

**PREPARACIÓN *IN SITU* DE UN NANOCOMPOSITO DE PUNTOS CUÁNTICOS
SENSIBLE A METALES PESADOS Y DISPOSITIVO PORTÁTIL PARA LA
DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS QUE COMPRENDE DICHO
NANOCOMPOSITO**

5

CAMPO TÉCNICO

El presente desarrollo pertenece al campo de la ciencia y tecnología de nanomateriales y sus aplicaciones tecnológicas, particularmente, al campo técnico de los métodos de producción de nanocompositos de puntos cuánticos y su implementación en dispositivos de medición. Particularmente, el presente desarrollo proporciona un método de preparación *in situ* de puntos cuánticos sensible a metales pesados y a un dispositivo portátil para la determinación de metales pesados que comprende dichos nanocompositos, en donde dicho dispositivo portátil determina metales pesados a través de métodos que usan fluorescencia y absorbancia.

15

DESCRIPCIÓN DEL ESTADO DE LA TÉCNICA

La presencia de metales pesados en productos agroalimentarios se ha convertido en una preocupación crucial en el ámbito de la seguridad alimentaria. Estos metales, que incluyen el plomo, el cadmio, el mercurio, el arsénico, entre otros, son elementos tóxicos que pueden acumularse en los tejidos de plantas y animales. Dado que los productos agroalimentarios forman la base de nuestra dieta, la contaminación con metales pesados plantea riesgos significativos para la salud humana. Los metales pesados pueden ingresar a la cadena alimentaria a través del suelo contaminado, el agua de riego y la atmósfera, lo que resalta la necesidad de un control estricto para evitar niveles peligrosos de exposición.

El monitoreo y control de la presencia de metales pesados en productos agroalimentarios es esencial para garantizar la seguridad de los alimentos que consumimos. Las autoridades reguladoras y las industrias alimentarias deben establecer y cumplir con límites máximos permitidos de metales pesados en productos, basados en investigaciones científicas y evaluaciones de riesgos. Estos límites se establecen en niveles que se consideran seguros para el consumo humano a largo plazo. El monitoreo constante de los niveles de metales pesados en productos agroalimentarios es necesario para identificar cualquier desviación de los estándares aceptables y tomar medidas preventivas antes de que se convierta en un problema de salud pública. Además, la implementación de prácticas agrícolas sostenibles y la mejora de la calidad del suelo y del agua son fundamentales para reducir la presencia de metales pesados en los alimentos desde su origen.

Dentro de los enfoques convencionales destinados a detectar la presencia de metales pesados se destacan técnicas robustas como la espectroscopia de absorción atómica, la espectroscopia

de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y la fluorescencia de rayos X (XRF). Sin embargo, los análisis llevados a cabo mediante estos métodos demandan procedimientos laboriosos que se realizan en laboratorios químicos certificados. Esta situación conlleva a una prolongación del tiempo necesario para completar el análisis y a un
5 aumento en los costos asociados a su ejecución.

En consecuencia, el desarrollo de nuevos materiales destinados a la detección de metales pesados presenta una alternativa sumamente práctica. Estos materiales pueden permitir la realización de mediciones *in situ*, lo que resulta especialmente beneficioso para agricultores,
10 productores y otras partes interesadas en esta actividad económica. Al adoptar estas tecnologías alternativas, se puede agilizar el proceso de detección, reduciendo el tiempo requerido para obtener resultados evitando la necesidad de enviar muestras a laboratorios especializados.

Esto no solo simplifica el proceso de análisis, sino que también puede resultar en ahorros significativos en términos de tiempo y costos asociados. En este sentido, el desarrollo continuo de materiales sensores para la detección de cadmio se presenta como una vía prometedora para mejorar la eficiencia y la accesibilidad de los métodos de monitoreo de metales pesados en diversos tipos de matrices.
15

El desarrollo de nuevos materiales sensores se ha nutrido de avances científicos provenientes de diversos campos del conocimiento. Entre estos, la nanotecnología ha desempeñado un papel fundamental, dando lugar al surgimiento de puntos cuánticos utilizados como sensores químicos altamente selectivos. A pesar del innegable potencial que albergan los puntos
20 cuánticos, este tipo de sistemas no está exento de limitaciones, como la degradación química, los desafíos en el transporte y la propensión a la formación de agregados.

Una estrategia prometedora para sortear tales limitaciones es la inmovilización de estos puntos cuánticos en matrices poliméricas, como la celulosa, para la formación de nanocompositos. Esta aproximación tiene como objetivo crear un material compuesto que combine las propiedades únicas de los puntos cuánticos con las ventajas de la matriz polimérica. Este enfoque sinérgico permitiría obtener sensores químicos de metales pesados con un desempeño excepcional, adecuados para mediciones *in situ* y caracterizados por su practicidad y eficacia. La estructura de los nanocompositos se caracteriza porque uno de sus
30 componentes consiste en un material a escala nanométrica disperso uniformemente en una matriz sólida de mayor tamaño. La incorporación de nanopartículas en la matriz sólida conlleva a la mejora de las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y funcionales del material debido a la interacción entre los dos componentes.
35

Más aún, la integración de los nanocompositos de puntos cuánticos sensible a metales pesados en dispositivos portátiles podría mitigar los costos asociados con los problemas de logística y transporte de las muestras relacionadas con productos agroalimentarios (incluyendo, suelos, aguas, productos cosechados y productos procesado), objeto de control estricto por la potencial presencia de metales pesados, mientras se mantiene la selectividad y sensibilidad requeridas para su detección y cuantificación *in situ*.

De esta manera, la combinación de la nanotecnología y los materiales poliméricos ofrece una perspectiva promisorio para abordar los desafíos en el desarrollo de sensores químicos avanzados.

Por ejemplo, Ovalle-Serrano S. et al., (2020). Synthesis of cellulose nanofiber hydrogels from fique tow and Ag nanoparticles. *Cellulose* 27:9947-9961, describe un método para la síntesis de hidrogeles a partir de nanofibras de celulosa oxidadas por TEMPO (TOCNs) y nanopartículas de plata (AgNPs) utilizando únicamente agua como disolvente de reacción. Particularmente, el método que comprende los pasos de:

- a) añadir 5 mL de agua desionizada sobre una suspensión acuosa de TOCN en la forma de carboxilato de sodio al 0,8 % p/p sin agitar; y
 - b) añadir 5 mL de una solución de AgNO_3 sobre la suspensión de TOCN del paso a) sin agitar;
- en donde la proporción molar $\text{COONa}:\text{AgNO}_3$ utilizada en la formación de los hidrogeles es de 1:1, 1:2 y 1:3; y
- en donde la reacción se lleva a cabo a 25 °C por hasta 192 h o a 60 °C por hasta 28 h.

Por su parte, US11186767 divulga una composición para preparar un composito polimérico de puntos cuánticos capaz de alcanzar estabilidad de proceso mejorada, el composito obtenido a partir de dicha composición y un dispositivo electrónico que incluye dicho composito.

En particular, US11186767 divulga un método para preparar puntos cuánticos que comprende el empleo de ácido palmítico, 1-octadeceno, tris (trimetilsilil) fosfina (TMSZP) y trioctilfosfina para obtener puntos cuánticos de InP o InZnP. En donde, para obtener puntos cuánticos de InP/ZnS o InZnP/ZnSeS comprende el empleo de acetato de zinc, ácido oleico, trietilamina, tolueno y trioctilfosfina. US11186767 también divulga el empleo de ácido octadecilfosfónico, trioctilamina, trioctilfosfina, etanol y octanotiol para la obtención de puntos cuánticos de CdSe/ZnS.

Adicionalmente, para la obtención del composito polimérico US11186767 menciona el empleo de un polímero aglutinante de un copolímero de cuatro miembros de ácido metacrílico, metacrilato de bencilo, metacrilato de hidroxietilo, estireno, un hexaacrilato (como monómero fotopolimerizable), di-3-mercaptopropionato de etilenglicol (como coproducto multitíol), un éster de oxima (como iniciador), y TiO_2 como agente difusor de la luz en presencia de acetato de propilenglicol monometil éter InZnP.

Por otro lado, la patente US10330578 divulga un monitor de partículas en el aire con control de orientación. Particularmente, US10330578 divulga un dispositivo que comprende: una base; una carcasa cilíndrica, acoplada de forma giratoria a la base, y que comprende una ranura de entrada de aire y un medio de recogida. Además, US10330578 divulga un motor, configurado para hacer girar la carcasa cilíndrica con respecto a la base; una fuente de energía, acoplada al motor; y un procesador, acoplado al motor y a la fuente de alimentación.

