

# **NUEVOS MÉTODOS ANALÍTICOS BASADOS EN LA UTILIZACIÓN DE QUANTUM DOTS DE CARBONO PARA LA DETERMINACIÓN DE ESPECIES CONTAMINANTES EN AGUAS NATURALES**

Tesista: **Damián Andrés Uriarte. Química Analítica**

Director: **Mariano E. Garrido. Química Analítica. Departamento de Química. UNS**

Directora: **Claudia E. Domini. Química Analítica. Departamento de Química. UNS**

Los quantum dots basados en carbono (C-dots) son nuevos nanomateriales generalmente compuestos por átomos de carbono de hibridación  $sp^2$  con abundantes residuos de oxígeno e hidrógeno (y otros heteroátomos como S, N o P), los cuales presentan generalmente un tamaño menor a  $10\text{ nm}^{1,2}$ . La particularidad más significativa de estos nanomateriales consiste en sus marcadas propiedades luminiscentes<sup>3</sup>. Los C-dots, en comparación con los quantum dots semiconductores tradicionales (en base a átomos metálicos) y con los colorantes orgánicos, presentan propiedades superiores en términos de: alta solubilidad en soluciones acuosas, estabilidad química y elevada fotoestabilidad (resistencia al photobleaching, o destrucción de un fluoróforo por acción de la luz)<sup>4,5</sup>.

Existen diferentes formas de obtención de los C-dots de las que destacan la irradiación con microondas<sup>6</sup> y carbonización hidrotérmica (tratamiento de térmico de soluciones de los compuestos precursores)<sup>7</sup> dado a que son los métodos más utilizados por su bajo costo, sencillez y por ser amigables con el medioambiente<sup>4</sup>. Los C-dots se han logrado sintetizar a partir de una amplia variedad de reactivos, que van desde glucosa, ácido cítrico, jugo de frutas y hasta proteínas diversas, entre otros<sup>8</sup>.

La sencilla preparación de los C-dots, sus propiedades luminiscentes y, eventualmente, su inestabilidad frente a analitos específicos, hace de los C-dots un sustrato potencialmente adecuado para generar métodos analíticos de alta sensibilidad, bajo costo y aplicación práctica en muestras reales. Los C-dots se han utilizado para determinar metales, especies oxidantes y moléculas orgánicas en solución<sup>9</sup>, en concentraciones que van desde  $\mu\text{M}$  a  $\text{nM}$ .

Una de las aplicaciones estudiada se avoco a la búsqueda de un método determinativo para hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), que son compuestos orgánicos persistentes con probados efectos carcinogénicos y mutagénicos. Primeramente, se encontró un C-dot, sintetizado con ácido fítico y urea en microondas, que es marcadamente sensible a la presencia de Benzo(b)fluoranteno (B(b)f). Los estudios de selectividad mostraron que la fluorescencia nativa de los C-dots sufre un proceso de quenching ocasionado por PAHs con polaridad elevada, como son Benzo(a)antraceno, B(b)f y Benzo(gui)perileno; y es insensible

a los PAHs apolares como criseno o naftaleno. Tamponando el sistema a pH 4,0 y midiendo la fluorescencia a  $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ : 280/325 nm, se obtiene un intervalo lineal respecto a la concentración de B(b)f que va desde 0,2 a 4,0 ppb ( $y = -95,8\text{ppb}^{-1}[\text{B(b)f}] + 849$ ); con un límite de detección de 90 ng/L. Los estudios de recuperación en muestras de agua naturales fueron satisfactorios, dando valores de %R(CV): 102,9 (1,28%) y 94,9% (0,71%) para 0,85 y 1,70 ppb B(b)f, respectivamente.

Otra investigación condujo a un C-dot sensible a tetraciclinas (TCs), que son un grupo de antibióticos de amplio espectro utilizado en tratamientos preventivos de enfermedades respiratorias y como promotores del crecimiento en piensos para animales de granja. La síntesis de los C-dots se realizó por pirólisis, irradiando en microondas (700 W) una solución conteniendo glicerol y urea (3:1). Luego de la carbonización se retomó el residuo con agua, se centrifugó y se sometió a diálisis para su purificación. El sistema presenta fluorescencia con una  $\lambda_{exc}$  de 345 nm y una  $\lambda_{em}$  de 430 nm. La curva de calibrado del sistema C-dots/TC fue lineal en un intervalo que va desde 0,85 a 25  $\mu\text{M}$  al graficar eficiencia ( $F_0 - F/F_0$ ) vs [TC] ( $y = 0,016 [\text{TC}] + 0,0233$ ;  $R^2 = 0,9995$ ); con un límite de detección de 0,052  $\mu\text{M}$ . Los estudios de recuperación sobre muestras fortificadas en dos niveles de concentración (5,0 y 10  $\mu\text{M}$ ,  $n=3$ ) fueron satisfactorios, dando valores de %R (RSD%): 102,0% (4,6%) y 96,9% (2,9%), respectivamente. El estudio de selectividad no mostró interferencias de otros compuestos habituales en la matriz de la orina ni de otras familias de antibióticos.

---

<sup>1</sup> S.N. Baker, G.A. Baker, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 6726

<sup>2</sup> M Xue, L. Zhang, M. Zou, C. Lan, Z. Zhan, S. Zhao *Sensor. Actuat. B-Chem* 219 (2015) 50

<sup>3</sup> M. O. Dekaliuk, O. Viagin, Y. V. Malyukin, A. P. Demchenko, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 16075

<sup>4</sup> Y. Wang, A. Hu, *Mater. Chem.* 2 (2014) 6921

<sup>5</sup> Z. S. Qian, L. J. Chai, Y. Y. Huang, C. Tang, J. J. Shen, J. R. Chen, H. Feng, *Biosens. Bioelectron.* 68 (2015) 675

<sup>6</sup> S. Zhu, Q. Meng, L. Wang, J. Zhang, Y. Song, H. Jin, K. Zhang, H. Sun, H. Wang, B. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 125 (2013) 4045

<sup>7</sup> Y. Yang, J. Cui, M. Zheng, C. Hu, S. Tan, Y. Xiao, Q. Yang, Y. Liu, *Chem. Commun.* 48 (2012) 380

<sup>8</sup> M. Tuehong, XU Yang, Y. Xue-Bo, *Chin J Anal Chem.* 45 (2017) 139–150

<sup>9</sup> X. Sun, Y. Lei, *Trends in Analytical Chemistry.* 89 (2017) 163-180