

## سنتز نقاط کربنی از ائوزین Y با یک روش سازگار با محیط زیست و بررسی ویژگی های ساختاری و خواص نوری آنها

مریم سوری<sup>۱\*</sup>، مهدی شاه گلزاری<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

<sup>۲</sup> گروه نانوتکنولوژی پزشکی، دانشکده علوم نوین پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی تبریز

Email: msouri@pnu.ac.ir

### چکیده

نقاط کربنی، عضو جدیدی از خانواده ی نانوذرات کربنی با خواص نوری منحصر به فرد هستند و در سال های اخیر توجه طیف وسیعی از محققان حوزه های مختلف علمی و فنی را به خود جلب کرده اند. در این پژوهش، از روش هیدروترمال برای سنتز نقاط کربنی فلورسنت از منبع کربنی ائوزین Y استفاده شده است. ویژگی های فیزیکوشیمیایی نقاط کربنی تهیه شده با استفاده از روش های مختلف، شامل طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، پراکندگی نور پویا (DLS) و پراش پرتو ایکس (XRD) مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج به دست آمده با تکنیک های TEM و DLS نشان می دهند که نقاط کربنی مورد نظر کروی، با توزیع اندازه باریک (زیر ۷ نانومتر) و بار سطحی منفی در حدود ۹/۴- میلی ولت هستند. نتایج طیف سنجی FT-IR وجود اجزای ساختاری ائوزین بر روی نقاط کربنی را نشان می دهد. مطالعه ی طیف فوتولومینسانس این نانوذرات در محدوده ی تحریک با طول موج های ۲۹۰-۳۶۰ نانومتر خاصیت نشر وابسته به تحریک را تأیید می کند. با توجه به سمیت ناچیز این نانوذرات می توان آنها را به عنوان جایگزین ائوزین Y در کاربردهای زیستی مورد استفاده قرار داد.

واژگان کلیدی: نقاط کربنی (CDS)؛ رنگ فلورسانس؛ سنتز هیدروترمال؛ سنتز سبز

## مقدمه

مواد مبتنی بر کربن به دلیل خواص استثنایی الکترونیکی، شیمیایی، مکانیکی و حرارتی خود کاربردهای متنوعی در شاخه‌های مختلف فناوری دارند [۱-۳]. عضو جدید خانواده‌ی کربن، نقاط کربنی<sup>۱</sup> (CDها) نوعی نانومواد فلورسنت با قطر کمتر از ۱۰ نانومتر هستند [۴-۷]. آنها دارای ویژگی‌های منحصر به فردی مانند شیمی سطح غنی، سمیت کم، مقاومت و پایداری نوری [۸ و ۹]، زیست سازگاری، آب دوستی، سنتز آسان و ارزان هستند [۱۰]. این ویژگی‌ها CDها را به کاندیدهای بالقوه‌ای برای استفاده در زمینه‌های مختلف، از جمله دارورسانی، تشخیص، سنجش [۲۰-۱۱]، تصویربرداری زیستی [۲۵-۲۱]، ذخیره‌ی انرژی [۲۶ و ۲۷]، فتوکاتالیز [۳۱-۲۸]، سلول‌های نوری و خورشیدی [۳۲ و ۳۳] تبدیل می‌کند. می‌توان CDها را به راحتی عامل‌دار و برای کاربردهای مختلف آماده کرد [۳۴ و ۳۵].

در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای کنترل خواص فلورسانس CDها با عامل‌دار کردن سطح و داپینگ هترواتم انجام شده است [۴۰-۳۶]. علاوه بر این، نشان داده شده است که داپینگ هترواتم بازده کوانتومی CDها را بهبود می‌بخشد [۴۱]. طول موج‌های مختلف نشر فلورسانس را می‌توان با کنترل درجه گرافیتی شدن هسته کربن CDها و اصلاح مناسب گروه‌های عاملی در سطح نانوذره به دست آورد [۴ و ۴۲].

روش‌های زیادی برای تولید CDها وجود دارد. با توجه به نوع مواد اولیه، این روش‌ها به دو دسته طبقه بندی می‌شوند: روش‌های بالا به پایین و روش‌های پایین به بالا. در روش‌های بالا به پایین، مواد حجیم مبتنی بر کربن با استفاده از عمل -آوری فیزیکی یا شیمیایی به CD تبدیل می‌شوند [۳۲]. در حالیکه، در مسیرهای پایین به بالا، مولکول‌های کوچک حاوی کربن برای سنتز CDها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۹]. عمل‌آوری با میکروویو، پیرولیز، روش هیدروترمال، عمل‌آوری فراصوت، اکسیداسیون شیمیایی و الکتروشیمیایی و فرسایش لیزری نمونه‌هایی از رویکردهای پایین به بالا هستند [۴، ۵،

۹، ۱۰، ۲۶، ۴۷-۴۳]. اکثر روش‌های سنتز CD نیاز به تیمار اسید قوی دارند [۸]. درحالی‌که، مسیر هیدروترمال سازگار با محیط زیست، سبز و ارزان است. بنابراین در سال‌های اخیر این روش محبوبیت و پیشرفت بیشتری داشته است [۴، ۹، ۴۶]. برای سنتز CDها به روش هیدروترمال بسیاری از منابع طبیعی تجدیدپذیر مانند آب میوه، تفاله قهوه، پوست میوه، کیتوزان، برگ‌های زنجبیل، روغن کرچک، علف و غیره به عنوان پیش‌ماده مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱، ۵، ۴۷].