Particularmente, US10330578 divulga un dispositivo de monitoreo de partículas que incluye un alojamiento de dispositivo o recinto 402 y una base 404, conectados al alojamiento. Además, dicha patente divulga un subsistema de iluminación que incluye varios elementos ópticos para generar y emitir luz o radiación (por ejemplo, luz visible, luz ultravioleta, infrarrojos o combinaciones de estos) en las partículas que se han acumulado en medios de recolección. El subsistema de iluminación incluye una o más fuentes de luz (por ejemplo, dos fuentes de luz). Cada fuente de luz incluye uno o más elementos emisores de luz. En una realización de US 10330578 B2, un elemento de iluminación incluye un diodo emisor de luz (LED). Una fuente de luz puede incluir un grupo de elementos emisores de luz, que puede incluir cualquier número de elementos emisores de luz, por ejemplo, un grupo puede incluir uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete, ocho o más de ocho.

El subsistema de iluminación puede incluir un difusor para difundir la luz de un elemento de iluminación y proporcionar una luz suave. De acuerdo con US10330578, un difusor puede ayudar a asegurar que el área alrededor de las partículas recolectadas esté iluminada.

Adicionalmente, US10330578 indica que unas partículas 1830 recogidas en una cinta se han movido de una zona de inspección de partículas 1140. La primera fuente de luz 1750 ilumina 1803 la zona de inspección de partículas con una primera luz. Es decir, la primera imagen se genera mientras las partículas se iluminan con la primera luz. La segunda fuente de luz 1755 ilumina la zona de inspección de partículas con una segunda luz, diferente de la primera luz. Es decir, la segunda imagen se genera mientras las partículas se iluminan con la segunda luz.

La primera y la segunda luz tienen diferentes características espectrales. Por ejemplo, la primera luz puede incluir luz blanca (por ejemplo, luz que tiene una amplia gama de

longitudes de onda y que el ojo humano percibe como incolora) y la segunda luz puede incluir luz correspondiente a un espectro diferente. La primera y segunda imagen se analizan para identificar o discriminar las partículas. Por ejemplo, primera y segunda imagen pueden compararse entre sí para detectar cambios o diferencias en la apariencia de las partículas en las imágenes en función de las diferentes condiciones de iluminación en las que se fotografiaron las partículas.

US10330578 también menciona que un sensor de la cámara 1720 puede tomar imágenes de luz dispersa, luz fluorescente, o ambas. La dispersión de la luz, donde los fotones rebotan en los objetos en una dirección diferente sin cambiar su longitud de onda/color. La fluorescencia UV es menos común (como en las “luces negras”) y es de interés en la identificación y discriminación de partículas porque la fluorescencia UV indica la presencia de materiales biológicos y puede proporcionar información sobre los tipos de materiales biológicos.

Los métodos y dispositivos anteriores y otros similares tienen por objeto la integración de nanocompositos de puntos cuánticos y dispositivos de tal manera que las propiedades sensores de los puntos cuánticos puedan ser aprovechadas en diversas aplicaciones. Sin embargo, tanto los métodos de preparación de los nanocompositos así como su implementación en dispositivos de medición, de por ejemplo, metales pesados todavía requieren de muchos pasos o de tiempos excesivos de producción así como del empleo de diversos reactivos químicos que no aseguran la distribución homogénea de los puntos cuánticos en el soporte del nanocomposito ni tampoco la distribución monomodal del tamaño de partícula, por lo que su desempeño en los dispositivos que los comprenden presenta comportamientos aleatorios y difíciles de estandarizar, resultando en mediciones poco confiables.

En consecuencia, persiste la necesidad de desarrollar métodos económicos y rápidos para la preparación de nanocompositos de puntos cuánticos a escala industrial en los que los puntos cuánticos presenten una distribución homogénea en el soporte con una distribución monomodal del tamaño de partícula y que puedan ser fácilmente implementados en dispositivos portátiles para la medición confiable de metales pesados en diversas matrices de interés agroalimentario.

BREVE DESCRIPCIÓN

En un primer aspecto, el presente desarrollo hace referencia a un método para la producción *in situ* de un nanocomposito de puntos cuánticos soportados en nanofibras de celulosa oxidada, que comprende las etapas de a) añadir una solución acuosa de un precursor de un metal en un compuesto con grupos tiol sobre una dispersión acuosa de nanofibras de celulosa oxidada; b) añadir una solución acuosa de un precursor de un no metal bajo reflujo y agitación

constante entre 100 rpm y 1000 rpm para la formación de nanocompuestos manteniendo el tiempo de reacción entre 5 min y 100 min; c) aislar el nanocomposito de puntos cuánticos y nanofibras de celulosa oxidada.

- 5 En un segundo aspecto, el presente desarrollo hace referencia a un nanocomposito de puntos cuánticos soportados en nanofibras de celulosa oxidada obtenido mediante el método anterior, en donde el nanocomposito comprende puntos cuánticos homogéneamente distribuidos en las nanofibras de celulosa oxidada con tamaños entre 1 nm y 20 nm y un porcentaje de puntos cuánticos homogéneamente distribuidos en las nanofibras de celulosa oxidada entre 0,1 % y 20 % y en donde el nanocomposito puede obtenerse en forma de dispersión acuosa, hidrogel o aerogel.

- En un tercer aspecto, el presente desarrollo hace referencia a un dispositivo portátil para la medición de metales en sustancias mediante procesos de fluorescencia y absorbancia, que comprende una carcasa (1) con una cavidad (2) configurada para disponer una sustancia (12); un sensor de fluorescencia (6) dispuesto en la carcasa (1); una primera fuente de luz (4) conectada en la carcasa (1) y contigua a la cavidad (3), dicha primera fuente de luz (4) está configurada para emitir un haz de luz a través de la cavidad (2) hacia el sensor de fluorescencia (6); un sensor de absorbancia (9) dispuesto en la carcasa (1); una segunda fuente de luz (7) conectada a la carcasa (1) y contigua a la cavidad (2), dicha segunda fuente de luz (7) está configurada para emitir un haz a través de la cavidad (2) hacia el sensor de absorbancia (9); y una unidad de cómputo conectada con el sensor de fluorescencia (6) y el sensor de absorbancia (9).

- 25 En un cuarto aspecto, el presente desarrollo hace referencia a un método para medición de metales pesados en sustancias de interés agroalimentario usando el dispositivo aquí desarrollado.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

- 30 La FIG. 1 presenta un diagrama ilustrativo de una vista de un dispositivo conformado por un sensor de fluorescencia, un sensor de absorbancia, una primera fuente de luz, una segunda fuente de luz, y una cavidad configurada para disponer una sustancia. De igual forma se presentan el eje óptico para cada principio de medición.

- 35 La FIG. 2 presenta una vista de los elementos ópticos acoplados a la carcasa, la dirección y orientación de cada elemento respecto con el eje óptico y puntos de apoyo sobre la carcasa.

- La FIG. 3 presenta la vista explosionada de los principales elementos que componen el dispositivo electrónico, conformado por el grupo de una carcasa con una cavidad configurada

para disponer una sustancia; un sensor de fluorescencia dispuesto en la carcasa; una primera fuente de luz conectada en la carcasa y contigua a la cavidad, dicha primera fuente de luz está configurada para emitir un haz de luz a través de la cavidad hacia el sensor de fluorescencia; un sensor de absorbancia dispuesto en la carcasa; una segunda fuente de luz conectada a la carcasa y contigua a la cavidad, dicha segunda fuente de luz está configurada para emitir un haz a través de la cavidad hacia el sensor de absorbancia; y una unidad de cómputo conectada con el sensor de fluorescencia y el sensor de absorbancia.

La FIG. 4 presenta las micrografías TEM para los nanocompositos de CdSe obtenidos a (A) 30 min, (B) 60 min y (C) 90 min.

La FIG. 5 presenta los espectros EDS (espectroscopia de rayos X de energía dispersa) de los nanocompositos CdSe a (A) 30 min, (B) 60 min y (C) 90 min.

La FIG. 6 muestra los espectros UV-Vis base de los nanocompositos obtenidos a 30 min, 60 min y 90 min.

La FIG. 7 muestra la respuesta de la absorbancia de los nanocompositos CdSe a 30 min (A), 60 min (B) y 90 (C) min en presencia de iones cobre (II).

La FIG. 8 muestra Comparación de la respuesta de los nanocompositos CdSe a 30 min, 60 min y 90 min, frente a la presencia de iones de cobre (II).

La FIG. 9 muestra la respuesta de la absorbancia de los nanocompositos CdSe a 30min, a 60 min y 90 min frente a la presencia de iones Ca (II), Mg (II), Ni (II), Zn(II), Fe (III) y Cd (II).

