eV. La corrección de carga se realizó utilizando la energía de unión de C1s a 284.6 eV<sup>27</sup>. Se realizó un ajuste no lineal utilizando la función gaussiana; el ancho completo al medio máximo (FWHM) se mantuvo constante para todos los componentes en un espectro de alta resolución.

Las dispersiones obtenidas también se analizaron usando un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier Shimadzu IRTracer-100 equipado con accesorio de reflectancia total atenuada (ATR). Alícuotas de la dispersión se dejaron caer sobre un cristal de diamante y los espectros se adquirieron en un rango de número de onda de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2.4. Estudio de detección por fluorescencia.

Con la finalidad de elegir moléculas sensibles para sistemas ON-OFF y ON-OFF-ON en los puntos cuánticos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en agua desionizada, acetona y DMF se hicieron pruebas rápidas de fluorescencia utilizando peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Fe<sup>3+</sup>, tetraciclina, dopamina, cisteína y ácido úrico (Apéndice D). Se utilizó una lámpara de rayos UV para observar el aumento o disminución de intensidad fluorescente.

### 2.4.1. Sistema ON-OFF con Fe<sup>3+</sup>

Para el sistema ON-OFF con Fe<sup>3+</sup> se prepararon tres soluciones de Fe<sup>3+</sup> (cloruro de hierro hexahidratado) a diferentes concentraciones 1.5X10<sup>-3</sup> M, 0.1 M y 1 M. En viales de 5 mL se agregó 2 mL de cada solución de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, después se fueron añadiendo con micropipeta microlitros (μL) de las soluciones de Fe<sup>3+</sup> completando con la solución del solvente en cuestión para tener un volumen total de 3 mL como se muestra en la tabla I del apéndice A (figura 4).



Figura 4. Soluciones de Fe<sup>3+</sup>/QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en a) agua desionizada, b) acetona y c) DMF.

Después de agregar  $\text{Fe}^{3+}$  se midió la fluorescencia mediante la adquisición del espectro de FL bajo los parámetros indicados en la tabla II del apéndice A. Se midió primero el blanco de la solución (0 M de  $\text{Fe}^{3+}$ ) de QDs de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  en AD, Ac o DMF, y después las soluciones con el  $\text{Fe}^{3+}$  añadido hasta llegar al punto donde la intensidad de fluorescencia sea cero, es decir, no se detecte intensidad de FL en el espectro.

#### 2.4.2. Sistema ON-OFF con tetraciclina.

Para el apagado con tetraciclina (sistema ON-OFF) se preparó una solución de tetraciclina (clorhidrato de tetraciclina) 0.01 M. En viales de 5 mL se agregaron 2 mL de la dispersión de QDs de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  en los diferentes solventes utilizados (agua desionizada, acetona y DMF) y se añadió la solución de tetraciclina obteniendo al final 3 mL de volumen total completando con el solvente utilizado. Se realizó un el barrido de concentración desde 10  $\mu\text{L}$  hasta 300  $\mu\text{L}$  de tetraciclina 0.01 M como se muestra en la tabla III del apéndice A (Figura 5).

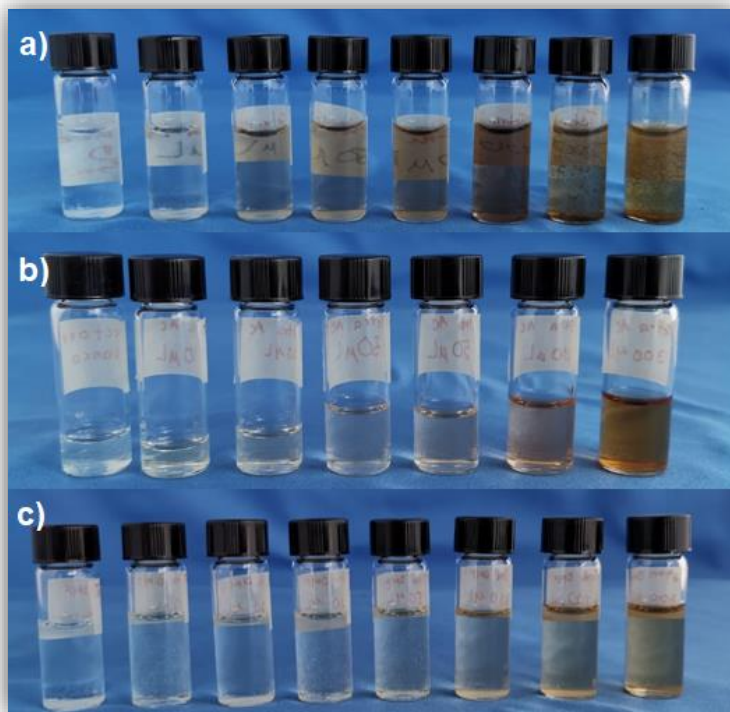


Figura 5. Soluciones de tetraciclina/QDs de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  en a) agua desionizada, b) acetona y c) DMF.

Para la medición de la fluorescencia se obtuvieron los espectros del blanco que son los QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en los tres diferentes solventes (0 M de tetraciclina). Las condiciones se presentan en la tabla IV del apéndice A. Posteriormente se adquieren los espectros con la solución de tetraciclina hasta que la intensidad de fluorescencia disminuya hasta no detectarse en el espectro, es decir, se apague por completo.

#### 2.4.3. Sistema ON-OFF-ON con cisteína.

Para el sistema de encendido de fluorescencia con L-cisteína (sistema ON-OFF-ON) se utilizó el Fe<sup>3+</sup> para partir de un sistema no fluorescente de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. En viales de 5 mL se agregó 2 mL de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en los diferentes solventes (AD, Ac y DMF), después se añade el volumen necesario de solución de Fe<sup>3+</sup> para apagar por completo los QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a continuación se procede a añadir alícuotas de cisteína (L-cisteína) 1 M, en proporciones como lo indica la tabla V apéndice A, hasta tener un volumen total de 4 mL (Figura 6).

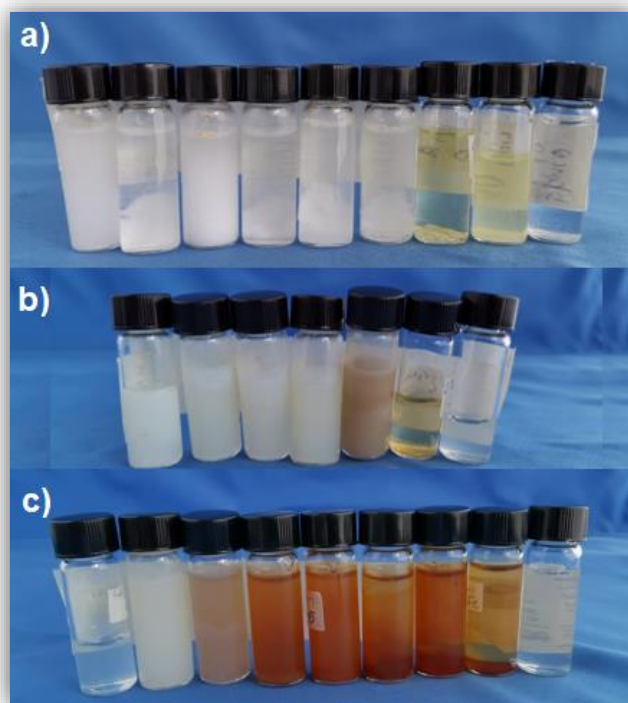


Figura 6. Soluciones de Cisteína/QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en a) agua desionizada, b) acetona y c) DMF.

Se obtuvo el espectro de fluorescencia del blanco (solución de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) y después se adquirió el espectro al agregar la alícuota de Fe<sup>3+</sup>. Se adquirieron posteriormente los espectros de fluorescencia de las dispersiones con cisteína, hasta que la fluorescencia ya no aumente de intensidad bajo los parámetros de la tabla VI en el apéndice A. Para la cisteína los espectros se adquirieron transcurridos 10 minutos después de añadir la alícuota de cisteína, la solución debe estar homogenizada color blanco lechoso.



## CAPÍTULO 3.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Obtención de nitruro de carbono grafitico

La obtención de nitruro de carbono grafitico ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) se llevó a cabo mediante la descomposición térmica de melamina. La Figura 7 muestra la fotografía de viales conteniendo melamina antes y después del tratamiento térmico a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas. Se observa un cambio de color blanco a color amarillo pardo y la literatura reporta este cambio de color como un indicador de la obtención de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ <sup>28</sup>.



Figura 7. Cambio de color de la melamina a) antes y b) después del tratamiento térmico para síntesis de nitruro de carbono grafitico ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ).

Para corroborar la formación de la fase de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  se realizó un análisis de difracción de rayos X (Figura 8a). Se pueden observar dos picos de difracción, un pico de menor intensidad ubicado en  $14^\circ$  corresponde al plano cristalino (100) de unidades de trazina mientras que el pico intenso en  $28^\circ$  asociado al plano cristalino (002) correspondiente al apilamiento interplanar común en los sistemas conjugados (compuestos aromáticos)<sup>6</sup>. Ambos son picos característicos del

nitruro de carbono lo que nos indica que la fase  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  se sintetizó correctamente; pasando de una estructura amorfa (melamina) a una estructura cristalina ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ).<sup>20</sup>

Para observar los efectos en las propiedades ópticas del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  se estudió mediante UV-Vis-NIR. La Figura 8b, presenta el espectro de absorción de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  que tuvo una absorbancia máxima en 369 nm atribuida a la transición  $\pi\text{-}\pi^*$  de los anillos asignados de la especie  $\text{C-N=C}$ . Además, a partir del espectro de absorción se obtuvo un band gap de 2.27 eV correspondiente al  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Se pudo observar que las propiedades ópticas del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  son muy diferentes a las de su precursor, la melamina (Figura 8b) lo que corrobora la conversión de melamina a nitruro de carbono gráfico.

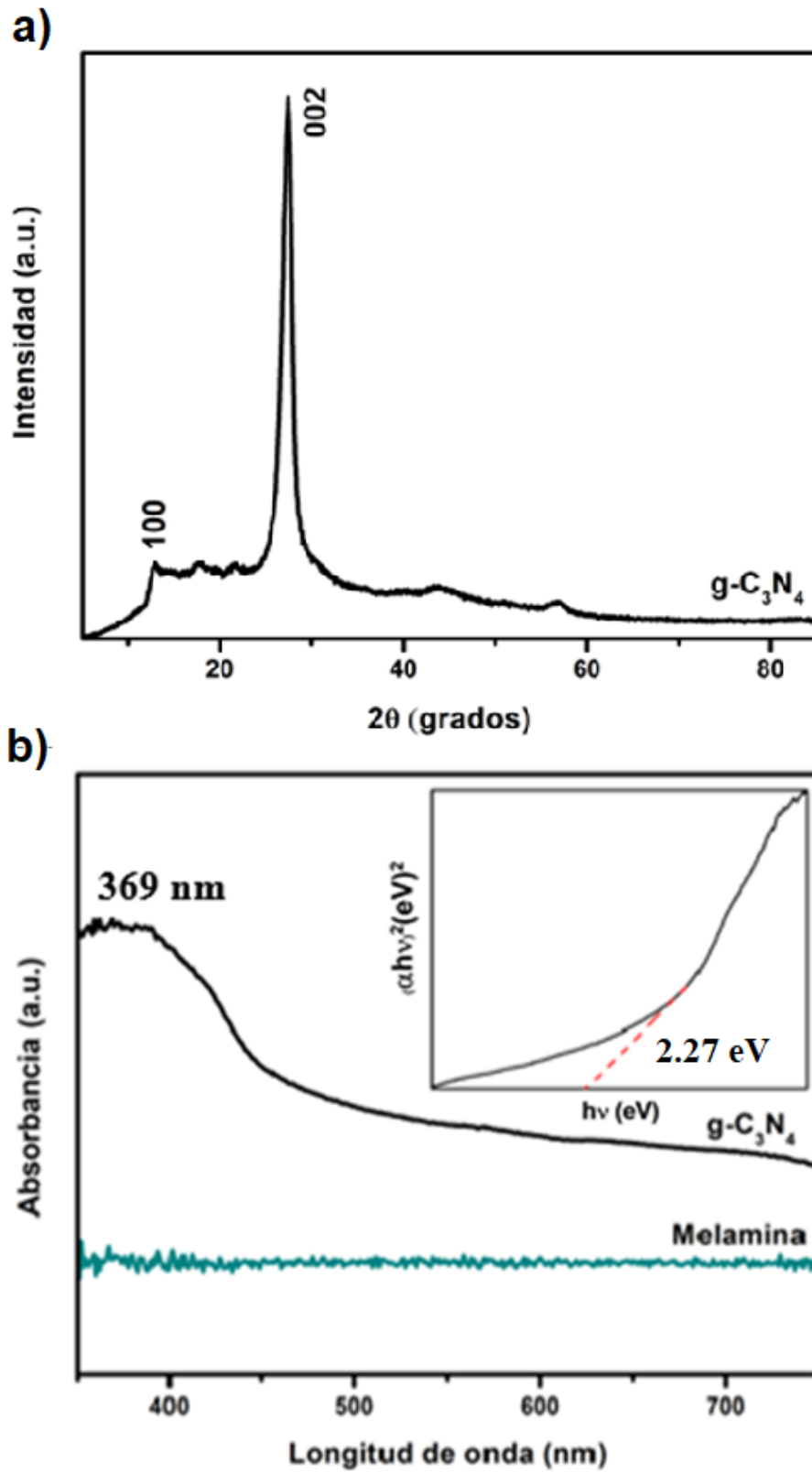


Figura 8. a) Difracción de rayos X de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, b) espectros de absorción de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y melamina.

Se analizó la muestra de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> después de la molienda criogénica mediante UV-Vis-NIR y difracción de rayos X. La Figura 9a presenta el espectro de absorción del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> criomolido que obtuvo una absorbancia máxima de 351 nm atribuido a la transición  $\pi$ - $\pi^*$  del anillo aromático <sup>29</sup>, el espectro tuvo un leve corrimiento hipsocrómico en comparación con la absorbancia máxima de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (369 nm) lo cual, puede ser atribuida a un cambio en la cristalinidad del material debido a la incorporación de defectos y disminución en el tamaño de partícula después de la molienda <sup>20</sup>. Se observó un pico adicional a 222 nm atribuido a posibles restos de melem (triamino-*s*-heptazina) <sup>19</sup>. El patrón de difracción de rayos X para el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> criomolido (Figura 9b) muestra los picos correspondientes al g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Sin embargo, estos picos presentan una menor intensidad y son más anchos lo cual puede ser atribuido a una pérdida de la cristalinidad debido a la molienda. Esto corrobora que no hay un cambio en la composición, pero si en el tamaño y en la cristalinidad del material después del tratamiento mecánico.

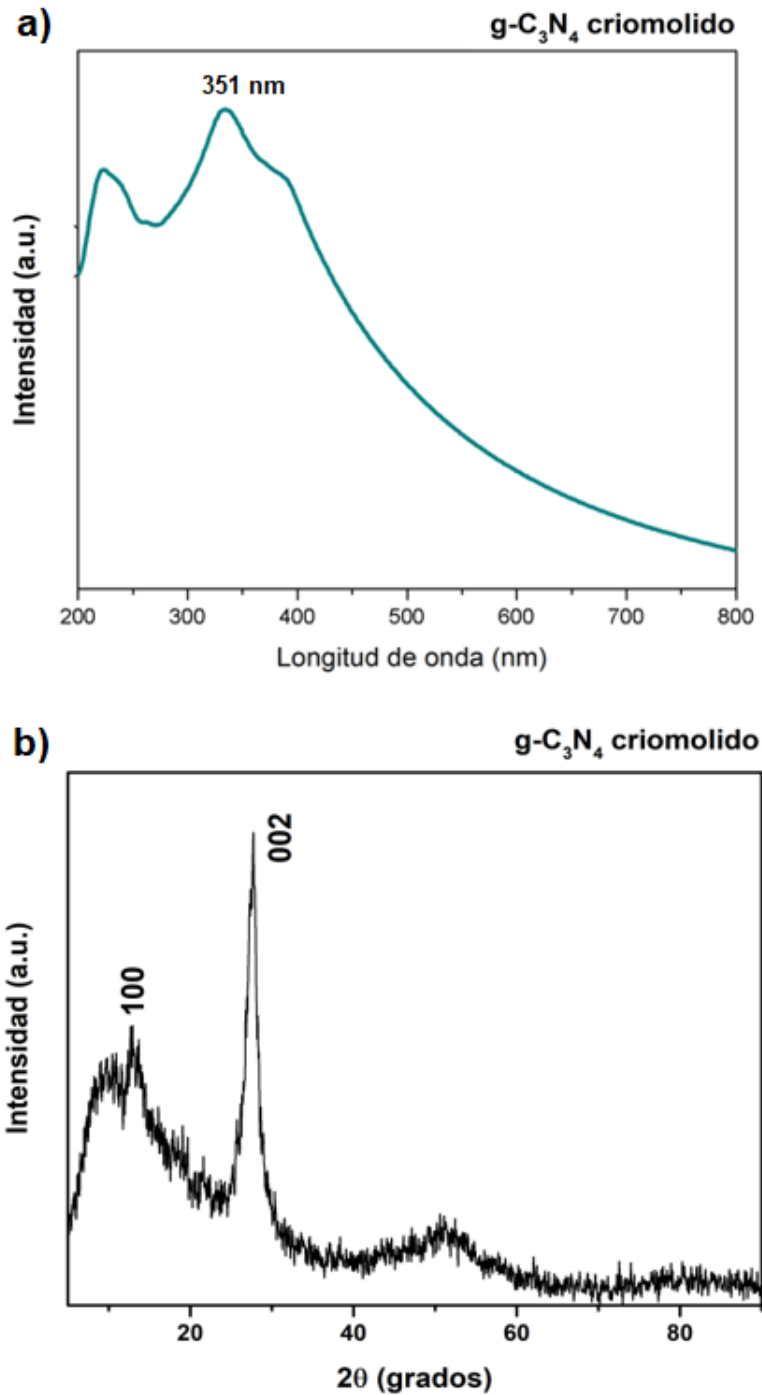


Figura 9. Caracterización de la muestra g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> criomolido: a) Espectro de absorción UV-Vis-NIR y b) difracción de rayos X.

