

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍAS Y CIENCIAS APLICADAS

**DESARROLLO DE INTERFACES DE ELECTRODOS  
PARA LA DETECCIÓN ELECTROQUÍMICA DE  
BISFENOL A: ESTUDIO TEÓRICO**

TESIS PROFESIONAL

PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

PRESENTA:

**JAZMIN DELGADO AVILEZ**

DIRECTORAS DE TESIS:

ASESORA: DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS  
CO-ASESORA: DRA. MARGARITA MIRANDA HERNÁNDEZ

CUERNAVACA, MORELOS

NOVIEMBRE DE 2023

# Agradecimientos

- Al Centro de Investigación en Ingenierías y Ciencias Aplicadas (CIICAp-UAEM), por aceptarme como estudiante Maestría en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (MICA).
- A mis asesoras: Dra. Margarita Miranda Hernández y Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos, por aceptar dirigir mi proyecto de tesis, brindarme su apoyo, enseñanzas y conocimientos a lo largo de mi maestría.
- A los miembros del jurado: Dra. María Elena Nicho (CIICAp-UAEM), Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín (CIICAp-UAEM), Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos (CIICAp-UAEM), Dr. Raciél Jaimes López (CIEMAD-IPN)\*, y Dra. Miranda Hernández Margarita (IER-UNAM)\*\*, por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo, asesorías, comentarios y sugerencias que permitieron mejorar el documento de tesis.
- Al Instituto de Energías Renovables\*\* (IER-UNAM), en especial al laboratorio de Química por permitirme realizar mis estudios teóricos con sus herramientas y proyectos computacionales.
- Al Dr. Raciél Jaimes López por su apoyo y capacitación en la utilización de herramientas computacionales.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por la beca otorgada para mis estudios de posgrado del programa de maestría.
- A mis amigos y compañeros del laboratorio de Química: Wendy, Raciél, Guillermo y Abraham, por su guía y consejos académicos, así como personales.
- A mi amada hija, Nahomi Jazmín Adan Delgado, y a mis personas favoritas, mis hermanas, Elizabeth y Miriam Delgado Avilez. Siempre me han impulsado y me recuerdan que las palabras "rendirse" y "conformarse" no pueden formar parte de nuestro vocabulario.
- Finalmente, a mis amigos, familia y demás gente que de alguna u otra manera contribuyó con la realización de este trabajo.

Nota: (CIEMAD-IPN)\*\* Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo- IPN.

# Agradecimientos especiales

Las actividades de esta tesis se realizaron gracias a los siguientes proyectos:

1. Nombre del Proyecto: ***“Modelado químico computacional para establecer criterios de inmovilización de biomateriales y correlación entre los modelos de estructura química superficial de electrodos de carbono”***.

Institución u organismo financiador: Laboratorio Nacional de Cómputo de Alto Desempeño (LANCAD).

Código: LANCAD-UNAM-DGTIC-347

Período: Febrero-diciembre de 2022

2. Nombre del Proyecto: ***“Ensamblados híbridos químicos /biológicos para su uso en electrodos de Biobaterías”***.

Institución u organismo financiador: Programa de apoyo a proyectos de investigación e innovación tecnológica (PAPIIT).

Código: IN104621

Período: 2021-2023

3. Una servidora Jazmin Delgado Avilez, agradece la beca otorgada para sus ***estudios de posgrado del programa de Maestría en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (MICA) durante*** el desarrollo de este proyecto de investigación.

Institución u organismo financiador: Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

CVU: 758557

Período: 2021-2022



# Índice General

Resumen	
Abstract	
Índice de figuras	
Índice de tablas	

## Capítulo 1. Introducción ..... 15

1.1	Propiedades físico/químicas del Bisfenol A .....	15
1.2	Aplicaciones, usos y problemáticas de BPA.....	17
1.3	Cuantificación/detección del BPA mediante electrodos modificados .....	19
1.3.1	Sensores electroquímicos .....	21
1.3.2	Electrodos de carbono modificados como sensores electroquímicos.....	22
1.4	Limitaciones del sensor electroquímico.....	25
1.5	Estudios de modelado computacional del BPA. ....	28
1.5.1	Modelado computacional del BPA sobre superficies de carbono (mecanismos teóricos propuestos). ....	29
1.6	Planteamiento del problema.....	30
1.7	Justificación .....	31
1.8	Hipótesis.....	31
1.9	Objetivos .....	32
1.9.1	Objetivo general.....	32
1.9.2	Objetivos específicos.....	32
1.10	Alcances .....	32

## Capítulo 2. Marco Teórico ..... 34

2.1	Métodos computacionales.....	35
2.1.1	Introducción de la Teoría funcional de la densidad.....	36
2.2	Códigos de resolución de estructura electrónica DFT. ....	37
2.2.1	Herramientas computacionales.....	38
2.3	DFT en sistemas extendidos y método de la supercelda.....	38
2.4	Modelado computacional de materiales de carbono. ....	40

2.4.1 Grafeno plano basal.....	42
2.4.2 Bordes del grafeno: tipo silla y zigzag .....	43
2.4.3 Grupos funcionales en materiales de carbón .....	44
2.5 Bases teóricas /Primeros principios .....	48
2.6 Teoría de Funcionales de la densidad .....	50
2.6.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	50
2.6.2 Ecuaciones de Kohn-Sham.....	52
2.6.3 Cálculo auto consistente de la densidad .....	54
2.6.4 Implementación de la energía de intercambio y correlación en la DFT .....	55
2.6.5 Aproximación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) .....	57
2.6.6 Pseudopotenciales de sistemas periódicos .....	58
2.6.7 Puntos K.....	59
2.6.8 Energía de corte de función de onda y densidad de carga .....	59
2.7 Índices de reactividad y propiedades electrónicas .....	60
2.7.1 Relajación de geometría .....	60
2.7.2 Densidad de carga .....	61
2.8 Aplicaciones: Solidos, superficies, nanomateriales .....	61

## **Capítulo 3. Metodología ..... 63**

3.1 Software.....	63
3.2. Hardware .....	63
3.3 Descripción del modelo y detalles computacionales.....	63
3.3.1 Quimisorción del BPA.....	67
3.3.2 Dimerización del BPA en el vacío.....	67
3.3.3 Validación del modelo .....	68

## **Capítulo 4. Resultados y discusión ..... 69**

4.1 Relajación de Geometría .....	69
4.2 Procesos de quimisorción del BPA .....	77
4.2.1 Procesos de polimerización del BPA.....	80
4.3 Procesos de dimerización del BPA.....	81
4.4 Validación del método.....	82

**Capítulo 5. Conclusiones ..... 84**

**Referencias ..... 86**

**Anexo 1. Interfase electroquímica**

**Anexo 2. Participaciones**

# Resumen

El bisfenol A (BPA), es un contaminante de origen industrial presente en efluentes y aguas naturales, que representa un alto riesgo para el entorno ambiental y para la salud humana debido a su inherente toxicidad y su limitada capacidad de degradación. En este contexto, los sensores electroquímicos, generalmente basados en electrodos de carbono, son herramientas fundamentales con el propósito de detectar y cuantificar esta molécula. Sin embargo, estos dispositivos enfrentan desafíos sustanciales derivados de la inactivación electroquímica, un fenómeno atribuido a la formación de una capa aislante o polimerización durante el proceso de detección. La descripción de los mecanismos de reacción BPA/superficie del electrodo puede ser útil para identificar los sitios activos y contribuir a la elucidación del proceso de polimerización.

En esta investigación, se implementó un estudio teórico mediante Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) con el propósito de analizar con profundidad las interacciones entre el BPA en sus diversos estados de oxidación: oxidada (O), reducida (R) y monoprotonada ( $r^*$ ) y materiales de carbono. A tal efecto, se empleó el grafeno funcionalizado (plano basal, borde tipo silla y zigzag) como modelo representativo de la superficie del electrodo. Finalmente se evalúan las posibilidades de la dimerización del BPA o polimerización sobre varios grupos funcionales. El objetivo principal radica en la detección de grupos funcionales específicos que puedan inducir procesos secundarios, los cuales actúan como obstáculos para la eficaz detección electroquímica del BPA. La información resultante se instituye como un recurso valioso con miras al diseño y la optimización de sensores electroquímicos con un desempeño más robusto y sofisticado.

A continuación, se detalla la sinopsis general de este trabajo describiendo cada capítulo y las etapas involucradas en el estudio del modelo teórico de DFT para el sistema de reacción BPA/superficie del electrodo.

Capítulo 1. Estado del arte tanto de los usos industriales como las implicaciones ambientales asociadas al Bisfenol A. Una de las problemáticas que se destacan es la necesidad de una detección precisa de esta molécula mediante sensores electroquímicos cuya limitación es la inactivación que presentan. También se describe la justificación del trabajo, así como el uso del modelo computacional, además de los objetivos y la hipótesis del mismo.

Capítulo 2. Descripción de los fundamentos teóricos basados en primeros principios, de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), con un enfoque especial en las aproximaciones para desarrollar modelos representativos que optimicen el tiempo de cálculo. Además, se detallan las características de la estructura y la superficie de los materiales de carbono considerados en el proceso de modelado.

Capítulo 3. Detalle del proceso de construcción del modelo de superficie para el estudio de las interacciones BPA/superficie del electrodo, donde se empleó el modelo del plano basal,

así como los bordes tipo silla y zigzag del grafeno, con funcionalizaciones que incluyen COOH, OH, éter, epóxido, cetona y terminaciones de hidrógeno.

Capítulo 4. Presentación de los resultados de diversas etapas del modelado, incluyendo la relajación de la geometría, la interacción de BPA con los grupos funcionales del grafeno, el cálculo de las energías de reacción, la polimerización del BPA sobre grupos funcionales, la dimerización, así como las isosuperficies de densidad de carga.

Capítulo 5. Principales conclusiones obtenidas en este trabajo, junto con tres anexos.

**Palabras Clave:** Oxidación de fenoles, Teoría de funcionales de la densidad (DFT), electrodos de carbono, desactivación electroquímica, Bisfenol A (BPA).

# Abstract

Bisphenol A (BPA) is a contaminant of industrial origin present in effluents and natural waters. It represents a high environmental and human health risk due to its inherent toxicity and limited degradation capacity. In this context, electrochemical sensors, generally based on carbon electrodes, are fundamental to detecting and quantifying this molecule. However, these devices face substantial challenges from electrochemical inactivation, a phenomenon attributed to forming an insulating layer or polymerization during the sensing process. The description of the BPA/electrode surface reaction mechanisms can be helpful to identify the active sites and contribute to the elucidation of the polymerization process.

In this research, a theoretical study was implemented using Density Functional Theory (DFT) to analyze in depth the interactions between BPA in its various oxidation states: oxidized (O), reduced (R), and monoprotonated ( $r^*$ ) and carbon materials. For this purpose, functionalized graphene (basal plane, saddle edge, and zigzag) was used as a representative model of the electrode surface. Finally, the possibilities of BPA dimerization or polymerization on various functional groups are evaluated. The main objective is detecting specific functional groups that can induce secondary processes, which act as obstacles to the effective electrochemical detection of BPA. The resulting information is a valuable resource for designing and optimizing electrochemical sensors with more robust and sophisticated performance.

The general synopsis of this work is detailed below, describing each chapter and the stages involved in the study of the theoretical DFT model for the BPA/electrode surface reaction system.

Chapter 1. State of the art of industrial uses and the environmental implications associated with Bisphenol A. One of the problems that stands out is the need for precise detection of this molecule using electrochemical sensors, whose limitation is the inactivation they present. The justification of the work is also described, as well as the use of the computational model, in addition to its objectives and hypothesis.

Chapter 2. Description of the theoretical foundations based on first principles of Density Functional Theory (DFT), focusing on approaches to develop representative models that optimize calculation time. Additionally, the structure and surface characteristics of the carbon materials considered in the modeling process are detailed.

Chapter 3. Detail of the construction process of the surface model for the study of BPA/electrode surface interactions, where the basal plane model was used, as well as the chair-type and zigzag edges of graphene, with functionalizations that include COOH, OH, ether, epoxide, ketone, and hydrogen endings.

Chapter 4. Presentation of the results of various modeling stages, including the relaxation of the geometry, the interaction of BPA with the functional groups of graphene, the

calculation of reaction energies, the polymerization of BPA on functional groups, the dimerization, as well as charge density isosurfaces.

Chapter 5. Main conclusions obtained in this work, along with three annexes.

**Keywords:** Phenol oxidation, Density Functional Theory (DFT), carbon electrodes, electrochemical deactivation, Bisphenol A (BPA).

# Índice de figuras

Figura 1. Síntesis del Bisfenol A, molécula de estudio derivada del fenol, imagen del dominio público.....	15
Figura 2. Componentes de un sensor electroquímico, figura tomada de (Porcel, 2016). .....	22
Figura 3. Materiales nanoestructurados utilizados en electrodos modificados como sensores de BPA. Imagen tomada y modificada de (Ragavan et al., 2013). .....	23
Figura 4. a) Oxidación del BPA y b) Pasivación de la respuesta electroquímica en GCE durante la detección de BPA. Barridos consecutivos de potencial con DPV (1 a 10) a una concentración constante de 0.1 mM de BPA, electrolito 0.2 M de NaCl. Imagen tomada y modificada de (Z. Yan et al., 2018).....	26
Figura 5. Mecanismo propuesto por Zhihong Yan y colaboradores. Descripción del comportamiento del BPA en la formación de dímeros (1 y 2) o una capa aislante de producto de quinina formada durante la oxidación del BPA (3) que inactiva el electrodo sensor (Z. Yan et al., 2018). .....	27
Figura 6. Procedimiento general de la química computacional, figura tomada y modificada (Valles-Sánchez et al., 2014). .....	35
Figura 7. Representación esquemática de la supercelda de simulación. Imagen tomada de (Cocula & Carter, 2005). .....	39
Figura 8. Representación esquemática de la supercelda de simulación proyectada en dos dimensiones de un átomo aislado. Imagen tomada de (Cocula & Carter, 2005). .....	40
Figura 9. Representación de la estructura del grafito (a) y la fibra de carbono (b). Tomada y modificada de (Chahal et al., 2018). .....	41
Figura 10. Representación del grafeno prístino con diferente número de átomos. Figura tomada de (Tascón, 2007). .....	43
Figura 11. Esquema grafeno en estado basal y bordes. a) Bordes en zigzag y silla en GNRs monocapa. b) Niveles de energía. c) orbitales de espín de Kohn-Sham de estados localizados en el borde y los estados masivos energéticamente más cercanos. a–c). “Tomada y modificada de (Huang et al., 2020)”.....	44
Figura 12. Primeras representaciones de la capa de óxido de grafito con grupos funcionales oxigenados. Imagen tomada y modificada de (Szabó et al., 2006). .....	45
Figura 13. Resultados de análisis elemental en muestras de grafeno oxidado. “Tomada y modificada de (Szabó et al., 2006)”.....	46
Figura 14. Modelos de diferentes grupos funcionales en materiales de carbón, a) Estructura molecular de GO, con cuatro tipos de grupos funcionales (Representación de H esferas amarillas y O esferas azules) (Huang et al., 2020). b) Esquemático del grafeno de color negro y grupos funcionales característicos del borde tipo silla en azul, zigzag en rojo y el plano basal en rosa (Z. Wang et al., 2013). .....	47
Figura 15. Agujero de intercambio y correlación: Disminución de la densidad de carga electrónica en los alrededores de cada electrón. Tomado y modificado de (Martín, 2016). .....	53

Figura 16. Mayoría de los métodos que están utilizables en la actualidad. El sufijo "X" y "C" indica intercambio y correlación, respectivamente. Figura extraída y modificada de (Sholl & Steckel, 2009).....	56
Figura 17. La escalera de Jacob para DFT y más allá de los cálculos. Tomado y modificado de (Mardirossian & Head-Gordon, 2014).....	57
Figura 18. Representación de una función de onda con todos los electrones (línea continua) y la función de onda descrita por un pseudopotencial (línea punteada), tomado de (Nagata, 2019).	59
Figura 19. Modelados de superceldas de las estructuras del grafeno en plano basal, borde tipo silla, y borde tipo zigzag: a) plano basal b), borde tipo zigzag, c) borde tipo silla y d) celda para optimización en vacío de las especies (Delgado-Avilez et al., 2022). En la parte inferior de cada celda, se observan el respectivo número de puntos K utilizados. ....	65
Figura 20. Estructura más estable del BPA en vacío, en su forma reducida, reportada por Al-Amri et al., 2018. ....	65
Figura 21. Ejemplo de acercamiento de la molécula de estudio y su reacción resultante. ....	66
Figura 22. Modelo de superficie del grafito, formado por tres capas de grafeno, modificado con el grupo funcional OH.....	68
Figura 23. Estructura más estable del BPA en vacío, en su forma a) R, b) r* y c) O. Las distancias se expresan en Å. Se indican las distancias de enlace final con los oxígenos. ....	69
Figura 24. Grupos funcionales sobre los diferentes modelos de superficie utilizados. ....	70
Figura 25. Ejemplo de la relajación de geometrías: Grupo funcional H sobre los diferentes modelos de superficie y el BPA en sus diferentes estados de oxidación. ....	71
Figura 26. Ejemplo de la relajación de geometrías: Grupo funcional OH sobre los diferentes modelos de superficie y el BPA en sus diferentes estados de oxidación. ....	72
Figura 27. Ejemplo de la relajación de geometrías: Grupo funcional COOH sobre los diferentes modelos de superficie y el BPA en sus diferentes estados de oxidación. ....	73
Figura 28. Relajación de geometría de la interacción BPA a) R, b) r* y c) O, sobre el grupo COOH en el borde tipo zigzag y BPA d) R, e) r*, sobre el grupo COOH borde tipo silla. distancias (Å). ....	74
Figura 29. Ejemplo de fisisorción del BPA sobre grupos funcionales del BPA reportado en la literatura: a) representación experimental (Phatthanakittiphong & Seo, 2016) y b) Estructuras moleculares optimizadas para conjuntos de grafeno oxidado con BPA, en borde zigzag obtenidos con nivel teórico PBE-D3/DZP, ángulos en grados (°) y distancias (Å). Código de colores por átomo: carbono gris, oxígeno rojo, hidrógeno azul cielo (Cortés-Arriagada et al., 2013). ....	75
Figura 30. Principales tipos de reacciones obtenidas al acercar el BPA a los diferentes modelos del grafeno funcionalizado.....	76
Figura 31. Representación del cálculo de energía total según la ecuación 2.21. ....	76
Figura 32. Ejemplo de adsorción del BPA sobre el grupo funcional epóxido y COOH sobre el borde tipo silla: a) r*, b) O, c) O, sobre grupo epóxido y d) y e) representan diferentes posiciones del O en grupo COOH en borde tipo silla. La energía de reacción en color azul. ....	78
Figura 33. Diferencia de densidad de carga por la adsorción del BPA sobre el grupo funcional epóxido y COOH sobre el borde tipo silla: a) r*, b) O, c) O sobre grupo epóxido y d) y e) representan diferentes posiciones del O en grupo COOH en borde tipo silla.....	79

Figura 34. Mecanismo de polimerización del del BPA sobre un grupo epóxido en el borde tipo silla; unión del O al borde a) Grupo funcional epóxido, b) O quimisorbido, c) dímero del BPA. .... 80

Figura 35. Ejemplo de la formación de dímeros y trímeros de productos de la oxidación del BPA: a) Combinación de parejas de dímeros, b) relajación de geometría de uno de los dímeros del  $2r^*$ ,  $2O$  y  $2r-O$ , así como su respectiva energía de enlace, y c) trímero de moléculas de  $r^*$  ( $3r^*$ ) y su respectivo cambio de energía. .... 81

Figura 36. Comparación de la relajación de geometría del grupo OH sobre a) modelos de superficie basal de grafeno y b) modelo de superficie del grafito formado por tres capas de grafeno, modificado con el grupo funcional OH. .... 82

Figura 37. Comparación de la relajación de geometría del BPA sobre el grupo OH en a) modelos de superficie basal de grafeno y b) modelo de superficie del grafito..... 83

# Índices de tablas

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del bisfenol A.....	16
Tabla 2. Principales Bases de Datos y cantidad de artículos publicados relacionados con la detección y degradación de BPA del año 2015 al 2022 (dos Santos et al., 2022). .....	20
Tabla 3. Comparación de publicaciones de sensores y biosensores de BPA.....	23
Tabla 4. Aportaciones termodinámicas por métodos computacionales del BPA y de otros fenoles. ....	28
Tabla 5. Modelado computacional de superficies de carbono e interacciones con BPA.....	30
Tabla 6. Comparación del fundamento, rango de aplicación, ventajas y desventajas de los principales métodos computacionales. Tabla tomada y modificada (Suárez, 2012). .....	36
Tabla 7. Ejemplos de aportación y representación gráfica del modelado teórico de estructuras del carbono. ....	41
Tabla 8. Definiciones de los símbolos de la notación de Dirac. Tabla tomada de (Cedillo, 2023). ....	49
Tabla 9. BPA, grupos funcionales y modelos de superficie modelados. Estado de oxidación del BPA: reducida (R), oxidada (O) y semiquinona (r*). .....	67
Tabla 10. Energías de reacción: Fisisorción y quimisorción de BPA con diferentes grupos funcionales. ....	77

# Capítulo 1. Introducción

La creciente preocupación por mitigar el impacto ambiental ha generado una considerable demanda en el ámbito del diseño, evaluación y optimización de dispositivos destinados al tratamiento de efluentes acuosos. En particular, se destaca el problema del Bisfenol A, un compuesto contaminante de difícil eliminación (recalcitrante), que impulsa la necesidad de desarrollar procesos eficientes para su detección y degradación. A continuación, se describen algunas propiedades de este compuesto, así como aspectos de su comportamiento químico y aplicaciones.