La FIG. 10 muestra la respuesta del dispositivo portátil para la estimación de metales pesados (Cd^{2+}) frente a una muestra problema en comparación con la respuesta de un equipo comercial.

La FIG. 11 muestra una comparación de la respuesta del dispositivo para la detección de metales pesados del presente desarrollo frente a diferentes concentraciones de Cd^{2+} en comparación con un equipo comercial.

La FIG. 12 muestra la evaluación de la linealidad en la respuesta del dispositivo desarrollado frente a un equipo comercial.

La FIG. 13 muestra la curva de calibración de para el cálculo de R^2 del dispositivo del presente desarrollo frente a un equipo comercial.

La FIG. 14, muestra la curva del factor de respuesta Y/X entre el dispositivo del presente desarrollo y el equipo comercial.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

- 5
- Para propósitos de interpretar esta descripción, se aplicarán las siguientes definiciones y cuando sea apropiado, los términos utilizados en forma singular también incluirán la forma plural.
- 10 Los términos utilizados en la descripción tienen los significados que normalmente se les da en el campo técnico a menos que esta descripción o el contexto indiquen claramente lo contrario.
- A menos que se indique lo contrario, de forma implícita a partir del contexto o habitual en la
- 15 técnica, todas las partes y porcentajes de la presente descripción están basados en peso.
- Los puntos cuánticos son estructuras cristalinas que tienen propiedades ópticas y electrónicas únicas debido a su tamaño en el rango nanométrico (menor a 20 nm) y a las propiedades cuánticas que emergen a esa escala.
- 20
- Una característica distintiva de los puntos cuánticos es su comportamiento de cuantización de nivel de energía. Debido a su tamaño, los electrones en los puntos cuánticos están restringidos en su movimiento, lo que resulta en niveles de energía discretos en lugar de una banda de energía continua que se encuentra en los materiales a granel. Esto significa que los
- 25 puntos cuánticos pueden emitir luz a longitudes de onda específicas y ajustables en función de su tamaño, lo que los hace útiles en aplicaciones de tecnología de pantallas, iluminación y detección.
- Para la obtención de puntos cuánticos se emplean diversas metodologías sintéticas que
- 30 permiten controlar con precisión su tamaño, composición y propiedades. Entre estas metodologías se incluyen el uso de altas temperaturas, que posibilita la formación de los puntos cuánticos en condiciones controladas de reacción. Además, se explora el empleo de radiación con microondas como una alternativa eficiente para la síntesis, permitiendo una rápida formación de los puntos cuánticos y una reducción en los tiempos de reacción. Otra
- 35 técnica comúnmente utilizada es la técnica sol-gel, que implica la formación de un gel a partir de precursores químicos y su posterior transformación en puntos cuánticos mediante tratamientos térmicos. Por último, la técnica de núcleo-coraza se utiliza para diseñar puntos cuánticos con propiedades específicas, creando una estructura de capas concéntricas que permite ajustar las propiedades ópticas y de superficie de los puntos cuánticos de manera
- 40 precisa.

En la aplicación de puntos cuánticos para la detección de metales pesados o moléculas de interés, resulta de vital importancia su fijación en matrices funcionales (nanocompositos), siendo los hidrogeles y aerogeles de celulosa ejemplos sobresalientes de dichas matrices.

5 Estos materiales poseen atributos como transparencia, capacidad de retener humedad y una estructura químicamente inerte, características que los convierten en entornos ideales para la incorporación de puntos cuánticos. Adicionalmente, los hidrogeles exhiben la facultad de regular la difusión de moléculas a través de la trama polimérica, a la vez que confieren resistencia mecánica y química a los propios puntos cuánticos previniendo incluso la
10 agregación indeseada de los puntos cuánticos.

La colaboración entre estos dos componentes da como resultado un material nanocomposito que refleja las propiedades inherentes de cada uno, generando la oportunidad de emplear dichos nanocompositos en dispositivos electrónicos útiles para la detección de, por ejemplo,
15 metales pesados.

MÉTODO DE PRODUCCIÓN DE NANOCOMPOSITOS

El presente desarrollo corresponde a un método para la producción *in situ* de un
20 nanocomposito de puntos cuánticos soportados en nanofibras de celulosa oxidada, que comprende las etapas de a) añadir una solución acuosa de un precursor de un metal en un compuesto con grupos tiol sobre una dispersión acuosa de nanofibras de celulosa oxidada; b) añadir una solución acuosa de un precursor de un no metal bajo reflujo y agitación constante entre 400 rpm y 800 rpm para la formación de nanocompuestos manteniendo el tiempo de
25 reacción entre 20 min y 100 min; c) aislar el nanocomposito de puntos cuánticos y nanofibras de celulosa oxidada.

Este método permite obtener un nanocomposito de puntos cuánticos soportados en nanofibras de celulosa oxidada sin la necesidad de emplear agentes reductores que pueden
30 ser aislados en forma de dispersión acuosa, hidrogel o aerogel para posteriormente, incluirlos en un dispositivo portátil para la medición de metales en sustancias mediante procesos de fluorescencia y absorbancia. El método del presente desarrollo también permite variar las características morfológicas y de tamaño de los nanocompositos mediante la selección de las condiciones de reacción establecidas durante las etapas de formación de los puntos cuánticos.

35 En este contexto, los derivados de celulosa han generado un gran interés como matrices en la fabricación de nanocompositos, no solo debido a su abundancia natural, sino también gracias a su naturaleza inerte, excelente compatibilidad y sobresalientes propiedades mecánicas. Estas cualidades, en combinación con las propiedades singulares de los puntos
40 cuánticos, han evidenciado el inmenso potencial que posee esta fusión para la creación de

innovadores materiales funcionales como el obtenido a través de la aplicación del método del presente desarrollo.

En efecto, es importante destacar las nanofibras de celulosa oxidada, las cuales son fibras de celulosa con diámetros que oscilan entre 1 nm y 100 nm y que han sido tratadas con 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-oxilo (TEMPO). Un aspecto notable de estas nanofibras es su capacidad para actuar como agentes reductores, gracias a la presencia de grupos aldehídos libres en su estructura. Esto permite llevar a cabo la reducción *in situ* de varios precursores metálicos sin necesidad de recurrir a agentes reductores adicionales simplificando el método de fabricación de los biocompositos.

Para efectos del presente desarrollo, las nanofibras de celulosa oxidada son una clase de fibras naturales obtenidas a escala nanométrica mediante la oxidación por el radical TEMPO y la desintegración mecánica en medio acuoso. Tienen un diámetro de aproximadamente 3 nm a 4 nm y longitudes en la escala de las micras, presentando secciones tanto cristalinas como amorfas. Estas son obtenidas a partir de la oxidación selectiva del carbono 6 de la estructura de la celulosa, la cual puede provenir a partir de recursos naturales de origen vegetal. Durante la oxidación, se añaden grupos carboxílicos y aldehídos a la estructura de la celulosa. De esta forma, se obtienen nanofibras con una alta área y considerable carga superficial, además de presentar una mayor dispersión en medio acuoso. Estas características permiten que las nanofibras de celulosa oxidada presenten potenciales aplicaciones en el campo de la biotecnología, además de ser un material más respetuoso con el medio ambiente.

Así las cosas, y para efectos del presente desarrollo, las nanofibras de celulosa oxidada se seleccionan del grupo que comprende fibras de fique, sisal, henequén, raquis de palma, madera nativa, algodón, pulpa de madera, bambú, cáñamo, celulosa bacteriana, residuos agroindustriales, entre otras, asó como mezclas de las mismas.

Para efectos del presente desarrollo, el compuesto con grupos tiol se selecciona, pero sin limitarse a los mismos, del grupo que comprende urea, cisteína, glutatión, 2-mercaptoetanol, ácido mercaptosuccínico, ácido tioglicólico y tioglicerol. Para efectos del presente desarrollo, el compuesto con grupos tiol tiene la función de i) controlar el tamaño de los puntos cuánticos; ii) servir como agentes pasivantes; iii) corregir los defectos superficiales del punto cuántico; iv) proteger el punto cuántico de agentes externos y v) mejorar la eficiencia en la fotoluminiscencia del material. Además, también le confieren estabilidad coloidal a los puntos cuánticos evitando la formación de agregados que conlleven a una disminución en sus propiedades ópticas y fotoluminiscentes. Por otro lado, estos compuestos azufrados pueden actuar como agentes funcionalizantes permitiendo modificar las propiedades superficiales del punto cuántico para ser empleado en diversas aplicaciones.

Además, para efectos del presente desarrollo el metal se selecciona, pero sin limitarse a los mismos, del grupo que comprende Cd, Zn, Pb, Cu, Sn, Ag e In. En contraste, el no metal se selecciona, pero sin limitarse a los mismos, del grupo que comprende Se, Te, S y As.