اٹوزین<sup>۲</sup> (در انواع اٹوزین Y (EY) و اٹوزین B (EB)) نوعی از رنگهای آلی فلورسنت است. این ترکیبات مشتقات سنتزی فلورسین هستند. در ساختار اٹوزین Y زرد رنگ، چهار اتم برم وجود دارد. از سوی دیگر، اٹوزین B مشتق دی برومو، دی‌نیترو فلورسین و به رنگ آبی روشن است. در بررسی‌های بافت‌شناسی از اٹوزین برای رنگ‌آمیزی سیتوپلاسم، گلبول‌های قرمز، کلاژن و فیبرهای عضلانی استفاده می‌شود. علاوه بر این، اٹوزین به طور گسترده در صنایع غذایی، آرایشی، دارویی و منسوجات کاربرد دارد [۵۰-۴۸]. استفاده از اٹوزین به جای فتوکالیست‌های مبتنی بر فلزات واسطه مزیت اقتصادی و زیست محیطی دارد [۵۲، ۵۱].

با وجود کاربردهای فراوان اٹوزین، این ماده یک عامل سرطان زا است و می‌تواند باعث تحریک شدید پوست و چشم و آسیب به اندام‌های حیاتی شود. علاوه بر آن فرآیند تخریب اٹوزین در مقایسه با سایر رنگ‌های فلورسنت به دلیل حساسیت بالای نوری و وابستگی فعالیت آن pH دشوار است [۵۳]. هدف از این پژوهش، سنتز CDهای مبتنی بر اٹوزین Y و مطالعه خصوصیات ساختاری و خواص نوری آنها با هدف جایگزینی در کاربردهای زیستی است.

## مواد و روش‌ها

در این پژوهش CDها با استفاده از رنگ اٹوزین Y خریداری شده از شرکت نوترون تولید شده‌اند. طی فرآیند آماده سازی و ارزیابی ویژگی‌های نانوذرات، از آب دیونیزه استفاده شده است. طیف سنجی جذبی UV-vis با استفاده از یک طیف

<sup>2</sup> Eosin

<sup>1</sup> Carbon Quantum Dots(CQDs)

توزیع اندازه‌ی نانوذرات را بر اساس تعداد نسبی آنها نشان می‌دهد. این نمودار نشان می‌دهد که CDهای هیدراته دارای اندازه‌ی متوسط ۷/۴ نانومتر هستند. از آنجا که تصویر TEM در غیاب مولکول‌های آب ثبت می‌شود، انتظار می‌رود که اندازه‌ی نانوذرات هیدراته گزارش شده در نتایج DLS بزرگتر از قطر نانوذرات در میکروگراف TEM باشد. تصویر TEM از نمونه‌ی مورد بررسی و نمودار مربوط به توزیع اندازه ذرات در شکل ۱-ج نشان داده شده است. مقایسه‌ی نتایج DLS و TEM نشان دهنده‌ی یک تفاوت بزرگ در اندازه ذرات است. این تفاوت بیشتر از آن است که به هیدراته شدن ذرات نسبت داده شود. به نظر می‌رسد CDهای سنتز شده تا حدودی آگلومره شده‌اند. با تکرار آزمایش نتایج مشابهی بدست آمد. بنابراین خطا در روش آماده سازی نمونه سبب آگلومره شدن نانوذرات نشده است.

در آنالیز پتانسیل زتا (ζ) بار الکتریکی روی سطح نانوذرات مورد بررسی قرار می‌گیرد. پایداری نانوذرات به بار الکتریکی روی آنها بستگی دارد. دافعه بین نانوذرات از اتصال و تشکیل تجمعاتی از نانوذرات جلوگیری می‌کند. بنابراین، پتانسیل ζ بالاتر نشان دهنده پایداری کلوییدی بیشتر نانوذرات است. نمودار تغییرات پتانسیل زتا برای نمونه مورد آزمایش در شکل ۱-ب نشان داده شده است. مقدار به دست آمده برای پتانسیل ζ نمونه‌ی مورد آزمایش ۹/۶۱- میلی ولت است. مقدار پتانسیل ζ نانوذرات مورد آزمایش آنقدر زیاد نیست که نانوذرات را در محلول پایدار کند. بنابراین امکان انعقاد کلوییدی آنها در محلول وجود دارد. می‌توان اینطور نتیجه گرفت که آگلومره شدن نانوذرات که در نتایج DLS مشاهده شد، به دلیل پتانسیل ζ ناچیز CDها اتفاق افتاده است [۵۴]. توزیع اندازه‌ی ذرات و مورفولوژی CDها با تکنیک TEM مورد بررسی قرار گرفته است. همانطور که در شکل ۱-ج مشاهده می‌شود، CDها کروی شکل هستند. هیستوگرام توزیع آماری اندازه ذرات با بررسی اندازه‌ی ۱۶۰ نانوذره که به طور تصادفی انتخاب شده‌اند، ترسیم شده است (شکل ۱-د). اندازه‌ی CDها در محدوده ۱/۸ تا ۶/۵ نانومتر توزیع شده است و قطر متوسط آنها ۳/۸ نانومتر است. توزیع غیریکنواخت نانوذرات در

سنج UV-vis (Shimadzu UV-160 A) انجام شده است. طیف‌های فوتولومینسانس با استفاده از طیف‌سنج G9800A، Agilent تهیه شده است. طیف FT-IR با استفاده از دستگاه Avatar 370, Thermo Nicolet، در محدوده‌ی مادون قرمز  $4000\text{ cm}^{-1}$  -  $400\text{ cm}^{-1}$  وضوح  $4/0\text{ cm}^{-1}$  تهیه شده است. طیف XPS با استفاده از یک طیف‌سنج فوتوالکترون پرتو ایکس XRD Philips PW1730 به دست آمده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) را یک میکروسکوپ الکترونی عبوری Philips EM 208S ثبت کرده است. اندازه‌گیری‌های پراکندگی نور پویا (DLS) و پتانسیل زتا (ζ) با استفاده از یک دستگاه تحلیل‌گر DLS و پتانسیل زتا VASCO انجام شده است.