## 1.1 Propiedades físico/químicas del Bisfenol A

El bisfenol A o BPA por sus siglas en inglés (bisphenol A), es también conocido como 4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano. Sintetizado por primera vez en 1891 por el químico ruso Aleksandr Dianin, es un compuesto orgánico con dos grupos funcionales fenol, unidos por un grupo metilo (figura 1). Se produce mediante reacciones de condensación de fenol y acetona (de ahí la A) a pH bajo y altas temperaturas, en presencia de un catalizador como el ácido clorhídrico (HCl), o una resina de poliestireno sulfonado. Después, se purifica, filtra y seca (dos Santos et al., 2022), la reacción se presenta en la figura 1. Normalmente se usa una gran cantidad de fenol para asegurar su completa condensación.

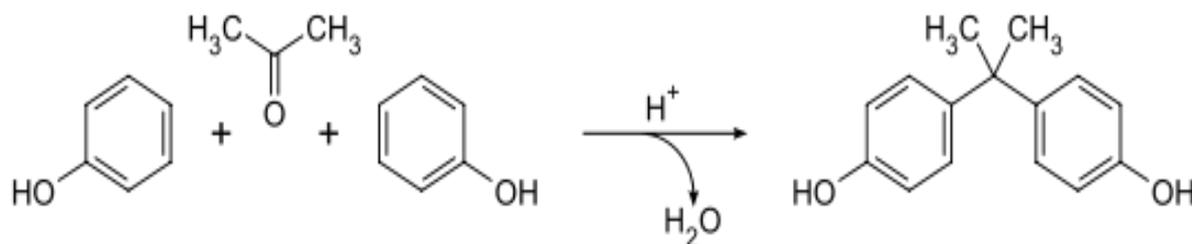
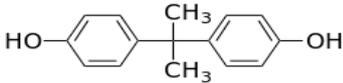
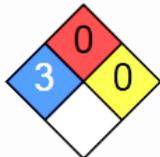


Figura 1. Síntesis del Bisfenol A, molécula de estudio derivada del fenol, imagen del dominio público.

El BPA es moderadamente soluble en agua (120 a 300 mg L<sup>-1</sup> a pH ~ 7) y tiene baja volatilidad. La biodegradación (vida media entre 2.5 y 4 días) de esta sustancia puede superar los 28 días dependiendo de las condiciones del medio (dos Santos et al., 2022). En la tabla 1 se muestran algunas de sus propiedades físico-químicas (Kunene, 2018; Rappoport, 2003).

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del bisfenol A.

<b>Propiedad</b>	<b>Bisfenol</b>	
Sinónimos	Bisphenol A, 4,4'-(propano-2,2-diil)difenol, Bis-fenol A, BPA, 4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano, p,p'-isopropilideno bisfenol.	
Fórmula Química	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	
Apariencia	Color café en escamas o en polvo.	
Densidad 20 °C	1200 kg/m <sup>3</sup> ; 1,20 g/cm <sup>3</sup>	
Masa molar	228.29 g/mol	
Punto de fusión	158 a 159 °C (430 K)	
Oxido-reducción	Si	
Punto de ebullición	220 °C (493 K) / 4 mmHg	
pH	No hay datos disponibles	
Acidez	No hay datos disponibles	
Solubilidad en agua	120–300 ppm (a 21.5 °C)	
Rombo de seguridad		
Inhalación	Irritante	
Actividad estrogénica	Si	
Piel	Provoca irritación cutánea y/o reacción cutánea alérgica	
Ojos	Provoca irritación ocular grave	
Controles de la exposición		
Pictogramas de peligro (CLP)	 <span style="display: inline-block; margin-right: 20px;">GHS05</span> <span style="display: inline-block; margin-right: 20px;">GHS07</span> <span>GHS08</span>	

## 1.2 Aplicaciones, usos y problemáticas de BPA

El BPA es utilizado en la fabricación del papel térmico el cual habitualmente se usa en los recibos de cajas registradoras, así como en la producción industrial de polímeros como el policarbonato (PC) y resinas epóxicas con el objetivo de garantizar rigidez, solidez y resistencia a estos materiales, incluso, hasta hace algunos años era utilizado en pesticidas (Industrial, 2015). Considerando el policarbonato y otros componentes, se producen diversos recipientes para el almacenamiento y envasado de alimentos, como biberones, botellas de agua, utensilios para bebidas, vajillas y recipientes para microondas. Adicionalmente, las resinas epóxicas se utilizan para recubrimientos de metal, incluidas tapas de botellas, tuberías de suministro de agua y latas de alimentos (Karthika et al., 2021; Rappoport, 2003) y estar presentes en materiales como el PVC (Geens et al., 2012).

Hablando de alimentos envasados, es importante mencionar que la migración y el aumento de concentración de BPA en ellos, variaría en gran medida del tipo de producto y sus condiciones de almacenamiento, por ejemplo, la migración residual de los recubrimientos de las latas a los alimentos se debe a factores como: el tipo de alimento, el grado de daño de las latas, el procesamiento térmico/esterilización y las condiciones de almacenamiento (temperatura y tiempo), así como las diferencias en los valores de pH (Vilarinho et al., 2020; Y. Zhang et al., 2022). En la actualidad, pocos estudios han investigado los productos cárnicos no enlatados en comparación con los alimentos enlatados. Wang y colaboradores han la migración de BPA a productos cárnicos y sus riesgos, así como el nivel esperado de exposición humana procedente de estos, aplicando cuatro componentes que conforman una evaluación de riesgos: identificación de peligros, caracterización de peligros, evaluación de exposición y caracterización de riesgos. En los productos cárnicos enlatados, la mayor parte del BPA proviene de la migración del empaque de lata, pero estos productos representan solo una parte del consumo diario de carne. A diario, se comercializan productos cárnicos crudos o cocidos envasados en plástico, papel y vidrio, que se venden en carnicerías, supermercados y comida para llevar, en los cuales también se ha encontrado BPA. Las fuentes de contaminación actualmente siguen siendo desconocidas; sin embargo, el BPA podría ingresar a la producción de carne desde la granja hasta el consumidor en diferentes etapas (X. Wang et al., 2022).

Además, se han detectado niveles elevados de BPA en el agua potable proveniente de tuberías revestidas con resina epoxi, siendo este fenómeno influido por factores como la temperatura, las técnicas de fabricación y la duración de uso. Se informó que el agua procedente de tuberías antiguas (8-9 años) contenía entre 4 y 20 veces más BPA en comparación con tuberías relativamente nuevas (2 años) (Rajasärkkä et al., 2016). La presencia de BPA en materiales como el PVC y en dispositivos de filtrado de agua también podría originar una mayor contaminación en el agua corriente. Por ello, Wang y sus colaboradores plantean que esta podría ser una de las razones por las cuales algunos estudios han señalado que, en las plantas de procesamiento de carne de ganado y aves de corral, tres de cada cuatro muestras de aguas residuales de la industria alimentaria presentaban BPA en sus resultados, con una concentración promedio de 2.1 µg de BPA por litro. Su hallazgo fue relevante, considerando que se emplean

considerables cantidades de agua en el proceso primario (como el sacrificio) y secundario (como la cocción) previos al envasado (X. Wang et al., 2022).

A nivel mundial la producción de BPA está en continuo crecimiento y se espera que el tamaño del mercado global del BPA crezca de 7.49 millones de toneladas en 2023 a 10.13 millones de toneladas en 2028 (Intelligence, 2023). Esto conduce a su inevitable aparición en el medio ambiente, especialmente en aguas naturales mediante descargas de efluentes residuales y la migración del BPA al ambiente, exponiendo a animales y humanos a dosis significativas de este compuesto. Debido a la actividad estrogénica del Bisfenol A, la comunidad científica ha mostrado gran preocupación ya que este se comporta como un xenoestrógeno. El modo en que actúan estas moléculas es variada, por ejemplo: mediante elaboración de rutas de señales bioquímicas, la unión al receptor a estrógenos o bien por medio de mecanismos complejos independientes de la unión al receptor a estrógenos. En otras palabras, el BPA es un potencial disruptor endócrino. Se han encontrado algunas rutas de absorción en el cuerpo humano para evaluar su reactividad y determinar el grado de toxicidad (Coppola & La Rocca, 2023; Elkady et al., 2023). Sin embargo, varios autores han apoyado ampliamente que la mayor parte del BPA ingerido por vía oral se convierte en sus formas conjugadas. Por ejemplo, el BPA es absorbido por el tracto gastrointestinal y llega al hígado donde ocurre la ruta metabólica de la glucuronidación, que es la vía principal del metabolismo y la desintoxicación del BPA en el cuerpo humano. Sin embargo, es poco probable que los conjugados de glucurónico de BPA (BPA-G) interactúen biológicamente con los receptores de estrógeno, a diferencia del BPA libre o no conjugado). También se puede encontrar una pequeña cantidad de sulfato de BPA (BPA-S) en los hepatocitos debido a la ruta metabólica menor de sulfatación). Concluyendo con la falta de actividad estrogénica en los metabolitos del BPA. Solo se ha informado un bajo nivel de BPA no conjugado o libre en muestras de orina y suero sanguíneo (X. Wang et al., 2022).

Mientras tanto, otros estudios se centran en el biomonitorio humano y los efectos en la salud debido a la exposición ambiental, incluso a concentraciones bajas. Se han observado principalmente trastornos hormonales causados por una variedad de mecanismos de reacción, los cuales afectan sistemas como el endocrino, reproductivo y nervioso, entre otros efectos adversos. Por ejemplo, se ha informado en la literatura que existe una asociación positiva entre el aumento de los niveles de BPA en la orina y la obesidad. Además, el BPA puede causar infertilidad, diabetes, enfermedades cardiovasculares y un mayor riesgo de cáncer, como cáncer de próstata y de mama. También se ha observado que puede afectar el cerebro, causar malformaciones en los fetos, entre otros efectos negativos (Elkady et al., 2023; Tajik et al., 2020).

En consecuencia, la Unión Europea (UE) y la Agencia de Protección Ambiental de EE. UU. (EPA) han clasificado a esta molécula como "contaminante prioritario" (Concern, 2015; Hu et al., 2019; Industrial, 2015; Pesticides, 2017). En este contexto, a proposición de la Agencia Francesa de Seguridad Alimentaria, Medio Ambiente y Salud Ocupacional (ANSES), la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos (ECHA) ha clasificado el BPA como Sustancia de Muy Alta Preocupación (SVHC), sin embargo, hay agencias que se niegan a las evidencias. En 2018 Plastics Europe, la asociación paneuropea de fabricantes de plásticos en

Europa interpuso una acción judicial contra la decisión de la Agencia Europea de Sustancias y Mezclas Químicas de identificar el bisfenol A como un supuesto disruptor endocrino ambiental (Caso T-207/18). El asunto fue desestimado por el Tribunal General el 16 de diciembre de 2020. Por esta situación, la comunidad científica sigue interesada en estudiar qué tan expuestos están los seres humanos al BPA y cuantificar las dichas concentraciones (Europe, 2018; X. Wang et al., 2022)

A partir de estudios de efectos toxicológicos causados por la exposición al BPA en enero de 2015, la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) redujo la dosis segura de una Ingesta Diaria Tolerable (TDI) de  $5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ día}^{-1}$  a una TDI de  $4 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1} \text{ día}^{-1}$  después de estudios a largo plazo con roedores. En 2019, el Diario Oficial de la Unión Europea publicó el nuevo Límite de Migración Específica (SML), que hace referencia a la restricción de la migración de BPA al interior o a la superficie de los alimentos  $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ . Teniendo en cuenta la ingesta de BPA de los alimentos y los problemas de salud relacionados, la EFSA propuso una TDI temporal (t-TDI) de  $4 \text{ } \mu\text{g (kg bw)}^{-1} \text{ día}^{-1}$ . Según el t-TDI establecido, se aplicó un SML de  $0.05 \text{ mg}$  de BPA por  $\text{kg}$  de alimento procedente de materiales en contacto con alimentos (X. Wang et al., 2022). En 2020, el programa Consortium Linking Academic and Regulatory Insights on BPA Toxicity (CLARITY-BPA) realizado por el Programa Nacional de Toxicología (NTP), el Instituto Nacional de Ciencias de la Salud Ambiental (NIEHS) y la Administración de Drogas y Alimentos de EE. UU. (USFDA), sugirió un Nivel de Efecto Adverso Observado Más Bajo (LOAEL) de  $2.5 \text{ } \mu\text{g (kg bw)}^{-1} \text{ día}^{-1}$  (Heindel et al., 2020). El programa CLARITY-BPA enfatizó que todavía existe una gran brecha de conocimiento con respecto a la toxicidad del BPA entre las diferentes interpretaciones de los resultados experimentales (X. Wang et al., 2022).

En este contexto, la determinación de los niveles de concentración del BPA en diversas condiciones es de suma relevancia. Por tanto, el progreso y avance en la concepción y ejecución de dispositivos sensoriales innovadores, capaces de detectar y cuantificar el BPA con mayor precisión, se vuelven imprescindibles para estandarizar la comprensión de su comportamiento y, consecuentemente, para establecer parámetros orientadores en la toma de decisiones concernientes a su producción, límites aceptables y efectos adversos en la salud, entre otros aspectos fundamentales.

En consecuencia, resulta imperativo adquirir un profundo conocimiento acerca de las diversas metodologías de cuantificación disponibles, así como de los procesos reactivos que el BPA experimenta durante su detección en distintos escenarios.

### 1.3 Cuantificación/detección del BPA mediante electrodos modificados

Actualmente se ha desarrollado una gran variedad de dispositivos que utilizan diferentes métodos analíticos capaces de detectar y cuantificar el BPA en muestras de todo tipo, desde contenidos en plásticos, pesticidas, cuerpos de agua, alimentos, carne animal, hasta muestras de sangre u orina (Gugoasa, 2020; Moradi, 2022; Tajik et al., 2020).

Es necesario señalar que los métodos analíticos y los materiales utilizados en estos dispositivos se seleccionan en función de las características de la muestra a analizar (naturaleza y cantidad), las condiciones del análisis (in situ o en laboratorio), el tiempo de análisis y los recursos económicos disponibles. La sensibilidad del método es otro factor importante a considerar, donde generalmente se informa el límite de detección (LOD) en lugar del límite de cuantificación (LOQ), dependiendo del nivel aceptable de incertidumbre del método analítico utilizado.

El LOD se describe como la concentración más baja de un analito (sustancia) que puede ser detectada y distinguirse del ruido de fondo, mientras que el LOQ se define como la concentración mínima del analito que puede ser cuantificada de manera confiable (precisión y exactitud) utilizando un método analítico determinado. El LOQ requiere un proceso estadístico más riguroso para su determinación. (Hoffmann da Rocha et al., 2017).

En la literatura se encuentran diversos métodos de detección de BPA en distintos productos líquidos, tales como soluciones acuosas, matrices de agua y bebidas embotelladas (como agua, jugos y refrescos). Dos Santos y colaboradores realizaron una búsqueda en las principales bases de datos, con palabras clave como "bisfenol," "detección," y "degradación" publicados durante 8 años, desde 2015 hasta 2022. Obtuvieron un total de 40,864 artículos relacionados con la detección de bisfenol A y 22,809 resultados relacionados con la degradación y detección de bisfenol A. Excluyeron los artículos repetidos y los publicados en años anteriores a 2015. (Dos Santos et al., 2022) (Ver Tabla 2).

Tabla 2. Principales Bases de Datos y cantidad de artículos publicados relacionados con la detección y degradación de BPA del año 2015 al 2022 (dos Santos et al., 2022).

<b>Base de datos</b>	<b>Bisfenol A</b>	<b>Detección</b>	<b>Degradación</b>
PubMed	4961	1237	471
Web of Science	16543	1913	170
Scielo	28	5	1
Scopus	12083	1703	103
Science Direct	24686	10106	5764
Scholar	60300	25900	16300

Encontraron que las técnicas más utilizadas en degradación de BPA son la fotodegradación Fenton, adsorción, peroxidación, oxidación y fotocatalisis heterogénea. Respecto las técnicas de detección más utilizadas incluyen cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) y sus variaciones separadas con guion, como HPLC-MS, HPLC-MS/MS y cromatografía de gases

acoplada con espectrometría de masas (GC-MS), electroforesis capilar (EC), ensayo inmunocromatográfico y sensores electroquímicos (Luo et al., 2020; Varmira et al., 2017).

En general, todas las técnicas disponibles presentan ventajas y desventajas para la determinación de BPA en medios acuosos bajo ciertas condiciones (Q. Zhang et al., 2021). Sin embargo, los sensores electroquímicos poseen ventajas competitivas que los vuelve una de las predilectas.

### 1.3.1 Sensores electroquímicos

Un sensor electroquímico reconoce cambios específicos de alguna propiedad eléctrica (potencial, corriente eléctrica, etc.) como resultado de la presencia de una especie química que interactúa con él a mediante reacciones de óxido-reducción. Las técnicas electroquímicas tienen ventajas significativas, que incluyen alta sensibilidad, selectividad y bajo costo, por lo que han recibido gran atención por parte de los investigadores para su seguimiento, por otra parte, evitan etapas de pretratamiento de la muestra para la medición, e incluso su miniaturización ha permitido la medición in-situ de algunas moléculas (Gugoasa, 2020). Durante el estudio electroquímico, la modificación del electrodo es un paso importante en el que existe gran variedad de materiales que pueden utilizarse en la fabricación de electrodos. Además, se pueden elegir entre diversas técnicas electroquímicas. Estas ventajas permiten su amplio uso en sistemas acuosos, incluso más que la cromatografía. A continuación, en los siguientes párrafos, se detallan los componentes de los sensores electroquímicos y su funcionamiento. (Tajik et al., 2020).

La celda de tres electrodos es común en la investigación y desarrollo de sensores electroquímicos para la detección de moléculas como el BPA, donde se utiliza un electrodo de trabajo WE, por sus siglas en inglés (working electrode), en el que ocurre la reacción de interés o estudio, un contraelectrodo (CE, counter electrode) cuyo tamaño debe ser mucho mayor al WE y un tercer electrodo de referencia (RE, reference electrode). Estos tienen dos maneras diferentes de contacto eléctrico, la primera es por el electrolito (medio para transportar iones) y la segunda mediante un circuito de corriente eléctrica externo para transportar los electrones. Lo correcto es que se trate de un dispositivo capaz de responder sin que perturbe la muestra, de forma continua y reversible, pero no siempre es posible. En el anexo 1, se muestran más detalles de las reacciones oxido-reducción y los componentes de una celda electrolítica, así como las diferentes técnicas electroquímicas. Los electrones viajan hasta un elemento de transducción que normalmente consta de una zona de reconocimiento interactuando con la sustancia de interés quien convierte la energía del proceso electroquímico en una señal eléctrica (Bard & Faulkner, 2001). Finalmente, un programa de computadora lo interpreta y da un resultado o una representación gráfica, ver figura 2, tomada de (Porcel, 2016).

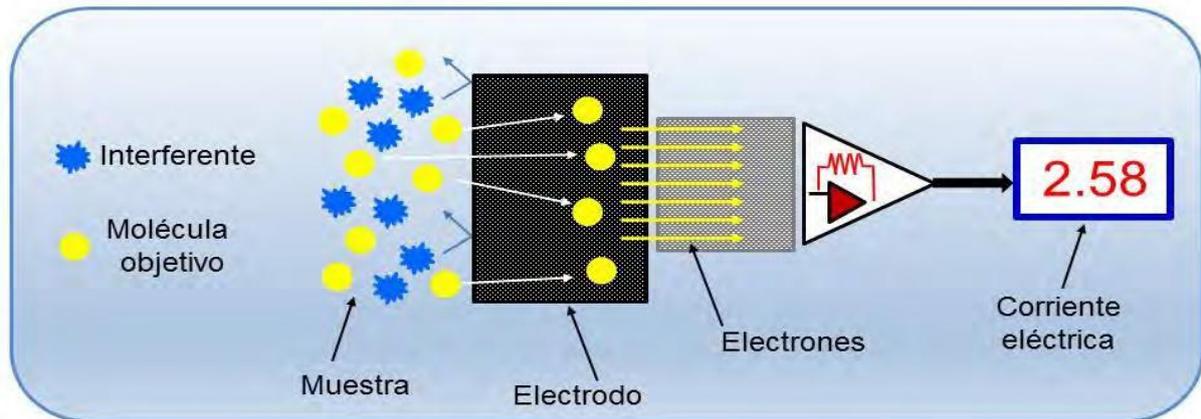


Figura 2. Componentes de un sensor electroquímico, figura tomada de (Porcel, 2016).