- 5 Los puntos cuánticos soportados en nanofibras de celulosa oxidada que se pueden obtener mediante el método del presente desarrollo comprenden puntos cuánticos de CdSe; CdTe; CdS; ZnS; PbS; CuS; SnS; InAs; AgInS; ZnCdS.

Asimismo, la solución acuosa del precursor del metal en el compuesto con grupos tiol tiene una concentración de metal entre 0,001 M y 10 M; o entre 0,001 M y 5 M; o entre 5 M y 10 M; o entre 0,001 M y 0,25 M; o entre 0,001 M y 0,125 M; o entre 0,001 M y 0,05 M; o entre 0,001 M y 0,03 M; y una concentración del compuesto con grupos tiol entre 0,001 M y 10 M; o entre 0,001 M y 5 M; o entre 5 M y 10 M; o entre 0,001 M y 0,25 M; o entre 0,001 M y 0,125 M; o entre 0,001 M y 0,05 M; o entre 0,001 M y 0,03 M.

15

Para efectos del presente desarrollo la dispersión acuosa de nanofibras de celulosa oxidada tiene una concentración entre 0,01 % p/v y 1,5 % p/v; o entre 0,01 % p/v y 1,0 % p/v; o entre 0,01 % p/v y 0,5 % p/v; o entre 0,01 % p/v y 0,1 % p/v; o entre 0,01 % p/v y 0,05 % p/v; o entre 0,01 % p/v y 0,75 % p/v; o entre 0,05 % p/v y 1,5 % p/v; o entre 0,1 % p/v y 1,5 % p/v; o entre 0,1 % p/v y 1,0 % p/v; o entre 0,1 % p/v y 0,75 % p/v.

20

Para efectos del presente desarrollo, la solución acuosa del precursor del no metal tiene una concentración entre 0,001 M y 10 M; o entre 0,001 M y 5 M; o entre 5 M y 10 M; o entre 0,001 M y 0,25 M; o entre 0,001 M y 0,125 M; o entre 0,001 M y 0,05 M; o entre 0,001 M y 0,03 M.

25

Para efectos del presente desarrollo, durante la adición de la solución acuosa del precursor de un no metal bajo reflujo, la agitación se mantiene constante entre 400 rpm y 800 rpm; o entre 400 rpm y 600 rpm; o entre 600 rpm y 800 rpm, o entre 400 rpm y 500 rpm; o entre 500 rpm y 800 rpm.

30

Para efectos del presente desarrollo, la dispersión acuosa de nanofibras de celulosa oxidada tiene un pH entre 9 y 13; o entre 9 y 12; o entre 9 y 11; o entre 9 y 10; o entre 10 y 13; o entre 10 y 12; o entre 12 y 13; o entre 10 y 11; o entre 11 y 12.

35

Para efectos del presente desarrollo, el tiempo de reacción entre el precursor de un metal en un compuesto con grupos tiol y la dispersión acuosa de nanofibras de celulosa oxidada se mantiene entre 2 min y 120 min; o entre 5 min y 100 min; o entre 10 min y 100 min; o entre 10 min y 80 min; o entre 10 min y 60 min; o entre 60 min y 120 min; o entre 10 min y 30 min; o entre 30 min y 80 min; o entre 5 min y 80 min; o entre 5 min y 60 min.

40

Para efectos del presente desarrollo, el tiempo de reacción para la formación de los nanocompositos es de entre 2 min y 120 min; o entre 5 min y 120 min; o entre 10 min y 120 min; o entre 5 min y 100 min; o entre 10 min y 100 min; o entre 20 min y 100 min; o entre 20 min y 50 min; o entre 50 min y 100 min.

Para efectos del presente desarrollo, la adición de la solución acuosa del precursor de un no metal bajo reflujo y agitación constante para la formación de nanocompositos se lleva a cabo en atmosfera inerte, por ejemplo, pero sin limitarse a los mismos, en atmosfera inerte de argón, nitrógeno, helio o mezclas de estos.

Para efectos del presente desarrollo, la adición de la solución acuosa del precursor de un no metal bajo reflujo y agitación constante para la formación de nanocompositos se lleva a cabo a una temperatura de reacción entre 70 °C y 120 °C; o entre 80 °C y 110 °C; o entre 80 °C y 100 °C; o entre 70 ° y 90 °C; o entre 80 °C y 90 °C.

Para efectos del presente desarrollo, los nanocompositos de puntos cuánticos y nanofibras de celulosa oxidada se pueden aislar por cualquier método conocido en la técnica, por ejemplo, los nanocompositos se pueden aislar mediante la adición de isopropanol en una relación v/v entre el medio de reacción y el alcohol entre 1,0:0,5; o entre 1,0:1,5; o entre 0,5:1,0; o entre 1,0:1,0; o mediante la adición de etanol en una relación v/v entre el medio de reacción y el alcohol entre 1,0:0,5; o entre 1,0:1,5; o entre 0,5:1,0; o entre 1,0:1,0; o mediante la adición de butanol en una relación v/v entre el medio de reacción y el alcohol entre 1,0:0,5; o entre 1,0:1,5; o entre 0,5:1,0; o entre 1,0:1,0; o mediante la adición de pentanol en una relación v/v entre el medio de reacción y el alcohol entre 1,0:0,5; o entre 1,0:1,5; o entre 0,5:1,0; o entre 1,0:1,0.

En cualquier caso, se puede emplear centrifugación a una velocidad constante entre 1500 rpm y 4800 rpm; o entre 1500 rpm y 4500 rpm; o entre 1500 rpm y 4200 rpm; o entre 1500 rpm y 3500 rpm; durante un tiempo entre 5 minutos y 20 minutos; o entre 5 minutos y 15 min; o entre 5 minutos y 10 minutos.

NANOCOMPOSITO

El nanocomposito de puntos cuánticos soportados en nanofibras de celulosa oxidada obtenido mediante el método del presente desarrollo se caracteriza porque comprende puntos cuánticos homogéneamente distribuidos en las nanofibras de celulosa oxidada con tamaños entre 1 nm y 20 nm; o entre 1 nm y 15 nm; o entre 1 nm y 10 nm; un porcentaje de puntos cuánticos homogéneamente distribuidos en las nanofibras de celulosa oxidada entre 0,1 % p/p y 20 % p/p; o entre 0,1 % p/p y 15 % p/p; o entre 0,1 % p/p y 10 % p/p; o entre

0,1 % p/p y 5 % p/p; o entre 0,1 % p/p y 2 % p/p; o entre 0,1 % p/p y 1 % p/p; o entre 0,1 % p/p y 0,5 % p/p con un rendimiento cuántico entre el 1 % y 2,5 %; o entre 1 % y 2,0 %; o entre 1 % y 1,5 %; o entre 1,5 % y 2,0 %.

5 DISPOSITIVO

Los nanocompositos de puntos cuánticos soportados en nanofibras de celulosa oxidada obtenidos mediante el método del presente desarrollo se pueden implementar como sensores químicos en dispositivos portátiles para la medición de metales pesados.

10

En consecuencia, el presente desarrollo también se refiere a un dispositivo portátil para la medición de metales en sustancias mediante procesos de fluorescencia y absorbancia, que comprende una carcasa (1) con una cavidad (2) configurada para disponer una sustancia (12); un sensor de fluorescencia (6) dispuesto en la carcasa (1); y una primera fuente de luz (4) conectada en la carcasa (1) y contigua a la cavidad (2). Dicha primera fuente de luz (4) está configurada para emitir un haz de luz a través de la cavidad (2) hacia el sensor de fluorescencia (6). El presente dispositivo también comprende un sensor de absorbancia (9) dispuesto en la carcasa (1); una segunda fuente de luz (7) conectada a la carcasa (1) y contigua a la cavidad (2), dicha segunda fuente de luz (7) está configurada para emitir un haz a través de la cavidad (2) hacia el sensor de absorbancia (9); y una unidad de cómputo conectada con el sensor de fluorescencia (6) y el sensor de absorbancia (9).

15
20

Particularmente, una sustancia o solución que contiene el nanocomposito (sensor químico), el solvente de este y la muestra problema (12) se dispone dentro de la cavidad (2). Luego, haciendo referencia a la FIG. 1, la FIG. 2 y la FIG. 3, la primera fuente de luz (4) se activa emitiendo un haz hacia la sustancia (12), en donde la sustancia (12) recibe el haz que posee una longitud de onda específica la cual es dependiente de la naturaleza del nanocomposito. Luego, el sensor de fluorescencia (6) detecta y registra la luz fluorescente emitida por la sustancia (12), lo que permite identificar la longitud de onda específica de la fluorescencia para cuantificar la intensidad y la duración de la emisión. Es decir, cuando la sustancia (12) recibe el haz, el sensor de fluorescencia (6) permite detectar emisión de luz fluorescente de acuerdo con las propiedades de la sustancia (12) analizada.