Se realizó un estudio de la morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Se analizaron los materiales de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> antes y después de la molienda mecánica (criomolienda). La Figura 10 presenta las micrografías

correspondientes, se observa que para la muestra de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (Figura 10a) presenta una morfología irregular donde se encuentran desde hojuelas hasta partículas pequeñas, dicha morfología es característica del material, y el tamaño de partícula es muy variado lo cual es debido al método de obtención. Para la muestra de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  criomolido (Figura 10b) se observa solo una disminución en el tamaño y además las hojuelas se encuentran redondeadas en sus bordes debido al tratamiento mecánico. Es importante mencionar que las imágenes presentan un fuerte efecto de carga asociado a la baja conductividad del material<sup>9</sup>, lo que dificulta la adquisición de imágenes mediante SEM, sin ser recubiertas.

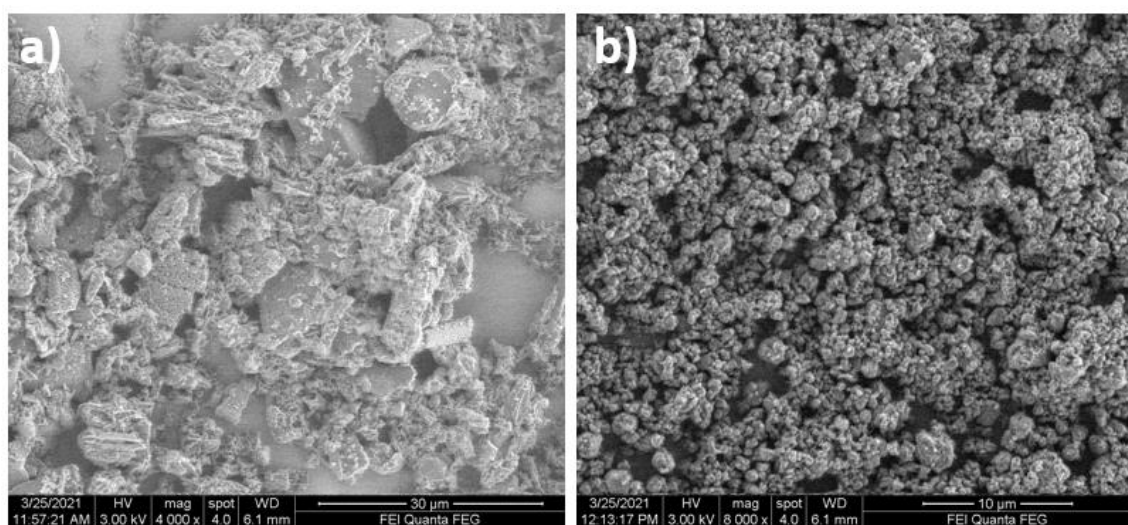


Figura 10. Micrografías de SEM de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  a) antes y b) después de la molienda mecánica.

### 3.2. Obtención de puntos cuánticos de $g\text{-C}_3\text{N}_4$

La disminución del tamaño del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  mediante molienda criogénica (criomolienda) favorece la reactividad del material por la presencia de bordes con defectos<sup>30</sup>, por lo que se utilizó  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  como precursor para la obtención de nanopartículas. El  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  criomolido se dispersó en diferentes solventes y se sometió a un tratamiento de ultrasonido. La preparación de las nanopartículas consistió en el rompimiento de las hojuelas mediante el uso de la frecuencia de ultrasonido y como primera observación hubo un cambio en la coloración, el  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  color amarillo al dispersarlo se hizo color blanco lechoso (figura 11).



Figura 11. Dispersión de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por ultrasonido.

Diversos trabajos han reportado el uso de una fuente de ultrasonido para disminuir el tamaño de partícula, inducir reacciones químicas o modificar la microestructura, esto ha contribuido a la preparación de nanopartículas de diversa naturaleza, microestructura y morfología <sup>22,31</sup>. Las dispersiones fueron analizadas mediante espectroscopia de UV-Vis-NIR y espectroscopía de fotoluminiscencia. En el espectro de absorción óptica típico del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se pueden observar dos máximos de absorción en UV-VIS-NIR debido a la transición  $\pi$ - $\pi^*$  de los anillos s-triazina y la transición  $n$ - $\pi^*$  de los grupos carbonilo con la cola de adsorción extendiéndose hacia la región visible (400 nm) <sup>9</sup>. En la figura 12 se muestran los espectros de absorción para las dispersiones de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en agua desionizada, acetona y DMF. Se observó que la dispersión en agua desionizada y DMF, presentan una clara banda de absorción excitónica, mientras que la dispersión en acetona no es muy evidente. El máximo de absorción para todas las dispersiones presenta un corrimiento hipocrómico, en comparación con la absorbancia máxima del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (369 nm), este corrimiento es debido a la disminución del tamaño de partícula del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mostrando un claro efecto de confinamiento. Los espectros de las dispersiones de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, sin embargo,

mostraron diferencias entre las absorbancias máximas dependiendo del solvente en el que se obtuvieron. Para la dispersión en agua desionizada se obtuvo una absorbancia máxima en 327 nm, para la dispersión en acetona se obtuvo una absorbancia máxima en 324 nm y para la dispersión en DMF se obtuvo una absorbancia máxima en 313 nm, estas diferencias en las absorbancias máximas son atribuidas a diversos factores, posiblemente el tamaño de la partícula, la concentración de las nanopartículas en el medio, la estabilidad coloidal en el medio, la modificación superficial durante el tratamiento del ultrasonido.



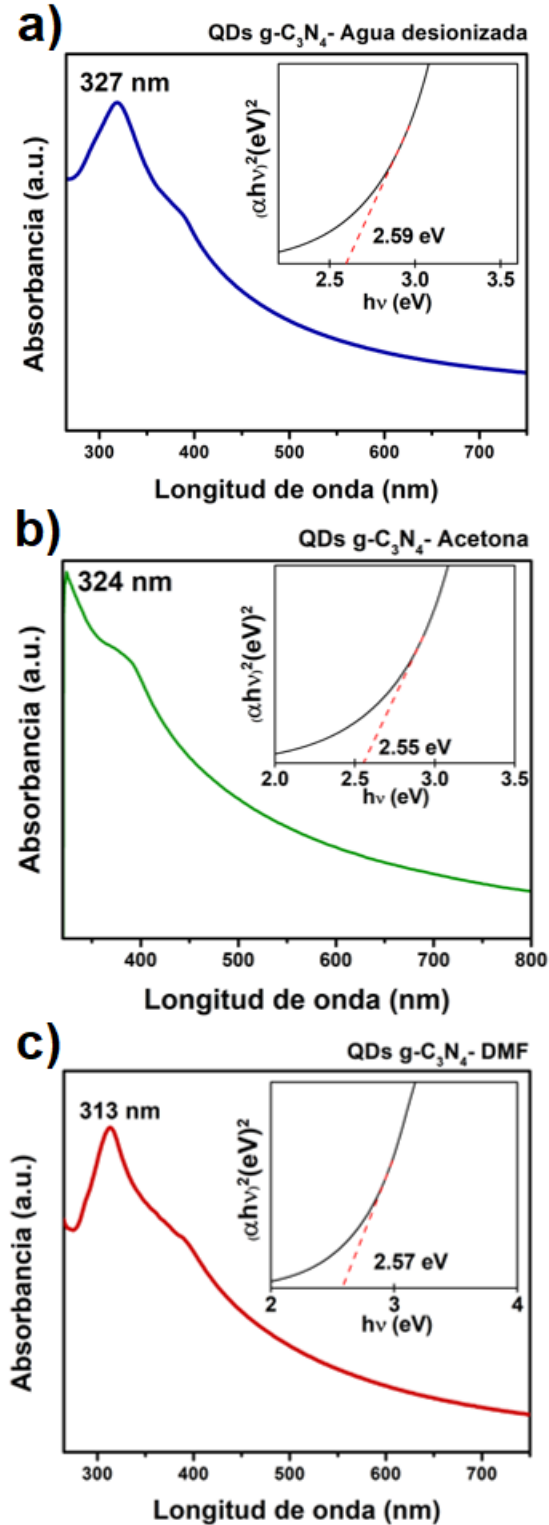


Figura 12. Espectros de absorción UV-Vis-NIR de las dispersiones de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en a) agua desionizada, b) acetona y c) DMF obtenidos después del tratamiento por ultrasonido.

A partir de los espectros de absorción se obtuvieron los valores de la brecha de energía (band gap) como se muestra en las respectivas imágenes en la figura 12. Se observa que para la dispersión de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en agua desionizada toma un valor de 2.59 eV, para la dispersión en DMF el valor encontrado fue de 2.57 eV y finalmente para la dispersión en acetona el valor fue de 2.55 eV. Estos valores son mayores que el observado para el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2.27 eV) lo que sugiere un efecto de confinamiento debido a la disminución del tamaño de partícula durante el tratamiento de ultrasonido. Este efecto ha sido observado en otras nanoestructuras de semiconductores, en donde relacionan la disminución en el tamaño con el incremento en el band gap <sup>18</sup>.

Para complementar el estudio de las propiedades ópticas de las nanopartículas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se llevó a cabo un estudio de fotoluminiscencia del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> criomolido y de las dispersiones de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Se realizaron experimentos a diferentes longitudes de onda de excitación, tomando en cuenta el espectro de absorción de cada una de las muestras. El espectro de fluorescencia de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> criomolido tuvo un barrido de excitación en el intervalo de longitud de onda de 290 nm a 420 nm (Figura 13a) y se encontró que la emisión máxima de luz visible fue a 448 nm bajo una longitud de onda de excitación de 392 nm. Para la dispersión en agua desionizada se obtuvieron varios espectros de fluorescencia utilizando un barrido de excitación en el intervalo de longitud de onda de excitación de 290 nm a 421 nm (figura 13b) y se encontró que la emisión máxima de luz visible fue a 435 nm bajo una longitud de onda de excitación de 322 nm. Se adquirió también su respectivo espectro de excitación y se puede observar que muestra más de un pico por lo que se obtuvieron espectros de emisión tomando en cuenta los valores máximos de los picos de excitación a 368 nm y 290 nm. Obteniéndose emisiones a 436 nm y 431 nm respectivamente lo que quiere decir que aun variando la longitud de onda de excitación hay emisión de luz visible entre 430 y 436 nm. Para la dispersión en acetona, el análisis se realizó bajo un intervalo de longitud de onda de excitación desde 310 nm a 420 nm (figura 13c) y el espectro con una emisión máxima en la luz visible a 438 nm fue aquel obtenido bajo una longitud de onda de excitación

de 350 nm. Mientras que para la dispersión en DMF, el intervalo de excitación utilizado fue entre 255 nm y 425 nm (figura 13c) obteniéndose un espectro con emisión máxima de luz visible a 450 nm a una longitud de onda de excitación de 314 nm. Se observó un espectro de emisión ancho y tal como ocurrió con el agua desionizada se observó también que el espectro de excitación presenta dos máximos. Se adquirieron los respectivos espectros de emisión para la dispersión en DMF y presentaron una emisión máxima de luz visible a 436 nm y a 440 nm bajo una longitud de onda de excitación de 346 nm y 371 nm respectivamente. El espectro ancho de excitación indica que el material puede ser excitado prácticamente en todo el intervalo de longitud de onda de excitación estudiado y va a presentar emisión de fluorescencia para los QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en DMF dentro del rango de 435 – 445 nm. Como resultado de los espectros de fluorescencia, las tres diferentes dispersiones de puntos cuánticos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mostraron luminiscencia azul brillante bajo excitación UV como se muestra en el recuadro de cada espectro (Figura 13) incluso más brillante que el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> criomolido. De manera que pueden ser evaluados para su aplicación como sensores fluorescentes.

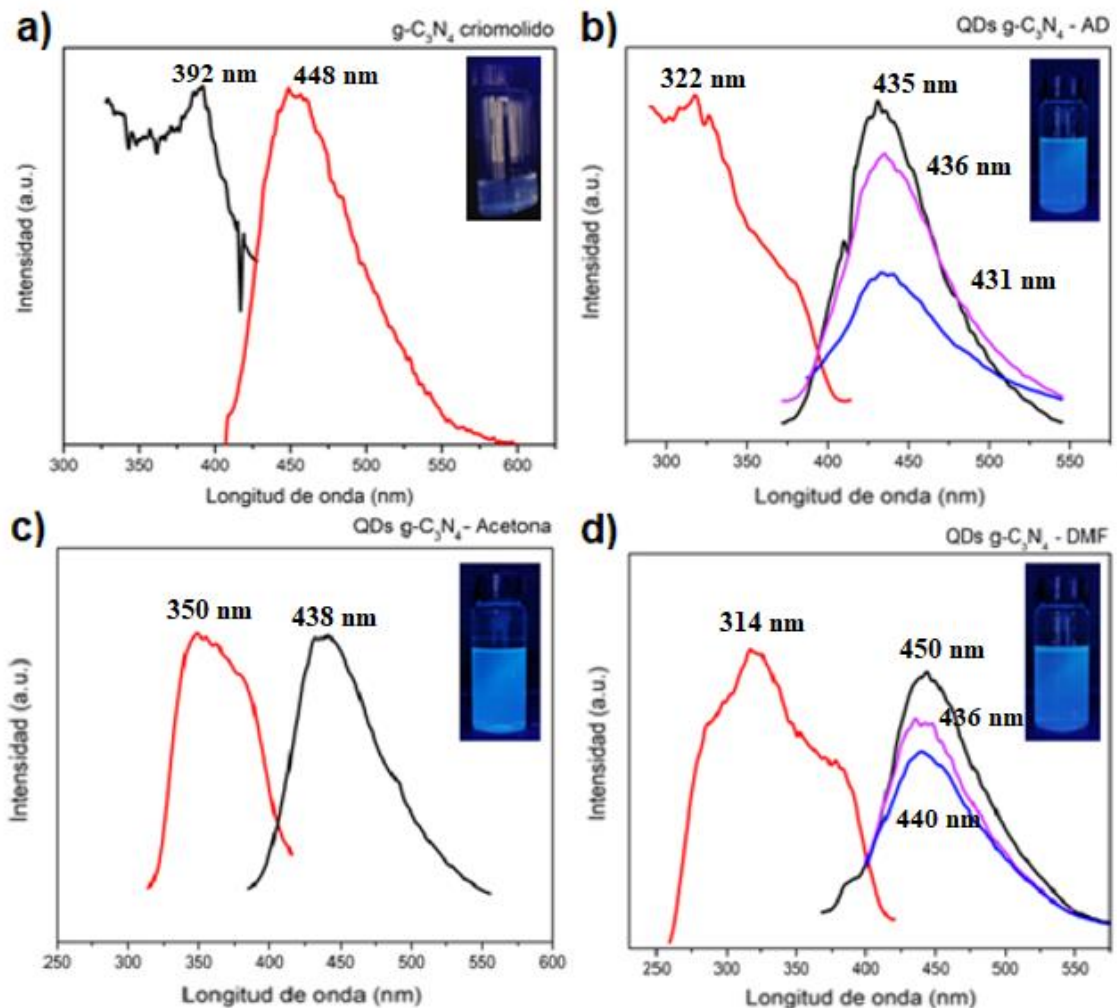


Figura 13. Espectros de fluorescencia de a)  $g-C_3N_4$  criomolido, QDs de  $g-C_3N_4$  en b) agua desionizada, c) acetona y d) DMF.

### 3.3. Potencial zeta

Los valores de potencial zeta ( $\zeta$ ) para las disoluciones de puntos cuánticos de  $g-C_3N_4$  en agua desionizada, acetona y DMF presentaron valores negativos como se muestra en la tabla 1. Los valores negativos pueden deberse a las vacantes intrínsecas rodeadas de átomos de nitrógeno dentro de la estructura de s-triazina e interacciones con iones hidrógeno que sufre la estructura en sus bordes. La presencia de una carga en la superficie de las nanopartículas se asocia también con la estabilidad coloidal de las mismas, por lo que se puede deducir que la dispersión de puntos cuánticos de  $g-C_3N_4$  en agua desionizada

tiene mayor estabilidad, dado a que el valor de potencial  $\zeta$  es más negativo que en acetona y DMF.