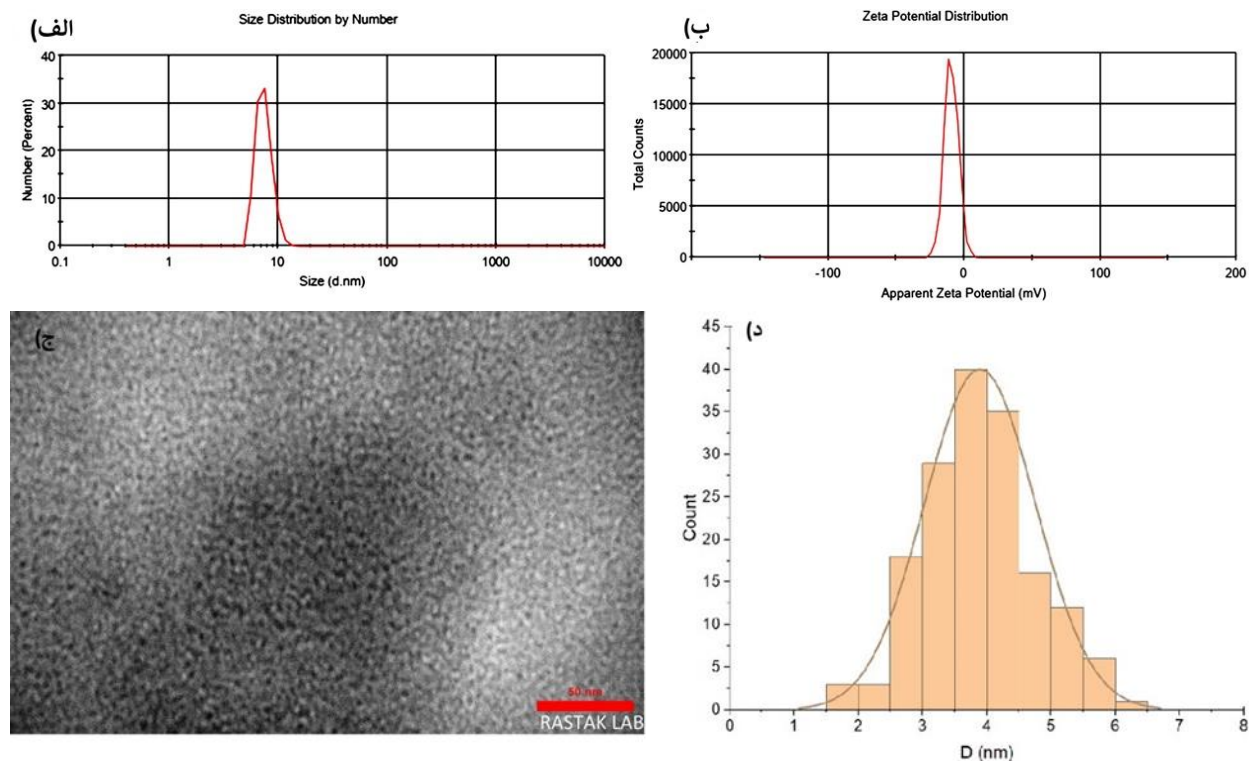
#### سنتر نقاط کربنی از آئوزین Y (EY-CD)

برای تهیه‌ی CD ۳۰ میلی لیتر از محلول ۰/۰۱ گرم در لیتر آئوزین Y به یک اتوکلاو تفلونی منتقل و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۳۰ درجه سانتیگراد نگه داشته شده است. به این ترتیب محلول شفافی با رنگ صورتی روشن به دست آمد. پس از سرد شدن محلول، به منظور جداسازی CDها از بخشی از ماده اولیه که در طی فرایند تغییر شکل تغییر نیافته است، محلول به مدت ۲۴ ساعت با استفاده از کیسه دیالیز با اندازه روزنه‌های ۳/۵ کیلودالتون دیالیز شده است. CDهای تولید شده برای مطالعات بعدی در دمای ۴ درجه سانتیگراد ذخیره شدند. برای بررسی ساختار و خواص نانوذرات، پتانسیل زتا و تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف مادون قرمز تبدیل فوری (FTIR) و شاخص‌های سمیت بیولوژیکی مورد بررسی قرار گرفته است.

#### نتایج و بحث

##### خصوصیات نانوذرات EY-CD

پراکندگی نور پویا (DLS) تکنیکی برای بررسی توزیع اندازه‌ی نانوذرات هیدراته است. نمونه قبل از آزمایش DLS به مدت ۳۰ دقیقه توسط فراصوت پراکنده شده است. شکل ۱-الف



شکل ۱: (الف) توزیع اندازه نانوذرات هیدراته که با روش DLS به دست آمده است، (ب) توزیع پتانسیل که (ج) مورفولوژی CDها، و (د) توزیع اندازه ذرات.