25
30

Después, haciendo referencia a la FIG. 1, la segunda fuente de luz (7) se activa emitiendo un haz hacia la sustancia (12), en donde la sustancia o solución que contiene el nanocomposito (sensor químico), el solvente de este y la muestra problema (12) recibe el haz que posee una longitud de onda específica. Luego, el sensor de absorbancia (9) mide la cantidad de luz que es absorbida por la sustancia (12) en una determinada longitud de onda. La cantidad de luz absorbida por la sustancia (12) se relaciona con la concentración del analito químico de interés o metal pesado presente en la muestra que absorbe la luz emitida por la segunda fuente

35
40

de luz (7) en la longitud de onda específica de dicha fuente de luz. La cantidad de absorción se mide en unidades de absorbancia, y se utiliza para cuantificar la concentración de la sustancia en la muestra. Es decir, cuando la sustancia (12) recibe el haz de luz, el sensor de absorbancia (9) permite detectar la cantidad de absorción óptica en la sustancia (12) en la longitud de onda específica de la segunda fuente de luz (7).

Particularmente, la carcasa (1) es un contenedor el cual cuenta con una cavidad (2) configurada para disponer una sustancia. Dicha cavidad (2) puede ser un recinto dispuesto dentro de la carcasa (1) que permite que la sustancia esté en una posición específica para su análisis. Dicha carcasa (1) también permite soportar los diferentes elementos del dispositivo portátil para la medición de metales en sustancias mediante procesos de fluorescencia y absorbancia. Es decir, dicha carcasa (1) soporta tanto la primera fuente de luz (4) como la segunda fuente de luz (7), y además soporta el sensor de fluorescencia (6) y el sensor de absorbancia (9).

Particularmente, la carcasa (1) puede tener una forma que se selecciona del grupo conformado por prismas, cubos, ortoedros, paralelepípedos, formas equivalentes conocidos por una persona medianamente versada en la materia o combinación de los anteriores. En una modalidad de la presente divulgación, y haciendo referencia a la FIG. 3, la forma de la carcasa (1) es de prisma rectangular, que permite soportar la cavidad (2) dónde se introduce la muestra problema (12).

Dicha forma de la carcasa (1) permite que esta sea ergonómica y compacta para que un usuario la pueda desplazar a diferentes zonas, para que se puedan realizar mediciones de metales pesados a partir de procesos, tanto de fluorescencia como de absorbancia.

Además, la carcasa (1) es de un material que se selecciona del grupo conformado por: políácido láctico (PLA), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polietileno glicol (PETG), poliestireno de alto impacto (HIPS), elastómero termoplástico (TPE), polipropileno (PP), entre otros materiales que ofrezcan capacidad de dureza, flexibilidad y maleabilidad.

Por su parte, la cavidad (2) está dentro de la carcasa (1), y puede tener una abertura por donde se inserta la sustancia (12). Dicha abertura se puede cerrar mediante una tapa (3), lo que permite que un usuario pueda retirar la sustancia (12) dentro de la cavidad (2), para insertar una segunda sustancia (12) para su respectivo análisis. Además, la cavidad (2) puede ser un material transparente, y sin filtros UV, con el objetivo que el haz de luz emitido tanto por la primera fuente de luz (4) como la segunda fuente de luz (7) no sea filtrada o atenuada. En una modalidad de la presente divulgación, el material de la cavidad (2) se selecciona del grupo conformado por: sílice de cuarzo, poliestireno óptico para longitudes de onda UV y

visible, con forma de cubeta o cubeta de semimicrocelda, que contengan superficies planas con trayectoria óptica de 10 mm transparente y limpia.

5 En una modalidad de la presente divulgación, dentro de la cavidad (2) de la carcasa (1) se dispone un nanocomposito de puntos cuánticos soportados en nanofibras de celulosa oxidada.

Por su parte, la primera fuente de luz (4) puede ser una fuente de radiación ultravioleta (UV) el cual es un dispositivo que emite radiación electromagnética en la región del espectro ultravioleta, que abarca longitudes de onda más cortas que la luz visible pero más largas que
10 los rayos X. Dicha fuente de radiación ultravioleta (UV) puede ser artificial, creada mediante lámparas y dispositivos diseñados para producir radiación UV de manera controlada.

En una modalidad del presente desarrollo, primera fuente de luz (4) se selecciona del grupo conformado por emisores de luz de estado sólido tipo LEDs, fuentes UV, UV-A, UV-B, y
15 UV-C. Particularmente, las fuentes de radiación ultravioleta (UV) se dividen en tres categorías principales según su longitud de onda: UV-A, UV-B y UV-C. Dichas fuentes de radiación UV se diferencian por sus longitudes de onda y niveles de energía, lo que resulta en diferentes efectos biológicos y aplicaciones. Por ejemplo, la UV-A cuenta con una longitud de onda de entre 320 a 400 nanómetros. Por su parte, la UV-B cuenta con una
20 longitud de onda de entre 280 a 320 nanómetros, mientras que la UV-C cuenta con una longitud de onda de entre 100 a 280 nanómetros.

Adicionalmente, y en una modalidad del presente desarrollo en la carcasa (1) se pueden disponer de una o más primeras fuentes de luz (4), lo que permite que cada una emita un haz
25 hacia la sustancia (12) lo que permite que el dato obtenido por el sensor de fluorescencia (6) sea más preciso en comparación con incluir una sola primera fuente de luz (4).

Por su parte la segunda fuente de luz (7) se selecciona del grupo conformado por fuentes UV-Vis, y fuentes de luz blanca. Particularmente, una fuente UV-Vis es una fuente de radiación
30 electromagnética que emite luz en el rango de las regiones ultravioleta (UV) y visible (Vis) del espectro electromagnético. Este rango cubre longitudes de onda desde el ultravioleta más corto hasta el extremo visible más largo. Por su parte, las fuentes de luz blanca son fuentes que emiten luz que abarca todo el espectro visible, lo que significa que contienen longitudes de onda desde el violeta hasta el rojo.

35

Por otro lado, y haciendo referencia a la FIG. 1 y FIG. 2, la primera fuente de luz (4) y la segunda fuente de luz (7) están orientadas con un ángulo entre 35° y 50° entre ellas. Lo anterior permite que la primera fuente de luz (4) no interfiera con la medición entre la segunda fuente de luz (7) y el sensor de absorbancia (9). Es decir, dicha orientación entre la

primera fuente de luz (4) y la segunda fuente de luz (7) permite que no interfiera el método de absorbancia sobre el método de fluorescencia.

5 Haciendo referencia a la FIG. 2, y en una modalidad del presente desarrollo, la primera fuente de luz (4) se puede conectar con un primer lente colimador (5) o integrar en la primera fuente de luz (5). Por otro lado, la segunda fuente de luz (7) también se puede conectar con un segundo lente colimador (8) o integrar en la segunda fuente de luz (7).

10 Particularmente, FIG. 1, la FIG. 2 y la FIG. 3, dicho primer lente colimador (5) y segundo lente colimador (8) son elementos ópticos utilizados para convertir haces de luz divergentes de la primera fuente de luz (4) y de la segunda fuente de luz (7) en haces paralelos. Teniendo en cuenta lo anterior, el primer lente colimador (5) y segundo lente colimador (8) permiten tomar el haz de luz de la primera fuente de luz (4) y de la segunda fuente de luz (7) que se están dispersando o divergiendo y hacer que sean paralelos entre sí para que el haz luz sea
15 directo y direccionado a través del eje óptico normal a la superficie de la cavidad (2) para el proceso de absorbancia, y entre 30° y 50° para el proceso de fluorescencia.

Por ejemplo, cuando la primera fuente de luz (4) está conectada con un primer lente colimador (5), dicho primer lente colimador (5) permite que el haz de luz emitido converja
20 hacia la sustancia (12). El material de primer lente colimador (5) y del segundo lente colimador (8), se selecciona del grupo conformado por sílice fundida de grado UV o vidrio óptico revestido. El ángulo del primer lente colimador (5) y del segundo lente colimador (8) presentan un ángulo de convergencia entre 5° y 15°. El primer lente colimador (5) y del segundo lente colimador (8) pueden estar, bien sea acoplados mecánicamente o integrados a
25 la primera fuente de luz (4) y la segunda fuente de luz (7), de acuerdo con la naturaleza del emisor de estado sólido tipo LED.