**Tabla 1**

Potencial  $\zeta$  de las dispersiones de puntos cuánticos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en diferentes solventes.

<b>QDs g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	<b>Potencial <math>\zeta</math> (mV)</b>
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (bulk)</b>	-40.6
<b>Agua desionizada</b>	-47.5
<b>Acetona</b>	-9.9
<b>DMF</b>	-20.3

### 3.4. Estudio de la morfología y estructura de las nanopartículas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por TEM.

La morfología y estructura de los puntos cuánticos se analizó mediante microscopía electrónica de transmisión. Las imágenes se encuentran en la figura 14. Se observó que todas las dispersiones presentan nanopartículas con morfología cuasi esférica (0D). Se analizó la distribución de tamaño de partícula y se observa que cambió de acuerdo con el solvente utilizado, para el agua desionizada el tamaño de la mayoría de los puntos cuánticos está entre 2.5 - 3 nm, para las nanopartículas obtenidas en acetona está entre 3.5 - 4 nm y la distribución de tamaño en las nanopartículas obtenidas en DMF está entre 4.5 – 5 nm. La variación de tamaño de partícula dependió de la interacción del solvente con la estructura del nitruro de carbono grafítico, esto es, dependiendo de las propiedades del solvente (viscosidad, polaridad, estructura, densidad, índice de refracción) este actúa de forma diferente con el nitruro de carbono grafítico, de manera que la capacidad de solvatación hace que disminuya el tamaño de partícula y también que se mantenga estable respecto al tamaño. Se puede observar también que las nanopartículas obtenidas en agua desionizada tienen una menor distribución de tamaño, con tendencia a la monodispersión que aquellas preparadas en acetona y DMF (Figura 14), por lo que estos resultados muestran que en agua desionizada es mayor la eficiencia en la producción de

nanopartículas de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  mediante ultrasonido. Estos resultados son consistentes con lo obtenido en el análisis de potencial  $\zeta$ , donde las nanopartículas con mayor estabilidad coloidal fueron aquellas obtenidas en agua desionizada.

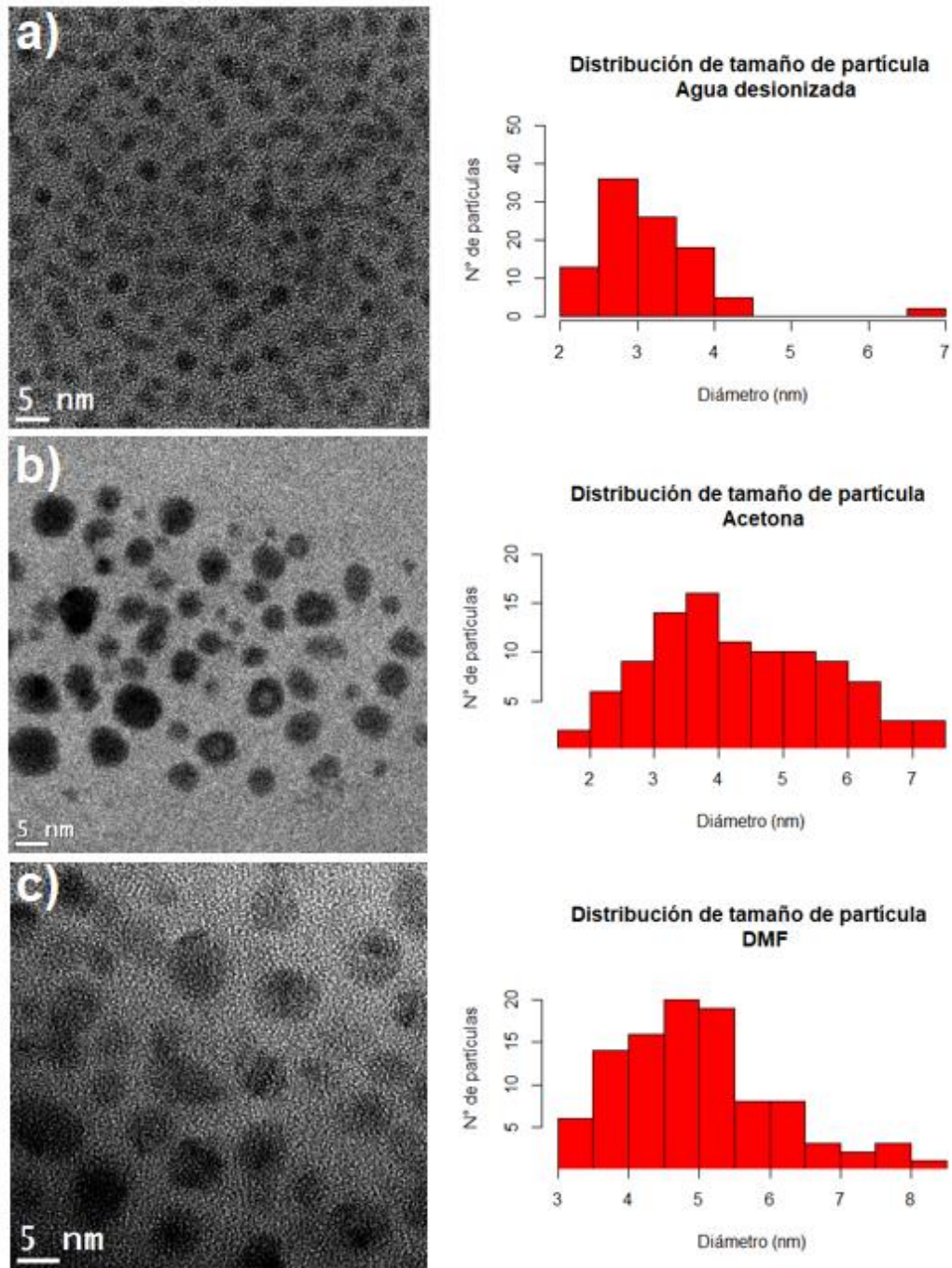


Figura 14. Micrografías obtenidas por TEM y evaluación de la distribución de tamaño de partícula de QDs de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  preparadas en a) agua desionizada, b) acetona y c) DMF.

La figura 15 muestra imágenes de TEM de alta resolución (TEMHR) muestran las distancias interplanares para los puntos cuánticos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dispersos en agua desionizada, acetona y DMF, siendo las distancias interplanares de 0.29 nm, 0.31 nm y 0.21 nm respectivamente, dichas distancias corresponden a los planos de difracción de (200), (110) y (120). La difracción de electrones de área seleccionada (SAED) de las dispersiones de los puntos cuánticos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exhiben anillos de difracción relacionados con los anillos que presenta el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en bulk <sup>7</sup>. Los anillos de difracción mostraron planos de (202), (200) y (002) atribuidos a la estructura cristalina del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> donde el plano cristalino (002) corresponde a la estructura similar al grafito <sup>32</sup>, el plano cristalino (202) corresponde a los anillos aromáticos y el plano cristalino (200) corresponde a la estructura de las unidades triazina <sup>33</sup>.



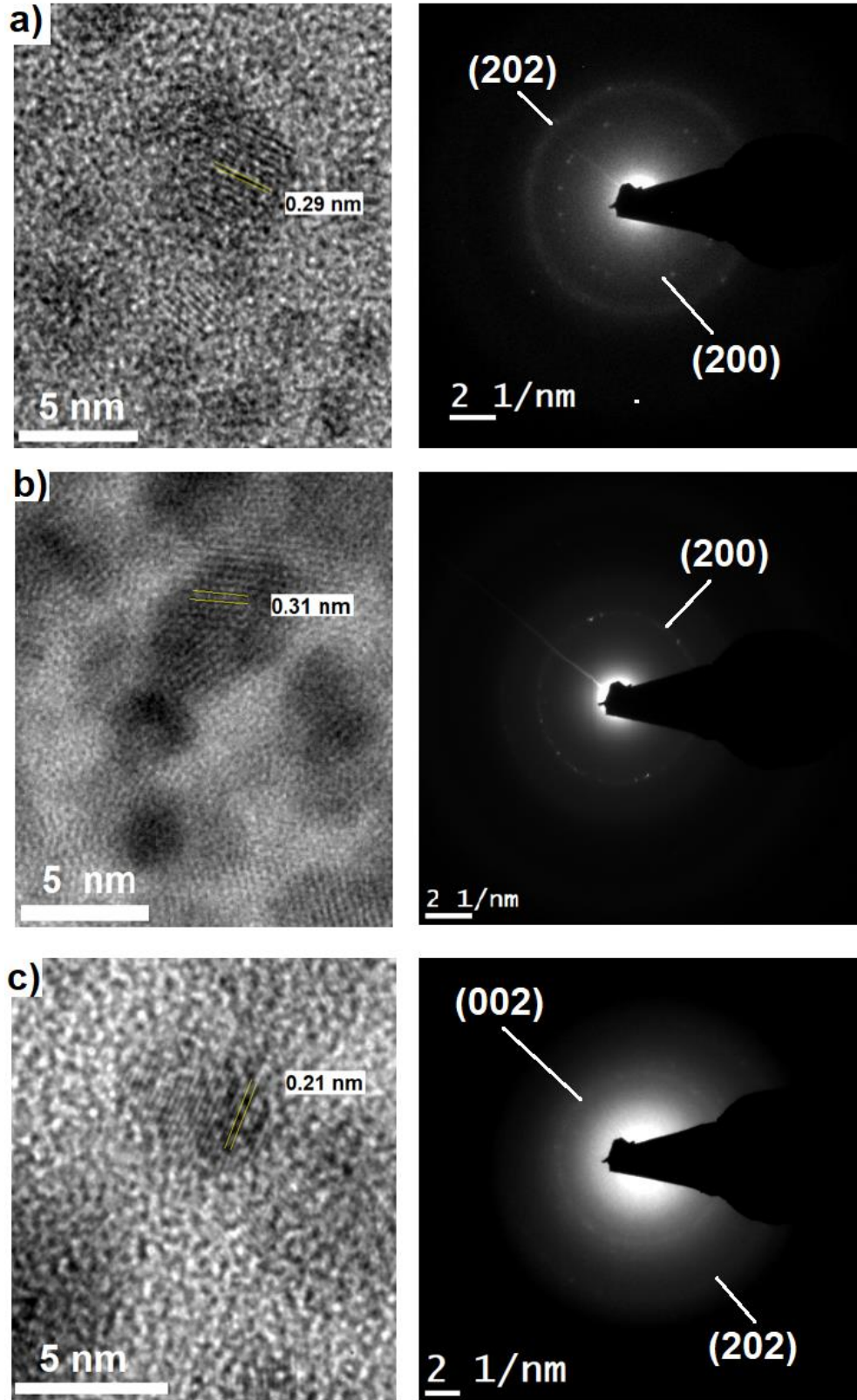


Figura 15. Distancias interplanares con sus respectivos SAED de QDs de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  en a) agua desionizada, b) acetona y c) DMF.



Los resultados obtenidos de la morfología de las nanopartículas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> donde el tamaño de partícula es menor al radio de excitón de Bohr que se encuentra en la escala de 6.4 nm<sup>34</sup> junto con el resultado de las propiedades ópticas que muestran un incremento en el band gap y el incremento de propiedades fotoluminiscentes, corroboran el efecto de confinamiento cuántico y la obtención de puntos cuánticos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Se ha reportado que el rendimiento cuántico incrementa las propiedades fotoluminiscentes de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bulk (5.2%)<sup>20</sup> a las nanopartículas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (42%-46%)<sup>35</sup>.

### **3.5. Estudio de la estructura química de los QDs g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mediante técnicas espectroscópicas.**

Para analizar la composición química de los puntos cuánticos se realizaron análisis de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía de fotoelectrón de rayos X (XPS). La Figura 16 muestra los espectros obtenidos mediante FTIR donde se comparó la fase de nitruro de carbono grafitico (bulk) con los puntos cuánticos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

El espectro de FTIR del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (figura 17a) mostró una banda característica a 815 cm<sup>-1</sup> relacionado con la vibración del enlace C-N en los heterociclos de la triazina. Se observó otra banda en 1237 cm<sup>-1</sup> atribuida a la vibración del esqueleto aromático específico de nitruro de carbono. Se observó una banda ancha a 3243 cm<sup>-1</sup> debido al estiramiento de grupos amino no condensados -NH<sub>2</sub> y al grupo N-H en la superficie del nitruro de carbono<sup>29</sup>. Los espectros de los puntos cuánticos de nitruro de carbono grafitico (figura 16b, 16c, 16d) fueron adquiridos mediante ATR utilizando un accesorio para la dispersión, sin embargo, no mostraron ningún pico relacionado con ellos, se observó que muestran los espectros característicos de los solventes en cada caso, agua desionizada, acetona y DMF; esto se puede atribuir que la concentración de nanopartículas en el medio es muy baja y la sensibilidad del equipo no fue suficiente para analizarlos.

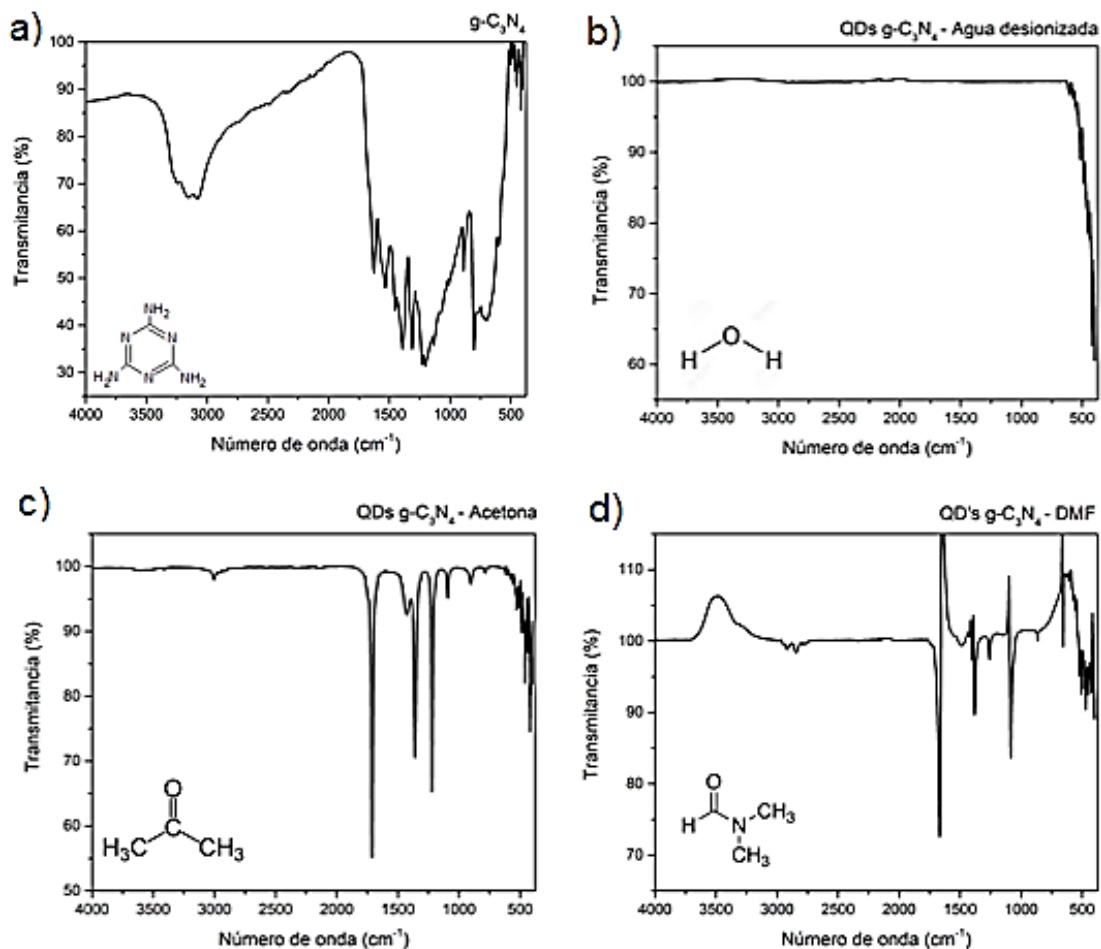


Figura 16. Espectros de FTIR de a)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , QDs de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  en a) agua desionizada, c) acetona y d) DMF.

La composición química de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  criomolido y puntos cuánticos de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  en sus diferentes dispersiones fueron analizadas por XPS. Los espectros de estudio muestran que la composición elemental consiste principalmente de carbono (C), nitrógeno (N) y oxígeno (O) en cada fase de la síntesis. El análisis de espectros de alta resolución de C1s, N1s y O1s se muestran en la Figura 17 para cada muestra correspondiente. El ajuste no lineal para C1s resultó en cuatro picos para todas las muestras, asociadas con especies C-C (284.5 eV), C-O (285.6 eV), C-(N)<sub>3</sub> (288.2 eV), C=O (289.6 eV). Los espectros C1s para la muestra de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  criomolido (figuras 17a, 17b) permanecen de igual intensidad, aunque el  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  criomolido tiene menor

tamaño de partícula que el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bulk aún permanece la misma cantidad de especies en la superficie. Los espectros de C1s para las muestras de puntos cuánticos presenta muy diferente distribución de especies químicas y diferencias en sus intensidades. La intensidad depende del número de especies en la muestra. El espectro de C1s de la dispersión en Agua desionizada presenta una distribución de especies químicas muy similares a las de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> criomolido, con la diferencia de una mayor intensidad del pico correspondiente a la especie C-C/C-N-C y del pico de C-O. Esto sugiere que la disminución de tamaño de partícula se debe al rompimiento de las láminas y durante este proceso en los bordes hay una incorporación de especies de oxígeno. Esto también da lugar a un incremento en la carga superficial negativa observada en el potencial  $\zeta$ .