در این ساختار ۴/۲ آنگستروم است [۵۵] و مؤید ساختار آمورف CDها می‌باشد. این نتیجه مشابه گزارش‌های قبلی در مورد الگوی XRD نقاط کربنی است. این فاصله بین لایه ای از فاصله بین لایه‌های گرافیتی (۰/۳۳ نانومتر) بزرگتر و کاملاً از آن متمایز است [۵۶ و ۵۷].

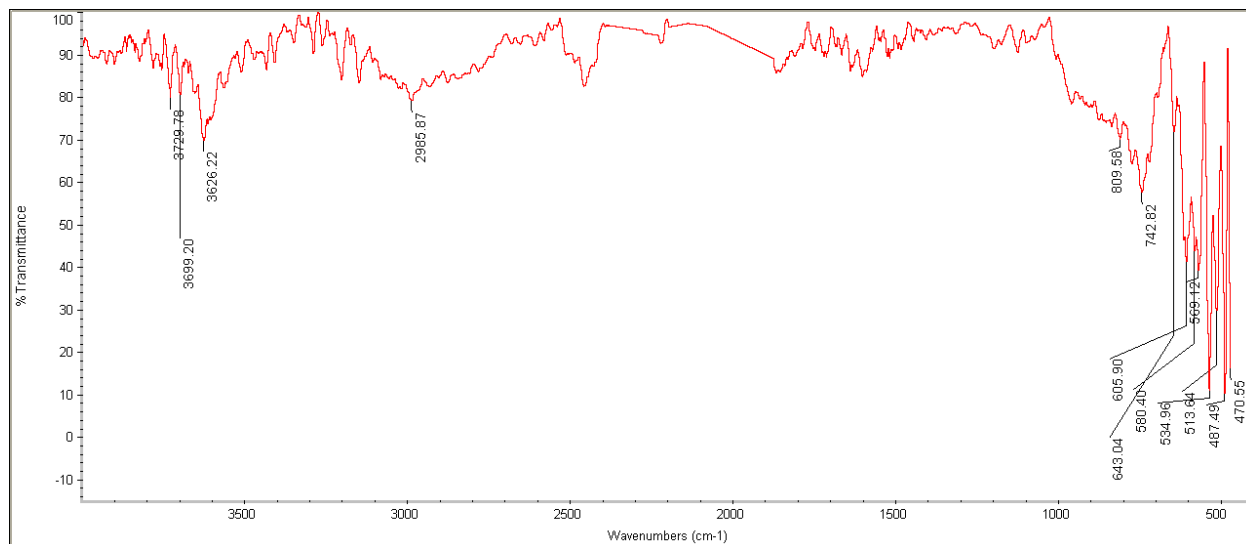
### خواص نوری نانوذرات EY-CD

برای بررسی خواص نوری CDهای سنتز شده، طیف جذبی UV-vis و طیف فوتولومینسانس آنها در طول موج‌های تحریک مختلف تهیه و مورد بررسی قرار گرفته است. طیف جذب UV-vis در شکل ۳-ب نشان داده شده است. در این طیف دو پیک جذبی در ۲۲۲ و ۲۷۴ نانومتر دیده می‌شود. با توجه به آنچه در مقالات متعدد در زمینه CDها آمده است، جذب در این ناحیه مربوط به انتقال  $\pi - \pi^*$  در پیوندهای مزدوج C=C با هیبریداسیون  $sp^2$  در هسته‌ی کربنی CDها است [۵۸ و ۵۹].

میکروگراف TEM، در شکل ۱-ج، تشکیل یک خوشه از نانوذرات را تأیید می‌کند.

وجود گروه‌های عاملی مختلف بر سطح نانوذرات سنتز شده با استفاده از طیف سنجی FT-IR تأیید می‌شود (شکل ۲). پیک قوی در  $3626 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه آزاد O-H است. این پیک نشان دهنده‌ی جذب آب و حضور گروه‌های هیدروکسیل در سطح نمونه است. پیک موجود در  $2985 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی پیوند C-H اختصاص دارد. پیک‌های قوی در  $570 \text{ cm}^{-1}$  به دلیل ارتعاش کششی پیوند C-Br تولید شده است. جمع بندی نتایج فوق وجود گروه‌های عاملی هیدروکسیل و برمید را در سطح CDهای سنتز شده نشان می‌دهد.

الگوی پراش پرتو ایکس از CDهای موضوع این پژوهش در شکل ۳-الف نمایش داده شده است. یک پیک پراش عریض که در محدوده‌ی  $2\theta = 20.94^\circ$  مشاهده می‌شود، نشانگر صفحه‌ی (۰۰۲) در ساختار کربنی است. فاصله بین لایه‌ای



شکل ۲: طیف FTIR از CD های تهیه شده.

اثر اندازه است [۶۲]. شکاف باند انرژی نقاط کوانتومی تحت تأثیر اندازه‌ی آنها است. اندازه‌ی بزرگتر CD ها باعث ایجاد شکاف باند انرژی کمتری می‌شود. طول موج‌های مختلف تحریک، CD های مختلف با اندازه‌های متفاوت را تحریک می‌کند.