### 1.3.2 Electrodo de carbono modificados como sensores electroquímicos

Existe gran variedad de materiales que se han utilizado en la fabricación de electrodos para detectar BPA y otras moléculas fenólicas. Estos materiales consisten principalmente en metales preciosos como Ag, Au y Pt. (Danis et al., 2015; B. Liu et al., 2005; Watkins et al., 2003) Así como materiales biocompatibles como el carbón y sus derivados: electrodo de carbón vítreo (GCE, por sus siglas en inglés), fibra de carbono, grafito, electrodos serigrafados (SPE), carbón pirolítico, papel toray, entre otros (Delgado-Avilez et al., 2022; Xie et al., 2019).

Estos materiales de carbón tienen alta aceptación, demuestran sobrepotenciales altos para la reducción del protón y del oxígeno, ofrecen un amplio intervalo de potencial de trabajo comparada al Au y Pt, además de biocompatibilidad. Lo anterior, los hace candidatos para acoplar y/o depositar diversos materiales en diferentes morfologías como: conductores, semiconductores y/o polímeros, micro y/o nanoestructurados (compuestos donde por lo menos una de sus dimensiones se encuentra en la nanoescala,  $1 \times 10^{-9}$  m) para modificar la superficie del electrodo (J. Kim et al., 2016; Wirley et al., 2014). Incluso alótropos del mismo carbono (grafito, diamante y nanocarbonos) y moléculas biológicas como virus, bacterias, enzimas, proteínas, ADN, etc. En la figura 3, se muestran algunos materiales utilizados en la modificación de electrodos sensores (Ragavan et al., 2013).

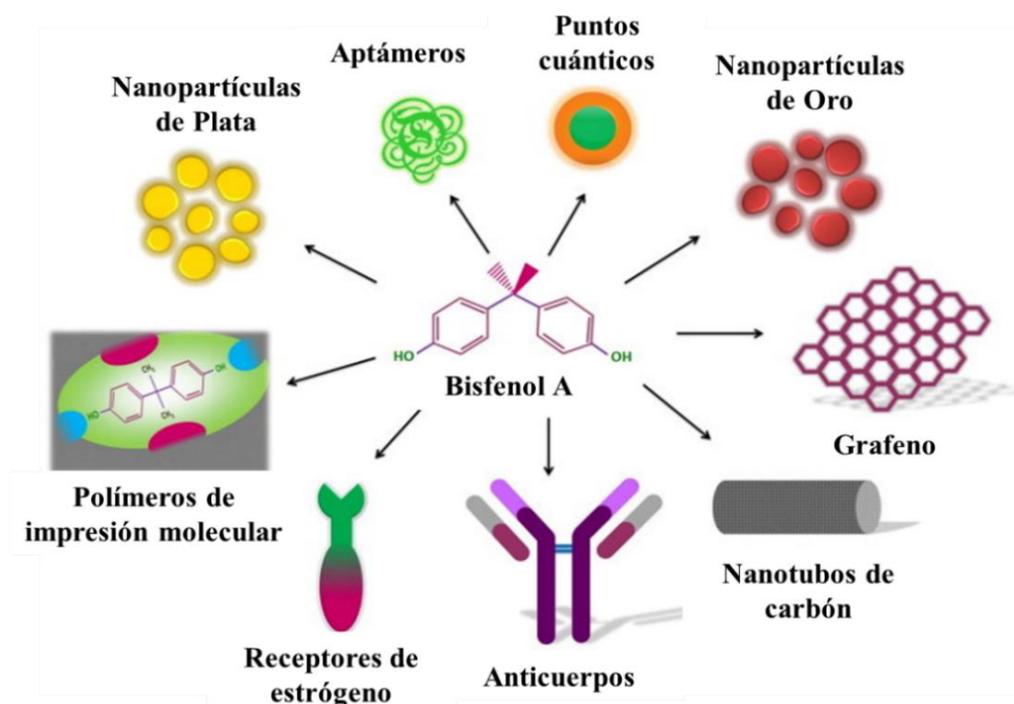


Figura 3. Materiales nanoestructurados utilizados en electrodos modificados como sensores de BPA. Imagen tomada y modificada de (Ragavan et al., 2013).

El uso de electrodos modificados se pretende controlar más sus características e intervenir no sólo en el potencial que se aplica sino en la reactividad superficial, así anticipar la respuesta del electrodo modificado hacia determinadas especies químicas de interés. Esto mejora la selectividad y sensibilidad en la detección de la molécula en estudio. Además, las técnicas de fabricación de electrodos dependen de los recursos disponibles, como el material, los equipos y las habilidades del fabricante, así como las condiciones de la muestra a analizar. Los electrodos pueden variar en tamaño, desde macroelectrodos (cm a mm) hasta ultramicroelectrodos o UMEs ( $\mu\text{m}$  a nm), y pueden tener diferentes formas de superficie (circulares, ovaladas, rectangulares, etc.) (Bard & Faulkner, 2001).

Se ha investigado específicamente la detección de BPA en diferentes electrolitos utilizando diversas técnicas electroquímicas, obteniendo límites de detección (LOD) comparables a los obtenidos con cromatografía de masas acoplada a la cromatografía de gases (MS-CG). Por otro lado, el uso de electrodos cada vez más pequeños, como los UMEs, permite la miniaturización de la celda y requiere volúmenes mínimos de muestra ( $\mu\text{l}$ ). Junto con el desarrollo de mejores dispositivos, esto podría permitir la medición in situ de moléculas fenólicas (Delgado-Avilez, 2020).

En la tabla 3, se presentan artículos recientes sobre la detección del BPA, la mayoría de ellos utilizándose sensores electroquímicos con diferentes técnicas electroquímicas. Se compara su rendimiento con técnicas como la cromatografía, y se proporcionan datos sobre el límite de detección, la técnica de sensado utilizada y los materiales de los electrodos de trabajo.

Tabla 3. Comparación de publicaciones de sensores y biosensores de BPA.

Aportación	Límite de detección	Técnica de sensado	Tipo de electrodo.	Cita
Determinar BPA electroquímicamente	0.5 $\mu\text{M}$	EIS y CV	MWCNTs/GCE and AuNCs/ GCE	(Chang et al., 2023)
Determinar BPA electroquímicamente	3.6 nM	DPV	Cu-(HHTP) (THQ)@rGO/GCE	(Ye et al., 2022)
Determinar BPA electroquímicamente	0.05 $\mu\text{M}$	DPV	FeNi <sub>3</sub> /CuS/ BiOCl Electrodo de pasta de carbono modificado.	(Malakootian et al., 2021)
Determinar BPA electroquímicamente en diferentes escenarios.	12 nM	DPV	Tirosina encapsulada en polímero (nTyr)	(Ekanayake & Zoski, 2016)
Cuantificar BPA electroquímicamente.	0.03 $\mu\text{M}$	DPV	GCE/N, S-GQDs y AuNPs.	(Sipa et al., 2018)
Determinar BPA electroquímicamente.	500 nM	DPV, SWV, CV, LSV, EIS	GNPs-AuNPs/GCE	(Zou et al., 2019)
Determinar BPA por cromatografía.	0.01 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	MIP-LVI-derivatización GC-MS	-----	(Y. Liu et al., 2019)
Detectar CT, RS y HQ en muestras de agua ambiental.	24, 24 y 26 $\mu\text{M}$	DPV y CA	poli(HNB)/MWCNTs/GCE	(Daneshinejad et al., 2018)
Determinar BPA electroquímicamente.	0.02 $\mu\text{M}$	DPV	IL-GNP/GCPE	(Butmee et al., 2019)
Determinar BPA electroquímicamente.	0.2 $\mu\text{M}$	DPV, CV	GCE NP-PtFe/GR/GCE	(Tian et al., 2018)
Determinar BPA electroquímicamente	$1.5 \times 10^{-8}$ M	LSV, CV	MIPs/AuNPs/GCE	(Zhao et al., 2017)
Determinar metol y BPA electroquímicamente	4 nM y 12 nM	DPV, CV, EIS	ZrO <sub>2</sub> (20%)/Nano-ZSM-5/GCE	(Kaur & Srivastava, 2016)

**nM**\* nano Molar,  **$\mu\text{M}$** \* micro Molar, **PVD**\* Voltamperometría de pulso diferencial, **SWV**\* Voltamperometría de onda cuadrada, **CV**\* Voltamperometría cíclica, **LSV**\* Voltamperometría de barrido lineal, **CA**\* Cronoamperometría, **EIS**\* Espectroscopia de impedancia eléctrica, **GC-MS**\* Cromatografía de Gases/ Espectrometría de Masas, **GCE**\* Electrodo de carbón Vítreo, **MWCNTs**\* Nanotubos multicapa de carbono, **rGO**\* Grafeno reducido, **GCPE**\* Electrodo de pasta de carbono vitreo, **N-GQD**\* Puntos cuánticos de grafeno dopados con nitrógeno.

Como se observa, a través de sensores electroquímicos se logra obtener LODs del BPA muy sensibles de  $\mu\text{M}$  a  $\text{nM}$ , y similares a los que se obtienen con metodologías más complejas como la cromatografía. Por otro lado, observando los electrocatalizadores son muy variados, desde nanopartículas metálicas a polímeros conductores. Es evidente que, el utilizar electrodos de carbono como matriz y colocar diferentes capas de materiales nanoestructurados en la detección de BPA es ampliamente utilizado (Jemmeli et al., 2020; Malakootian et al., 2021; Mita et al., 2007). En este sentido, es importante mencionar que estos materiales no son 100% carbono sino que se encuentran modificados con diferentes grupos funcionales, como: carboxilo ( $\text{COOH}$ ), hidroxilo ( $\text{OH}$ ), éter, cetona, epóxido, entre otros, además de H de saturación (Li & Su, 2014). La presencia de estas funcionalizaciones depende del proceso de activación del carbono, una razón más, por lo que se facilita su aplicación.

#### 1.4 Limitaciones del sensor electroquímico

Durante las reacciones de óxido-reducción, pueden ocurrir algunos procesos secundarios en la superficie del electrodo, como la adsorción y desorción de subproductos. Estos procesos se observan detalladamente en la imagen A.1.2 del Anexo 2. Estas reacciones secundarias pueden obstaculizar la cinética de la reacción de intercambio de electrones y, en el peor de los casos, pueden causar la inactivación electroquímica, lo que lleva a la pasivación del electrodo.

La existencia de reacciones intermediarias durante la detección electroquímica del BPA ha sido poco documentada. En estudios previos, Yan et al. han observado que este proceso conduce a la pasivación del electrodo de carbono, lo que a su vez provoca una reducción en su tiempo de vida útil y en su capacidad de detección, es decir, en su sensibilidad. La posible formación de subproductos de la oxidación del BPA favorece la pasivación electroquímica, debido a que su proceso de oxidación es irreversible, es decir, una vez que se oxida, no puede regresar a su estado reducido, esto significa durante la detección del BPA, aumenta la cantidad de moléculas oxidadas en la disolución.

En la figura 3 a) se muestra el intercambio de electrones que sufre cuando la molécula se oxida. En la figura 3 b), se muestran barridos consecutivos de potencial (1 a 10) con Voltamperometría de Pulso Diferencial o DPV en una concentración constante de  $0.1 \text{ mM}$  de BPA, medidos con GCE. En la gráfica corriente vs. potencial muestra que, el primer barrido se obtiene un pico bien definido por la oxidación del BPA donde la corriente se acerca a  $4 \mu\text{A}$ , sin embargo, al repetir el procedimiento la corriente disminuye y apenas se acercándose a  $2 \mu\text{A}$ , a partir del tercer barrido prácticamente se ha perdido la actividad electroquímica y la respuesta de los últimos barridos se superpone, mostrando un comportamiento de pasivación electroquímica que evitar continuar con la cuantificación de las adiciones de BPA (Z. Yan et al., 2018).

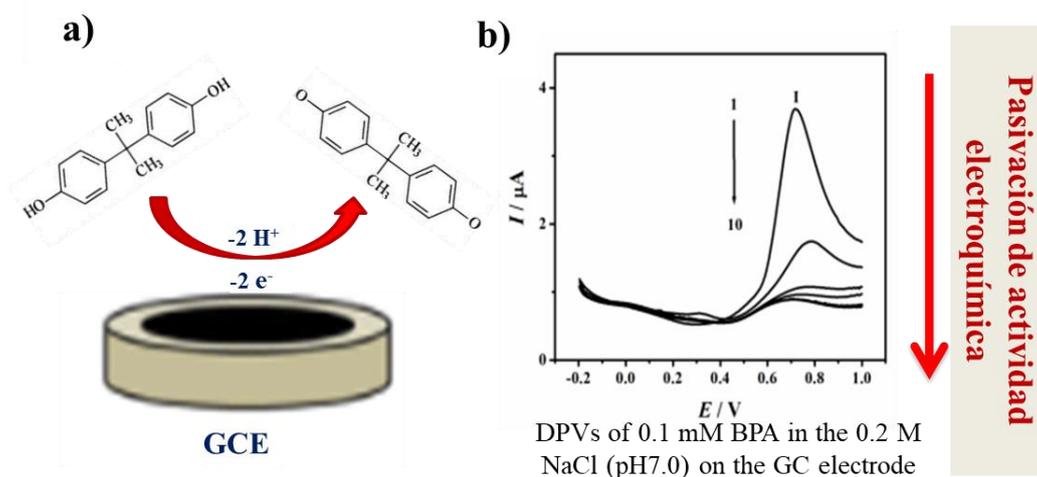


Figura 4. a) Oxidación del BPA y b) Pasivación de la respuesta electroquímica en GCE durante la detección de BPA. Barridos consecutivos de potencial con DPV (1 a 10) a una concentración constante de 0.1 mM de BPA, electrolito 0.2 M de NaCl. Imagen tomada y modificada de (Z. Yan et al., 2018)

Dicho comportamiento se atribuye a la formación de dímeros o una capa de producto de quinina formada durante la oxidación del BPA, donde estos productos parecen aislar parcialmente la superficie del electrodo al haber disminución significativa en la corriente después de la segunda medición (Dempsey et al., 2004), lo cual inactiva el electrodo.

El mecanismo exacto por el cual ocurre esta reacción no ha sido descrito. Zhihong Yan y colaboradores han propuesto un mecanismo de reacción a partir de resultados experimentales del BPA electrodepositado sobre un electrodo de carbón vítreo modificado con quitosano-grafeno (Chit- GR/GCE) por voltametría de barrido múltiple bajo irradiación ultravioleta (UV), para tratar de explicar las reacciones que ocurren en la interface del electrodo base carbón y el BPA ver figura 5 (Z. Yan et al., 2018).

Sin embargo, la mayor parte de mecanismos propuestos, no consideran la gran cantidad de grupos funcionales en la superficie del carbono. Por lo que no ha sido posible determinar si alguno de ellos es responsable de la quimisorción del BPA. En este contexto, los métodos de simulación computacional son de gran ayuda. Conforme avanzan las herramientas computacionales ha sido posible determinar parámetros termodinámicos que ayudan a caracterizar las propiedades de derivados del fenol y predecir sus interacciones con diferentes materiales (Suresh et al., 2012).

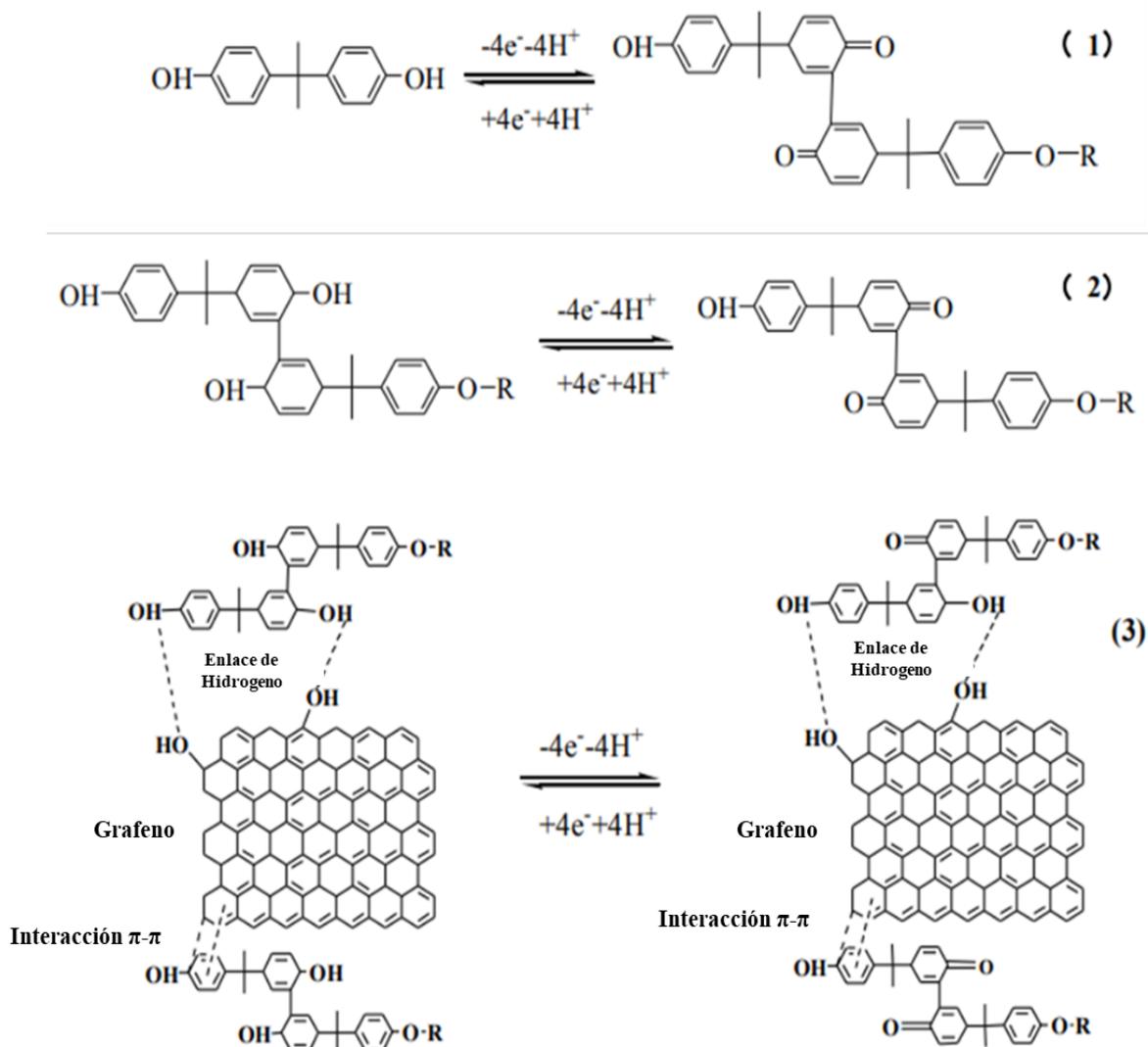


Figura 5. Mecanismo propuesto por Zhihong Yan y colaboradores. Descripción del comportamiento del BPA en la formación de dímeros (1 y 2) o una capa aislante de producto de quinina formada durante la oxidación del BPA (3) que inactiva el electrodo sensor (Z. Yan et al., 2018).

Estos modelos se consideran una excelente herramienta para describir procesos interfaciales. Especialmente la teoría de funcionales de la densidad (DFT), permite obtener parámetros termodinámicos y predecir mecanismos moleculares de reacción en presencia del solvente (Kotiloğlu et al., 2018; Wei, Li, Chen, Liang, Ma, Wei, ai, et al., 2020). Estas herramientas permiten la interpretación de datos experimentales, e incluso, conducir al diseño de electrodos para optimizar su fabricación, evitando reacciones intermedias indeseables, reduciendo horas de laboratorio y gasto de en materiales y reactivos. (Kotiloğlu et al., 2018; Wei, Li, Chen, Liang, Ma, Wei, Ai, et al., 2020). Previamente, algunos en grupos de trabajo se han utilizado estos métodos para estudiar la interacción de moléculas fenólicas que sufren procesos similares al BPA (Delgado-Avilez et al., 2022; Guevara-Martínez et al., 2022), encontrando que los grupos funcionales pueden ser causantes de la formación de posibles adsorciones.

## 1.5 Estudios de modelado computacional del BPA.

En la tabla 4, se presenta un resumen de las diversas contribuciones obtenidas mediante métodos computacionales, las cuales han facilitado el desarrollo de metodologías orientadas a optimizar el proceso de la completa degradación de estas moléculas. Muchos de estos estudios han sido validados experimentalmente. Como se ha mencionado, la DFT es una valiosa alternativa para describir el comportamiento de las moléculas frente a una superficie conductora y los posibles mecanismos de reacción que ocurren en condiciones específicas, considerando también la influencia del solvente.

Tabla 4. Aportaciones termodinámicas por métodos computacionales del BPA y de otros fenoles.