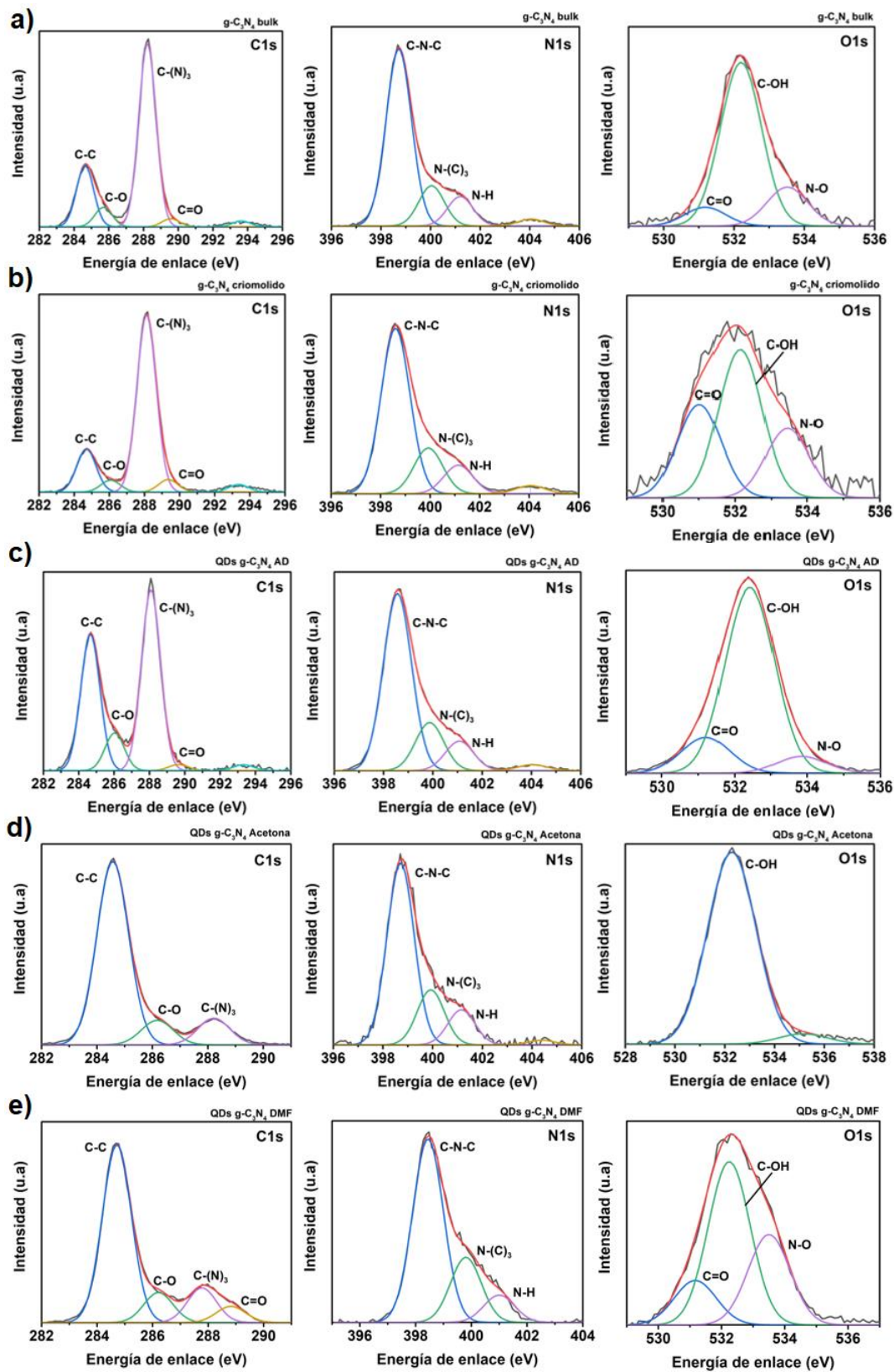


Figura 17. Espectros XPS de  $g-C_3N_4$  a) bulk, b) criomolido c) QDs en agua desionizada, d) QDs en acetona y e) QDs en DMF.

Por otro lado, los espectros de C1s de las dispersiones en DMF y acetona presentan una mayor diferencia con la muestra original. El pico correspondiente a la especie C-(N)<sub>3</sub> s-triazina presenta una menor intensidad. Esto puede deberse a una mayor modificación química en estos solventes. Se observa también un aumento de la intensidad de los picos de las especies de carboxilatos (C-O y C=O), esto puede ser causado por la interacción del solvente utilizado. En la dispersión en DMF los picos de las especies de carboxilatos son más intensos que en agua desionizada, en cambio, la dispersión en acetona no muestra el pico correspondiente a C=O (289.6 eV). Aunque las diferencias en la estructura cristalina estudiada mediante TEM no fueron muy evidentes, la composición química se ve claramente influenciada por el medio en el que se lleva a cabo la preparación de las nanopartículas. El análisis del espectro de O1s corroboró la presencia de carboxilatos en todas las muestras exhibiendo un pico con una energía de enlace de 531.1 eV para C=O y otro con una energía de enlace de 532.2 eV para C-OH permaneciendo con la misma intensidad para todas las muestras, excepto en la dispersión en acetona donde se observa un solo pico correspondiente a C-OH. Se puede observar un tercer pico correspondiente a la especie N-O de mayor intensidad para los puntos cuánticos en DMF. El ajuste no lineal para el pico N1s resultó en tres picos para todas las muestras a 398.7, 400.04 y 401.2 eV, correspondientes a enlaces C-N-C, N-(C)<sub>3</sub> y NH (N-(H)<sub>2</sub>) respectivamente, lo que puede indicar la preservación de las unidades de triazina del bulk a los puntos cuánticos. El pico adicional observado en los espectros C1s (293.6 eV) y N1s (404.02 eV) de todas las muestras analizadas excepto DMF es debido a la señal satélite  $\pi$  de los sistemas conjugados.

### **3.6. Estudio de detección por fluorescencia**

#### **3.6.1. Sistema ON-OFF con Fe<sup>3+</sup>**

Las dispersiones de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtenidas en diferentes solventes se estudiaron como sensores de fluorescencia en sistemas ON-OFF. Después de realizar estudios preliminares con soluciones de metales se encontró que

utilizando  $\text{Fe}^{3+}$  se observa una disminución de la intensidad fluorescente. Se realizaron experimentos para construir una curva de calibración de  $\text{Fe}^{3+}$  por lo que se adquirieron los espectros a diferentes concentraciones y se encontró que la intensidad de la fluorescencia disminuyó conforme aumentó la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  en la dispersión con puntos cuánticos. Este comportamiento fue similar para todos los sistemas de QDs de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  en cualquier solvente (agua desionizada, acetona, DMF). En la figura 18 se puede observar que la intensidad de fluorescencia comenzó a disminuir utilizando la concentración de  $3.3 \times 10^{-5}$  M de  $\text{Fe}^{3+}$  y la disminución completa de la intensidad de fluorescencia, de acuerdo con la sensibilidad del equipo utilizado, fue con la concentración de 0.1 M de  $\text{Fe}^{3+}$ .

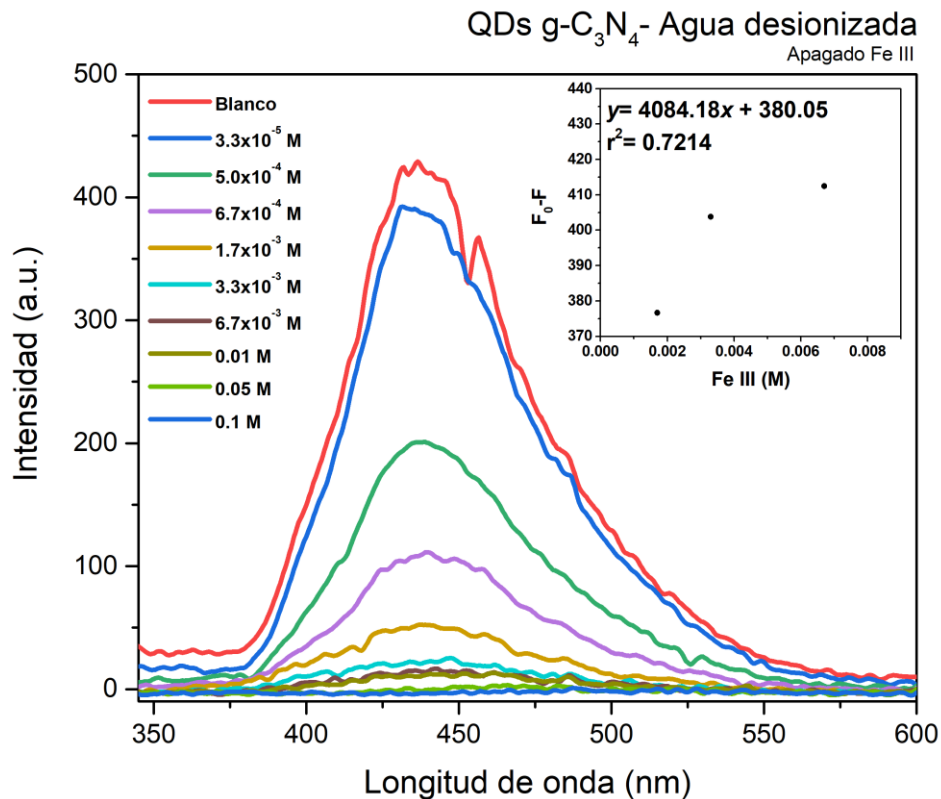


Figura 18. Espectro de fluorescencia, sistema ON-OFF utilizando  $\text{Fe}^{3+}$  en dispersión de QDs de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  en agua desionizada.

Para la dispersión de puntos cuánticos en acetona (figura 19) la intensidad de fluorescencia comenzó a disminuir al utilizar una concentración de  $2.6 \times 10^{-6}$  M de  $\text{Fe}^{3+}$  y la disminución completa de intensidad de fluorescencia fue con la concentración de  $1.7 \times 10^{-3}$  M.

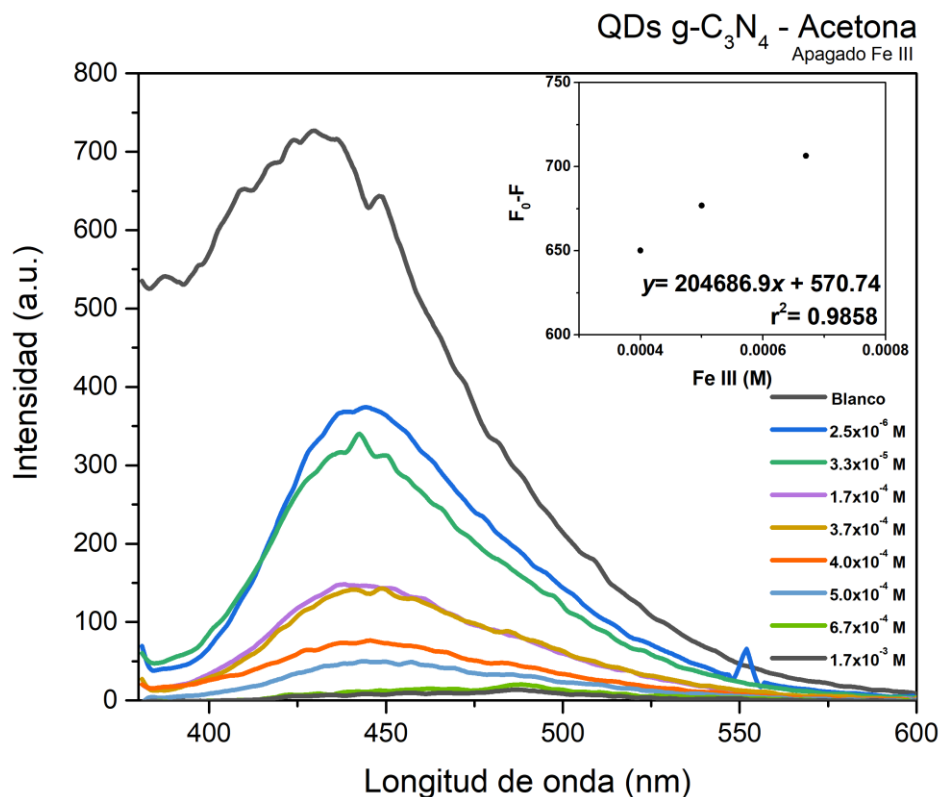


Figura 19. Espectro de fluorescencia, sistema ON-OFF utilizando Fe<sup>3+</sup> en dispersión de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en acetona.

Mientras que para la dispersión de puntos cuánticos en DMF (figura 20) la intensidad de fluorescencia comenzó a disminuir al utilizar una concentración de 2.5 × 10<sup>-6</sup> M y la disminución completa de intensidad de fluorescencia fue con la concentración de 0.01 M de Fe<sup>3+</sup>. Estos resultados muestran que la sensibilidad de la fluorescencia de las dispersiones a la presencia de Fe<sup>3+</sup> varió considerablemente con el solvente en el que se prepararon. Para los puntos cuánticos en acetona y DMF se necesitó una concentración menor que en agua desionizada para que comenzara a disminuir la intensidad de fluorescencia, en cambio, para la disminución completa se necesitó una concentración baja de Fe<sup>3+</sup> para la dispersión en acetona y una concentración mayor de Fe<sup>3+</sup> para agua desionizada, en este caso el apagado con Fe<sup>3+</sup> en los puntos cuánticos en acetona fue más favorable que en agua desionizada y DMF.

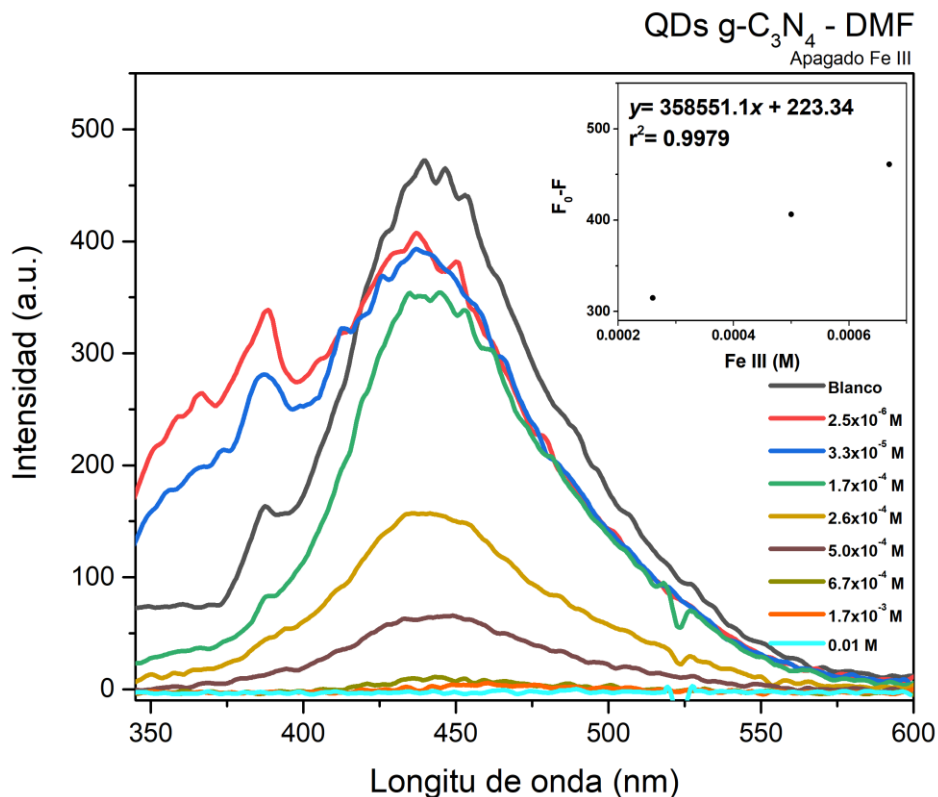


Figura 20. Espectro de fluorescencia, sistema ON-OFF utilizando Fe<sup>3+</sup> en dispersión de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en DMF.

Sin embargo, para entender el fenómeno que está ocurriendo, es necesario clarificar el mecanismo de detección o extinción (quenching) de la fluorescencia en las dispersiones de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Existen dos mecanismos principales de detección, la extinción y la recuperación de fluorescencia. Estos mecanismos son utilizados para detectar analitos. En la extinción de fluorescencia, el material fluorescente puede disminuir o perder la fluorescencia completamente al estar en contacto con determinada sustancia, diferentes procesos pueden provocar dicha extinción, tales como reacciones del estado excitado, transferencia de energía, formación de complejos y quenching por colisiones moleculares<sup>17</sup>. El mecanismo de recuperación de fluorescencia se puede dar por el vencimiento eventual del estado apagado, por medio de reacciones redox, la descomposición del complejo o añadiendo una especie fluorófora.