Por su parte, el sensor de fluorescencia (6) es un dispositivo que funciona mediante la emisión de luz por una molécula fluorescente que se excita por la absorción de luz a una
30 longitud de onda específica. La sustancia (12) se irradia con luz de la primera fuente de luz (4) a una longitud de onda específica. Cuando unas moléculas absorbentes que están en la sustancia (12) absorben la luz, se excita y emite luz a una longitud de onda diferente cuya intensidad depende de la concentración de metal pesado en la sustancia (12).

35 El sensor de fluorescencia (6) detecta la cantidad de luz emitida y la convierte en una señal eléctrica que se puede medir y cuantificar en forma de datos. La intensidad de la señal fluorescente está relacionada con la cantidad de moléculas fluorescentes presentes en la sustancia (12). Dichos datos obtenidos por el sensor de fluorescencia (6) son enviados a la unidad de control (10), en donde son procesados para la lectura de un usuario.

Por otro lado, y como se indicó arriba, el sensor de absorbancia (9) es un sensor que mide la cantidad de luz que es absorbida por la sustancia (12) o muestra en una determinada longitud de onda. Dicho sensor de absorbancia (9) funciona cuando la segunda fuente de luz (7) emite un haz de luz de una longitud de onda específica a través de la sustancia (12), y luego, dicho

5 sensor de absorbancia (9) obtiene unos datos correspondientes a la cantidad de luz que es absorbida por la sustancia (12) en la longitud de onda emitida por la segunda fuente de luz (7). Luego, los datos obtenidos por el sensor de absorbancia (9) son enviados a una unidad de control (10), en donde dichos datos son procesados para la lectura de un usuario.

10 En una modalidad del presente desarrollo, y haciendo referencia a la FIG. 2, el sensor de fluorescencia (6) y el sensor de absorbancia (9) están orientados a 80° y 95° entre ellos. Lo anterior permite que las mediciones con el sensor de fluorescencia (6) no interfiera con la medición con el sensor de absorbancia (9). Es decir, dicha orientación entre el sensor de fluorescencia (6) y el sensor de absorbancia (9) permite que no interfiera el método de

15 absorbancia sobre el método de fluorescencia.

Por su parte, haciendo referencia a la FIG. 1, y como se mencionó anteriormente, el presente desarrollo se refiere a una unidad de control (10). Dicha unidad de control (10) está conectada con la primera fuente de luz (4) y la segunda fuente de luz (7), en donde dicha

20 unidad de control (10) permite controlar la intensidad y el encendido y el apagado de dichas fuentes de luz (4, 7). Además, dicha unidad de control (10) también está conectada con el sensor de fluorescencia (6) y el sensor de absorbancia (9) como se indicó anteriormente. Dicha unidad de control (10) está configurada para obtener los datos provenientes de dichos sensores (6, 9), y luego, procesa dichos datos para que estos puedan ser visualizados por un

25 usuario en una unidad de visualización.

Dicha unidad de control (10) se puede seleccionar del grupo conformado por: controladores lógicos programables (PLC), microprocesadores, DSCs (Digital Signal Controller, por sus siglas en inglés), FPGAs (Field Programmable Gate Array, por sus siglas en inglés), CPLDs

30 (Complex Programmable Logic Device, por sus siglas en inglés), ASICs (Application Specific Integrated Circuit, por sus siglas en inglés), SoCs (System on Chip, por sus siglas en inglés), PsoCs (Programmable System on Chip, por sus siglas en inglés), computadores, servidores, tabletas, celulares, celulares inteligentes, generadores de señales y unidades de control equivalentes conocidas por una persona medianamente versada en la materia y

35 combinaciones de estas.

Además, la unidad de control (10) comprende un módulo de memoria en donde se pueden almacenar los datos obtenidos por el sensor de fluorescencia (6) y la segunda fuente de luz (7). El módulo de memoria de la unidad de control (10) puede seleccionarse entre

40 memorias RAM (memoria caché, SRAM, DRAM, DDR), memoria ROM (Flash, Caché,

discos duros, SSD, EPROM, EEPROM, memorias ROM extraíbles (v.g. SD (miniSD, microSD, etc), MMC (MultiMedia Card), Compact Flash, SMC (Smart Media Card), SDC (Secure Digital Card), MS (Memory Stick), entre otras)), CD-ROM, discos versátiles digitales (DVD por las siglas en inglés de Digital Versatile Disc) u otro almacenamiento óptico, casetes magnéticos, cintas magnéticas, almacenamiento o cualquier otro medio que pueda usarse para almacenar información y a la que se puede acceder con la unidad de control (301). En los registros de memoria generalmente se incorporan instrucciones, estructuras de datos, módulos de programas informáticos. Algunos ejemplos de estructura de datos son: una hoja de texto o una hoja de cálculo, una base de datos.

Por otro lado, la primera fuente de luz (4), la segunda fuente de luz (7), el sensor de fluorescencia (6) y el segundo lente colimador (8), y la unidad de control (10) pueden estar conectados con una batería (11), en donde dicha batería (11) está dispuesta dentro de la carcasa (1). Lo que permite que dicha batería (11) alimente los dispositivos anteriormente descritos y además, que un usuario pueda desplazar el dispositivo del presente desarrollo en zonas de poca accesibilidad de redes eléctrica para realizar mediciones.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Obtención de nanofibras de celulosa oxidada (TOCN)

Aunque para efectos del presente desarrollo es posible emplear cualquier tipo de nanofibras de celulosa oxidada (TOCN), incluyendo las disponibles comercialmente, en este ejemplo se busca ilustrar una de las posibles maneras de preparar TOCN a partir de fibras de fique (*Furcraea ssp*)

En este caso, las fibras de fique se sometieron a un proceso de purificación. Inicialmente, las fibras se sumergieron en un baño de ultrasonido a una temperatura de 25 °C durante 30 min. Para este propósito, se utilizó un equipo de ultrasonido (Branson CPX3800) con una frecuencia de 40 kHz y una potencia de 130 Watt, empleando agua desionizada. Posteriormente, las fibras tratadas se secaron en una estufa a 60 °C durante un período de 24 h, con el propósito de eliminar cualquier impureza presente.

Las fibras de fique procesadas fueron cortadas en trozos de 1 cm de longitud. Un total de 24 g de estas fibras cortas se sumergieron en 300 mL de una solución de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 10% en peso, ajustada a un pH de 11,5. El objetivo de este paso fue la eliminación de la hemicelulosa y la lignina presentes en las fibras. Esta etapa se llevó a cabo en dos ocasiones.

La mezcla resultante se mantuvo en un baño ultrasónico a una temperatura de 70 °C durante 2,5 horas. Posteriormente, las fibras de fique tratadas y desprovistas de lignina se sometieron

a un proceso de lavado mediante filtración, utilizando agua desionizada. Finalmente, las fibras fueron secadas a 60 °C durante un período de 24 h para completar el proceso de purificación.

- 5 Para la oxidación de las nanofibras de celulosa de fique se suspendieron 2 g de fibras de fique deslignificada en 200 mL de agua. Posteriormente, se disolvieron 32 mg de 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-oxilo (TEMPO) y 200 mg de bromuro de sodio (NaBr) en agua destilada. Esta solución se añadió gradualmente a la suspensión previamente preparada.
- 10 La reacción de oxidación se puso en marcha al añadir gota a gota una solución de hipoclorito de sodio (NaClO) en una concentración de 0,1212 molar. Para llevar a cabo esta reacción, se utilizó un baño ultrasónico de Branson CPX3800 con una frecuencia de 40 kHz y una potencia de 130 Watt, manteniendo la temperatura entre 15 °C y 25 °C. Además, se controló cuidadosamente el pH a 10.5 utilizando soluciones de NaOH a una concentración de 4 N y
- 15 HCl a una concentración de 3 N.

La adición controlada de etanol se utilizó para detener la reacción en curso de manera precisa. Una vez finalizada la etapa de reacción, se procedió a centrifugar la celulosa oxidada a 5200 rpm durante 20 min, utilizando agua ultrapura hasta que el pH alcanzara la neutralidad.

- 20 Este proceso permitió eliminar las especies que no habían participado en la reacción y lograr la separación efectiva de las nanofibras de celulosa de oxidada (TOCN).

- La suspensión acuosa resultante conteniendo TOCN al 1,34% en peso, se obtuvo mediante un proceso de desintegración mecánica. Para este propósito, se empleó un procesador ultrasónico de Sonics Vibra-cell VC750 con una frecuencia de 20 kHz y una potencia de
- 25 750 W. Esta suspensión se sometió a un proceso de desintegración mecánica durante 10 min utilizando pulsos en un patrón 1:1 y una amplitud del 40%.