Aportación	Método computacional	Cita
Procesos de absorción del BPA en el tratamiento de agua.	DFT	(Crain et al., 2007)
Migración de BPA desde policarbonato alimentos simulados.	DM*	(Y. Zhang et al., 2020)
Explorar las interacciones entre BPA y una membrana de fosfolípidos.	DM	(Chen et al., 2016)
Estudio de las propiedades electrónicas y ácido-base del estado fundamental, y el mecanismo de la descomposición térmica del BPA.	DFT	(Al-Amri et al., 2018)
Estudio de las propiedades físicas, electrónicas y vibratorias de la molécula BPFL* sustituto de BPA en algunos productos: distancias de enlace, cargas atómicas naturales, energías de solvatación, momentos dipolares y frecuencias vibratorias.	DFT	(Kotiloğlu et al., 2018)
Evaluación de molécula orgánica biodegradable para sustituir al BPA	DFT, TD-DFT*	(Tirgir et al., 2015)
Simulación de la adsorción de BPA en estructuras orgánicas covalentes modificadas magnéticamente (TpND) en la purificación del agua. Exploraron las estructuras geométricas, propiedades energéticas y electrónicas del complejo.	DFT Y DM	(Wei, Li, Chen, Liang, Ma, Wei, Ai, et al., 2020)

**MD\*** Dinámica Molecular, **HF\*** Método de Hartree-Fock (HF), **TD-DFT\*** DFT dependiente del tiempo, **BPFL\*** fluoreno-9-bisfenol, **TpND\***: 1,3,5-triformilforoglucinol (Tp) y 1,5-nafalendiamina (ND).

Los resultados de simulaciones proporcionan una amplia gama de datos, y gracias al constante avance tecnológico tanto en software como en hardware, se ha incrementado la confiabilidad de los resultados computacionales, lo que ha llevado a un aumento en su utilización. Sin embargo, en el caso específico del BPA, existen pocos estudios teóricos realizados sobre esta molécula. Además, los modelos utilizados en dichos estudios presentan algunas deficiencias y no permiten representar las condiciones de estudio relevantes para esta tesis, lo que crea una oportunidad de investigación. Algunas metodologías que brinda DFT utilizadas para obtener información como la recopilada en la tabla 4, son el análisis de relajación de geometría, estructuras de bandas, densidad total de estados (TDOS), densidad parcial de estados (PDOS), densidad de carga, diferencia de densidad de carga en moléculas adsorbidas, funciones de Fukui, función trabajo (WF), potencial electrostático molecular (MED), orbitales naturales de enlace (NBO), potencial de ionización (IP) y afinidad electrónica (EA), entre muchas otras. En el segundo capítulo, se describirán brevemente algunas de estas metodologías, junto con sus ventajas y las condiciones necesarias para llevarlas a cabo (Takeuchi & Romero, 2019).

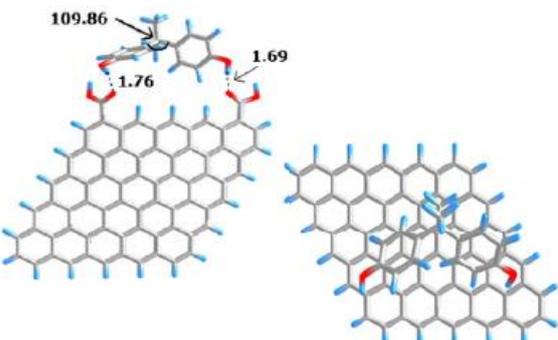
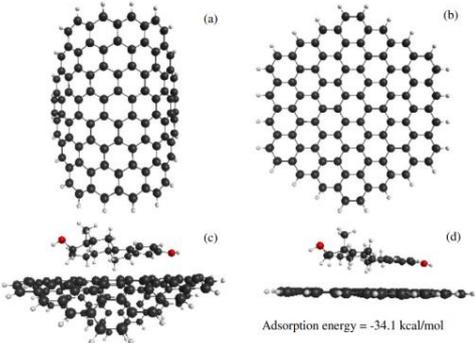
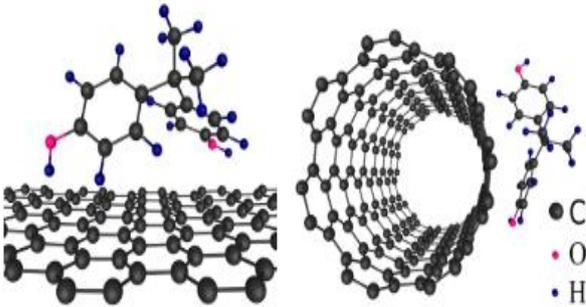
#### 1.5.1 Modelado computacional del BPA sobre superficies de carbono (mecanismos teóricos propuestos).

Son escasos los investigadores que han abordado las interacciones del BPA con diferentes materiales de carbono, empleando aproximaciones a los modelos de superficie del carbono. Estos enfoques se basan principalmente en una lámina finita de grafeno, que a su vez se funcionaliza en el plano basal o en el borde tipo zigzag con grupos oxigenados o simplemente terminaciones de átomos de hidrógeno. Sin embargo, estos estudios analizan la influencia de los grupos funcionales en el sistema de manera conjunta, sin considerar cada componente de manera aislada, lo que ha llevado a obtener resultados ambiguos. Estas contribuciones se encuentran resumidas en la tabla 5, donde se muestra su principal aportación y la representación gráfica del modelo de carbono utilizado.

Es importante destacar que, aunque ya existen investigaciones sobre el comportamiento de absorción del BPA utilizando materiales de carbón para su eliminación en aguas contaminadas, pocos estudios han empleado la Teoría del Funcional de la Densidad en sistemas periódicos. Es relevante mencionar que en estos trabajos han probado pocas funcionalizaciones y no se ha estimado de manera conjunta la presencia de funcionalizaciones en los diferentes modelos de grafeno: el plano basal y los bordes tipo silla y zigzag (Delgado-Avilez, 2020).

Finalmente, es de suma importancia extender la investigación del BPA en su estado oxidado, dado que durante su detección electroquímica experimenta una oxidación irreversible. Esto implica una alta probabilidad de encontrarlo en la disolución electroquímica. Estas consideraciones resaltan la necesidad de una representación más precisa de nuestro sistema para obtener datos más fiables que permitan identificar de manera específica los sitios activos en el electrodo donde se produzcan reacciones químicas importantes debido a la interacción con el BPA, como la pasivación del electrodo.

Tabla 5. Modelado computacional de superficies de carbono e interacciones con BPA.

Aportación	Representación gráfica de Modelado teórico	Cita
<p>Estudio de energías de adsorción entre el BPA y adsorbentes de grafeno y grafeno funcionalizado en el plano y borde. Utilizando una red finita de grafeno en zigzag con 25 celdas hexagonales. Se reportó fuerza de fisisorción, índices de carga, potencial electrostático y reactividad para analizar la estructura electrónica y DM*.</p>		<p>(Cortés-Arriagada et al., 2013)</p>
<p>Estudiaron el mecanismo de sorción mediante las energías de adsorción calculadas usando DFT, entre BPA sobre SWNT y BPA sobre grafeno.</p>		<p>(Zaib et al., 2012)</p>
<p>Comparan el funcional de correlación e intercambio especializado desarrollado por Berland e Hyldgaard vs. el método DFT-D2. Obtienen la energía de formación de complejos, análisis QTAIM de densidad electrónica y la energía de formación de complejos.</p>		<p>(Sozykin &amp; Bartashevich, 2022)</p>
<p>Evalúa mecanismos de adsorción del BPA sobre carbón activado, con cuatro grupos de anillos de benceno fusionados como modelo de superficie de y sitios de borde de silla; pristino y con grupos funcionales OH, COOH y CHO.</p>		<p>(Supong et al., 2019)</p>

SWNT\* Nanotubos de carbono de pared simple, DFT-D2\* Corrección de dispersión (pares de átomos) DFT, DM\* Dinámica Molecular.

## 1.6 Planteamiento del problema

La detección electroquímica del BPA se utiliza ampliamente debido a sus ventajas como alta sensibilidad, selectividad y de accesible adquisición que ofrece en comparación con otras metodologías de detección, además de la posibilidad de emplear una variedad de técnicas electroquímicas, así como electrodos modificados utilizando carbono como matriz. Sin embargo, se ha descrito en los párrafos anteriores la poca evidencia documental sobre la existencia de reacciones intermedias entre el BPA que puedan interactuar con la superficie del electrodo, por ejemplo, el crecimiento de capas no conductoras en la superficie, lo que resulta en la desactivación de la actividad electroquímica del sensor, más aún faltan evidencias que describan cómo ocurren para determinar el mecanismo de desactivación, especialmente esto resulta interesante para poder diseñar mejores sensores que no presenten el problema de desactivación. Para lograr esto existen desafíos que deben superarse, una de ellas asociadas a la interfase entre el material de electrodo y la molécula fenólica. Los fenómenos interfaciales son complejos, porque dependen de la composición del electrodo, concentración del electrolito y la molécula fenólica. Para representar la interfaz del electrodo utilizando modelos computacionales, se debe considerar que a medida que la estructura atómica a representar se vuelve más grande o compleja (mayor número de átomos), además de la dificultad de encontrar un modelo representativo, implica un mayor tiempo de cómputo. En este contexto, la DFT se presenta como un enfoque para estudiar individualmente estos procesos y comprender los mecanismos de reacción involucrados. Esto permite el diseño de nuevas superficies que promuevan únicamente las reacciones deseadas, sin comprometer el tiempo de laboratorio ni aumentar los costos de equipos y reactivos.

## 1.7 Justificación

Los procesos electroquímicos están asociados a fenómenos interfaciales de transferencia de carga (reacciones redox), entre el electrodo/ electrolito; para el caso particular de la presencia de moléculas fenólicas en electrolito, además se crean interacciones o reacciones secundarias.

Si bien se ha registrado la generación de una capa pasiva como producto de reacciones secundarias durante la detección de BPA en electrodos de carbono, persiste la carencia de pruebas empíricas que delineen con detalle el mecanismo de inactivación, así como su corroboración, es decir, el mecanismo por el que algunos procedimientos de sensado resultan exitosos y otros no. Esto se debe, en su mayoría, a la intrínseca dificultad o incluso imposibilidad de caracterizar los fenómenos interfaciales de manera directa (experimental). En este contexto, las técnicas computacionales han demostrado ser idóneas para indagar en estos procesos interfaciales y han arrojado resultados promisorios.

El análisis de la interfaz a través de modelos de superficie facilitará la descripción y predicción de las interacciones moleculares del BPA con la superficie de carbono funcionalizada. Este enfoque podría desempeñar un papel fundamental en la selección de materiales más adecuados y en el diseño de tratamientos electrocatalíticos mejorados.

## 1.8 Hipótesis.

El diseño computacional de la interface de electrodos de carbón modificado y su interacción con BPA en sus diferentes estados de oxidación ayudará a describir los procesos intermediarios de inactivación de sensores electroquímicos.

## 1.9 Objetivos

### 1.9.1 Objetivo general

Determinar posibles mecanismos químicos de pasivación en la interfase de electrodos de carbón durante su aplicación de sensor electroquímico del Bisfenol A mediante el modelo teórico computacional DFT.

### 1.9.2 Objetivos específicos

- I. Realizar una investigación amplia de los materiales utilizados en la detección de BPA.
- II. Generar los modelos de superficie y moléculas del modelo teórico.
- III. Simular la interacción molecular entre de la interface del electrodo del carbón y el BPA.
- IV. Describir las posibles reacciones de inactivación electroquímica del electrodo.
- V. Discutir que funcionalizaciones proporcionan interacciones que no interfieren en la detección de BPA y que otras la perjudican.

### 1.10 Alcances

El trabajo de tesis aborda el problema de la falta de comprensión sobre las reacciones intermedias que ocurren en la superficie del electrodo de carbono durante la detección electroquímica del BPA, específicamente, la inactivación de la actividad electroquímica. Para estudiar y comprender los mecanismos de reacción involucrados, se propone realizar un estudio teórico-computacional utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad.

Se propone generar modelos simplificados y su vez representativos que puedan capturar adecuadamente las interacciones químicas en la superficie del electrodo, incluyendo diferentes grupos funcionales presentes en los materiales de carbono.

Se justifica el uso de técnicas computacionales debido a las dificultades experimentales para caracterizar y comprender los fenómenos interfaciales. Se espera obtener evidencias computacionales que validen los resultados experimentales que anteriormente han reportado otros autores. La metodología se basa en modelos periódicos de la superficie del grafeno, considerando el plano basal y los bordes tipo silla y zigzag. Se estudiarán los mecanismos de

reacción entre los modelos del grafeno funcionalizado y el BPA en diferentes estados de oxidación.

Los resultados obtenidos permitirán identificar las funcionalizaciones responsables de la formación de la capa pasiva y describir las quimisorciones en la superficie del electrodo. También se investigará la capacidad de dimerización del BPA durante su detección. Los resultados del trabajo serán relevantes para el diseño de electrodos sensores y la metodología de preparación, con el objetivo de reducir las interacciones de inactivación en los electrodos.

En resumen, los alcances del trabajo se enfocan en investigar y comprender los mecanismos de reacción y la formación de capas pasivas en la detección electroquímica del BPA, utilizando modelos computacionales y considerando diferentes funcionalizaciones en la superficie del electrodo. Los resultados esperados tendrán implicaciones en el diseño de electrodos y la mejora de la sensibilidad en la detección del BPA.

## Capítulo 2. Marco Teórico

La Química Computacional o Teórica, es la obtención de información estructural de sistemas químicos a través de procesamiento de datos matemáticos cimentados en leyes fundamentales de la física. Inicialmente, la química teórica exponía fenómenos químicos mediante la física clásica, no obstante, su investigación y su desarrollo fue transformándose hasta ir incluyendo en ella la física cuántica. Esta rama de la física se fundamentó en las ecuaciones de Erwin Schrödinger, donde requerían el uso de herramientas computacionales para la resolución de cálculos y matemáticas avanzadas. Sin embargo, hasta inicios de los años setenta que los modelos cuánticos se utilizaron para resolver y calcular propiedades moleculares. En la actualidad, la Mecánica Cuántica se destaca como la única teoría capaz de proporcionar una interpretación precisa de las ecuaciones de movimiento de sistemas a escala molecular. A través de su formulación, es posible acceder a información estructural detallada de sistemas moleculares. No obstante, debido a la complejidad matemática inherente, aún se están desarrollando herramientas y métodos apropiados. En consecuencia, se recurre a diversas aproximaciones para abordar estos desafíos y obtener resultados prácticos (Martín, 2016; Sholl & Steckel, 2009).

Estas aproximaciones se emplean debido al elevado costo computacional de los cálculos mecánico-cuánticos en sistemas moleculares. Frecuentemente, se recurre a simplificaciones que se mantienen dentro del marco de la Mecánica Cuántica, como los métodos semiempíricos. Asimismo, en algunos casos, es posible aproximar los modelos y emplear la Mecánica Clásica, como ocurre en la mecánica molecular. (Cocula & Carter, 2005; Martín, 2016).

Una de las aproximaciones ampliamente utilizadas es la teoría de funcionales de la densidad (TFD o DFT por sus siglas en inglés: Density Functional Theory). Esta teoría es preferida principalmente debido a que las ecuaciones involucradas son más simples de calcular en comparación con las ecuaciones de muchos cuerpos de los métodos de función de onda u otras aproximaciones. Esto permite tratar sistemas de mayor tamaño, calcular más propiedades y obtener resultados satisfactorios, todo ello con un menor costo computacional (Cocula & Carter, 2005; Martín, 2016).

La implementación y aplicación de la química computacional permite investigar múltiples propiedades y comportamientos moleculares como los siguientes (Valles-Sánchez et al., 2014):

- La descripción de la geometría molecular abarca no solo las distancias y ángulos de enlace, sino también la capacidad de caracterizar la forma y los tamaños relativos de diversas moléculas y macromoléculas.
- Es posible estimar magnitudes termodinámicas en fases tanto gaseosas como condensadas para la energía de diversas especies químicas, abarcando intermediarios, estados de transición, estados excitados, entre otros.

- La reactividad química, se utilizan herramientas sofisticadas de la química computacional para calcular propiedades cinéticas, como constantes de velocidad y efectos isotópicos, entre otros.
- Las propiedades espectroscópicas, eléctricas y/o magnéticas de moléculas individuales.
- Las propiedades físicas de las fases condensadas. Una descripción precisa de las interacciones intermoleculares es un reto que mediante diversos métodos se puede abordar exitosamente.

El procedimiento general de la química computacional necesario para investigar las propiedades y comportamientos moleculares se muestra en la figura 6 (Valles-Sánchez et al., 2014):

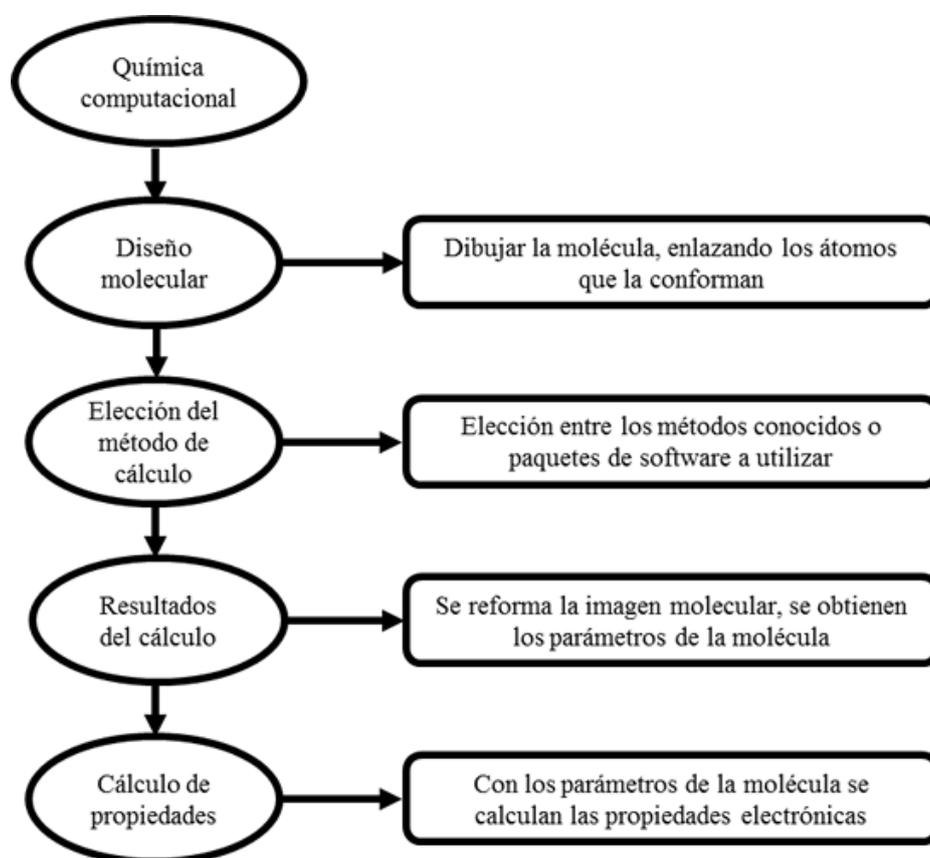


Figura 6. Procedimiento general de la química computacional, figura tomada y modificada (Valles-Sánchez et al., 2014).

## 2.1 Métodos computacionales

Muy pocos aspectos de la química se pueden calcular con exactitud, pero casi todos se han descrito en un esquema computacional cualitativo o cuantitativo aproximado. Estos métodos computacionales presentan ventajas y desventajas según sean las condiciones del sistema de estudio. En la tabla 6 se presentan el fundamento, intervalo de aplicación, ventajas y desventajas

de los principales métodos computacionales más utilizados: DM, Ab initio, DFT y Semi-empírico (Suárez, 2012).

Tabla 6. Comparación del fundamento, rango de aplicación, ventajas y desventajas de los principales métodos computacionales. Tabla tomada y modificada (Suárez, 2012).

Método	Fundamento	Rango de aplicación	Ventajas	Desventajas
<b>Mecánica molecular</b>	Potenciales de interacción, física clásica.	<b>1-10<sup>5</sup> átomos</b>	Se demanda poca potencia del ordenador, gran rapidez, muy eficientes en fases condensadas.	Aplicaciones delimitadas por el potencial del cálculo seleccionado, requiere datos experimentales.
<b>Ab initio</b>	Ecuación de Schrödinger y función de onda, utilizando matemáticas rigurosas.	<b>1-10<sup>2</sup> átomos</b>	Exactitud y precisión controlable, no requiere parámetros experimentales.	Cálculos lentos, los métodos más avanzados son muy complicados.
<b>DFT*</b>	Teorema de Kohn Sham y densidad electrónica.	<b>1-10<sup>3</sup> átomos</b>	Más rápido que Ab initio pero aplicación limitada.	Exceso de métodos, no hay pautas para mejorar los resultados.
<b>Semi-empírico</b>	Ecuación de Schrödinger y función de onda o Teorema de Kohn Sham y densidad electrónica.	<b>1-10<sup>4</sup> átomos</b>	Gran rapidez, fácil de usar. Bastante fiable en moléculas orgánicas, utiliza aproximaciones.	Errores no sistemáticos. Escasa fiabilidad en moléculas metálicas y especies inestables, requiere datos experimentales.