En las figuras 18, 19 y 20 los recuadros muestran la dependencia de PL de la concentración de iones  $\text{Fe}^{3+}$  en términos de  $F_0-F$  donde  $F_0$  es la intensidad de PL máxima de las dispersiones de los QDs de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  en agua desionizada, acetona y DMF; y  $F$  es la intensidad de PL medida después de cada adición de solución de  $\text{Fe}^{3+}$ . Para la dispersión de QDs de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  en agua desionizada la intensidad de PL de QDs  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  muestra una regular relación lineal entre la intensidad ( $F_0-F$ ) y la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $[C]$ ) en el rango de  $1.7 \times 10^{-3} - 6.7 \times 10^{-3}$  M, la relación pierde linealidad por debajo y arriba de este rango. El cálculo de límite de detección (LOD) se realizó a partir del ajuste lineal de los datos, para cada dispersión (agua desionizada, acetona y DMF) (Tabla 2). Resultando para la dispersión de QDs de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  en agua desionizada en  $F_0-F=4084.18[C]+380.05$  con un coeficiente de correlación de 0.7214, bajo esta condición el LOD fue de 0.138 M basado en  $\sigma/k$ ;  $\sigma$  es la desviación estándar de la medición del blanco con  $n=4$  que corresponde a la desviación estándar obtenida de cuatro mediciones y  $k$  es la pendiente entre la intensidad de fluorescencia y la concentración. Para las dispersiones en acetona y DMF se siguió la misma metodología en la obtención del LOD.

Para la dispersión de QDs de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  en acetona la intensidad de PL de QDs  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  muestra una buena relación lineal entre la intensidad y la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  en el rango de  $3.7 \times 10^{-4} - 6.7 \times 10^{-4}$  M la relación pierde linealidad por debajo y por arriba de este rango. Para el cálculo de LOD se obtuvo  $F_0-F=204686.9[C]+570.74$  con un coeficiente de correlación de 0.9858, bajo esta condición el LOD fue de 0.00098 M. Para la dispersión de QDs de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  en DMF la intensidad de muestra una buena relación lineal entre la intensidad y la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  en el rango de  $2.6 \times 10^{-4} - 6.7 \times 10^{-4}$  M, la relación pierde linealidad por debajo y por arriba de este rango. Para el cálculo de LOD se obtuvo  $F=358551.1[C]+223.34$  con un coeficiente de correlación de 0.9979, bajo esta condición el LOD fue de 0.081 M.

Entonces, las diferencias observadas en los límites de detección de cada sistema, puede ser atribuido a factores asociados a la disponibilidad de la

superficie de los QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para interactuar con el Fe<sup>3+</sup> y lograr de manera eficiente la transferencia de carga para la extinción de la fluorescencia. También no es posible descartar el rol que tiene la composición química de los QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que surge durante la obtención de QDs en ultrasonido, el solvente pueda modificar los bordes con nuevas funcionalidades que favorezcan o limiten la interacción con el Fe<sup>3+</sup> observándose un efecto en el límite de detección. Es decir, de los resultados de XPS se observa que los QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintetizados en acetona, presentan una mayor proporción de grupos funcionales de C-OH, lo cual sugiere que dichos grupos son determinantes en la adsorción superficial y consecuente detección de Fe<sup>3+</sup>.

### **3.6.2. Sistema ON-OFF con tetraciclina**

Se llevó a cabo un estudio de detección de tetraciclina por los diferentes sistemas de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. En el estudio de detección por fluorescencia del sistema ON-OFF se pudo observar la disminución de la intensidad de fluorescencia conforme aumentó la concentración de tetraciclina en la dispersión con puntos cuánticos en cualquier solvente (agua desionizada, acetona, DMF). En la figura 21 se observa que la intensidad de fluorescencia de la dispersión de puntos cuánticos en agua desionizada disminuyó con una concentración mínima de tetraciclina de  $3.3 \times 10^{-5}$  M y disminuyó completamente de acuerdo con la sensibilidad del equipo con una concentración de tetraciclina de 0.001 M. En la dispersión de puntos cuánticos en acetona (figura 22) se observó que la intensidad de fluorescencia disminuye con una concentración de  $3.3 \times 10^{-5}$  M de tetraciclina y la intensidad se extinguió completamente con una concentración de 0.001 M de tetraciclina. En cuanto al sistema de puntos cuánticos en DMF (figura 23) se observó que a una concentración de  $3.3 \times 10^{-5}$  M de tetraciclina la intensidad de fluorescencia disminuye y se extingue completamente con una concentración de 0.001 M de tetraciclina.

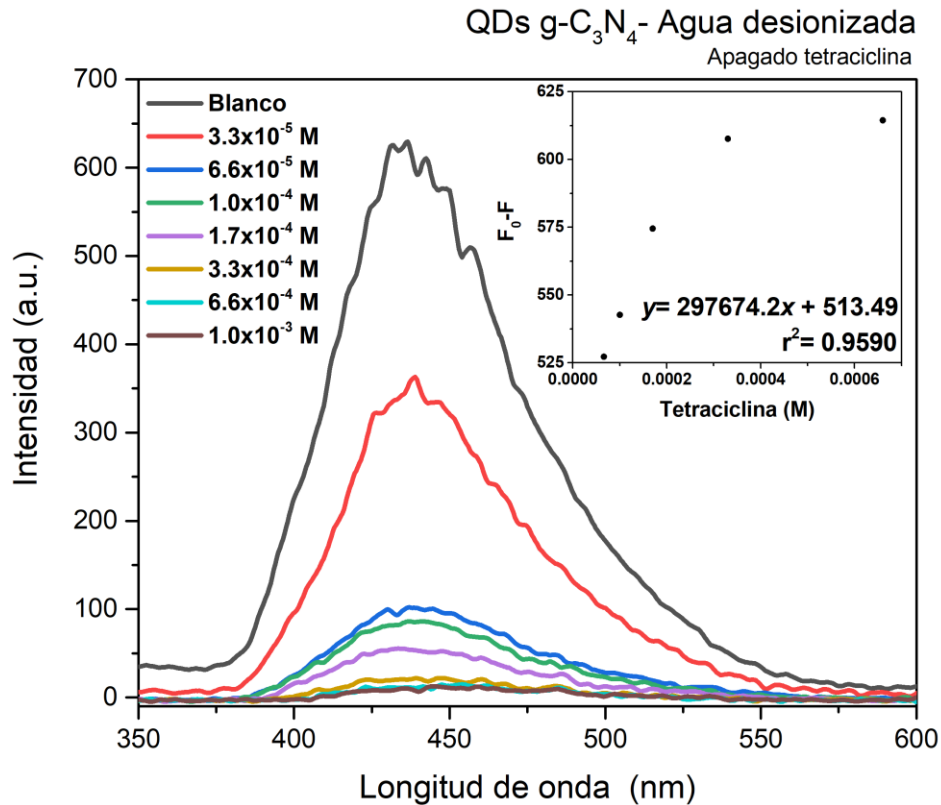


Figura 21. Espectro de fluorescencia, sistema ON-OFF utilizando tetraciclina en dispersión de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en agua desionizada

Las concentraciones necesarias para inducir una disminución en la intensidad de fluorescencia y las concentraciones donde la fluorescencia no es detectable son las mismas para todos los sistemas de puntos cuánticos; en agua desionizada, acetona y DMF. Se observó que sí presentaban diferencias en cuanto a la tendencia de extinción de la fluorescencia. Por ejemplo, se observó que para las dispersiones en acetona y DMF la disminución de la intensidad de fluorescencia es gradual, mientras que para la dispersión en agua desionizada al aumentar la concentración la disminución de intensidad es muy pronunciada. Se observó también que el espectro de fluorescencia con mayor concentración de tetraciclina (0.001 M) muestra una leve intensidad de PL en agua desionizada y DMF, en la dispersión de acetona no muestra intensidad alguna, lo que indica que el apagado en acetona es más favorable.

Para la dispersión de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en agua desionizada la intensidad de PL de QDs g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> muestra una relación lineal entre la intensidad (F<sub>0</sub>-F) y la

concentración de tetraciclina ([C]) en el rango de  $6.6 \times 10^{-5}$  –  $6.6 \times 10^{-4}$  M (recuadro figura 21), la relación pierde linealidad por debajo y arriba de este rango. El cálculo de límite de detección (LOD) se realizó a partir del ajuste lineal de los datos, para cada dispersión (agua desionizada, acetona y DMF). Resultando para la dispersión de QDs de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  en agua desionizada en  $F_0 - F = 297674.2[C] + 513.49$  con un coeficiente de correlación de 0.9361, bajo esta condición el LOD fue de 0.0019 M basado en  $3\sigma/k$ ;  $\sigma$  es la desviación estándar de la medición del blanco con  $n=4$  que corresponde a la desviación estándar obtenida de cuatro mediciones y  $k$  es la pendiente entre la intensidad de fluorescencia y la concentración. Para las dispersiones en acetona y DMF se siguió la misma metodología en la obtención del LOD.

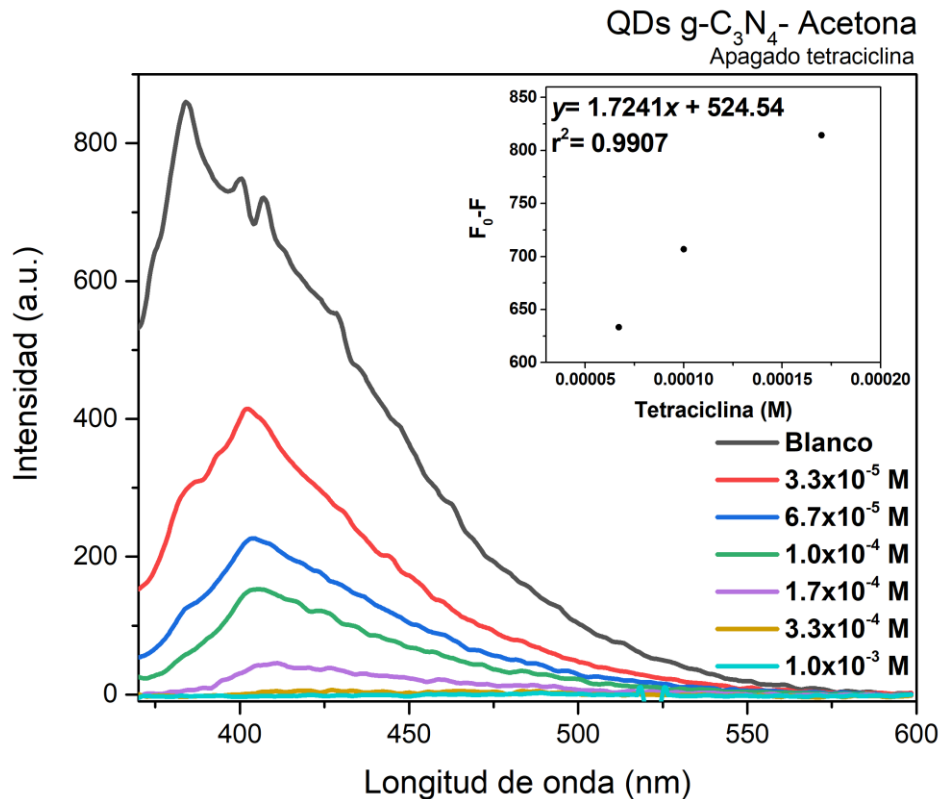


Figura 22. Espectro de fluorescencia, sistema ON-OFF utilizando tetraciclina en dispersión de QDs de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  en acetona

Para la dispersión de QDs de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  en acetona la intensidad de PL de QDs  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  muestra una buena relación lineal entre la intensidad y la concentración de tetraciclina en el rango de  $6.7 \times 10^{-5}$  -  $1.7 \times 10^{-4}$  M (recuadro figura

22), la relación pierde linealidad por debajo y por arriba de este rango. Para el cálculo de LOD se obtuvo  $F_0 - F = 1.7241[C] + 524.74$  con un coeficiente de correlación de 0.9907, bajo esta condición el LOD fue de 116.75 M. Para la dispersión de QDs de  $g-C_3N_4$  en DMF la intensidad de muestra una mala relación lineal entre la intensidad y la concentración de tetraciclina en el rango de  $1.0 \times 10^{-4} - 3.3 \times 10^{-4}$  M (recuadro figura 23), la relación pierde linealidad por debajo y por arriba de este rango. Para el cálculo de LOD se obtuvo  $F = 746683.45[C] + 275.45$  con un coeficiente de correlación de 0.9288, bajo esta condición el LOD fue de 0.00045 M.

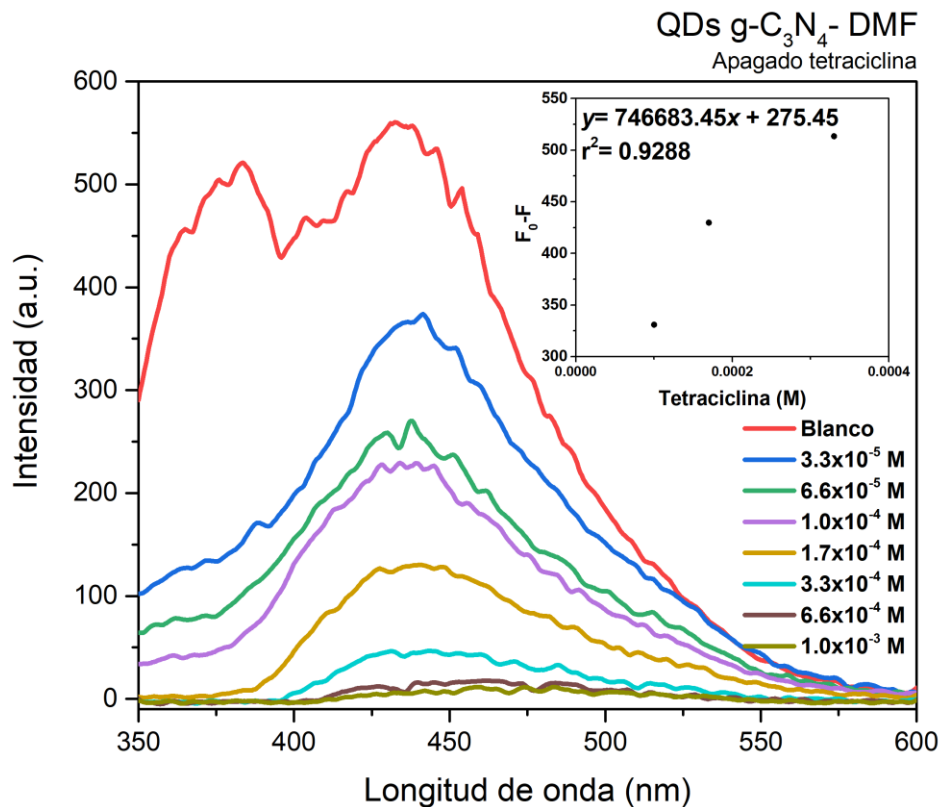


Figura 23. Espectro de fluorescencia, sistema ON-OFF utilizando tetraciclina en dispersión de QDs de  $g-C_3N_4$  en DMF

En este sistema la detección de tetraciclina parece ser favorecida en los QDs de  $g-C_3N_4$  dispersos en agua desionizada y DMF, donde el límite de detección fue muy similar ( $\approx 0.002M$ ). Esto puede estar relacionado con la composición química en donde a diferencia de la detección de  $Fe^{+3}$  la adsorción

no ocurre a través de la presencia de las especies C-OH, es posible que se lleve a cabo mediante otro tipo de interacciones como las de tipo  $\pi$ - $\pi$ .