#### فعالیت ضد باکتریایی

به منظور بررسی خواص ضد میکروبی CD های تهیه شده، آزمون‌های حداقل غلظت مهاری<sup>۴</sup> (MIC) و حداقل غلظت باکتری‌کشی<sup>۵</sup> (MBC) بر روی آنها انجام شده است. CD- های سنتز شده در نسبت‌های مختلف (۵۰ درصد و کمتر) با استفاده از آب دیونیزه رقیق شدند. باکتری اشرشیاکلی به هر یک از ظروف حاوی CD اضافه شد؛ به طوری که غلظت باکتری ۱۰۰۰۰۰ در میلی لیتر بود. علاوه بر این، یک نمونه‌ی کنترل مثبت (محیط کشت شامل باکتری) و یک نمونه شاهد منفی (محیط کشت حاوی CD) نیز تهیه شد. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ثابت ۳۷ درجه سانتیگراد انکوبه شدند. سپس کدورت نمونه‌ها (به عنوان معیاری از رشد

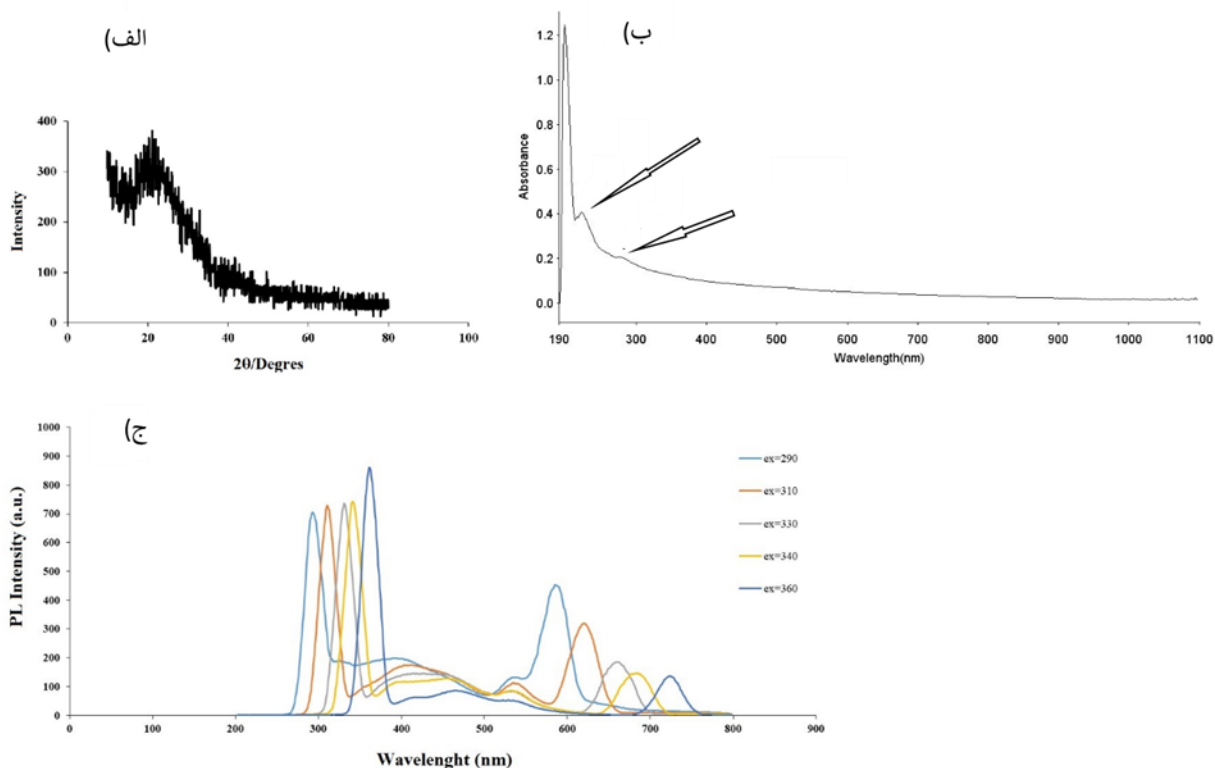
نشر فلورسانس CD های سنتز شده در طول موج‌های تحریک مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج این بررسی‌ها که در شکل ۳-ج خلاصه شده است، نشان می‌دهد که پیک‌های نشری رفتار وابسته به طول موج تحریک از خود نشان می‌دهند. با افزایش طول موج تحریک از ۲۹۰ به ۳۶۰ نانومتر، پیک فلورسانس در محدوده‌ی ۲۹۴ تا ۳۶۲ جابجا می‌شود. بر این اساس می‌توان گفت، پیک‌های نشر فلورسانس این CD ها جابجایی آبی<sup>۳</sup> نشان می‌دهند.

تا کنون هیچ مکانیسم قطعی برای لومینسانس CD ها ارائه نشده است. با این وجود، برخی دلایل برای وابستگی فعالیت فلورسانس CD ها به طول موج تحریک ذکر شده است. شبکه‌ی پیوندهای  $\pi$  در CD ها مسئول تشکیل شکاف انرژی و فلورسانس حاصل از آن است. دانشمندان بر این باورند که مکان‌های گسیل‌کننده متفاوتی در سطح CD ها وجود دارد و هر کدام از آنها توسط یک طول موج خاص برانگیخته می‌شوند [۶۰]. بنابراین، طول موج و شدت نشر فلورسانس به عیوب سطحی CD ها مربوط می‌شود [۶۱]. با این حال، قابل اعتمادترین توضیح برای این پدیده، محدودیت کوانتومی یا

<sup>5</sup> Minimum bactericidal concentration (MBC)

<sup>3</sup> Blue shift

<sup>4</sup> Minimum inhibitory concentration (MIC)



شکل ۳: الف) الگوی XRD مربوط به CDها، ب) طیف UV-vis مربوط به CDها، و ج) طیف‌های نشری فوتولومینسانس CDها در طول موج‌های تحریک متفاوت از ۲۹۰ تا ۳۶۰ نانومتر.