30 **Ejemplo 2: Producción *in situ* de nanocompositos de puntos cuánticos soportados en nanofibras de celulosa oxidada (TOCN)**

El método que se describe a continuación puede ser generalmente empleado para la producción *in situ* de nanocompositos de puntos cuánticos soportados en nanofibras de celulosa oxidada (TOCN) en forma de dispersión acuosa o aerogel.

- 35 Para obtener el nanocomposito en forma acuosa-hidrogel en primer lugar se procedió a desionizar agua y a eliminar el oxígeno de la misma mediante la introducción de burbujas de argón la cual se destinó para su uso en la preparación de las soluciones acuosas del método desarrollado.

40

Posteriormente, se preparó una solución acuosa del precursor de un metal a una concentración entre 0,001 M y 10 M con un compuesto con grupos tiol a una concentración entre 0,001 M y 10 M como estabilizador bajo agitación constante entre 400 rpm y 800 rpm en atmosfera inerte para evitar la entrada de oxígeno. El pH de la solución resultante se
5 ajustó entre 9 y 13 utilizando soluciones de NaOH a una concentración de 2 M y HCl a una concentración de 2 M.

La solución acuosa del precursor de un metal en un compuesto con grupos tiol se añadió sobre una dispersión acuosa de nanofibras de celulosa oxidada como las obtenidas en el
10 Ejemplo 1 teniendo una concentración entre 0,01 % p/v y 1,5 % p/v bajo agitación constante entre 400 rpm y 800 rpm durante un tiempo entre 2 min y 120 min manteniendo el pH entre 9 y 13 hasta obtener una dispersión homogénea. Este paso del método permite que se obtengan puntos cuánticos más homogéneos y mejor distribuidos en la TOCN.

De manera independiente, se preparó una solución acuosa del precursor de un no metal a una concentración entre 0,001 M y 10 M la que posteriormente se añadió sobre la dispersión de
15 TOCN conteniendo el precursor de un metal y el compuesto con grupos tiol bajo condiciones de reflujo a una temperatura entre 70 °C y 120 °C y agitación constante entre 400 rpm y 800 rpm manteniendo el tiempo de reacción entre 2 min y 120 min para la formación *in situ*
20 del nanocomposito.

El nanocomposito se aísla mediante un alcohol y centrifugación. Este producto se dispersa nuevamente en agua desionizada, para obtener el material acuso-hidrogel.

Para obtener el nanocomposito en forma aerogel se sigue el mismo procedimiento anterior pero después de aislar los puntos cuánticos y redispersarlos en agua desionizada, son sometidos a un proceso de liofilización.

- **Preparación *in situ* de un nanocomposito de puntos cuánticos de CdSe
30 soportados en TOCN de fique.**

Se preparó una solución acuosa de acetato de cadmio dihidratado ((CH₃COO)₂ Cd·2H₂O) con una concentración de 0.25 M con tioglicerol (TG) con una concentración de 0.5 M empleando agua desionizada y desoxigenada en atmosfera de argón a la que se le ajusto el
35 pH a un valor de 11,2 utilizando soluciones de NaOH a una concentración de 2 M y HCl a una concentración de 2 M. Esta solución acuosa se mezcló con una dispersión acuosa de TOCN de fique a una concentración de 1 % manteniendo el pH en 11,2 bajo agitación a 500 rpm.

Sobre la dispersión anterior se añadió una solución acuosa de Na₂SeO₃ a una concentración de 0.125 M y un pH de 11,2 bajo condiciones de reflujo a una temperatura 100 °C y agitación constante de 500 rpm manteniendo el tiempo de reacción en 30 min, 60 min y 90 min para evaluar el impacto del tiempo de reacción sobre la formación del nanocomposito.

En cada caso, los nanocompositos resultantes se aislaron mediante precipitación con isopropanol. Posteriormente, los nanocompositos aislados se redisolvieron en agua desionizada y se liofilizaron para obtener un aerogel.

- **Caracterización de los nanocompositos de puntos cuánticos de CdSe soportados en TOCN de fique**

Los nanocompositos obtenidos fueron caracterizados mediante Microscopía electrónica de Transmisión-TEM como se muestra en la FIG. 4. Para cada tiempo de reacción se observa la formación de puntos cuánticos soportados de manera homogénea en TOCN de fique, corroborando la inmovilización del material nanoparticulado sobre la superficie de la matriz celulósica. Adicionalmente, se observa que los puntos cuánticos poseen tamaños menores a 20 nm, dentro del rango de 1 a 10 nm para los tres tiempos de reacción.

De otro lado, los nanocompositos fueron analizados mediante espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS) permitiendo obtener información sobre la composición química elemental de la superficie de los materiales obtenidos (FIG. 5). En los espectros EDS de los nanocompositos se observa la presencia de azufre atribuida a la presencia del tioglicerol y la presencia de cadmio y selenio proveniente del núcleo inorgánico de los puntos cuánticos. La presencia de carbono y oxígeno se debe a la presencia de las nanofibras oxidadas y el esqueleto orgánico del tioglicerol, sus altos porcentajes se atribuyen a que tanto las TOCN como el tioglicerol se encuentra como componentes mayoritarios dentro de la estructura superficie de los nanocompositos.

Tabla 1. Análisis composicional elemental de los bionanocompositos CdSe-TG@TOCN 30, 60 y 90 min, a partir de los espectros EDS obtenido.

Muestra	Composición elemental					% Total
	C	O	S	Cd	Se	
CdSe-TG@TOCN 30 min	80,06%	7,53%	0,94%	11,38%	0,09%	100%
CdSe-TG@TOCN 60 min	70,56%	11,31%	1,00%	14,55%	2,58%	100%
CdSe-TG@TOCN 90 min	92,72%	3,16%	0,07%	3,96%	0,10%	100%

Adicionalmente, se realizaron análisis mediante espectroscopia UV-Vis. Estos análisis fueron realizados en dispersiones acuosas a una concentración de 1000 ppm a partir de los

nanocompositos liofilizados. Se determinó el comportamiento de estos en presencia de diversos iones metálicos en soluciones acuosas en varias concentraciones. En la FIG. 6 se observan los espectros de los nanocompositos obtenidos a 30 min, 60 min y 90 min.

Con los análisis UV-Vis realizados a los nanocompositos se identificó su respuesta frente a la presencia de iones de cobre (II). La absorbancia de los tres nanocompositos (FIG. 7) exhibió una relación directa con el aumento de la concentración de estos iones, determinando como longitud de onda de interés 500 nm, referente al valle posterior al hombro de la principal banda de absorción. Este comportamiento reflejo ser lineal dentro de un rango establecido de concentración, estableciendo así condiciones y parámetros analíticos en su posible aplicación como sensor químico de cobre (II).

Al realizar un análisis comparativo entre los nanocompositos (FIG. 8) se puede evidenciar que el nanocomposito CdSe a 30 min tiene el coeficiente de correlación R^2 más alto, la sensibilidad más alta y el mejor límite de detección. Mientras que el nanocomposito CdSe a 60 min poseen los peores valores de los 3 en estos parámetros. Sin embargo, este último tiene el rango lineal más amplio, a diferencia del nanocomposito CdSe a 30 min que posee el rango lineal más limitado.

Finalmente, se llevaron a cabo análisis adicionales con otros iones metálicos tales como Ca(II), Mg (II), Ni (II), Zn (II), Fe (III) y Cd(II). Tal como se observa en la FIG. 9 no hubo respuesta de la absorbancia de los 3 nanocompositos. Con lo anterior se descarta una posible aplicación de este material en la detección de cadmio, ya que estos muestran una elevada selectividad en la detección de cobre (II).

Tabla 2. Comparación de los parámetros analíticos de los bionanocompositos CdSe-TG@TOCN 30, 60 y 90 min como sensores químicos de cobre (II)

Muestra	Rango lineal	Coefficiente R^2	Sensibilidad [ppm ⁻¹]	Limite de detección [ppm]
CdSe-TG@TOCN 30 min	0 – 8,2 ppm	0,998	0,0169	1,04
CdSe-TG@TOCN 60 min	0 - 12,8 ppm	0,986	0,0128	1,37
CdSe-TG@TOCN 90 min	0 – 8,7 ppm	0,991	0,0130	1,35

Ejemplo 2. Dispositivo portátil para la medición de metales pesados implementando los nanocompositos obtenidos a través del método del presente desarrollo

A continuación, se describe un dispositivo cuya operación se fundamenta en los nanocompositos obtenidos a través del método del presente desarrollo.