**Tabla 2**

Análisis quimiométrico de límite de detección (LOD) en sistemas ON-OFF

<i>Dispersión QDs g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></i>	<b>Compuesto</b>	<b>Rango de linealidad (M)</b>	<b>Coefficiente de correlación</b>	<b>LOD (M)</b>
<i>Agua desionizada</i>	Fe <sup>3+</sup>	1.7x10 <sup>-3</sup> - 6.7x10 <sup>-3</sup>	0.7214	0.138
	Tetraciclina	6.6x10 <sup>-5</sup> - 6.6x10 <sup>-4</sup>	0.9261	0.0019
<i>Acetona</i>	Fe <sup>3+</sup>	3.7x10 <sup>-4</sup> - 6.7x10 <sup>-4</sup>	0.9858	0.00098
	Tetraciclina	6.7x10 <sup>-5</sup> - 1.7x10 <sup>-4</sup>	0.9907	116.75
<i>DMF</i>	Fe <sup>3+</sup>	2.6x10 <sup>-4</sup> - 6.7x10 <sup>-4</sup>	0.9979	0.081
	Tetraciclina	1x10 <sup>-4</sup> - 3.3x10 <sup>-4</sup>	0.9288	0.00045

### 3.6.3. Sistema ON-OFF-ON con L-cisteína

Dentro de los estudios de detección por fluorescencia, los detectores más comunes son los sistemas ON-OFF, sin embargo, presentan algunos retos asociados principalmente a la selectividad. En este trabajo se presentan los resultados de los experimentos de desempeño de detección de cisteína utilizando las dispersiones de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Fe<sup>3+</sup> el cual es un sistema ON-OFF. En el estudio de detección por fluorescencia del sistema ON-OFF-ON se busca recuperar la fluorescencia mediante la adición de un analito. En estos experimentos se utilizó cisteína y se pudo observar el aumento regular de la intensidad fluorescente conforme aumenta la concentración de cisteína en la dispersión con puntos cuánticos, esto se observó en cualquier sistema de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Fe<sup>3+</sup> (agua desionizada, acetona, DMF). En cada espectro de fluorescencia se comparan los resultados con el blanco el cual es la dispersión de los puntos cuánticos en su solvente correspondiente y también se comparan con el sistema apagado completo con Fe<sup>3+</sup> (QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Fe<sup>3+</sup>). En la figura 24 se observa que la intensidad de fluorescencia del sistema en agua desionizada aumenta con una concentración de 0.02 M de cisteína y máximo en la intensidad de fluorescencia se observa con la adición de la solución de cisteína

a una concentración de 0.20 M. Es importante mencionar que la intensidad máxima obtenida con L-cisteína es baja en comparación con el blanco (QDs de  $g-C_3N_4$  en agua desionizada).

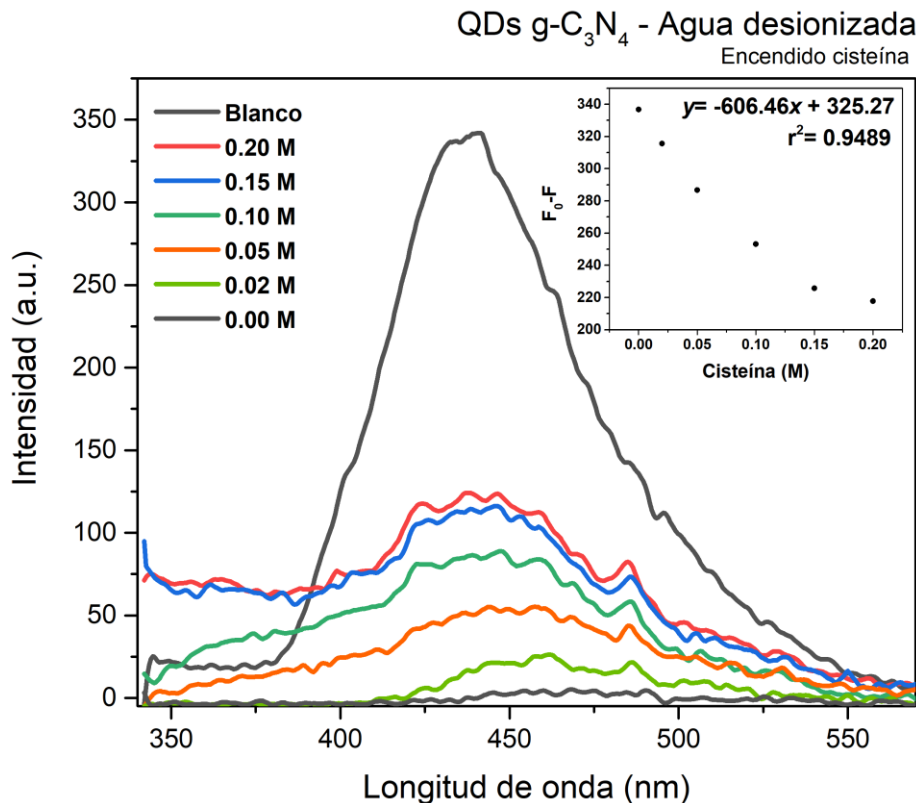


Figura 24. Espectro de fluorescencia, sistema ON-OFF-ON utilizando L-cisteína en dispersión de QDs de  $g-C_3N_4$  en agua desionizada

En el caso de la dispersión QDs de  $g-C_3N_4/Fe^{3+}$  en acetona (figura 25) se observó que la intensidad de fluorescencia aumenta cuando la concentración de cisteína es de 0.05 M y es máxima a una concentración de 0.25 M. En este sistema, se observó que la intensidad máxima de fluorescencia recuperada fue mayor que la intensidad de fluorescencia observada en el blanco (QDs de  $g-C_3N_4$  en acetona) y las intensidades medidas a concentraciones menores de L-cisteína son similares al blanco.

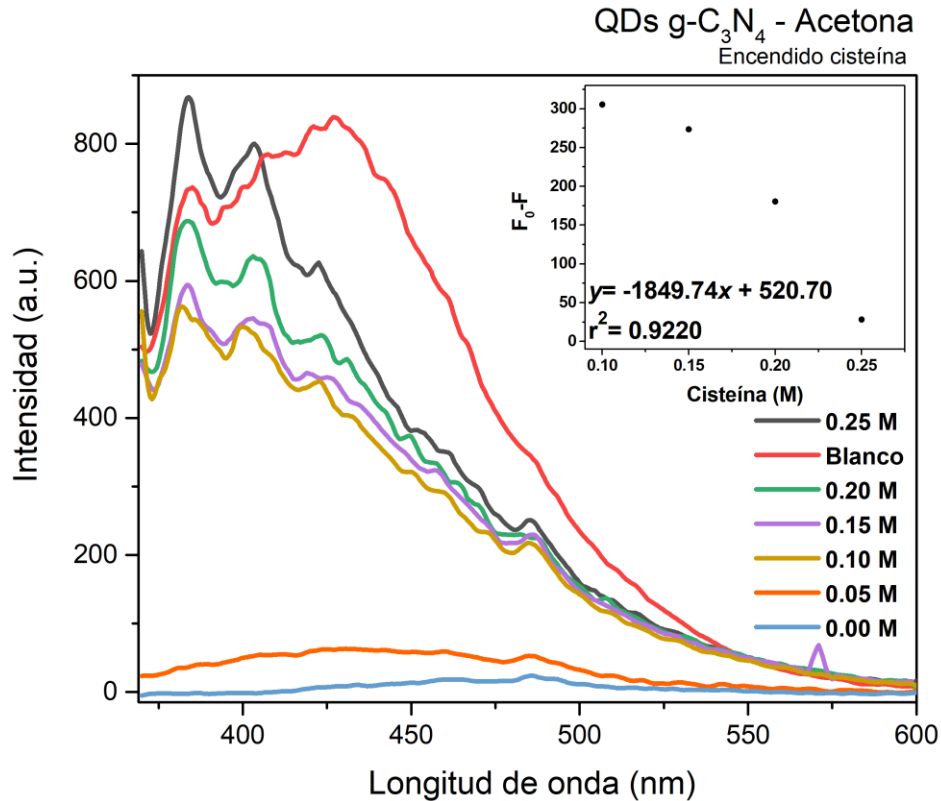


Figura 25. Espectro de fluorescencia, sistema ON-OFF-ON utilizando L-cisteína en dispersión de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en acetona

En la dispersión de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Fe<sup>3+</sup> en DMF (figura 26) se observó que para una concentración de 0.006 M de cisteína la intensidad de fluorescencia aumenta y es máxima con la adición de una solución de 0.025 M. El espectro con la máxima intensidad fluorescente es muy bajo respecto al blanco. Esto se puede atribuir a la concentración de cisteína utilizada, aunque es muy baja la concentración es la necesaria para obtener la mayor intensidad posible.



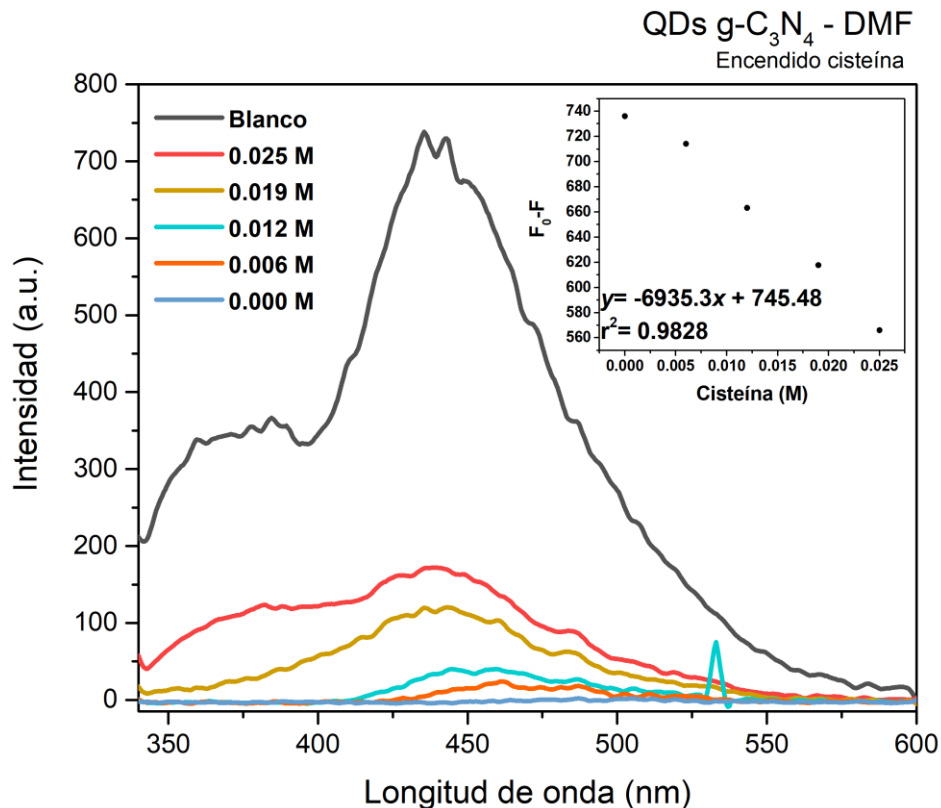


Figura 26. Espectro de fluorescencia, sistema ON-OFF-ON utilizando L-cisteína en dispersión de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en DMF

El mecanismo que se lleva a cabo en el sistema ON-OFF-ON con g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Fe<sup>3+</sup> ocurre cuando los iones de Fe<sup>3+</sup> añadidos a la dispersión de puntos cuánticos son atraídos hacia los puntos cuánticos los cuales están cargados negativamente (por las vacancias en la estructura), esto provoca que la intensidad fotoluminiscente vaya decreciendo (apagado) conforme la concentración de Fe<sup>3+</sup> incrementa. Cuando se agrega L-cisteína a la solución “apagada” con Fe<sup>3+</sup>, los iones de Fe<sup>3+</sup> interactúan con las moléculas de L-cisteína mediante una reacción redox de manera que el Fe<sup>3+</sup> se reduce pasando a Fe<sup>2+</sup> y la L-cisteína se oxida convirtiéndose su dímero L-cistina<sup>36</sup>. El hierro al estar en estado de oxidación II ya no “apaga” la fluorescencia de los puntos cuánticos, dando lugar a que vuelva a tener fluorescencia aunque con menor intensidad que al principio como lo muestran los espectros de PL, esto es por la interferencia de las nuevas especies formadas (Fe<sup>2+</sup> y L-cistina) en la dispersión de puntos cuánticos bajo el sistema ON-OFF-ON, la formación de nuevas especies se

puede corroborar en los cambios de colores de la reacción, de amarillo claro (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Fe<sup>3+</sup>) cambia a color azul rey por unos segundos y después a blanco lechoso.

En las figuras 24, 25 y 26 los recuadros muestran la dependencia de PL de la concentración de cisteína en términos de  $F_0 - F$  donde  $F_0$  es la intensidad de PL máxima de las dispersiones de los QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en agua desionizada, acetona y DMF; y  $F$  es la intensidad de PL medida después de cada adición de solución de cisteína. Para la dispersión de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en agua desionizada la intensidad de PL de QDs g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> muestra una buena relación lineal entre la intensidad ( $F_0 - F$ ) y la concentración de cisteína ( $[C]$ ) en el rango de 0.0 – 0.2 M. El cálculo de límite de detección (LOD) se realizó a partir del ajuste lineal de los datos, para cada dispersión (agua desionizada, acetona y DMF) (Tabla 3). Resultando para la dispersión de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en agua desionizada en  $F_0 - F = 606.46[C] + 325.27$  con un coeficiente de correlación de 0.9489, bajo esta condición el LOD fue de 0.9281 M basado en  $3\sigma/k$ ;  $\sigma$  es la desviación estándar de la medición del blanco (dispersiones de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Fe<sup>3+</sup>) con  $n=3$  que corresponde a la desviación estándar obtenida de tres mediciones y  $k$  es la pendiente entre la intensidad de fluorescencia y la concentración. Para las dispersiones en acetona y DMF se siguió la misma metodología en la obtención del LOD.

Para la dispersión de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en acetona la intensidad de PL de QDs g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> muestra una relación lineal entre la intensidad y la concentración de cisteína en el rango de 0.10 – 0.25 M la relación pierde linealidad por debajo de este rango. Para el cálculo de LOD se obtuvo  $F_0 - F = 1849.74[C] + 520.70$  con un coeficiente de correlación de 0.9220, bajo esta condición el LOD fue de 0.1088 M. Para la dispersión de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en DMF la intensidad de QDs g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> muestra una buena relación lineal entre la intensidad y la concentración de tetraciclina en el rango de 0.000 – 0.025 M. Para el cálculo de LOD se obtuvo  $F = 6935.3[C] + 745.48$  con un coeficiente de correlación de 0.9872, bajo esta condición el LOD fue de 0.0479 M.

**Tabla 3**

Análisis quimiométrico de límite de detección (LOD) en sistemas ON-OFF-ON

<b>Compuesto</b>	<b>Dispersión QDs g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	<b>Rango de linealidad (M)</b>	<b>Coefficiente de correlación</b>	<b>LOD (M)</b>
<i>L-cisteína</i>	Agua desionizada	0.0 – 0.2	0.9489	0.9281
	Acetona	0.10 – 0.25	0.9220	0.1088
	DMF	0.000 – 0.025	0.9872	0.0479

En este sistema de detección, existe una influencia de la composición química de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tanto en la adsorción del Fe<sup>3+</sup> así como en la adsorción del compuesto de L-cisteína para inducir la reacción redox.

Como se pudo observar en las gráficas de FL del encendido de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Fe<sup>3+</sup> con cisteína (figuras 24, 25 y 26) el efecto de encendido es más favorable para la dispersión en acetona, esto puede ser influenciado por los grupos funcionales adheridos a los QDs. La Figura 27 muestra el mecanismo de reacción de los QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en acetona que presentan grupos carbinol (C-OH) como grupos funcionales adheridos, esto se corrobora con los espectros de XPS (Figura 17d). Los grupos hidroxilos en los QDs atraen a iones de Fe<sup>3+</sup>, cuando se tiene interacción con L-cisteína, la L-cisteína es atraída hacia los QDs de manera que se oxida pasando a L-cistina y el Fe<sup>3+</sup> se reduce pasando a Fe<sup>2+</sup>, de esta manera se vuelve a recuperar la fluorescencia. Parte de los iones Fe<sup>3+</sup> puede quedar entre los QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y la L-cisteína de manera que no se reducen a Fe<sup>2+</sup>. La diferencia de iones de Fe<sup>3+</sup> en la dispersión inicial con la final permite que la intensidad fluorescente aumente más, incluso sea mayor que el blanco (dispersión inicial). Para las dispersiones en agua desionizada y DMF no ocurre de la misma manera, los grupos funcionales adheridos a los QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en agua desionizada son grupos carboxilos (C=O) los cuales, interactúan de mejor manera con especies que tengan enlaces π-π\*, la L-cisteína no posee este tipo de enlaces.