\*Algunos autores consideran a la DFT parte de los métodos ab-initio, ya que es una teoría exacta, que usa aproximaciones en la práctica.

Al observar con detenimiento la tabla 6, se puede deducir que no existe un “mejor” método, todo dependerá del sistema a analizar (naturaleza de la molécula), tamaño del modelo, tipo de recursos de la computadora y/o dispositivos disponibles, la exactitud requerida, así como la información necesaria y parámetros conocidos de la molécula. Estos factores son muy importantes a la hora de elegir un método de cálculo, ya que los métodos están clasificados por la cantidad de átomos a modelar (Suárez, 2012; Valles-Sánchez et al., 2014).

En este contexto, DFT es la aproximación más prometedora para la finalidad de esta tesis. Durante las siguientes secciones se describirán más características de esta metodología, las bases teóricas, las principales herramientas computacionales se necesitan para su aplicación, así como la visualización y análisis de sus resultados.

### 2.1.1 Introducción de la Teoría funcional de la densidad

Los métodos ab initio ordinariamente convergen hacia la solución exacta cuando todas las aproximaciones se reducen a magnitudes suficientemente pequeñas. Sin embargo, esta convergencia no es monotónica (no conserva el orden dado). Lo que significa que, en ocasiones, el cálculo más pequeño da el mejor resultado para una propiedad específica. Estos métodos a menudo requieren enormes cantidades de tiempo de procesamiento de la unidad central (CPU), memoria y espacio en disco del ordenador.

Un factor crítico en estos cálculos son las "funciones de onda base" o "funciones de estado base". Estas son un conjunto de funciones matemáticas utilizadas para describir la forma y distribución de los electrones alrededor de los núcleos en un sistema molecular. Estas funciones de base se utilizan como "bloques de construcción" para aproximarse a la función de onda electrónica del sistema molecular, que es fundamental para calcular propiedades y comportamientos químicos y físicos (Tsuneda, 2014).

El método más sencillo para calcular la función de onda es el método de Hartree-Fock (HF), pero a medida que aumentamos el número de funciones de onda base,  $N$ , el tiempo de cálculo necesario aumenta significativamente. De hecho, el tiempo de cálculo aumenta de manera exponencial con respecto a  $N$ . Esto significa que, si duplicas el número de funciones de onda base, el tiempo necesario para hacer el cálculo será 16 veces mayor. En otras palabras, un cálculo con el doble de funciones básicas llevará 16 veces más tiempo para completarse. Los cálculos que incorporan correlaciones suelen tener una escalabilidad aún peor que esta. En la experiencia, solo se pueden obtener soluciones considerablemente precisas cuando la molécula contiene alrededor de media docena de electrones o menos (Heldrich et al., 2004).

En general, los cálculos ab initio proporcionan resultados cualitativos sólidos y pueden ofrecer resultados cuantitativos cada vez más precisos a medida que las moléculas en estudio se tornan más pequeñas. No obstante, para superar algunas de las limitaciones asociadas con estos cálculos, DFT permite expresar la energía total del sistema en términos de la densidad electrónica total, en lugar de la función de onda. En este tipo de cálculos, se emplea un hamiltoniano aproximado, es decir, un operador matemático que describe la energía total de un sistema cuántico, utilizando una expresión aproximada para la densidad electrónica total. Los resultados obtenidos mediante DFT son altamente satisfactorios, y debido a su eficiencia computacional, se convierte en la única forma viable de abordar sistemas más complejos más allá de cierto grado de complicación.

Dentro de la DFT, se pueden distinguir dos metodologías de modelado: 1) modelos basados en orbitales centrados en átomos, que son útiles para el estudio de propiedades de moléculas y cúmulos de átomos, y 2) modelos extendidos o periódicos, que utilizan una expansión en ondas planas para describir la función de onda. Estos últimos son ventajosos para el modelado de sólidos tridimensionales, superficies y reacciones superficiales. Este trabajo, abordará la DFT aplicada a sistemas periódicos (Schwerdtfeger, 2011).

## 2.2 Códigos de resolución de estructura electrónica DFT.

De los distintos códigos informáticos de resolución de estructura electrónica, Quantum ESPRESSO es ampliamente utilizado en cálculos de DFT en sistemas extendidos, principalmente por ser un código abierto para cálculos de estructuras electrónicas y modelado de materiales a nanoescala, disponiendo de varias herramientas adecuadas para estos fines. Quantum ESPRESSO, que significa "Quantum op En Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization," se ha convertido en una distribución de códigos independientes e interoperables. La distribución consta de un conjunto básico "histórico" de componentes y un conjunto de complementos (plug-ins) que ejecutan tareas más avanzadas, además contiene una serie de paquetes de terceros diseñados para ser interoperables con los componentes principales. Generalmente se invita a los investigadores que están trabajando activamente en el ámbito de los cálculos de estructuras electrónicas a participar en el proyecto, ya sea contribuyendo con sus propios códigos o implementando sus ideas en los códigos existentes. (Giannozzi et al., 2009; Rubio-Pereda et al., 2017).

### 2.2.1 Herramientas computacionales

La visualización de datos es el proceso de representar información mediante imágenes o gráficos. En la actualidad, existen numerosos programas informáticos que permiten aplicar esquemas de coloración a los datos y trabajar con representaciones tridimensionales. Esta amplia gama de herramientas gráficas tiene diversos usos, como la visualización molecular, el cálculo interactivo y la generación de gráficos para la presentación de resultados. Con estas herramientas, es posible preparar las moléculas de interés, analizar parámetros, propiedades y reacciones relevantes, así como examinar los resultados obtenidos. Por ejemplo: Jmol, XcrySDen, Vesta, Burai, gnuplot, Materials Studio, son solo algunas de muchos programas (San-Fabián, 2023).

### 2.3 DFT en sistemas extendidos y método de la supercelda

La determinación de un cristal implica especificar las posiciones y tipos de átomos en la celda unidad, junto con las reglas para replicar dicha celda. La colección de posiciones y tipos de átomos dentro de la celda unidad se conoce como la "base", mientras que el conjunto de traslaciones utilizado para replicarla y formar el cristal completo se llama la "red de Bravais". En casos donde no hay periodicidad, como en el caso de moléculas, superficies y nanoestructuras, se construye una supercelda para representar estos sistemas. Esta supercelda asegura una distancia suficiente entre el sistema de estudio y sus réplicas en la dirección normal a la superficie, de manera que la interacción entre ellas sea insignificante. El estudio de las superficies, dentro de la aproximación de la supercelda, suele llevarse a cabo utilizando la geometría de una losa del material. Cada losa está compuesta por capas de átomos, lo que permite simular la adsorción de moléculas específicas al agregarlas sobre la capa superior.

La simulación de un cristal puede parecer complicada, ya que comúnmente se entiende como un sistema infinitamente extenso. Sin embargo, en la mayoría de los casos, los cristales

exhiben una alta simetría. Aprovechando esta propiedad, Bravais definió clases de cristales basadas en la simetría de la unidad repetitiva que compone la red de átomos. Estas unidades repetidas, conocidas como celdas unitarias, se repiten de manera uniforme en el espacio tridimensional para formar el sólido infinitamente extendido. Por lo tanto, es natural que la simulación teórica de una red cristalina extendida se reduzca a un problema de condiciones de contorno periódicas tridimensionales. La figura 7 es un esquema de la celda unitaria simulada de un cristal cúbico centrado en el cuerpo (bcc), que se representa aislado y luego repetido en las tres dimensiones del espacio (Cocula & Carter, 2005).

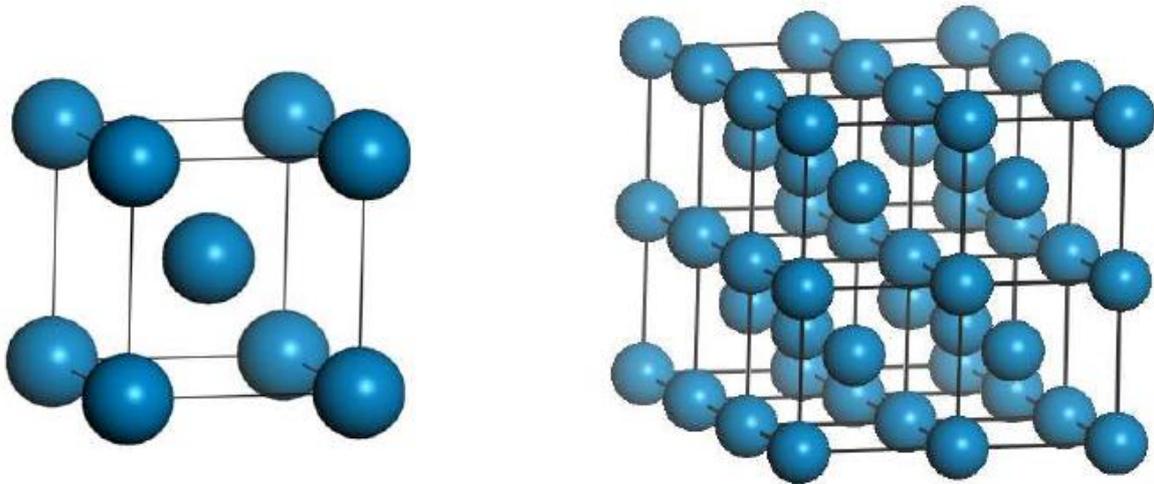


Figura 7. Representación esquemática de la supercelda de simulación. Imagen tomada de (Cocula & Carter, 2005).

La tarea de simular un sistema infinitamente extenso, como un cristal, a menudo implica simular una celda unitaria simple que contiene solo unos pocos elementos. Esto simplifica enormemente el problema a resolver y proporciona una representación rigurosa y precisa del sólido, ya que implícitamente modela el sistema infinitamente extenso mediante condiciones de contorno periódicas tridimensionales. Cabe destacar que otra forma de simular una red extendida sería modelar un grupo lo suficientemente grande para que los átomos en su centro se comporten como en un verdadero sólido masivo. Sin embargo, esto no siempre es muy preciso e introduce errores inherentes, como efectos de borde y anisotropía espacial del sistema modelado, que son características indeseables al simular cristales. No obstante, esto no significa que el método no pueda utilizarse también para simular sistemas que no necesariamente exhiben invariancia traslacional en las tres coordenadas espaciales. Como ejemplo extremo, el método se puede utilizar incluso para simular átomos aislados, y el principio se muestra esquemáticamente en la figura 8. La súper celda simplemente contiene el átomo aislado rodeado de vacío, y se repite en el espacio tridimensional mediante condiciones de frontera periódicas. Luego, se elige una celda lo suficientemente grande para que el átomo central no se vea afectado por sus imágenes periódicas; en otras palabras, la cantidad de vacío alrededor del átomo debe ser lo suficientemente grande como para evitar la superposición de las densidades de carga atómica entre las imágenes atómicas periódicas en el espacio.

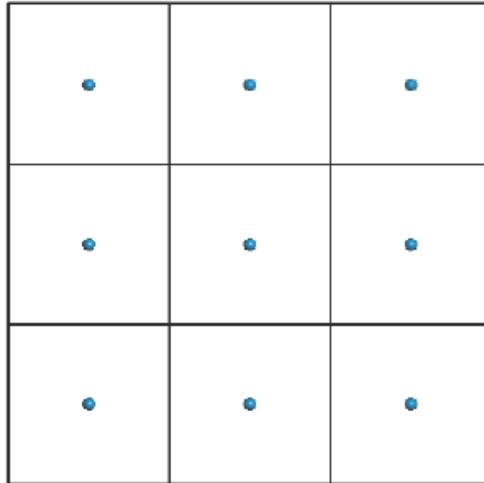


Figura 8. Representación esquemática de la supercelda de simulación proyectada en dos dimensiones de un átomo aislado. Imagen tomada de (Cocula & Carter, 2005).

Siguiendo esta idea general, es posible utilizar el método para generar todas las nuevas clases de sistemas, como defectos puntuales, vacíos y dislocaciones en la red cristalina; sistemas unidimensionales o sistemas cuasi unidimensionales como cables atómicos y nanotubos o sistemas bidimensionales como superficies e interfaces. Por ejemplo, una superficie suele ser modelado por una losa. Una vez más, las superficies no deben interactuar con sus imágenes periódicas, por lo que la cantidad de vacío debe elegirse lo suficientemente grande como para que la densidad de carga en la dirección normal de la superficie de la losa desaparezca mucho antes del límite de la supercelda. Además, para representar con precisión los efectos de la superficie, la losa debe elegirse lo suficientemente gruesa como para que las capas atómicas de la superficie se comporten como si estuvieran sujetas a un entorno similar al volumen dentro del centro de la losa (Cocula & Carter, 2005).

#### 2.4 Modelado computacional de materiales de carbono.

La amplia variedad de propiedades que presentan los materiales de carbono, los hace irremplazables en campos de aplicación muy diferentes. Debido a que los átomos de carbono pueden tomar tres tipos de hibridación de orbitales:  $sp^3$ ,  $sp^2$  y  $sp$ , que dan lugar sus estructuras básicas, este material suele ser analizado y clasificado mediante el uso de criterios estructurales (Tascón, 2007). El grafito tiene una estructura formada por láminas de grafeno apiladas entre sí a una distancia aproximada de 3.35 Å (Fig. 9 a), mientras que la fibra de carbón consta de una estructura formada por láminas de grafeno apiladas, que también se encuentran enrolladas entre sí, es decir, la fibra de carbono tiene una estructura sólida grafitica con poros interconectados y parcialmente funcionalizada (Fig. 9 b) (Chahal et al., 2018).

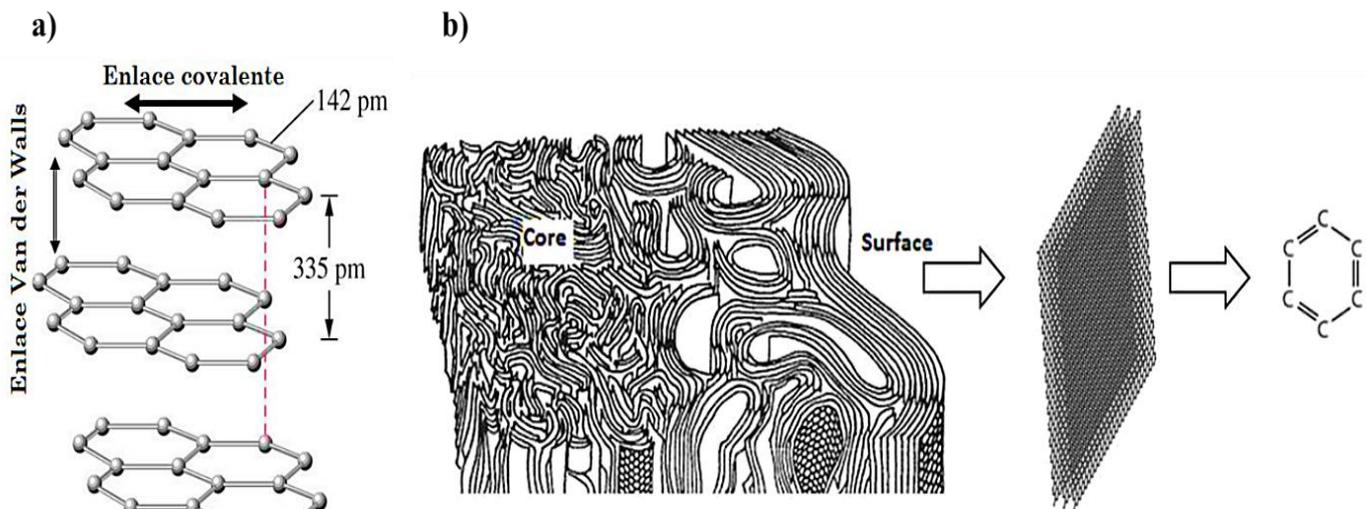


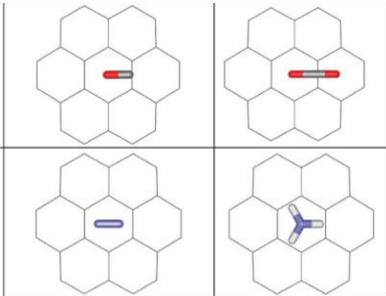
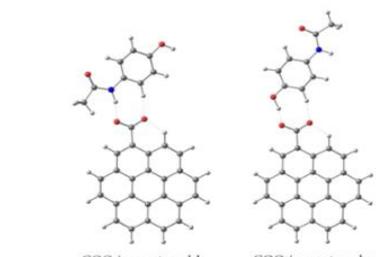
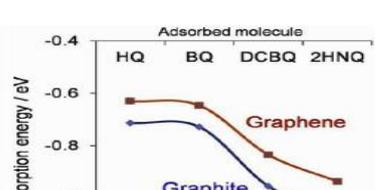
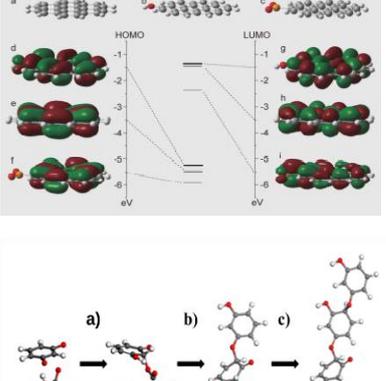
Figura 9. Representación de la estructura del grafito (a) y la fibra de carbono (b). Tomada y modificada de (Chahal et al., 2018).

Dado que la estructura nano o micrométrica tiene influencia sobresaliente en los fenómenos de transporte, pero no en la reactividad intrínseca, es viable el modelado vía estructuras gráficas. Existe una gran cantidad de reportes que demuestran que las estructuras tipo grafeno son capaces de capturar las interacciones químicas de superficies tipo grafito. El gran reto es desarrollar un modelo de superficie que represente el material de estudio de manera sencilla, ya que el aumentar el número de átomos en estos modelos, significa un enorme aumento en la etapa de diseño y el tiempo de cómputo (Chahal et al., 2018; Jaimes et al., 2017). En la tabla 7 se muestran algunas metodologías en orden cronológico de la aportación y representación gráfica del modelado teórico de estructuras de carbono.

Como se muestra en la tabla 7, un modelo, para ser útil, no necesita ser detallado, sino adecuado para representar el fenómeno en estudio. En general, un modelo simple, que reproduce resultados experimentales, al ser más fácil de aplicar, es más conveniente que uno complejo.

Tabla 7. Ejemplos de aportación y representación gráfica del modelado teórico de estructuras del carbono.

N/A = No aplica.

Aportación	Representación gráfica de Modelado teórico	Cita
<p>Rubeš et al. demuestran que la fisisorción de moléculas puede ser llevada a cabo incluso con moléculas de coroneno como modelo de superficie. Mostraron que el uso de modelos periódicos con PBE, base de ondas planas, y una hoja de grafeno describen bien datos experimentales conocidos de adsorción en carbonos grafiticos. De acuerdo con sus resultados, el error esperado al no considerar capas adicionales de grafeno no puede ser superior a 1 kJ mol<sup>-1</sup> (0.01 eV).</p>		<p>(Rubeš et al., 2010)</p>
<p>Kim et al. calcularon que una lámina de grafeno es solo 10% menos adsortiva que el grafito con número de capas infinito.</p>	<p>N/A</p>	<p>(H. Y. Kim et al., 2014)</p>
<p>Hernández-Valdés et al. estudiaron las interacciones químicas entre paracetamol y las funcionalizaciones del carbón activado. Usaron como modelo de superficie de carbón grafitico, una molécula de coroneno funcionalizada. Encontraron que la adsorción de paracetamol se favorece por la presencia de grupos COOH.</p>		<p>(Hernández-Valdés et al., 2015)</p>
<p>Jaimes et al. muestran que el cambio en energías de adsorción calculadas, cuando se adsorben diferentes quinonas en un modelo de una sola hoja de grafeno, respecto de dos hojas de grafeno, es ≈ 0.1 eV, adjudicables a interacciones de Van der Waals.</p>		<p>(Jaimes et al., 2018)</p>
<p>Wu et al. exploraron exitosamente la energía de adsorción de iones de vanadio en fibra de carbón, usando DFT y moléculas de coronenos como modelo de superficie.</p>		<p>(Wu et al., 2019)</p>
<p>Delgado et al. han demostrado mecanismos de adsorción del resorcinol en presencia del grupo COOH en modelos de grafeno tipo silla.</p>		<p>(Delgado-Aviles et al., 2022)</p>

### 2.4.1 Grafeno plano basal

El grafeno es un subconjunto de grafito que contiene átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  colocados en una red de panal en dos dimensiones (Tascón, 2007). Cada átomo de carbono

contribuye a la red de electrones deslocalizados en virtud de su orbital  $\pi$ . Idealmente, el grafeno es prístino sin ningún grupo funcional, ver figura 10. Sin embargo, se han caracterizado diferentes tipos de carbono y en ellas se pueden encontrar láminas de grafeno apiladas entre sí, donde muchas de ellas tienen grupos funcionales y se puede ver que, según el corte, la morfología de sus bordes puede cambiar (Nakayama et al., 1990).