- El dispositivo es un prototipo electrónico portátil y compacto de bajo coste de espectrofotómetro portátil que integra una fuente de luz LED UV-Vis, un sensor de estado sólido de color espectral y una MCU de 8 bits, para determinar espectros de absorbancia de un biocomposito de CdSe (sensor químico) para la detección de Cd^{2+} en matrices asociadas a cultivos de cacao. El biocomposito con la muestra de interés se depositan en una cubeta, preferiblemente de cuarzo, y se introduce en una cavidad para ser expuesta a la luz UV-Vis.
- Se emite un haz de luz que atraviesa la cubeta junto con la muestra; parte de la luz es absorbida por la muestra y otra parte de la luz es transmitida hasta el detector de estado sólido. Se detecta la componente de luz absorbida por la muestra a partir del espectro de absorbancia para luego estimar la concentración de Cd^{2+} . Los datos adquiridos pueden visualizarse a través de una interfaz gráfica de usuario con conexión puerto USB, que permite recopilar y visualizar datos sobre una muestra o configurar un experimento de análisis continuo. El dispositivo permite analizar espectros de absorbancia en el rango de 350 nm a 1000 nm. El biocomposito de CdSe se utilizó para detectar concentraciones de Cd^{2+} a partir de los picos de absorbancia.
- La fuente de luz blanca fría tipo LED, es de tecnología InGaN y tiene un espectro de luz uniforme en las longitudes de onda de interés (562 nm) con un pico UV bajo cerca de 400 nm. Estas características son adecuadas para mantener un buen rendimiento de la generación del espectro de absorbancia de la muestra del sensor químico. La intensidad de luz es regulada a través de driver de corriente. El driver regula una corriente de 300 mA para que el LED emita luz de forma constante y estable. Esta corriente genera un flujo luminoso relativo normalizado a 350 mA de aproximadamente 0,85, con una relación lineal en el rango de 0,2 a 1,0 de flujo normalizado y 50 mA a 350 mA. Esto hace que la luz sea robusta a la variación de tensión debida a los efectos de gradiente de temperatura en la unión PN del LED.
- El dispositivo permite determinar diferentes métricas en términos de prueba de repetibilidad, coeficiente de determinación R^2 límite de detección (LoD), límite de cuantificación (LoQ), precisión de los factores de respuesta Y/X y desviación estándar relativa (RSD). Los resultados muestran el adecuado funcionamiento del prototipo, ya que puede analizar muestras de Cd^{2+} con un rendimiento comparable incluso al de los equipos de laboratorios comerciales en el rango de 0,1 ppm a 0,7 ppm de Cd^{2+} .

Ejemplo 3. Medición de metales pesados empleando el dispositivo portátil del presente desarrollo

Para la medición de Cd^{2+} y determinar el desempeño del dispositivo, se realizaron pruebas experimentales de laboratorio frente a un espectrofotómetro GENESYS 50S Vis/UV-Vis. Se analizaron varias muestras de Cd^{2+} combinadas con el biocomposito de CdSe en el rango de 0,1 ppm a 1,6 ppm. En la FIG. 10 se muestra una de las 17 muestras de Cd^{2+} analizadas.

5

Se observa que hay un desplazamiento del pico de absorbancia de 12 nm. Esto está relacionado con el efecto que tiene uno de los canales del sensor de estado sólido en la ponderación de cada canal para calcular el espectro de luz en el MCU, ya que tiene el pico máximo de respuesta a 555 nm, por lo que el espectro se desplaza hacia 550 nm. Además, el espectro tiene una resolución cercana a 1 nm.

10

Las concentraciones de Cd^{2+} utilizadas se combinaron con el nanocomposito para analizar el espectro de absorbancia tanto en el equipo comercial como en el dispositivo del presente desarrollo. El nanocomposito se disolvió en 10 mL acetonitrilo a una concentración de 498 ppm. Una alícuota de 200 μL de la solución anterior se diluyó a 20 mL utilizando una solución de agua-acetonitrilo al 50% para obtener una solución quimiosensora de 5 ppm para los experimentos de detección de cadmio. El pH de la solución fue de 6,5.

15

En una cubeta de 10 mm de longitud de paso de luz, se añadieron 2 mL de la solución quimiosensora de 5 ppm y se añadieron gradualmente diferentes cantidades de una solución $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ con una micropipeta a modo de ir aumentando la concentración de Cd^{2+} (0,5 ppm, 1,5 ppm y 2,0 ppm), y se registraron los espectros UV-vis tanto en el dispositivo del presente desarrollo como en el equipo comercial para ser comparados.

20

En la FIG. 11 puede verse claramente que las bandas de absorción son muy similares entre los dos dispositivos. Esto da una idea clara de la aproximación al buen funcionamiento del dispositivo. Para cada concentración de Cd^{2+} analizada, se presenta un pico de absorción a la misma longitud de onda (550 nm), a pesar de la desviación respecto al equipo comercial (562 nm) que se mantiene constante. La buena repetibilidad del dispositivo diseñado está estrechamente relacionada con la desviación de las medidas obtenidas por el mismo, lo que es un buen indicador de su rendimiento.

25

30

Para validar el rendimiento de linealidad del dispositivo, se aplicaron técnicas de regresión lineal para determinar la curva de calibración en el rango de 0,1 a 0,7 ppm de Cd^{2+} . Esto se debe a que el nanocomposito comienza a saturarse por encima de 0,9 ppm de Cd^{2+} , perdiendo sensibilidad, como se muestra en la FIG. 12.

35

Para cada muestra de concentración de Cd^{2+} , se realizaron en 5 mediciones, tanto en el prototipo como en el equipo comercial. La FIG. 13 muestra las curvas de calibración del prototipo frente al equipo comercial. La curva de calibración se calcula sobre la media de

40

los datos de cada muestra de Cd^{2+} . Todos los datos se agrupan dentro del intervalo de confianza en ambos equipos. El índice R^2 del prototipo es del orden de 0,9360 y el equipo comercial tiene un R^2 cercano a 0,9614. Los datos experimentales se encuentran dentro del intervalo de confianza, característica asociada a la baja dispersión de los datos experimentales.

Para identificar el rango de operación alcanzable del prototipo para comportarse como un dispositivo práctico, es necesario determinar el LoD y el LoQ. Esto permite establecer parámetros operativos relativos al grado de certeza que proporciona el equipo respecto con la cantidad mínima de Cd^{2+} que puede ser detectada con un bajo grado de incertidumbre.

Estos parámetros permiten establecer una métrica fiable para comparar el prototipo con el equipo comercial. Para 5 mediciones de cada concentración de Cd^{2+} en el rango de 0,1 ppm a 0,7 ppm, el prototipo tiene un LoQ de 0,2306 y el equipo comercial de 0,2771. El LoD del prototipo es de 0,6988, mientras que el del equipo comercial es de 0,839.

La curva del factor de respuesta Y/X entre el dispositivo del presente desarrollo y el equipo comercial indica la variación de la ganancia entre los dos equipos para las mismas concentraciones de Cd^{2+} . La respuesta ideal es la que sigue la curva de referencia (línea discontinua), como se muestra en la FIG. 14.

La curva de referencia indica que existe una ganancia equivalente constante entre el dispositivo desarrollado y el equipo comercial. En este caso, ni el dispositivo desarrollado ni el quipo comercial tienen un factor de ganancia uniforme en todo el rango de funcionamiento, pero se aproxima a la respuesta de referencia. Esta respuesta indica que, en el rango dinámico de funcionamiento, el dispositivo del presente desarrollo muestra una ganancia con una variación baja con respecto a los equipos comerciales.

La Tabla 3 recopila las métricas y los indicadores de rendimiento del dispositivo desarrollado con respecto al equipo comercial. El dispositivo presenta un menor grado de dispersión de los datos respecto a la media, en comparación con el equipo comercial, 0,14 y 0,48 respectivamente.

En términos de límite de cuantificación y detección, el equipo comercial tiene un mejor rendimiento que el prototipo, aunque su respuesta es adecuada.

Tabla 3. Indicadores de rendimiento del dispositivo desarrollado con respecto al equipo comercial.

Cd^{2+} [ppm]	Pico de absorción	
	Dispositivo desarrollado	Equipo comercial
0,1	0,0556	0,0395
0,2	0,0648	0,0746

Cd²⁺ [ppm]	Pico de absorción	
	Dispositivo desarrollado	Equipo comercial
0,3	0,0698	0,1039
0,4	0,0736	0,1223
0,5	0,0768	0,1384
0.6	0,0789	0,1509
R²	0,9360	0,9614
LoQ	0,2306	0,2771
LoD	0,6988	0,8396
RSD	0,1459	0,4883

Se debe entender que el presente desarrollo no se halla limitada a las modalidades descritas e ilustradas, pues como será evidente para una persona versada en el arte, existen variaciones y modificaciones posibles que no se apartan del espíritu de la invención, el cual solo se encuentra definido por las siguientes reivindicaciones.

5