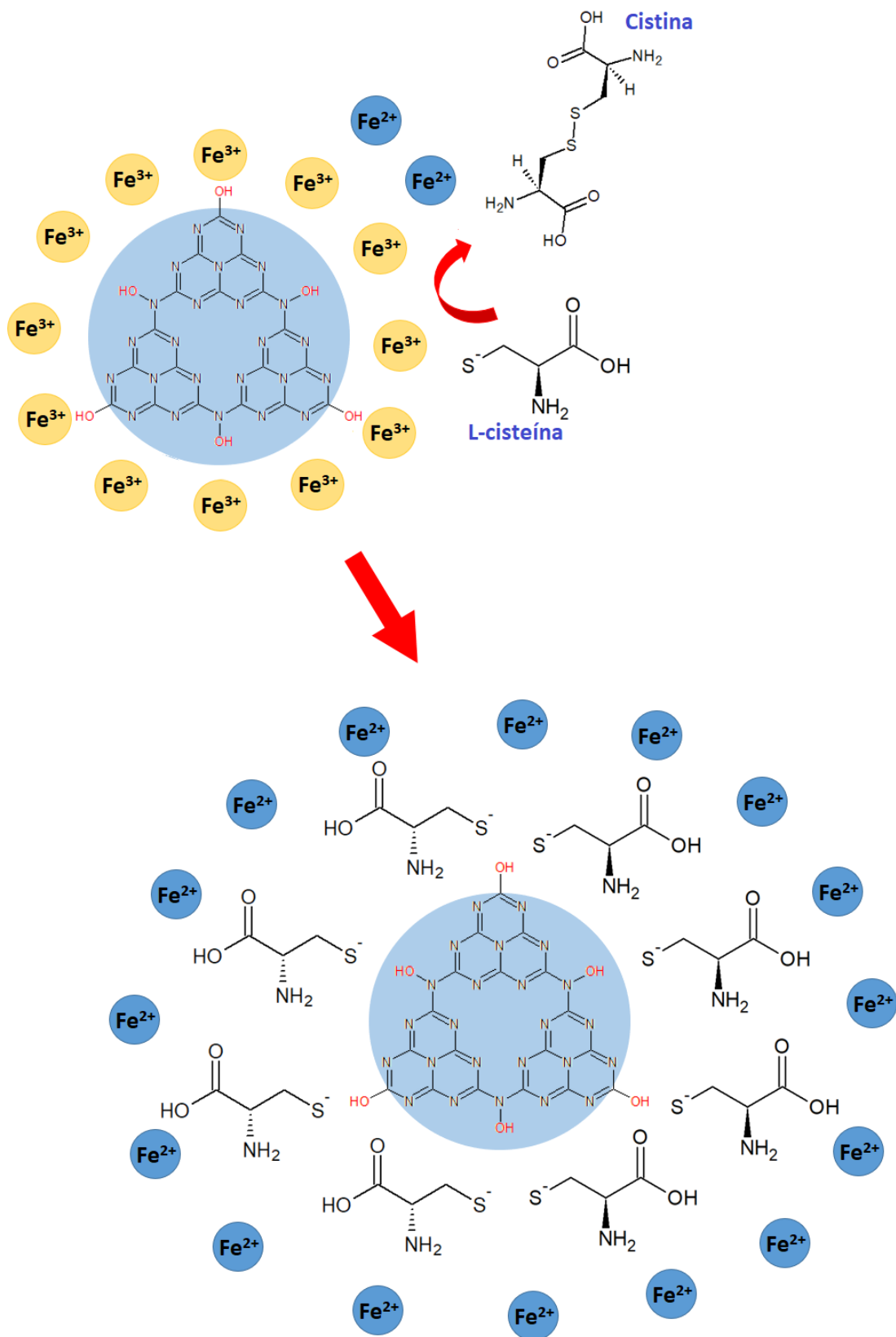


Figura 27. Mecanismo redox para sistema ON-OFF-ON de  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}^{3+}$  en acetona con L-cisteína

## CAPÍTULO 4.

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se logró sintetizar QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bulk por medio de molienda criogénica y sonicación, obteniendo QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de tamaño promedio de 2.5 nm (agua desionizada), 3.5 nm (acetona) y 4.5 nm (DMF) siendo de menor tamaño que su radio del excitón de Bohr (6.4 nm) y con valores de banda prohibida de 2.59 eV, 2.55 eV y 2.57 eV para agua desionizada, acetona y DMF, respectivamente.

La composición química de los QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se vio influenciada por el medio en el que se realizó la síntesis. Los QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> preparados en acetona presentan una mayor funcionalización en los bordes con grupos C-OH según los resultados de XPS. Esto permitió el estudio del efecto de la composición química sobre las propiedades de detección.

Los QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> presentaron propiedades ópticas óptimas para su uso como detectores fluorescentes. Los QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en acetona con una mayor cantidad de especies C-OH tuvieron mejor resultado que los dispersos en agua desionizada y DMF, al presentar apagado de fluorescencia a pequeñas concentraciones de Fe<sup>3+</sup> de 2.5x10<sup>-4</sup> M a 1.7x10<sup>-3</sup> M. Mientras que para la detección de tetraciclina los QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dispersos en DMF y agua desionizada presentaron mejor resultado apagando la fluorescencia en un rango de 3.3x10<sup>-5</sup> a 1 M. El incremento de la luminiscencia en presencia de la cisteína fue más significativo para los QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en acetona. La fluorescencia aparece con una concentración de 0.05 M. Los QDs en acetona fueron los más favorables como detectores fluorescentes tipo ON-OFF-ON, debido a la química de superficie.

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\mu\text{L}$  - microlitros

$\mu\text{M}$  - micromoles

$\zeta$  – potencial zeta

2D - dos dimensiones

0D – dimensión cero

a.u. - unidades arbitrarias

Ac- acetona

AD - agua desionizada

DMF – N,N-dimetilforamamida

*et al.* - Y colaboradores

eV - electrovolts

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - nitruro de carbono grafitico

h - horas

M - molar

mL - mililitros

nm - nanómetros

PL - fotoluminiscencia

QDs - puntos cuánticos

QY% - rendimiento cuántico

SEM – microscopio electrónico de barrido

TEM - microscopio electrónico de transmisión

UV-Vis - espectroscopía ultravioleta-visible

XPS – espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

XRD - difracción de rayos X

## BIBLIOGRAFÍA

1. Hassanzadeh, J., Moghadam, B. R., Sobhani-Nasab, A., Ahmadi, F. & Rahimi-Nasrabadi, M. Specific fluorometric assay for direct determination of amikacin by molecularly imprinting polymer on high fluorescent g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> quantum dots. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **214**, 451–458 (2019).
2. Borghei, Y. S., Hosseini, M., Ganjali, M. R. & Hosseinkhani, S. A novel BRCA1 gene deletion detection in human breast carcinoma MCF-7 cells through FRET between quantum dots and silver nanoclusters. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **152**, 81–88 (2018).
3. Hosseini, M. *et al.* Selective recognition histidine and tryptophan by enhanced chemiluminescence ZnSe quantum dots. *Sensors Actuators, B Chem.* **210**, 349–354 (2015).
4. Gu, S. *et al.* Microwave growth and tunable photoluminescence of nitrogen-doped graphene and carbon nitride quantum dots. *J. Mater. Chem. C* **7**, 5468–5476 (2019).
5. Lim, S. Y., Shen, W. & Gao, Z. Carbon quantum dots and their applications. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 362–381 (2015).
6. Lu, Y. C. *et al.* Facile synthesis of oxygen and sulfur co-doped graphitic carbon nitride fluorescent quantum dots and their application for mercury(ii) detection and bioimaging. *J. Mater. Chem. C* **3**, 73–78 (2015).
7. Inagaki, M., Tsumura, T., Kinumoto, T. & Toyoda, M. Graphitic carbon nitrides (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) with comparative discussion to carbon materials. *Carbon N. Y.* **141**, 580–607 (2019).
8. Wang, X. *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nat. Mater.* **8**, 76–80 (2009).
9. Wang, X., Sun, G., Li, N. & Chen, P. Quantum dots derived from two-dimensional materials and their applications for catalysis and energy.

- Chem. Soc. Rev.* **45**, 2239–2262 (2016).
10. Shcherban, N. D. Preparation, Physicochemical Properties, and Functional Characteristics of Carbon Nitride: a Review. *Theor. Exp. Chem.* **52**, 1–20 (2016).
  11. Dante, R. C., Martín-Ramos, P., Correa-Guimaraes, A. & Martín-Gil, J. Synthesis of graphitic carbon nitride by reaction of melamine and uric acid. *Mater. Chem. Phys.* **130**, 1094–1102 (2011).
  12. Zhang, D. *et al.* The modulation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> energy band structure by excitons capture and dissociation. *Mater. Res. Bull.* **122**, 110685 (2020).
  13. Das, D., Shinde, S. L. & Nanda, K. K. Temperature-Dependent Photoluminescence of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Implication for Temperature Sensing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 2181–2186 (2016).
  14. Xu, L., Liu, J., Pei, L., Xu, Y. & Xia, Z. Enhanced up-conversion luminescence and optical temperature sensing in graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> quantum dots grafted with BaWO<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> phosphors. *J. Mater. Chem. C* **7**, 6112–6119 (2019).
  15. Peña Alvarez, M. *et al.* Chameleon-like behaviour of cyclo[n]paraphenylenes in complexes with C<sub>n</sub> 70: on their impressive electronic and structural adaptability as probed by Raman spectroscopy. *Faraday Discuss.* **4**, 1166–1169 (2014).
  16. Li, C. *et al.* Facile fabrication of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> QDs/BiVO<sub>4</sub> Z-scheme heterojunction towards enhancing photodegradation activity under visible light. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **95**, 669–681 (2019).
  17. Sun, X., Wang, Y. & Lei, Y. Fluorescence based explosive detection: From mechanisms to sensory materials. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 8019–8061 (2015).
  18. Bera, D., Qian, L., Tseng, T. K. & Holloway, P. H. Quantum dots and their multimodal applications: A review. *Materials (Basel)*. **3**, 2260–2345 (2010).



19. Shorie, M., Kaur, H., Chadha, G., Singh, K. & Sabherwal, P. Graphitic carbon nitride QDs impregnated biocompatible agarose cartridge for removal of heavy metals from contaminated water samples. *J. Hazard. Mater.* **367**, 629–638 (2019).
20. Zhang, S. *et al.* Polymer nanodots of graphitic carbon nitride as effective fluorescent probes for the detection of Fe<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions. *Nanoscale* **6**, 4157–4162 (2014).
21. Cao, S. & Yu, J. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based Photocatalysts for Hydrogen Generation. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2101–2107 (2014).
22. Hinman, J. J. & Suslick, K. S. Nanostructured Materials Synthesis Using Ultrasound. *Top. Curr. Chem.* **375**, 59–94 (2017).
23. Pang, X. *et al.* A bio-chemical application of N-GQDs and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> QDs sensitized TiO<sub>2</sub> nanopillars for the quantitative detection of pcDNA3-HBV. *Biosens. Bioelectron.* **91**, 456–464 (2017).
24. Tang, Y., Su, Y., Yang, N., Zhang, L. & Lv, Y. Carbon nitride quantum dots: A novel chemiluminescence system for selective detection of free chlorine in water. *Anal. Chem.* **86**, 4528–4535 (2014).
25. Zhou, Z. *et al.* Chemical Cleavage of Layered Carbon Nitride with Enhanced Photoluminescent Performances and Photoconduction. *ACS Nano* **9**, 12480–12487 (2015).
26. Li, Y. *et al.* Hybridization of rutile TiO<sub>2</sub> (rTiO<sub>2</sub>) with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> quantum dots (CN QDs): An efficient visible-light-driven Z-scheme hybridized photocatalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **202**, 611–619 (2017).
27. Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. & Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy Edited by.* (1993).
28. Wong, K. T. *et al.* Critical insight on the hydrothermal effects toward exfoliation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and simultaneous in-situ deposition of carbon quantum dots. *Appl. Surf. Sci.* **471**, 703–713 (2019).

29. Kumar, A. *et al.* Nickel decorated on phosphorous-doped carbon nitride as an efficient photocatalyst for reduction of nitrobenzenes. *Nanomaterials* **6**, (2016).
30. Chen, X. *et al.* Preparation of nano-sized Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thermoelectric material powders by cryogenic grinding. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **22**, 201–206 (2012).
31. Jain, P. K., Huang, X., El-Sayed, I. H. & El-Sayed, M. A. Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems. *Plasmonics* **2**, 107–118 (2007).
32. Novoa-De León, I. C. *et al.* Tuning the luminescence of nitrogen-doped graphene quantum dots synthesized by pulsed laser ablation in liquid and their use as a selective photoluminescence on–off–on probe for ascorbic acid detection. *Carbon N. Y.* **150**, 455–464 (2019).
33. Liu, H., Chen, D., Wang, Z., Jing, H. & Zhang, R. Microwave-assisted molten-salt rapid synthesis of isotype triazine-/heptazine based g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions with highly enhanced photocatalytic hydrogen evolution performance. *Appl. Catal. B Environ.* **203**, 300–313 (2017).
34. Wu, P., Wang, J., Zhao, J., Guo, L. & Osterloh, F. E. Structure defects in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> limit visible light driven hydrogen evolution and photovoltage. *J. Mater. Chem. A* **2**, 20338–20344 (2014).
35. Wang, X., Sun, G., Li, N. & Chen, P. Quantum dots derived from two-dimensional materials and their applications for catalysis and energy. *Chem. Soc. Rev.* **45**, 2239–2262 (2016).
36. Santana-Casiano, J. M., González-Dávila, M., Rodríguez, M. J. & Millero, F. J. The effect of organic compounds in the oxidation kinetics of Fe(II). *Mar. Chem.* **70**, 211–222 (2000).

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Estructuras laminares de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a) tris-s-triazina y b) heptacina.
- Figura 2.** a) 10 g de melamina en crisol, b) calentamiento 600°C en mufla, c) molienda de muestra obtenida en mortero.
- Figura 3.** a) Muestra criomolida, b) síntesis de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por ultrasonido, c) QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en agua desionizada, acetona y DMF.
- Figura 4.** Soluciones de Fe<sup>3+</sup>/QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en a) agua desionizada, b) acetona y c) DMF.
- Figura 5.** Soluciones de tetraciclina/QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en a) agua desionizada, b) acetona y c) DMF
- Figura 6.** Soluciones de Cisteína/QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en a) agua desionizada, b) acetona y c) DMF
- Figura 7.** Cambio de color de la melamina a) antes y b) después del tratamiento térmico para síntesis de nitruro de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).
- Figura 8.** a) Difracción de rayos X de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, b) espectros de absorción de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y melamina.
- Figura 9.** Caracterización de la muestra g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> criomolida: a) Espectro de absorción UV-Vis-NIR y b) difracción de rayos X.
- Figura 10.** Micrografías de SEM de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a) antes y b) después de la molienda mecánica.
- Figura 11.** Dispersión de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por ultrasonido
- Figura 12.** Espectros de absorción UV-Vis-NIR de las dispersiones de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en a) agua desionizada, b) acetona y c) DMF obtenidos después del tratamiento por ultrasonido.
- Figura 13.** Espectros de fluorescencia de a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> criomolido, QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en b) agua desionizada, c) acetona y d) DMF.
- Figura 14.** Micrografías obtenidas por TEM y evaluación de la distribución de tamaño de partícula de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> preparadas en a) agua desionizada, b) acetona y c) DMF.
- Figura 15.** Distancias interplanares con sus respectivos SAED de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en a) agua desionizada, b) acetona y c) DMF.

**Figura 16.** Espectros de FTIR de a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en a) agua desionizada, c) acetona y d) DMF

**Figura 17.** Espectros XPS de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a) bulk, b) criomolido c) QDs en agua desionizada, d) QDs en acetona y e) QDs en DMF.

**Figura 18.** Espectro de fluorescencia, sistema ON-OFF utilizando Fe<sup>3+</sup> en dispersión de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en agua desionizada.

**Figura 19.** Espectro de fluorescencia, sistema ON-OFF utilizando Fe<sup>3+</sup> en dispersión de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en acetona.

**Figura 20.** Espectro de fluorescencia, sistema ON-OFF utilizando Fe<sup>3+</sup> en dispersión de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en DMF.

**Figura 21.** Espectro de fluorescencia, sistema ON-OFF utilizando tetraciclina en dispersión de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en agua desionizada.

**Figura 22.** Espectro de fluorescencia, sistema ON-OFF utilizando tetraciclina en dispersión de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en acetona.

**Figura 23.** Espectro de fluorescencia, sistema ON-OFF utilizando tetraciclina en dispersión de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en DMF.

**Figura 24.** Espectro de fluorescencia sistema, ON-OFF-ON utilizando L-cisteína en dispersión de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en agua desionizada.

**Figura 25.** Espectro de fluorescencia, sistema ON-OFF-ON utilizando L-cisteína en dispersión de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en acetona.

**Figura 26.** Espectro de fluorescencia, sistema ON-OFF-ON utilizando L-cisteína en dispersión de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en DMF.

**Figura 27.** Mecanismo redox para sistema ON-OFF-ON de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Fe<sup>3+</sup> en acetona con L-cisteína

## ÍNDICE DE TABLAS

**Tabla 1.** Potencial  $\zeta$  de las dispersiones de puntos cuánticos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en diferentes solventes.

**Tabla 2.** Análisis quimiométrico de límite de detección (LOD) en sistemas ON-OFF-ON

**Tabla 3.** Análisis quimiométrico de límite de detección (LOD) en sistemas ON-OFF-ON

# APÉNDICES

# APÉNDICE A

## Espectrofotometría por fluorescencia

La fluorescencia es un fenómeno presente en materiales luminiscentes, ocurre cuando un material absorbe energía en forma de radiación electromagnética a cierta longitud de onda y después la emite en forma de energía de radiación electromagnética a una longitud de onda diferente. La energía emitida puede observarse en forma de luz fluorescente de diferente color bajo luz UV, eso depende de la longitud de onda a la que emite cada material. La energía total emitida siempre es menor que la energía absorbida, la energía de diferencia entre la absorbida y emitida se disipa en forma de calor.

La fosforescencia es la capacidad que tiene un material de absorber energía en forma de radiación electromagnética y almacenarla por cierto tiempo para después emitirla en forma de luz fluorescente.

### Tablas de barrido de fluorescencia

**Tabla A I**

Preparación de soluciones de QDs g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con Fe<sup>3+</sup> para apagado por fluorescencia.