استفاده در رنگ آمیزی فلورسانس و سایر کاربردهای آئوزین را دارند.

### نتیجه‌گیری

در دنیای امروز، نیاز روز افزونی به مواد جدید با قابلیت استفاده کارآمد در حوزه‌های علمی و فنی مختلف احساس می‌شود. تولید نانوذرات سازگار با محیط زیست با استفاده از روشهایی که کمترین آلودگی محیطی را ایجاد کند، همواره مورد توجه پژوهشگران بوده است. استفاده از آئوزین به عنوان پیش ماده برای سنتز نقاط کربنی یک رویکرد سازگار با محیط زیست و کارآمد است و به توسعه روش‌های پایدار سنتز CDها کمک می‌کند. یافته‌های این مطالعه می‌تواند به‌عنوان مقدمه‌ای برای تحقیقات بیشتر در مورد سنتز،

باکتری) برای تعیین MIC و MBC نقاط کربنی مورد بررسی قرار گرفت.

بر اساس نتایج به دست آمده، رقت ۵۰ درصد از نمونه به عنوان MIC تعیین شد. به عبارت دیگر نانوذرات می‌توانند در این غلظت از رشد باکتری‌های اشرشیاکلی ممانعت به عمل آورند. از سوی دیگر هیچ گونه فعالیت باکتری‌کشی در نمونه‌های CD مشاهده نشد.

سمیت کم CDهای آماده شده، آنها را کاندید مناسبی برای استفاده در سیستم‌های بیولوژیکی می‌کند. همانطور که پیش از این ذکر شد پیش ساز مورد استفاده در تهیه‌ی این CDها، آئوزین Y، عوارض زیادی در سیستم‌های زیستی ایجاد می‌کند. در حالیکه CDهای حاصل از آن بدون ایجاد سمیت قابل توجه، با حفظ گروه‌های عاملی آئوزین بر سطح خود قابلیت

مشخصه‌یابی و کاربرد CDها محسوب شود و به پیشرفت علم نانومواد کمک می‌کند.

در این مقاله CDهای فلورسنت محلول در آب با استفاده از ائوزین Y (به عنوان منبع کربن) و یک روش هیدروترمال ساده و مؤثر سنتز و خواص نوری این نانوذرات مورد بررسی قرار گرفته است. نانوذرات تهیه شده با استفاده از تکنیک های TEM, FT-IR, UV-vis, XRD و PL بررسی شدند. این CD-های خواص نوری قابل توجهی از خود نشان می‌دهند و هیچ فعالیت باکتری کشی ندارند. اگرچه ائوزین Y در صنعت، آزمایشگاه‌های تحقیقات زیستی و زیست پزشکی کاربردهای مختلفی دارد، اما به دلیل سرطان‌زایی و برخی دیگر از عوارض جانبی نگرانی جدی در خصوص استفاده از آن وجود دارد. نتایج به دست آمده در این پژوهش این امیدواری را ایجاد می‌کنند که CDهای سنتز شده از ائوزین Y علاوه بر رفع عوارض جانبی، جایگزین مناسبی برای رنگ ائوزین Y در تصویربرداری، تشخیص و فعالیت فوتوکاتالیستی باشد.

#### منابع

- [1] Jagannathan, M., et al., Green synthesis of white light emitting carbon quantum dots: Fabrication of white fluorescent film and optical sensor applications. *Journal of Hazardous Materials*. 2021. 416: p. 125091.
- [2] Mohanraj, J., et al., Facile synthesis of paper based graphene electrodes for point of care devices: A double stranded DNA (dsDNA) biosensor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020. 566: p. 463-472.
- [3] Zheng, X.T., et al., Glowing graphene quantum dots and carbon dots: properties, syntheses, and biological applications. *Small*, 2015. 11(14): p. 1620-36.
- [4] Yin, C.-l., et al., High-efficient synthesis of bright yellow carbon quantum dots catalyzed by SnO<sub>2</sub> NPs. *Journal of Luminescence*, 2021. 233: p. 117850.
- [5] Doshi, K. and A.A. Mungray, Bio-route synthesis of carbon quantum dots from tulsi leaves and its application as a draw solution in forward osmosis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020. 8(5): p. 104174.
- [6] Latief, U., et al., A facile green synthesis of functionalized carbon quantum dots as fluorescent probes for a highly selective and sensitive detection of Fe<sup>3+</sup> ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021. 262: p. 120132.
- [7] Huo, X., et al., Facile synthesis of yellowish-green emitting carbon quantum dots and their applications for phoxim sensing and cellular imaging. *Analytica Chimica Acta*, 2022. 1206: p. 338685.
- [8] Khan, Z.M.S.H., et al., A facile one step hydrothermal synthesis of carbon quantum dots for label-free fluorescence sensing approach to detect picric acid in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020. 388: p. 112201.
- [9] Ding, S., et al., Green synthesis of biomass-derived carbon quantum dots as fluorescent probe for Fe<sup>3+</sup> detection. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021. 130: p. 108636.