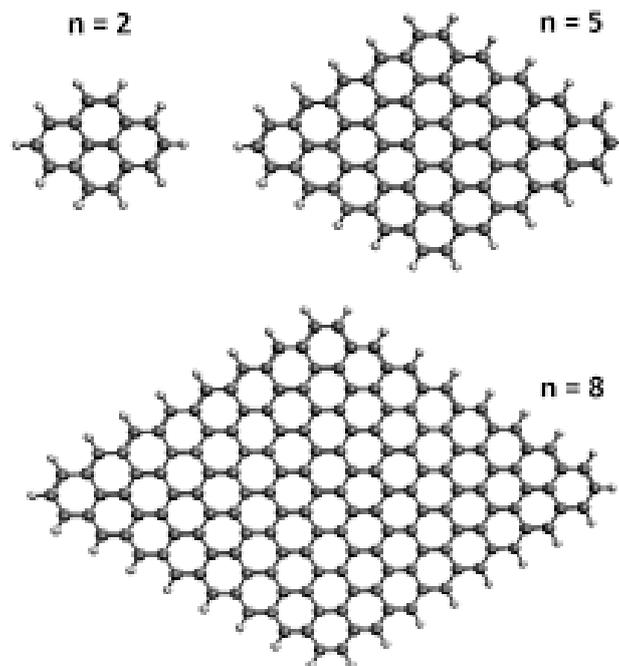


Figura 10. Representación del grafeno prístino con diferente número de átomos. Figura tomada de (Tascón, 2007).

#### 2.4.2 Bordes del grafeno: tipo silla y zigzag

Los bordes tipo silla y zigzag están naturalmente en las láminas de grafeno de los materiales de carbón, en mayor o menor cantidad según la estructura del material, su presencia modifica propiedades electrónicas, químicas y magnéticas únicas. Como resultado, los bordes de grafeno se han modelado ampliamente en los últimos años. También son llamados nanocintas de grafeno (GNR) con anchos estrechos que pueden generar una orientación cristalográfica de los bordes. Definidos por la orientación de los hexágonos en relación con la longitud de la cinta, los bordes quirales en GNR se pueden dividir en zigzag y bordes de silla. (Figura 11a–c).

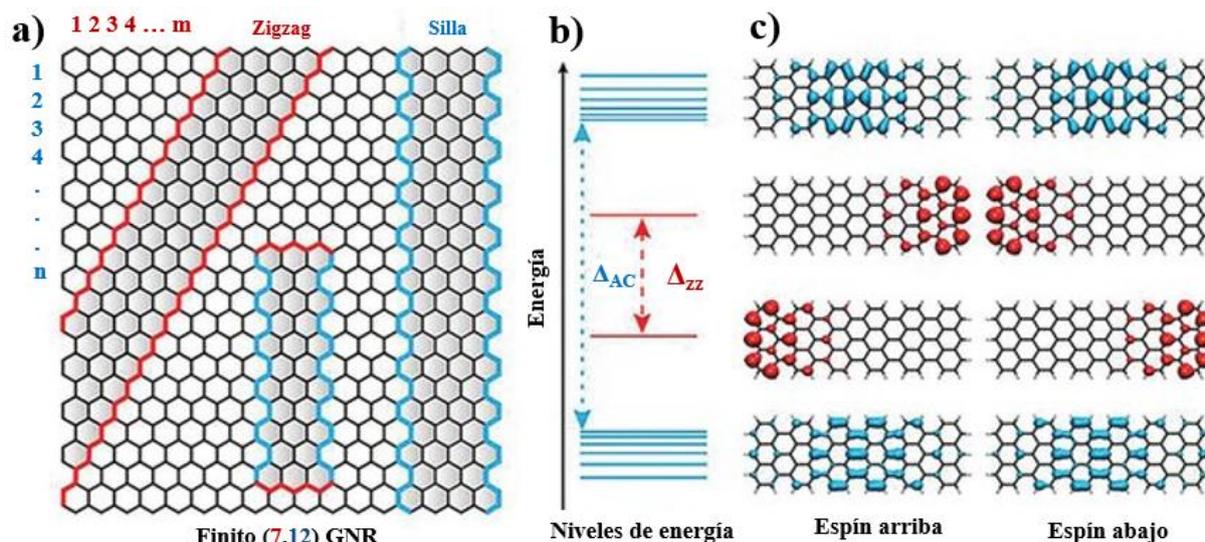


Figura 11. Esquema grafeno en estado basal y bordes. a) Bordes en zigzag y silla en GNRs monocapa. b) Niveles de energía. c) orbitales de espín de Kohn-Sham de estados localizados en el borde y los estados masivos energéticamente más cercanos. a–c). “Tomada y modificada de (Huang et al., 2020)”.

Las características estructurales de los GNR dependen directamente de los diversos métodos de fabricación. Se han dedicado importantes esfuerzos a la producción a gran escala de GNR con enfoques ascendentes y descendentes, como la deposición de vapor química (CVD), nanofabricación, método sonoquímico, litografía con nanocables, corte con un cuchillo de diamante, corte a nanoescala de grafeno usando nanopartículas de níquel, y descompresión de nanotubos de carbono (CNT) (Huang et al., 2020).

#### 2.4.3 Grupos funcionales en materiales de carbón

Las características de los compuestos de carbono se ven influenciadas por la disposición de sus cadenas y los tipos de átomos a los que están enlazados, es decir, por su estructura. Un grupo funcional, que puede ser un átomo o una disposición específica de átomos, reacciona de manera consistente y constituye la parte de la molécula responsable de su comportamiento químico, otorgándole propiedades distintivas. En muchos compuestos orgánicos, como el carbón, se encuentran presentes más de un grupo funcional (Porcel, 2016). Existe una gran variedad de grupos funcionales encontrados en materiales de carbono, los más comunes son los que contienen oxígeno: Alcohol, Aldehído, Cetona, Ácido carboxílico, Éster, Amida, entre otros (Li & Su, 2014; J. Yan & Chou, 2010). Estos se han encontrado por diferentes técnicas de caracterización en estos materiales, ver figura 12. También, se conoce que el tipo y cantidad de ciertos grupos funcionales se pueden dar preferencia hasta cierto grado, dependiendo del tipo de activación que se le da al material de carbón. Incluso hay metodologías para eliminar estos grupos funcionales del grafeno (grafeno reducido) (McCreery, 2008).

Una forma sencilla de poder ejemplificar el estudio de las propiedades de los grupos funcionales en materiales de carbón, es tratarlos como grafeno oxidado. Durante muchos años,

algunos autores intentaron representar como estaban distribuidos estos grupos funcionales sobre las láminas de grafeno y su probabilidad de encontrarlos en los bordes o el plano basal del grafeno, ver figura 12, donde se muestran las primeras representaciones de la capa GO que contienen grupos funcionales oxigenados, según con los datos experimentales obtenidos por diferentes estudios de caracterización en orden cronológicos de postulación. Comenzando por el Hofmann, Ruess, Scholz-Boehm, Nakajima Matsuo y Lerf-Klinowski. Entre sí, todas las representaciones presentan diferencias significativas como la formación, la deformación o rompimiento de los hexágonos del carbón y presencia de algunas funcionalizaciones y se discutía cual se acercaba más a las muestras reales (Szabó et al., 2006).

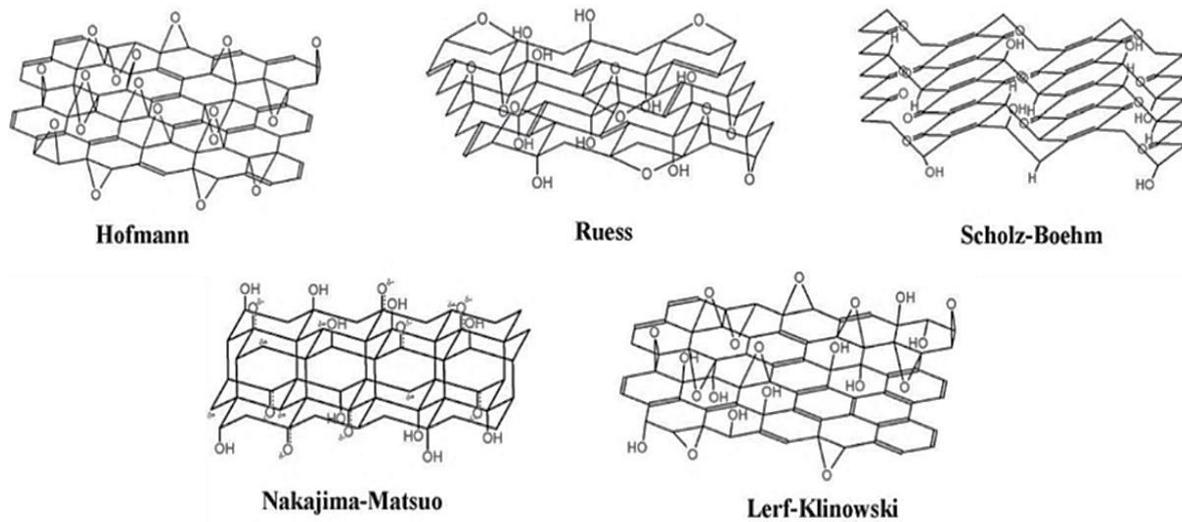


Figura 12. Primeras representaciones de la capa de óxido de grafito con grupos funcionales oxigenados. Imagen tomada y modificada de (Szabó et al., 2006).

Szabó y colaboradores, estudiaron las ventajas y desventajas de la estructura química en los modelos anteriores del óxido de grafito y propusieron un modelo basado en análisis elemental, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X, RMN de giro de ángulo mágico (MAS-NMR)  $^{13}\text{C}$ , espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, de reflectancia difusa, rayos X, espectroscopía de fotoelectrones e investigaciones de resonancia de espín de electrones. En la misma investigación, se caracterizó el porcentaje de carbono, oxígeno e hidrógeno mediante análisis elemental en función del grado de oxidación de las muestras de carbón estudiadas, dichos datos se muestran en la figura 13 (Szabó et al., 2006).

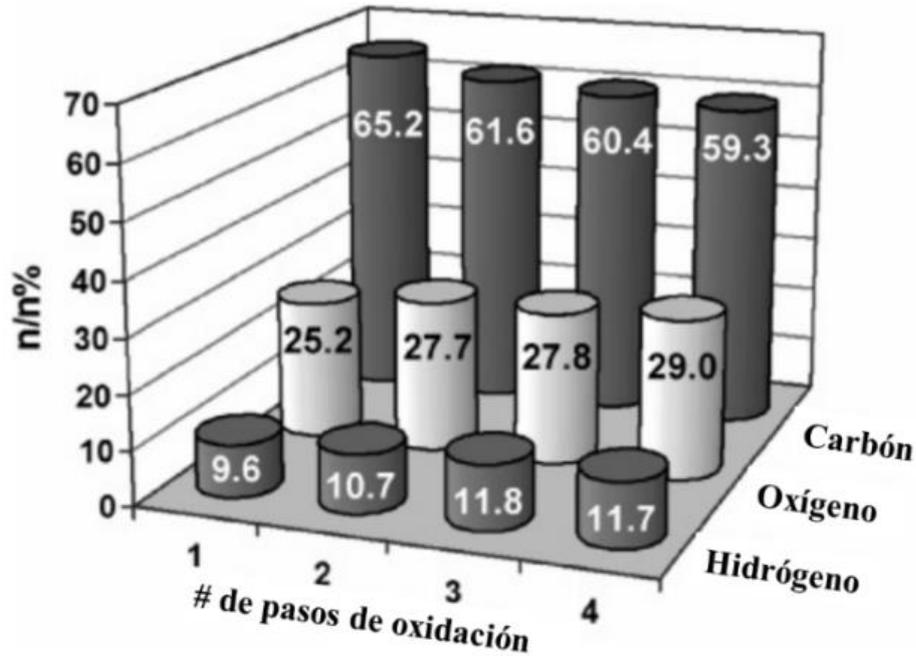


Figura 13. Resultados de análisis elemental en muestras de grafeno oxidado. “Tomada y modificada de (Szabó et al., 2006)”.

Ellos determinaron a partir de este estudio, que los GO consisten en carbono, oxígeno e hidrógeno y que la composición atómica de una muestra específica varía con los métodos y condiciones de síntesis (tiempo y temperatura de oxidación) y el origen y tamaño de grano (Szabó et al., 2006).

Las características estructurales de GO como material funcional prometedor siguen siendo ampliamente investigadas. Se han propuesto nuevas representaciones y se ha evaluado la presencia de otros grupos funcionales (Gao et al., 2009), además se ha implementado modelado teórico para describir resultados experimentales conocidos (Boukhvalov & Katsnelson, 2008; Casabianca et al., 2010). En la figura 14, se muestra como el GO se puede describirse como grafeno funcionalizado con muchos grupos unidos a los bordes y al plano basal como: carbonilo, carboxilo, hidroxilo, así como la terminación en hidrógeno (Figura 14 a). Otras publicaciones consideran la presencia del grupo aldehído, cetona, epóxido y cetónico (Figura 14 b) (Huang et al., 2020; Z. Wang et al., 2013).

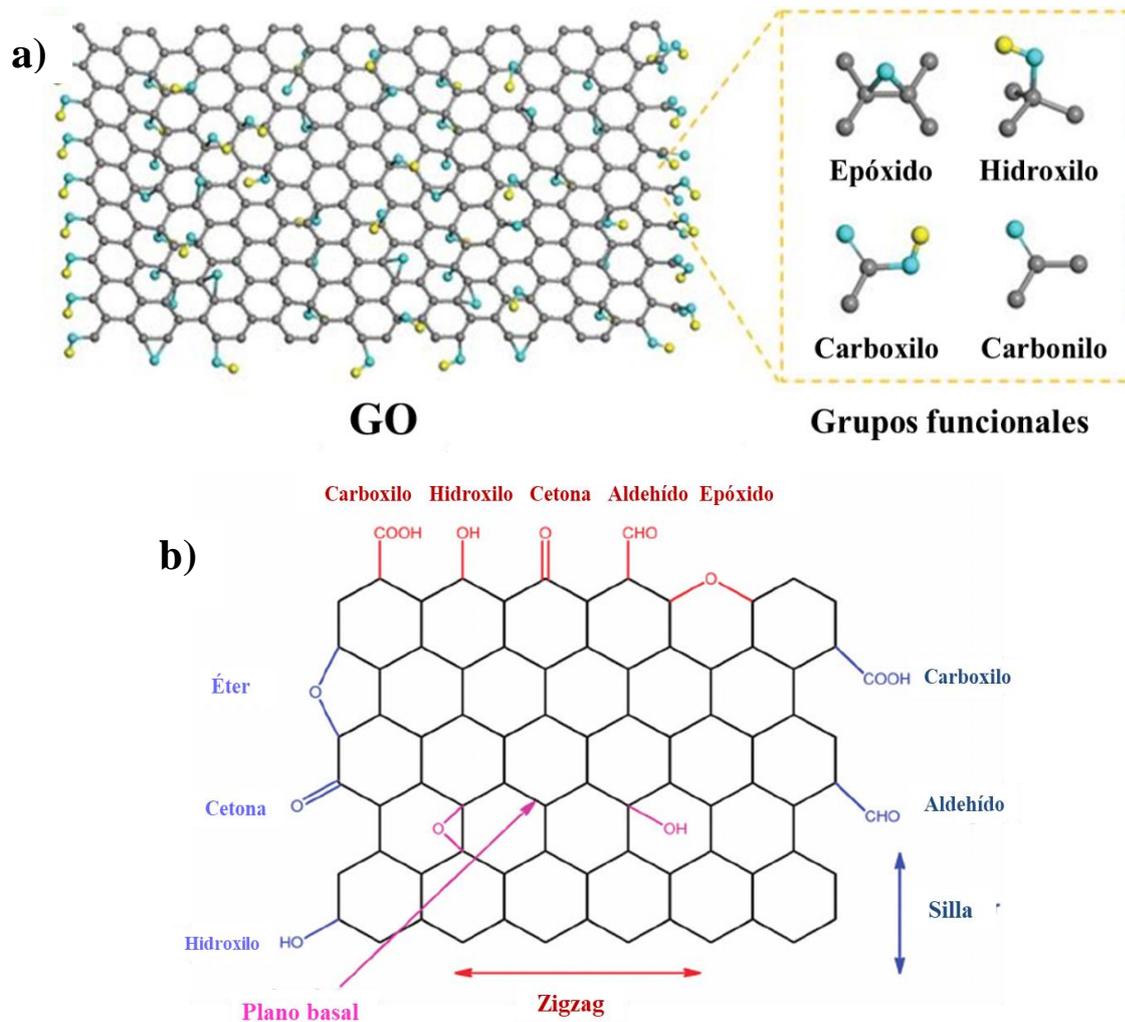


Figura 14. Modelos de diferentes grupos funcionales en materiales de carbón, a) Estructura molecular de GO, con cuatro tipos de grupos funcionales (Representación de H esferas amarillas y O esferas azules) (Huang et al., 2020). b) Esquemático del grafeno de color negro y grupos funcionales característicos del borde tipo silla en azul, zigzag en rojo y el plano basal en rosa (Z. Wang et al., 2013).

Se acepta ampliamente que los grupos funcionales que contienen oxígeno en el plano basal del grafeno existen en forma de grupos hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) y epóxido ( $-\text{O}-$ ), lo que ha sido confirmado experimentalmente. Sin embargo, la estructura completa de GO sigue siendo esquiva debido a la distribución aleatoria de los grupos hidroxilo y epoxi y debido a las diferentes condiciones de preparación de material. Por otra parte, se ha reportado la presencia del grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) en GO, generalmente, ocurriendo en los bordes, así como la existencia de grupos cetona en el plano basal del grafeno (Huang et al., 2020; Jaimes et al., 2017).

En la literatura se reporta que cuando a la superficie de las nanocintas de grafeno se unen grupos funcionales que contienen oxígeno, pueden presentar diferentes estructuras atómicas y propiedades electrónicas. También reportaron extensos cálculos de primeros principios para investigar la estabilidad relativa, las estructuras geométricas y las propiedades electrónicas de los GNR en zigzag (ZGNR) que incluyen varios grupos de oxígeno adsorbidos

y grupos hidroxilo en diferentes sitios, explorando el efecto de los defectos de vacantes inducidos en las configuraciones de los grupos de oxígeno e hidroxilo adsorbidos en GNR (Li & Su, 2014).

Esto reitera que representar estructuras de carbón, las cuales contienen una variedad de grupos funcionales según el método de obtención del carbono, a través de modelos del grafeno, es viable. Finalmente, la presencia de grupos funcionales le confiere ciertas propiedades al material, especialmente mayor reactividad (Huang et al., 2020; McCreery, 2008; Xie et al., 2019).

## 2.5 Bases teóricas /Primeros principios

La simulación de primeros principios ya sea de moléculas, sólidos, líquidos, nanoestructuras, entre otros, consiste en resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema compuesto por múltiples partículas, incluyendo núcleos y electrones. Hasta ahora, se ha logrado encontrar una solución exacta para el caso del hidrógeno. Sin embargo, cuando se trata del átomo de helio, compuesto por un núcleo y dos electrones, la situación se vuelve más compleja. En este caso, se está ante un problema de tres cuerpos que no puede resolverse de forma exacta (Takeuchi & Romero, 2019).

A medida que aumenta el número de átomos y sus respectivos electrones, el problema se convierte en uno de múltiples cuerpos, lo que requiere la aplicación de aproximaciones para su resolución. El cálculo de Hartree-Fock es el tipo más simple de cálculo ab initio utilizado en este contexto (Takeuchi & Romero, 2019).

Como se comentó al inicio de este capítulo, en las metodologías Ab-initio, es importante considerar algunos postulados de la mecánica cuántica (San-Fabián, 2023):

- *Existe una función matemática de un sistema aislado, tal que en dicha función se contiene toda la información significativa, denominada función de estado (funciones de onda) del sistema ( $\Psi$ ).*

La función de onda  $\Psi(r,t)$  es una función de las coordenadas de las partículas que contiene el sistema ( $r$ ) y del tiempo ( $t$ ). Esta función debe cumplir ciertas condiciones, como la continuidad y la simplicidad, y al ser evaluada al cuadrado  $|\Psi(r,t)|^2$ , representa la probabilidad de encontrar la partícula en un intervalo  $d\mathbf{r}$  alrededor de la posición  $\mathbf{r}$ . Esta función de probabilidad es integrable, lo que significa que la integral sobre todo el espacio de  $|\Psi(\mathbf{r},t)|^2$  es igual a la unidad.

- *Una aproximación adoptada para describir un sistema de varios electrones es modelar la función de onda y utilizar el principio variacional. Este principio establece que se obtiene igualdad solo cuando se evalúa el valor esperado utilizando la función de onda,  $\Psi = \Psi_0$  del estado base, la cual proporciona la energía más baja:*

$$E[\Psi_0] \leq \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.1)$$

Para la expresión 2.1, es necesario emplear la notación de Dirac, que es la convención estándar para representar estados cuánticos en la teoría de la mecánica cuántica. Esta notación también se utiliza para denotar vectores abstractos y funciones lineales en el ámbito de la matemática pura. En su forma más básica, puede entenderse como una notación abreviada que facilita la representación de la mayoría de las operaciones entre operadores y funciones. En la tabla 8 se muestra su simbología y definición (Porcel, 2016; Takeuchi & Romero, 2019; Tsuneda, 2014).