<b>QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2 mL añadidos)</b>	<b>Solución de Fe<sup>3+</sup> (M)</b>	<b>Volumen de Fe<sup>3+</sup> añadido (μL)</b>	<b>Volumen de solvente añadido (μL)</b>
<b>Agua desionizada</b>	1.5X10 <sup>-3</sup>	0	3000
		66	934
		660	440
	0.1	20	980
		50	950
		100	900
		200	800
		300	700
	1	150	850

		300	700
<i>Acetona</i>	$1.5 \times 10^{-3}$	0	1000
		66	934
		330	670
		528	522
		594	506
		660	440
	0.1	20	980
		50	950
<i>DMF</i>	$1.5 \times 10^{-3}$	0	1000
		66	934
		330	670
		396	604
		660	340
		20	980
	0.1	50	950
		300	700

**Tabla A II**

Parámetros para medir emisión por fluorescencia para apagado con  $\text{Fe}^{3+}$  en QDs de g- $\text{C}_3\text{N}_4$  en diferentes solventes.

<i>QDs g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></i>	<i>Excitación (nm)</i>	<i>Slit ex</i>	<i>Slit em</i>	<i>Velocidad</i>
<i>Agua desionizada</i>	322	14	5.0	100
<i>Acetona</i>	361	15	7.0	100
<i>DMF</i>	320	15	6.5	100



**Tabla A III**

Preparación de soluciones de QDs g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con tetraciclina para apagado por fluorescencia.

<b>QDs g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2 mL añadidos)</b>	<b>Volumen añadido de tetraciclina (µL)</b>	<b>Volumen añadido de solvente (µL)</b>
<b>Agua desionizada</b>	0	1000
	10	990
	20	980
	30	970
	50	950
	100	900
	200	800
	300	700
<b>Acetona</b>	0	1000
	10	990
	20	980
	30	970
	50	950
	100	900
	300	700
	<b>DMF</b>	0
10		990
20		980
30		970
50		950
100		900
200		800
300		700

**Tabla A IV**

Parámetros para medir emisión por fluorescencia del apagado con tetraciclina en QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en diferentes solventes.

<b>QDs g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	<b>Excitación (nm)</b>	<b>Slit ex</b>	<b>Slit em</b>	<b>Velocidad</b>
<b>Agua desionizada</b>	322	14	5.0	100
<b>Acetona</b>	350	14	5.0	100
<b>DMF</b>	320	15	6.5	100

**Tabla A V**

Preparación de soluciones de QDs g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con Fe<sup>3+</sup> y cisteína para sistema ON-OFF-ON por fluorescencia.

<b>QDs g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2 mL añadido)</b>	<b>Concentración final de Fe<sup>3+</sup> añadido (M)</b>	<b>Volumen de cisteína 1 M añadida (μL)</b>	<b>Volumen de solvente añadido (μL)</b>
<b>Agua desionizada</b>	0.1	0	1000
		75	925
		200	800
		400	600
		600	400
		800	200
<b>Acetona</b>	1.7X10 <sup>-3</sup>	0	1000
		200	800
		400	600
		600	400
		800	200
		1000	0
<b>DMF</b>	0.01	0	1000
		25	975
		50	950
		75	925
		100	900

**Tabla A VI**

Parámetros para medir emisión por fluorescencia sistema ON-OFF-ON con  $\text{Fe}^{3+}$  y cisteína de QDs de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  en diferentes solventes.

<i>QDs g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></i>	<i>Excitación (nm)</i>	<i>Slit ex</i>	<i>Slit em</i>	<i>Velocidad</i>
<i>Agua desionizada</i>	322	14	5.0	100
<i>Acetona</i>	350	15	6.0	100
<i>DMF</i>	320	15	6.5	100

### Pruebas preliminares por fluorescencia

En principio se optó por utilizar tolueno como uno de los solventes para la síntesis de QDs de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , al observar la poca capacidad fluorescente de la dispersión de QDs de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  en tolueno (Figura D2d) y nula absorbancia (Figura D1d) se rechazó para ser evaluado como detector fluorescente.

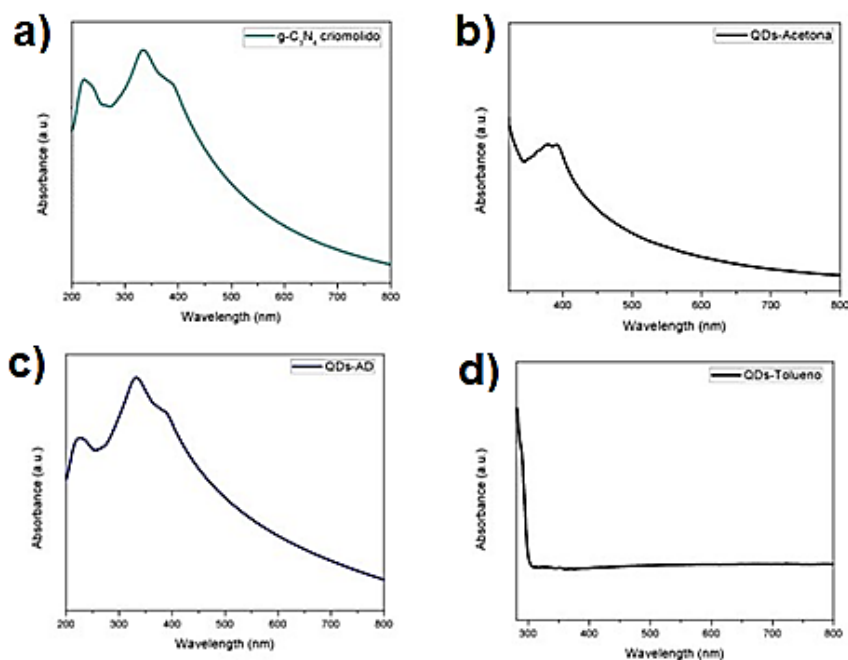


Figura A1. Espectros de absorción de dispersiones de QDs de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  en a) criomolido en agua desionizada, b) acetona, c) agua desionizada y d) tolueno.

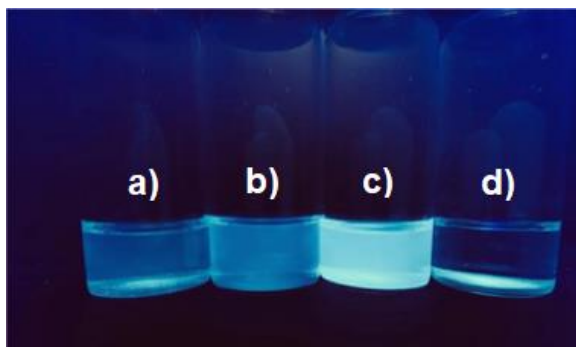


Figura A2. Fluorescencia bajo lámpara UV de dispersiones de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en a) criomolido en agua desionizada, b) acetona, c) agua desionizada y d) tolueno.

### Pruebas preliminares de detección

Para la elección de los metales y biomoléculas utilizadas para la evaluación de detección por fluorescencia se realizaron pruebas rápidas para sistema apagado ON-OFF (Tabla A VII) y para sistema encendido ON-OFF-ON (Tabla A VIII). Las pruebas con signo positivo (+) son las que se utilizaron para este proyecto.

**Tabla A VII**

Pruebas rápidas para apagado de dispersiones de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

<i>Medio</i>	<i>Agua desionizada</i>	<i>Acetona</i>	<i>DMF</i>
<b>Tetraciclina</b>	+	+	+
<b>Fierro III</b>	+	+	+
<b>Peróxido de hidrógeno</b>	-	-	-

**Tabla A VIII**

Pruebas rápidas para encendido de dispersiones de QDs de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

<i>Medio</i>	<i>Agua desionizada</i>	<i>Acetona</i>	<i>DMF</i>
<b>Cisteína</b>	+	+	+
<b>Dopamina</b>	-	-	-

<i>Ácido úrico</i>	-	-	-
<i>Ácido ascórbico</i>	+	-	+
<i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	-	-	-

## APÉNDICE B

### Características de los puntos cuánticos

#### Confinamiento cuántico-energías discretas

El confinamiento cuántico (CC) depende del tamaño de partícula, se acentúa hacia tamaños de partícula pequeños. El CC depende de la densidad de energía de estados, en los QDs las energías son discretas, es decir, se pueden cuantificar debido al pequeño número de átomos, donde los estados electrónicos de cada nivel de energía muestran funciones de ondas parecidas a las atómicas.

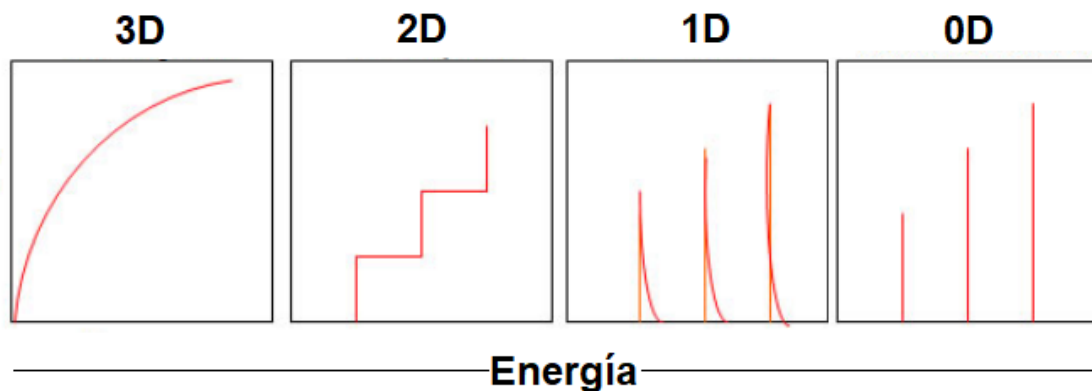


Figura B1. Representación de la densidad de estados para estructuras 3D, 2D, 1D y 0D.

#### Banda prohibida y radio de excitón de Bohr

La banda prohibida es la distancia energética entre la banda de valencia y la banda de conducción donde se encuentra el excitón formado por un hueco y un  $e^-$  en reposo. Tal distancia puede despreciar la atracción coulombica entre ellos y puede tomar valores entre 10 y 100 meV para los QDs. La banda prohibida depende del tamaño y composición de los semiconductores.

El radio del excitón de Bohr es la distancia entre un electrón ( $e^-$ ) de la banda de conducción y el hueco ( $h$ ) de la banda de valencia. Cuando un electrón es excitado por alguna fuente de energía tiende a hacer un salto de la banda de valencia (B.V.) hacia la banda de conducción (B.C.). El espacio que deja en la B.V. se le da el nombre de hueco ( $h$ ) que junto al  $e^-$  forman una cuasipartícula

llamada excitón. El radio del excitón de Bohr es de gran importancia en los puntos cuánticos, ya que por su valor se puede decir si una nanopartícula es o no punto cuántico. Para que una nanopartícula sea considerada como punto cuántico el radio del excitón de Bohr tiene que ser mayor al tamaño de la nanopartícula.

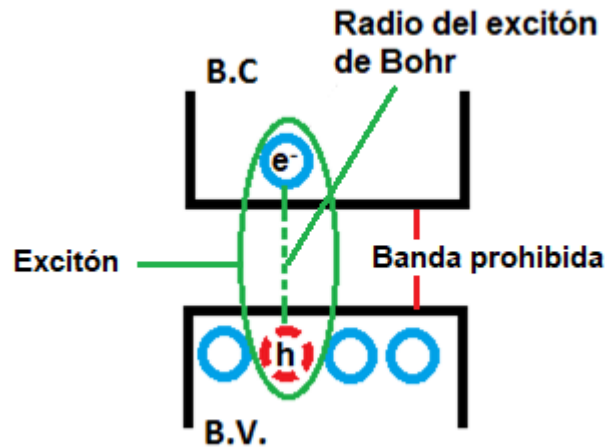


Figura B2. Representación esquemática del radio del excitón de Bohr y banda prohibida.

### Rendimiento cuántico

El rendimiento cuántico (QY%) es la diferencia entre los fotones emitidos y los fotones absorbidos (ecuación 1), tal porcentaje determina la eficiencia fluorescente de los QDs.

$$\Phi = \frac{\# \text{fotones emitidos}}{\# \text{fotones absorbidos}} \times 100 \quad (1)$$

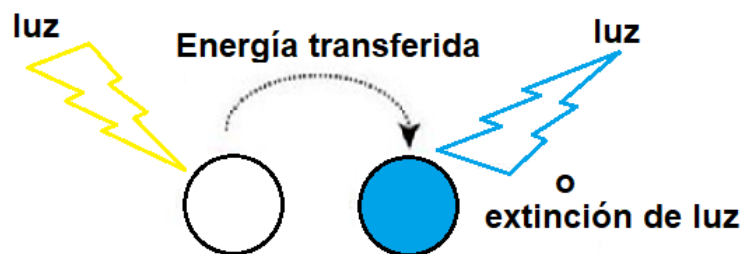


Figura B3. Esquema de emisión o extinción de luz.

## APÉNDICE C

### Características de solventes utilizados en la síntesis de QDs de $g\text{-C}_3\text{N}_4$

El solvente utilizado para las dispersiones de puntos cuánticos repercute en el tamaño de los puntos cuánticos, especies en los bordes, monodispersión y estabilidad. Las propiedades que tenga el solvente, como su índice de refracción, densidad, polaridad, constante dieléctrica, punto de fusión y ebullición determina la formación final de los puntos cuánticos. A continuación, se muestran los valores de propiedades físicas para agua desionizada, acetona y N,N-dimetilformamida.

**Tabla C I**  
Propiedades físicas de algunos solventes.

PROPIEDADES	AGUA DESIONIZADA	ACETONA	N,N- DIMETILFORMAMIDA
ÍNDICE DE REFRACCIÓN ( $n_D^{20}$ )	1.3330	1.3587	1.4305
DENSIDAD 20°C	0.998	0.901	0.945
VISCOSIDAD (MPA*S)	0.952	0.320	0.920
CTE. DIELÉCTRICA	80.1	20.7	36.7
MOMENTO DIPOLAR 20°C	1.82	2.85	3.86
PUNTO DE FUSIÓN (°C)	0	-84	-60
PUNTO DE EBULLICIÓN (°C)	100	77	152



## APÉNDICE D

### Energías de enlace de los fotoelectrones C1s, N1s y O1s

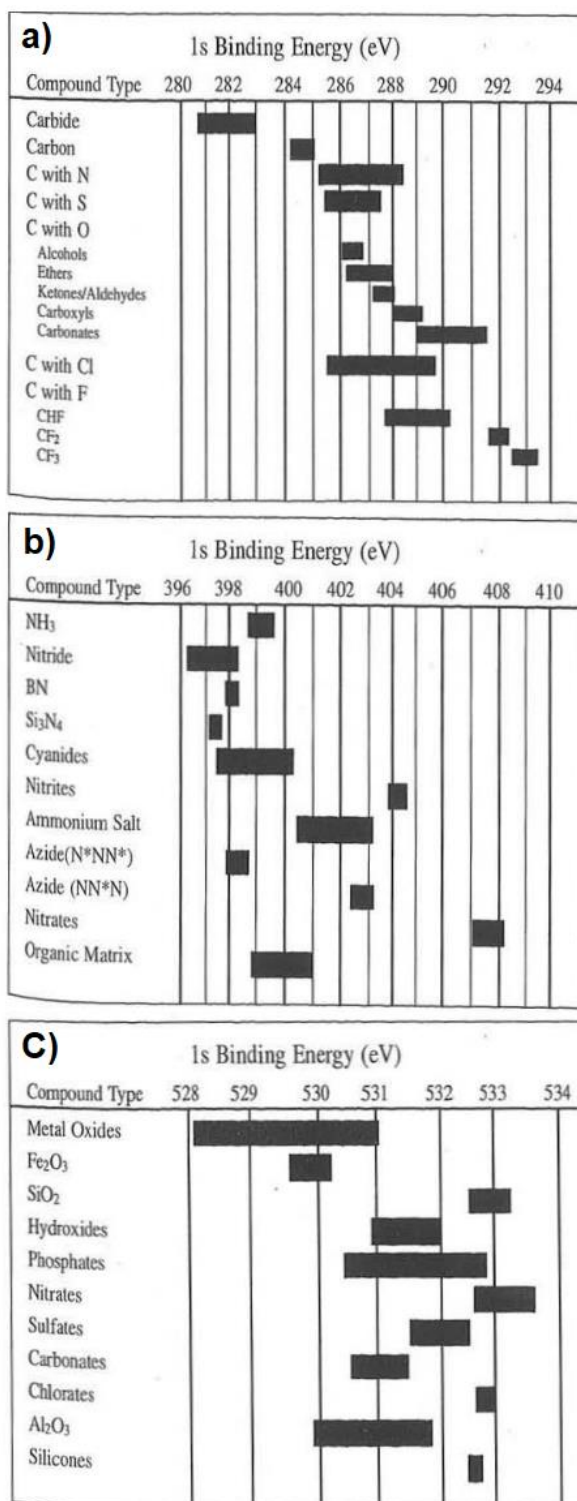


Figura D1. Energías de enlace correspondientes a fotoelectrones a) C1s, b) N1s y c) O1s. <sup>27</sup>