- [10] Marouzi, S., et al., One-pot hydrothermal synthesis of carbon quantum dots from *Salvia hispanica* L. seeds and investigation of their biodistribution, and cytotoxicity effects. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021. 9(4): p. 105461.
- [11] Qu, S., et al., Toward efficient orange emissive carbon nanodots through conjugated sp<sup>2</sup>-domain controlling and surface charges engineering. *Advanced materials*, 2016. 28(18): p. 3516-3521.
- [12] Wang, C., et al., A strong blue fluorescent nanoprobe for highly sensitive and selective detection of mercury (II) based on sulfur doped carbon quantum dots. *Materials Chemistry and Physics*, 2019. 232: p. 145-151.
- [13] Fan, H., et al., Food waste as a carbon source in carbon quantum dots technology and their applications in food safety detection. *Trends in Food Science & Technology*, 2020. 95: p. 86-96.
- [14] Lin, X., et al., Encapsulation of strongly fluorescent carbon quantum dots in metal-organic frameworks for enhancing chemical sensing. *Analytical chemistry*, 2014. 86 (2): p. 1223-8.
- [15] Guo, Y. and W. Zhao, Hydrothermal synthesis of highly fluorescent nitrogen-doped carbon quantum dots with good biocompatibility and the application for sensing ellagic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020. 240: p. 118580.
- [16] Zhang, Q., et al., Carbon quantum dots encapsulated in super small platinum nanocrystals core-shell architecture/nitrogen doped graphene hybrid nanocomposite for electrochemical biosensing of DNA damage biomarker-8-hydroxy-2'-deoxyguanosine. *Analytica Chimica Acta*, 2019. 1047: p. 9-20.
- [17] Wu, W., et al., A real-time and highly sensitive fiber optic biosensor based on the carbon quantum dots for nitric oxide detection. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021. 405: p. 112963.
- [18] Shirani, M.P., et al., Development of an eco-friendly fluorescence nanosensor based on molecularly imprinted polymer on silica-carbon quantum dot for the rapid indoxacarb detection. *Food chemistry*, 2020. 339: p. 127920.
- [19] Chaudhary, N., et al., One-step green approach to synthesize highly fluorescent carbon quantum dots from banana juice for selective detection of copper ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020. 8(3): p. 103720.
- [20] Janus, Ł., et al., Facile Synthesis of Surface-Modified Carbon Quantum Dots (CQDs) for Biosensing and Bioimaging. *Materials (Basel)*, 2020. 13(15).
- [21] V, R., et al., One pot green synthesis of C-dots from groundnuts and its application as Cr(VI) sensor and in vitro bioimaging agent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019. 373: p. 28-36.
- [22] Long, R., et al., White pepper-derived ratiometric carbon dots for highly selective detection and imaging of coenzyme A. *Food Chemistry*, 2020. 315: p. 126171.
- [23] Gao, G., et al., Mitochondria-targetable carbon quantum dots for differentiating cancerous cells from normal cells. *Nanoscale*, 2017. 9(46): p. 18368-18378.
- [24] Hua, X.-W., Y.-W. Bao, and F.-G. Wu, Fluorescent Carbon Quantum Dots with Intrinsic Nucleolus-Targeting Capability for Nucleolus Imaging and Enhanced Cytosolic and Nuclear Drug Delivery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018. 10(13): p. 10664-10677.
- [25] Hua, X.-W., et al., Nucleolus-Targeted Red Emissive Carbon Dots with Polarity-Sensitive and Excitation-Independent Fluorescence Emission: High-Resolution Cell Imaging and in Vivo Tracking. *ACS applied materials & interfaces*, 2019. 11(36).
- [26] Singh, H., et al., One-pot hydrothermal synthesis and characterization of carbon quantum dots (CQDs). *Materials Today: Proceedings*, 2020. 28: p. 1891-1894.
- [27] Dhandapani, E., et al., Highly green fluorescent carbon quantum dots synthesis via hydrothermal method from fish scale. *Materials Today: Proceedings*, 2020. 26: p. A1-A5.
- [28] Song, Y., et al., Carbon quantum dots from roasted Atlantic salmon (*Salmo salar* L.): Formation, biodistribution and cytotoxicity. *Food Chemistry*, 2019. 293: p. 387-395.