Tabla 8. Definiciones de los símbolos de la notación de Dirac. Tabla tomada de (Cedillo, 2023).

nombre	símbolo	definición
ket	$ g\rangle \equiv g(x)$	función
bra	$\langle f  \equiv f^*(x)$	función conjugada
braket	$\langle f g\rangle \equiv \int f^* g$	integral entre una función y otra conjugada

Finalmente, hay un postulado relevante que liga la función de onda con el tiempo, dada por la ecuación de Schrödinger:

- *La función de estado viene ligada con el tiempo por la siguiente relación:*

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad \text{o} \quad \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}\Psi \quad (2.2)$$

Donde  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano, asociado con la energía del sistema. Debido a la dificultad que presenta la resolución de la ecuación anterior, se simplifica asumiendo que la función de onda  $\Psi(r, t)$  es de variables separables en posición y tiempo, generando dos ecuaciones que se pueden resolver independientemente (San-Fabián, 2023).

$$\Psi(r, t) = \Psi_0(\mathbf{r})\varphi(t) \quad (2.3)$$

Aplicando el operador  $\hat{H}$  a esta ecuación, obtenemos:

$$\hat{H}\Psi = \hat{H}\Psi_0(\mathbf{r})\varphi(t) = \varphi(t)\hat{H}\Psi_0(\mathbf{r}) \quad (2.3.1)$$

Y se llega a dos ecuaciones, donde  $Ce$  es una constante de normalización:

$$\frac{i\hbar}{\varphi(t)} \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = W \Rightarrow \varphi(t) = Ce^{-iWt/\hbar} \quad (2.4)$$

$$\frac{1}{\Psi_0(\mathbf{r})} \hat{H}\Psi_0(\mathbf{r}) = W \quad \Leftrightarrow \quad \hat{H}\Psi_0(\mathbf{r}) = W\Psi_0(\mathbf{r}) = E\Psi_0(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

Esta es la ecuación de autovalores para estados estacionarios:

$$\hat{H}\Psi_0(\mathbf{r}) = E\Psi_0(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

La Química Cuántica trata sobre cómo resolver esta ecuación para sistemas de interés químico (átomos, moléculas, sólidos extendidos), considerando algunos principios fundamentales (San-Fabián, 2023; Takeuchi & Romero, 2019):

- El principio de incertidumbre
- El principio de correspondencia de Bohr
- El principio de superposición de estados
- El principio de exclusión de Pauli
- Entre otros

## 2.6 Teoría de Funcionales de la densidad

Antes de hablar sobre las bases de la teoría, se tiene que definir lo que se entiende por funcional. El significado de funcional difiere del concepto mucho más familiar de una función, que es la asignación de un número a otro número. En cambio, un funcional es una variable cuyo valor depende de todos los valores que puede asumir otra variable a través de una función. Para distinguir la notación de un funcional de una función, por lo general se utilizan corchetes  $f[x]$ . En DFT la variable primordial es la densidad electrónica y no la función de onda, resultando en un esquema muy eficiente desde el punto de vista computacional. La DFT establece que cualquier propiedad (en particular la energía total) de un sistema de muchas partículas, sujeto a un potencial externo  $v_{ext}(\mathbf{r})$ , es un funcional solamente de la densidad electrónica del estado basal  $\rho(\mathbf{r})$  (San-Fabián, 2023).

### 2.6.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Esta teoría se basa en los teoremas de Hohenberg y Kohn publicados en 1964. El primer teorema es conocido como "Teorema de la existencia y unicidad" dice que: Para todos los aspectos de la estructura electrónica de un sistema de electrones interactuantes en su estado fundamental, bajo la influencia de un potencial 'externo'  $V(\mathbf{r})$ , hay una correspondencia uno a uno entre la densidad de estado basal de carga electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  y  $V(\mathbf{r})$ .

$$V(\mathbf{r}) \Rightarrow \rho(\mathbf{r}); \quad \rho(\mathbf{r}) \Rightarrow V(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

Una consecuencia de este teorema es que las funciones de onda para todos los estados (basal y excitado) quedan determinados, conociendo tan solo su  $\rho(\mathbf{r})$  del estado basal. No pueden existir dos potenciales  $V(\mathbf{r})$ , diferentes entre sí, que generen la misma densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  (Takeuchi & Romero, 2019).

Este teorema permite escribir a la energía como un funcional de la densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{r})$ , el cual tendrá contribuciones de la energía cinética,  $T[\rho]$ , de la interacción electrón electrón,  $V_{ee}[\rho]$ , y de la interacción núcleo electrón,  $V_{ne}[\rho]$ , con lo que (Martín, 2016; Takeuchi & Romero, 2019):

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho] \quad (2.8)$$

En este caso se está haciendo énfasis en la dependencia de la energía con el potencial externo,  $V(\mathbf{r})$ . Sustituyendo a la interacción núcleo electrón,  $V_{ne}[\rho]$  por  $\int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ , la anterior expresión se puede escribir como:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.9)$$

Definiendo al funcional de Hohenberg y Kohn (HK) como:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.10)$$

Y la energía toma la forma:

$$E_v[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

Al funcional de HK también se le llama funcional universal, al no tener dependencia explícita en el potencial externo. Se debe mencionar que este teorema afirma la existencia del funcional de HK pero de ninguna modo presenta una forma de cómo construirlo (Galván et al., 2022; Takeuchi & Romero, 2019).

En consecuencia, un sistema queda completamente definido al especificar su número de electrones ( $N$ ) y su potencial externo  $V(\mathbf{r})$ . Dado que el número de electrones queda determinado por la densidad del estado fundamental, el primer teorema de Hohenberg y Kohn establece que no puede existir dos sistemas distintos con la misma densidad electrónica en su estado fundamental. En este contexto, "distintos" implica que difieren en más de una constante (Takeuchi & Romero, 2019).

El segundo teorema establece un principio variacional, permite definir un funcional para la energía  $E[\rho]$  en términos  $\rho(\mathbf{r})$ , para cualquier  $V(\mathbf{r})$ , válido para un  $V(\mathbf{r})$  en particular, la energía exacta del estado basal del sistema será el mínimo global del funcional y la densidad que minimiza el funcional será la densidad exacta  $\rho_0(\mathbf{r})$  del estado basal (Galván et al., 2022).

$$E_v[\rho_0] \leq E_v[\rho] \quad (2.12)$$

Donde  $\rho_0$  representa la densidad electrónica del estado basal y  $\rho$  representa una densidad electrónica que cumple con  $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$ , y no necesariamente corresponde a  $\rho_0$ .

La energía en 2.12 en términos del funcional de Hohenberg-Kohn, evaluada para la densidad correcta del estado base  $\rho_0(\mathbf{r})$ , es más baja que para cualquier otra densidad. Por lo tanto, la densidad del estado base es la que minimiza la energía del estado base (Takeuchi & Romero, 2019).

## 2.6.2 Ecuaciones de Kohn-Sham

Kohn y Sham presentaron una forma de aproximar el funcional universal abriendo camino a las aplicaciones prácticas de la DFT. El sistema de electrones que interactúan se mapea en un sistema auxiliar de electrones que no interactúan entre ellos y que además tiene la misma densidad del estado basal  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Con el propósito reemplazar al sistema de muchos cuerpos interactuantes por otro sistema auxiliar de partículas no-interactuantes que pueda ser resuelto de manera mucho más sencilla. Se asume que la densidad y la energía del estado basal del sistema original (interactuante) son idénticas a las del sistema auxiliar o ficticio propuesto (no-interactuante), este último se puede representar como una combinación de orbitales de un electrón (orbitales de Kohn-Sham), utilizando como base el segundo teorema de Hohenberg y Kohn.

Posteriormente, Kohn y Sham expusieron que el funcional de la energía puede formularse en términos conocidos, agrupando lo desconocido en un término adicional llamado energía de intercambio-correlación,  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ .

La dificultad que se expresa es que el funcional,  $E_{XC}$ , es desconocido para sistemas en los que la densidad de carga electrónica cambia en el espacio (que es lo usual). Sin embargo, para sistemas en los que  $\rho(\mathbf{r})$  es uniforme, la  $E_{XC}$  puede calcularse con exactitud. Una de las aproximaciones más utilizadas es LDA (Local Density Approximation) (Martín, 2016).

En esta aproximación, se divide el cristal en pequeños elementos de volumen, dentro de los cuales se asume que la densidad electrónica es uniforme. Por lo tanto, la energía del sistema se convierte en una función de la densidad de carga electrónica,  $\rho(\mathbf{r})$ , que se descompone de la siguiente manera en (2.13):

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r})V_{ee}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.13)$$

$T[\rho(\mathbf{r})]$ : Representa la energía cinética de los electrones.

$\int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ : Es la interacción de los electrones con un potencial externo.

$\frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r})V_{ee}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ : Interacción electrón-electrón. Incluye la interacción de los electrones consigo mismos, pero no considera el efecto de apantallamiento llamado agujero de intercambio-correlación.

$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ : Corresponde a la energía de intercambio-correlación, la cual es el componente más complejo y aún desconocido en muchos casos.

El término  $\frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r})V_{ee}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  tiende a sobrevalorar la interacción coulombica causado por la repulsión entre electrones debido a la interacción de correlación (repulsión electrostática) y la interacción de intercambio (basada en el principio de exclusión de Pauli, que implica la repulsión entre electrones cercanos con la misma orientación de espín). Esta repulsión da lugar

a una disminución en la densidad de carga electrónica alrededor de cada electrón, lo que se ilustra en la figura 15. (Martín, 2016; Takeuchi & Romero, 2019).

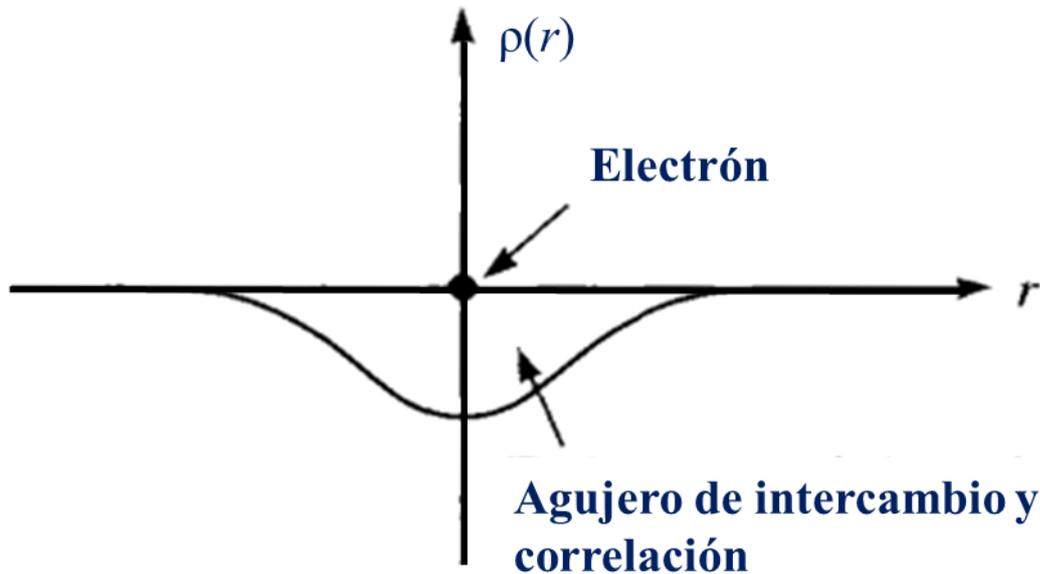


Figura 15. Agujero de intercambio y correlación: Disminución de la densidad de carga electrónica en los alrededores de cada electrón. Tomado y modificado de (Martín, 2016).

Siguiendo el proceso típico del método de variaciones y utilizando la técnica de multiplicadores de Lagrange, se obtiene la energía con respecto a los orbitales con la restricción del número de electrones constante.

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.14)$$

Este proceso conduce a las ecuaciones de Kohn-Sham. El sistema de electrones que interactúan, se mapea en un sistema auxiliar de electrones que no interactúan entre sí y tienen la misma densidad que el estado base,  $\rho_0(\mathbf{r})$ . La densidad electrónica del sistema ficticio se puede representar como una suma de orbitales de un electrón, conocidos como orbitales de Kohn-Sham (2.15).

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \rho_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

En esta ecuación,  $\rho_s(\mathbf{r})$  es la densidad electrónica ficticia que representa la distribución de electrones en el sistema no interactuante. Las funciones de onda  $\phi_i(\mathbf{r})$  son las  $N$  soluciones de menor energía de las ecuaciones de Kohn-Sham, que se expresan de manera más compacta en (2.16):

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.16)$$

El  $\hat{H}_{KS}$  es el Hamiltoniano de Kohn-Sham, que describe la energía cinética y la interacción efectiva entre los electrones ficticios en este sistema no interactuante. Cada  $\phi_i(\mathbf{r})$  representa un orbital de Kohn-Sham, que es una función de onda asociada a un electrón en este sistema auxiliar. El  $\hat{H}_{KS}$  se compone de dos términos (Takeuchi & Romero, 2019):

$$\hat{H}_{KS} = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff} \right] \quad (2.17)$$

El primer término,  $-\frac{1}{2}\nabla^2$ , representa la energía cinética de los electrones ficticios en el sistema no interactuante.

El segundo término,  $V_{eff}$  es el potencial efectivo que describe la interacción de los electrones ficticios con su entorno. Este  $V_{eff}$  se descompone en tres partes:

$V_{ee}$  : El potencial de Hartree, que describe la interacción entre los electrones ficticios debido a su propia carga.

$V_{xc}$ : El potencial de intercambio-correlación, que tiene en cuenta las interacciones electrónicas más allá del efecto de Hartree.

$V$  : El potencial externo, que representa la interacción de los electrones ficticios con cualquier campo eléctrico externo presente en el sistema:

$$V_{eff} = V + V_{xc} + V_{ext} \quad (2.18)$$

Estas ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven mediante un algoritmo iterativo conocido como el método de autoconsistencia. En este método, se propone una densidad electrónica inicial que se recalcula iterativamente utilizando las ecuaciones mencionadas hasta que converja a una solución consistente (Martín, 2016; Rubio-Pereda et al., 2017).

### 2.6.3 Cálculo auto consistente de la densidad

Kohn y Sham introdujeron un enfoque autoconsistente (posteriormente se han propuesto otras variantes) para determinar la densidad electrónica y la energía mediante la minimización del funcional de energía. En este método, se elige una densidad inicial, se resuelven las ecuaciones de Kohn y Sham (las cuales minimizan la energía), y se obtienen los autovalores y nuevos orbitales. La densidad asociada a estos últimos se calcula y se compara con la densidad inicial propuesta. Si coinciden, se determinan los demás parámetros del sistema. En caso contrario, se ajusta ligeramente la densidad y se repite el cálculo de manera iterativa hasta lograr la convergencia, es decir, hasta que la densidad final concuerde con la inicial.

Así se logra significativamente simplificar un problema con numerosos grados de libertad. Este método permite analizar con bastante precisión las interacciones entre un gran número de moléculas. Además, reduce considerablemente la carga computacional al emplear la densidad en lugar de las posiciones de las partículas, ya que solo implica tres grados de

libertad en comparación con los  $3N$  (coordenadas espaciales de todos los electrones en el sistema) (Takeuchi & Romero, 2019).

#### 2.6.4 Implementación de la energía de intercambio y correlación en la DFT

Los resultados de Kohn, Hohenberg y Sham mostraron que el estado fundamental buscado se puede encontrar minimizando la energía de un funcional de energía, y que esto se puede lograr encontrando una solución autoconsistente para un conjunto de ecuaciones de una sola partícula. Solo hay una complicación crítica en esta formulación: para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, debe especificarse la función de correlación e intercambio, la cual es muy difícil de deducir y, de hecho, la verdadera simplemente no se conoce.

Hay un caso en el que este funcional se puede derivar exactamente: el gas uniforme de electrones. En esta situación, la densidad electrónica es constante en todos los puntos del espacio, lo que es bastante simplificado en comparación con sistemas materiales reales. Aunque es una simplificación extrema, proporciona una forma práctica de usar las ecuaciones de Kohn-Sham. Para esta aproximación se utiliza la densidad local para definir la aproximación al funcional de intercambio-correlación, llamada Aproximación de Densidad Local (LDA, por sus siglas en inglés) (Sholl & Steckel, 2009; Tsuneda, 2014).

Esta aproximación, simplifica las ecuaciones de Kohn-Sham. Sin embargo, es importante entender que no resuelve exactamente la ecuación de Schrödinger real porque no usa la función de correlación e intercambio real. La búsqueda de funcionales que representen mejor la naturaleza es un área clave de investigación en la química cuántica, y existen diversas aproximaciones, como las de Gradiente Generalizado (GGA, por sus siglas en inglés) y otras, además de la LDA, que son ampliamente conocidas, y otros están en proceso de desarrollo. Como ejemplo, la GGA, utiliza información sobre la densidad electrónica local y el gradiente local en la densidad electrónica. Se podría pensar que, porque la GGA incluye más información física que la LDA, debe ser más precisa. Sin embargo, eso no siempre puede ser cierto.

Dado que distintos funcionales producirán resultados ligeramente diferentes para cualquier configuración específica de átomos, es crucial indicar qué funcional se empleó en un cálculo particular (Sholl & Steckel, 2009).

En la figura 16, se muestran distintas aproximaciones para la formulación del funcional de correlación e intercambio (Tsuneda, 2014) :

- LD y LSD: Funcionales que sólo dependen de la densidad ( $\rho$ ) (Local Density) o de la densidad de espín ( $\rho_\alpha, \rho_\beta$ ) (Local Spin Density).
- GGA: Funcionales que, además, hacen uso de del gradiente de la densidad ( $\nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta$ ) (Generalized Gradient Approximation).
- Meta-GGA: Funcionales que utilizan términos relacionados con la energía cinética ( $\nabla^2\rho$ ), junto a la densidad y el gradiente de la densidad.
- Híbridos, Hyper-GGA: Que incluyen una parte del intercambio exacto.

- LC-, CAM-,  $\omega$ -: Incluyen una corrección de largo-rango en el funcional de intercambio.
- Con Dispersión: Que incluyen términos de dispersión de largo rango, tipo van der Waals (GD2, D3, GD3BJ).

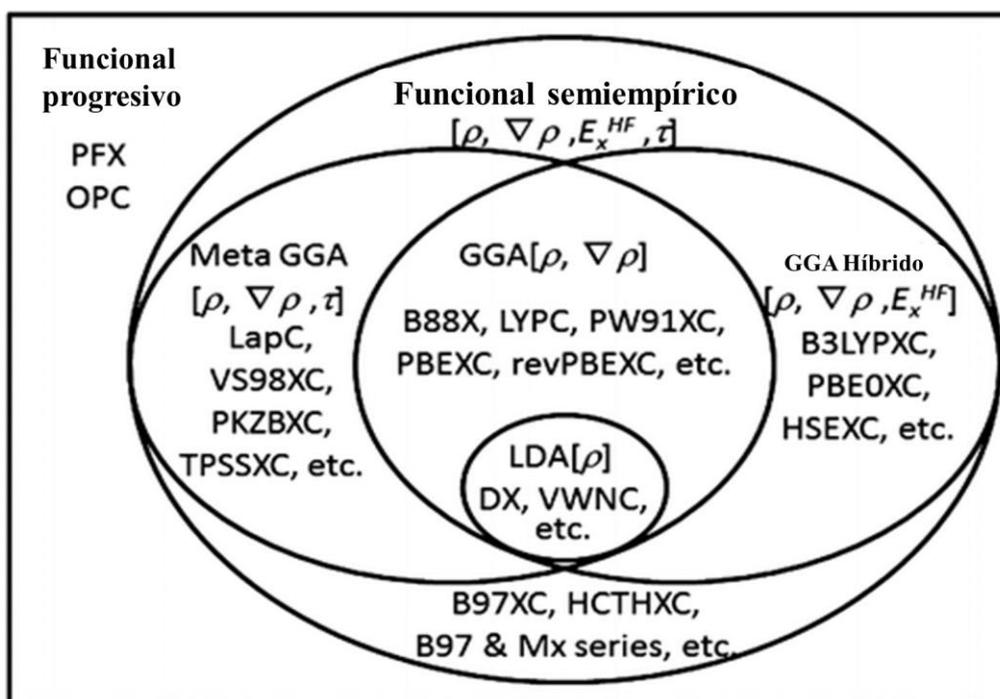


Figura 16. Mayoría de los métodos que están utilizables en la actualidad. El sufijo "X" y "C" indica intercambio y correlación, respectivamente. Figura extraída y modificada de (Sholl & Steckel, 2009).