- [29] Martindale, B.C.M., et al., Solar Hydrogen Production Using Carbon Quantum Dots and a Molecular Nickel Catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 2015. 137(18): p. 6018-6025.
- [30] Wongso, V., et al., Silica-carbon quantum dots decorated titanium dioxide as sunlight-driven photocatalyst to diminish acetaminophen from aquatic environment. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020. 394: p. 112436.
- [31] V, R., et al., Activated carbon (prepared from secondary sludge biomass) supported semiconductor zinc oxide nanocomposite photocatalyst for reduction of Cr(VI) under visible light irradiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018. 6(6): p. 7327-7337.
- [32] Rojas-Valencia, O.G., et al., Synthesis of blue emissive carbon quantum dots from Hibiscus Sabdariffa flower: Surface functionalization analysis by FT-IR spectroscopy. *Materialia*, 2021. 19: p. 101182.
- [33] Ghosh, D., et al., Current and future perspectives of carbon and graphene quantum dots: From synthesis to strategy for building optoelectronic and energy devices. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021. 135: p. 110391.
- [34] Sabet, M. and K. Mahdavi, Green synthesis of high photoluminescence nitrogen-doped carbon quantum dots from grass via a simple hydrothermal method for removing organic and inorganic water pollutions. *Applied Surface Science*, 2019. 463: p. 283-291.
- [35] Ehrat, F., et al., Tracking the Source of Carbon Dot Photoluminescence: Aromatic Domains versus Molecular Fluorophores. *Nano Letters*, 2017. 17(12): p. 7710-7716.
- [36] Tang, J., et al., Influence of Group Modification at the Edges of Carbon Quantum Dots on Fluorescent Emission. *Nanoscale Research Letters*, 2019. 14(1): p. 241.
- [37] Amjadi, M., et al., An amplified chemiluminescence system based on Si-doped carbon dots for detection of catecholamines. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018. 201: p. 223-228.
- [38] Gao, G., et al., On-off-on fluorescent nanosensor for Fe<sup>3+</sup> detection and cancer/normal cell differentiation via silicon-doped carbon quantum dots. *Carbon*, 2018. 134: p. 232-243.
- [39] Yang, Y., et al., N, P-doped carbon quantum dots as a fluorescent sensing platform for carbendazim detection based on fluorescence resonance energy transfer. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018. 274: p. 296-303.
- [40] Qi, H., et al., Biomass-derived nitrogen-doped carbon quantum dots: highly selective fluorescent probe for detecting Fe<sup>3+</sup> ions and tetracyclines. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019. 539: p. 332-341.
- [41] Das, R., R. Bandyopadhyay, and P. Pramanik, Carbon quantum dots from natural resource: A review. *Materials Today Chemistry*, 2018. 8: p. 96-109.
- [42] Mai, X.-D., et al., Scalable synthesis of highly photoluminescence carbon quantum dots. *Materials Letters*, 2020. 268: p. 127595.
- [43] Anthony, A.M., et al., Ultra-radiant photoluminescence of glutathione rigidified reduced carbon quantum dots (r-CQDs) derived from ice-biryani for in vitro and in vivo bioimaging applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020. 586: p. 124266.
- [44] Emamian, R., M. Ebrahimi, and H. Karimi-Maleh, A Sensitive Sensor for Nano-Molar Detection of 5-Fluorouracil by Modifying a Paste Sensor with Graphene Quantum Dots and an Ionic Liquid. *Journal of Nanostructures*, 2020. 10(2): p. 230-238.
- [45] Saravanan, A., et al., A review on biosynthesis of metal nanoparticles and its environmental applications. *Chemosphere*, 2021. 264: p. 128580.
- [46] Raja, D. and D. Sundaramurthy, Facile synthesis of fluorescent carbon quantum dots from Betel leaves (Piper betle) for Fe<sup>3+</sup>-sensing. *Materials Today: Proceedings*, 2021. 34: p. 488-492.
- [47] Shi, Y., et al., Synthesis of N-doped carbon quantum dots from bio-waste lignin for selective irons detection and cellular imaging.

*International Journal of Biological Macromolecules*, 2019. 128: p. 537-545.

[48] Bāran, A., et al., The effect of C12E6 nonionic surfactant on the solubilization of Eosin Y in unmodified- and hydrophobically modified poly(Acrylic acid) solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 2022. 346: p. 117103.

[49] Rahman, H., Utilization of Eosin dye as an ion paring agent for determination of pharmaceuticals: A brief review, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 2017. 9(12): p. 1-9.

[50] Derayea, S.M. and D.M. Nagy, Application of a xanthene dye, eosin Y, as spectroscopic probe in chemical and pharmaceutical analysis; a review. *Reviews in Analytical Chemistry*, 2018. 37(3).

[51] Mohamadpour, F., Photoexcited Na<sub>2</sub> eosin Y as direct hydrogen atom transfer (HAT) photocatalyst promoted photochemical metal-free synthesis of tetrahydrobenzo[b]pyran scaffolds via visible light-mediated under air atmosphere. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021. 129: p. 52-63.

[52] Zhu, J., et al., Radical Hydrosilylation of Alkynes Catalyzed by Eosin Y and Thiol under Visible Light Irradiation. *Organic Letters*, 2018. 20(11): p. 3174-3178.

[53] Malavika, J.P., et al., A sustainable green synthesis of functionalized biocompatible carbon quantum dots from Aloe barbadensis Miller and its multifunctional applications. *Environmental Research*, 2021. 200: p. 111414.

[54] Guo, Y., et al., Relationship between the zeta potential and the chemical agglomeration efficiency of fine particles in flue gas during coal combustion. *Fuel*, 2018. 215: p. 756-765.

[55] Tang, L., et al., Deep Ultraviolet Photoluminescence of Water-Soluble Self-Passivated Graphene Quantum Dots. *ACS Nano*, 2012. 6(6): p. 5102-5110.

[56] Tyagi, A., et al., Green synthesis of carbon quantum dots from lemon peel waste: applications in sensing and photocatalysis. *RSC Advances*, 2016. 6(76): p. 72423-72432.

[57] Li, Z., et al., Green synthesis of carbon quantum dots from corn stalk shell by hydrothermal approach in near-critical water and

applications in detecting and bioimaging. *Microchemical Journal*, 2021. 166: p. 106250.

[58] Li, N., et al., One-step synthesis of N, P Co-doped orange carbon quantum dots with novel optical properties for bio-imaging. *Optical Materials*, 2021. 111: p. 110618.

[59] Shen, T.-Y., et al., Hydrothermal synthesis of N-doped carbon quantum dots and their application in ion-detection and cell-imaging. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021. 248: p. 119282.

[60] Siddique, A.B., et al., Amorphous Carbon Dots and their Remarkable Ability to Detect 2,4,6-Trinitrophenol. *Scientific Reports*, 2018. 8(1): p. 9770.

[61] Ray, M., et al., Luminescent core-shell nanostructures of silicon and silicon oxide: Nanodots and nanorods. *Journal of Applied Physics*, 2010. 107(6): p. 064311.

[62] Gan, Z., H. Xu, and Y. Hao, Mechanism for excitation-dependent photoluminescence from graphene quantum dots and other graphene oxide derivatives: consensus, debates and challenges. *Nanoscale*, 2016. 8(15): p. 7794-7807.