Los nombres de los funcionales están asociados con la fecha de su propuesta y el nombre de sus constructores, por ejemplo, los de intercambio:

- S: Slater, 1974.
- B: Becke, 1986.
- PW91: Perdew y Want, 1991.
- mPW: PW modificado por Adamo y Barone en 1998.
- G96: Gill, 96.
- PBE: Perdew, Burke y Ernzerhof, 1996.
- O: Handy, 2001.
- TPSS: Tao, Perdew, Staroverov y Scuseria, 2003.
- BRx : Becke, 1989.
- PKZB : Perdew, Kurth, Zupan y Blaha, 1999.
- wPBEh (HSE): Heyd, Scuseria y Ernzerhof, 2009.
- PBEh: revisión Ernzerhof 1998.

Para establecer alguna racionalización en la cantidad de propuestas existentes, en el año 2000 John Perdew analizó la mayoría de las funcionales existentes y generó lo que se ha

dado a llamar la escalera de Jacob, donde estratifica las metodologías en función de su complejidad y potencial desempeño para lograr la precisión química. Recomienda que para el desarrollo sólido de la teoría se propongan funcionales libres de parámetros empíricos, figura 17 (Mardirossian & Head-Gordon, 2014; Tsuneda, 2014).

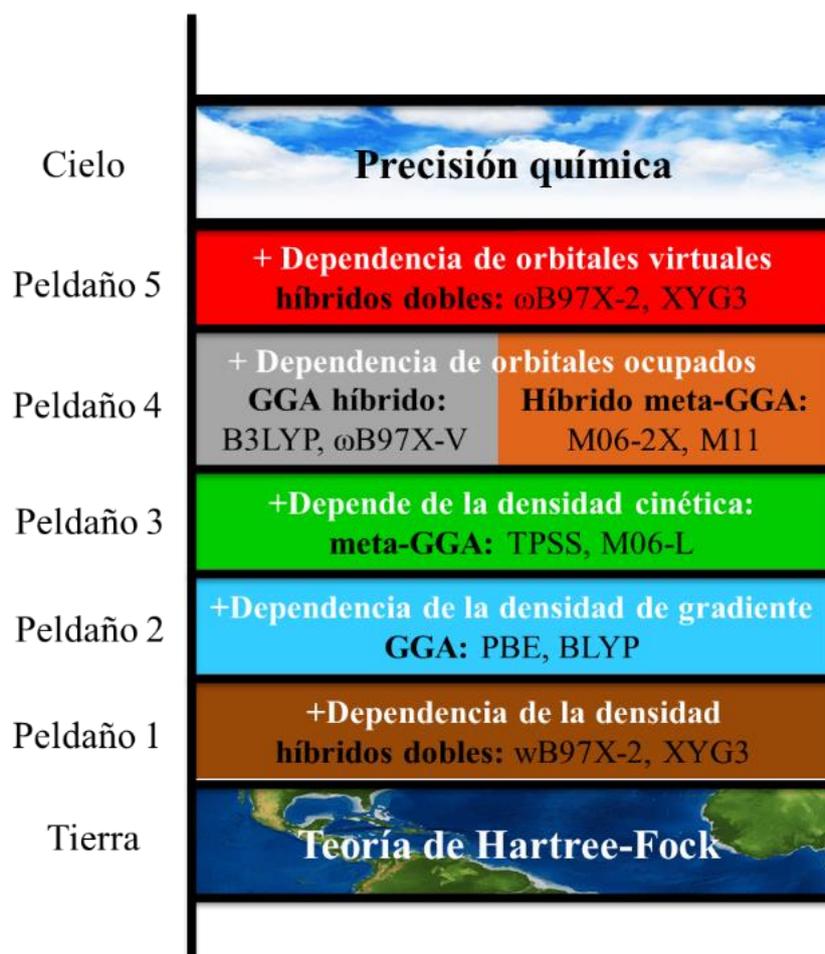


Figura 17. La escalera de Jacob para DFT y más allá de los cálculos. Tomado y modificado de (Mardirossian & Head-Gordon, 2014).

### 2.6.5 Aproximación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

Debido a que hay muchas formas en las que la información del gradiente de la densidad electrónica se puede incluir en un funcional GGA, hay una gran cantidad de funcionales GGA distintos. Uno de los funcionales más utilizados en los cálculos que involucran sólidos es el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof, propuesta en 1997. PBE se considera como la mejor base teórica en muchas situaciones y un gran balance costo computacional-beneficio. Sin embargo, debido a que se encuentra en el segundo escalón de la escalera de Jacob, es importante considerar las ventajas y desventajas antes aplicarlo a un sistema de estudio, así como trabajos previos publicados (Tsuneda, 2014).

## 2.6.6 Pseudopotenciales de sistemas periódicos

En sistemas periódicos los cálculos teóricos poseen cierto grado de complejidad al ser un sistema con infinito número de átomos y electrones. Esta periodicidad permite estudiar sistemas cristalinos gracias a la propiedad de invarianza traslacional (Takeuchi & Romero, 2019). Por otra parte, el teorema de Bloch (con ecuaciones de un solo electrón) relaciona las propiedades de los electrones en un sistema periódico infinito con las propiedades de una celda unitaria denotada por un vector ( $\mathbf{r}$ ). El teorema dice que la función de onda de un potencial externo periódico es (Farfán, 2015; Martín, 2016):

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.19)$$

Donde  $V(\mathbf{r})$  es el potencial que experimenta y el vector  $\mathbf{R}$  corresponde a un vector de traslación de la red. La ecuación puede ser definida como el producto de una onda plana  $e^{ik*\mathbf{r}}$  por una función  $u_k(\mathbf{r})$  que posee la periodicidad cristalina donde  $u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ . Así, la solución a la ecuación de Schrödinger queda descrita como:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{ik*\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

Siendo  $k$  un número cuántico. En contraste, en sistemas no periódicos se tiene que utilizar orbitales centrados en átomos (NAOs) típicos para moléculas o cúmulos (Farfán, 2015; Sholl & Steckel, 2009; Takeuchi & Romero, 2019).

Las propiedades físicas y químicas derivan de los enlaces que poseen sus átomos. A su vez, estos dependen de los electrones de valencia, aquellos que se encuentran en la última capa de energía. Los electrones del core o capas internas (core electrons) no participan activamente en estos enlaces y permanecen casi inalterables ante un cambio de potencial externo debido a que están fuertemente atraídos al núcleo, mientras que los electrones de valencia cambian y se adaptan a su nuevo entorno químico. Es por eso que en los cálculos solo se toman explícitamente los electrones de valencia (Takeuchi & Romero, 2019).

Cuando se presenta la función de onda en la región del core (núcleo), se necesitan más funciones de onda plana. Esto se debe a que la función de onda experimenta rápidos cambios para mantener la ortogonalidad, lo que a su vez implica una mayor energía cinética. En términos de cálculos computacionales, esto se traduce en tiempos de cómputo considerablemente prolongados (Farfán, 2015). Por esta razón, se idearon los métodos de pseudopotenciales, donde este reemplaza el intenso potencial iónico en la región del core. En la parte externa de una esfera con un radio de corte específico, las pseudo-funciones de onda coinciden con las funciones de onda reales del sistema. En la región interior de esta esfera, las pseudo-funciones son más suaves que las funciones reales, permitiendo su expansión con un número significativamente menor de ondas planas. Esta característica se ilustra en la figura 18. Dado que no es necesario describir de manera explícita los electrones de las capas internas que no participan en las uniones químicas para representar la física relevante de un sólido, se emplean pseudopotenciales (Alfonso, 2019). Aunque, los cálculos de pseudopotenciales son menos precisos que los cálculos exclusivamente electrónicos, han mostrado excelentes resultados con costos computacionales cuantiosamente menores (Schwerdtfeger, 2011).

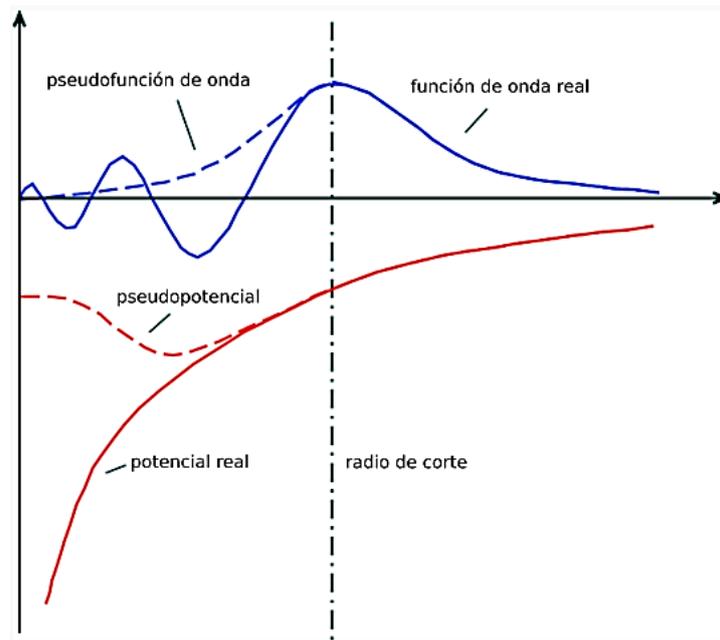


Figura 18. Representación de una función de onda con todos los electrones (línea continua) y la función de onda descrita por un pseudopotencial (línea punteada), tomado de (Nagata, 2019).

Tanto los pseudopotenciales conservantes de la norma como los pseudopotenciales ultrasuaves, este último desarrollado por David Vanderbilt como una alternativa, se encuentran entre los pseudopotenciales más avanzados en la actualidad. Sin embargo, estos métodos están siendo sustituidos por enfoques más avanzados en la estructura electrónica, como el método de ondas planas aumentadas proyectadas (PAW, por sus siglas en inglés), entre otros (Alfonso, 2019).

### 2.6.7 Puntos K

Al describir la función de onda en un sistema periódico, se deben desarrollar una serie de integrales dentro del espacio formado por la zona de Brillouin, el cual contine una serie de puntos de simetría que se denominan puntos  $k$ , generadas con diferentes esquemas. Se requiere un número finito de puntos  $k$  dependiendo de la geometría del compuesto de estudio, también conocido como malla de puntos  $k$  (Farfán, 2015; San-Fabián, 2023). Esto es una ventaja, pero con alto costo computacional, para reducirlo deben hacerse una serie de restricciones, como la energía de corte, la cual es la energía cinética asociable a las ondas planas. El valor óptimo para el mallado de puntos  $k$  se considera aquel donde la energía total converge hasta cierto valor tolerable.

### 2.6.8 Energía de corte de función de onda y densidad de carga

La energía de corte de las ondas planas para la función de onda y densidad de carga de un sistema, es un parámetro que restringe el número de funciones de onda planas que se utilizan como funciones base para representar estas características. Teóricamente, se requiere un número infinito de funciones básicas para producir una función exacta. Sin embargo, esto no es computacionalmente factible y se debe introducir un límite. El valor óptimo para el corte de energía de las ondas planas, se considera el punto donde la energía total converge hasta cierto valor previamente seleccionado (Sholl & Steckel, 2009).

Ambos truncamientos deben optimizarse mediante una prueba de convergencia. Esto permite utilizar de manera eficiente los recursos computacionales, los cuales son limitados.

## 2.7 Índices de reactividad y propiedades electrónicas

A continuación, se presenta una serie de metodologías para extraer información importante de las estructuras moleculares de interés, a partir de ellas, se puede conocer diferentes propiedades electrónicas, así como las zonas reactivas para explicar mecanismos de reacción.

### 2.7.1 Relajación de geometría

Una herramienta teórica común utilizada para determinar la estructura molecular es el procedimiento de optimización de la geometría (geometría molecular con la energía más baja que el programa realiza de forma automática). En general se necesitan dos tipos de estructura molecular:

La geometría de equilibrio  $R_{eq}$  y la geometría del estado de transición  $R_{ts}$ . Corresponden a los puntos estacionarios en la superficie de energía potencial (PES) (energía molecular  $E(R)$  en función de las posiciones nucleares  $R=(R_1, R_2, \dots)$  ).

- La geometría de equilibrio – mínimo local en la PES.
- El estado de transición - punto de silla en la PES.

Estos puntos están determinados por la condición de que las primeras derivadas de la energía con respecto a las posiciones de los núcleos se anulan (la fuerza total que actúa sobre cada núcleo se anula) y las segundas derivadas son todas positivas en los mínimos locales y una es negativa en los puntos de silla.

Dos conceptos adicionales importantes, asociados con la superficie de energía potencial son: a) el Gradiente, la primera derivada de la energía con respecto a la geometría (X, Y y Z); también llamado la Fuerza (estrictamente hablando, el negativo de la gradiente es la fuerza), y b) puntos estacionarios - puntos en el PES donde el gradiente (o fuerza) es cero; esto incluye máximos, mínimos, estados de transición (que son puntos de silla de primer orden) y puntos de silla de orden superior.

A partir de la relajación de geometría en esta tesis se calcula la energía de reacción por la siguiente ecuación:

$$E_R = E_T - (E_m + E_{BPA}) \quad (2.21)$$

Donde  $E_R$  es la energía de reacción del sistema,  $E_T$  es la energía total de la superficie en presencia del BPA,  $E_m$  es la energía del modelo de superficie y  $E_{BPA}$  es la energía de la molécula de estudio por separado y en vacío (Sholl & Steckel, 2009; Tsuneda, 2014).

### 2.7.2 Densidad de carga

La estructura electrónica de los materiales controla sus propiedades, y la distribución de carga es un aspecto fundamental de esa estructura. Las cargas atómicas parciales son la forma más sencilla de caracterizar esa distribución. En el nivel más básico, brindan información sobre la transferencia de carga, la deslocalización de la carga y la naturaleza de los enlaces entre los átomos. Este tipo de información se puede usar para ayudar a comprender las propiedades físicas, electrónicas y magnéticas de las moléculas y los materiales, y las cargas atómicas parciales se utilizan ampliamente en el modelado. Mulliken propuso un método para calcular cargas atómicas parciales a partir de funciones de onda en 1955, pero ahora se reconoce que las cargas calculadas por la metodología simple ya mencionada no son necesariamente realistas (Cheng et al, 2019).

La diferencia de densidad de carga del sistema AB se calcula por la siguiente ecuación:

$$\Delta\rho = \rho_T - (\rho_m + \rho_{BPA}) \quad (2.22)$$

Donde  $\Delta\rho$  es el cambio en la densidad de carga del sistema, mientras que,  $\rho_T$  es la densidad total del sistema adsorbato-superficie,  $\rho_m$  es la densidad del modelo de superficie y  $\rho_{BPA}$  es la densidad de la molécula de estudio (Zhang, 2012).

## 2.8 Aplicaciones: Sólidos, superficies, nanomateriales

Es importante estudiar las superficies de los sólidos, debido a que la gran mayoría de fenómenos son superficiales, por ejemplo, la catálisis, la oxidación y el crecimiento cristalino. Hay que considerar que una superficie real tiene propiedades diferentes a un sólido cristalino, puesto que los átomos en la superficie real no tienen la periodicidad infinita de las tres dimensiones que posee el cristal, y esta ausencia hace que los átomos superficiales tiendan a buscar nuevas posiciones de equilibrio.

Por otra parte, el modelado teórico ha influido en el desarrollo de la Nanotecnología, esta es la aplicación de estructura nanométricas (1 a 100 nm), dimensiones que confieren a los materiales propiedades diferentes a la macroescala. La Nanotecnología pretende comprender y aprovechar estas nuevas propiedades para fabricar materiales e instrumentos que funcionen

mejor. Por ejemplo, gracias al modelado se han logrado estudiar propiedades de infinitud de nanoestructuras, por ejemplo, alótropos del carbón: grafeno, nanotubos, fullerenos, ya que por su tamaño son un enorme desafío para los métodos experimentales.

Actualmente se pueden obtener las siguientes propiedades en diferentes condiciones del sistema de estudio:

- Dinámicas: propiedades del sistema debido al movimiento
- Electrónicas: propiedades del sistema debido a los electrones
- Estáticas: propiedades del sistema en reposo
- Estructurales: Propiedad geométricas de un sistema
- Magnéticas: propiedades de un sistema bajo la acción de un campo magnético (Takeuchi & Romero, 2019).

# Capítulo 3. Metodología

## 3.1 Software

Debido al extenso número de tareas para crear los archivos de entrada, así como la visualización, edición e interpretación los archivos de salida, en este trabajo se utilizó una serie de programas especializados en modelado teórico. A continuación, se enlistan los softwares utilizados.

1. Materials studio.
2. J mol.
3. Burai.
4. VESTA.
5. XCrySDen.
6. Texpad.
7. Gnuplot

## 3.2. Hardware

Una parte importante para la realización de este trabajo son los recursos de tiempo en la supercomputadora Miztli. Se trata de una supercomputadora tipo clúster, que integra un conjunto de procesadores capaces de trabajar al mismo tiempo y de forma coordinada, como si se tratara de una sola. Puesta en operación en el año 2012 en el área de Centro de Datos de la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación en Ciudad Universitaria (Universidad Nacional Autónoma de México), CDMX México. Este recurso es brindado a través del proyecto n° LANCAD-UNAM-DGTIC-347, bajo la tutela de la Dra. Margarita Miranda Hernández, investigadora del Instituto de Energías Renovables, IER-UNAM. A partir de este recurso se ejecutaron los estudios computacionales y se obtuvieron las salidas desde las que se extrajeron todos los resultados de esta tesis.

## 3.3 Descripción del modelo y detalles computacionales.

Debido a la enorme complejidad de las interfaces electroquímicas a nivel molecular, es necesario asumir modelos simples y generales que representen adecuadamente el objeto de estudio. Utilizar DFT en sistemas periódicos de materiales carbonosos es ampliamente aceptado como modelos de superficie (Jaimes et al., 2018).

Los cálculos computacionales de este trabajo se realizan mediante el código Quantum Espresso (Giannozzi et al., 2009) en el marco de la teoría de funcionales de la densidad, aplicada a sistemas periódicos. Para describir la interacción electrónica en la superficie de manera precisa se eligió la aproximación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew et al., 1996), como funcional de intercambio y correlación electrónicos. Se utiliza el método de Grimme-D2

para las interacciones de Van der Waals (vdW) (Grimme et al., 2006). Se empleó un conjunto base de ondas planas (PW, por sus siglas en inglés de plane-wave) con pseudopotenciales ultrasuaves para modelar el potencial del núcleo y los electrones internos.

Todos estos cálculos se realizaron con la metodología de espín polarizado. El espín polarizado es la base para la determinación teórica cuantitativa de los momentos magnéticos de espín. Además, se puede utilizar para comprender los mecanismos básicos que conducen a la aparición de magnetismo en materiales de estado sólido, ya que la estructura de la banda del spin-up (espín arriba) puede ser diferente de la del spin-down (espín abajo) (Sholl & Steckel, 2009). Se permitió la relajación de la totalidad de los átomos presentes, hasta una convergencia de 0.001 Ry en energía total y de 0.002 Ry/Bohr en las fuerzas

Los parámetros de superficie de los modelos DFT fueron generados y optimizados, según lo reportado por Delgado-Avilez et al., 2021. En este trabajo los sistemas modelados corresponden a estructuras del grafeno en plano basal, borde tipo silla, y borde tipo zigzag. Para el modelo de superficie funcionalizada, se consideró la estructura de los materiales de carbono, principalmente compuesta por grupos funcionales oxigenados. Específicamente, se modelaron los grupos funcionales: COOH, OH, éter, cetona, epóxido y la terminación en H, sobre los modelos de carbón antes mencionados (Fig. 19 a-c).

Como se ha mencionado previamente, se requiere utilizar parámetros en cálculos de DFT para controlar la precisión y eficiencia de los cálculos electrónicos, para evitar largos tiempos de cómputo. En los sistemas especie-superficie fue necesario determinar el valor óptimo de las energías  $ecutwfc$  (energía de corte de onda plana) y  $ecutrho$  (energía de corte de densidad de carga), donde la convergencia de ambas, se definió como la diferencia de una medición a otra menor a 0.01 eV.  $ecutwfc$  se evaluó en el rango de 40 a 70 Ry y su convergencia se verificó a 45 Ry. Por otro parte,  $ecutrho$  se evaluó en el intervalo 150-500 Ry siendo la medición más óptima 250 Ry.

De la misma forma, se verificó la convergencia para la restricción en los puntos de simetría (número de puntos  $k$ ) en la primera zona de Brillouin utilizando:  $\gamma$  y  $(0, -0.57, 0)$ , con pesos de 1 y 3, respectivamente, para el plano basal del grafeno. A su vez, se utilizó una malla de  $1 \times 3 \times 1$   $k$  puntos para el borde tipo silla y zig-zag. Mientras, que las moléculas de BPA estudiadas se preoptimizaron en vacío antes de colocarlos sobre las superficies funcionalizadas en una celda de  $3 \times 3 \times 3$  nm (Fig. 19 d). Los puntos  $K$  utilizados están en la parte inferior de cada celda.

Observación: En las figuras del capítulo 3, los átomos se presentan siguiendo un código de colores específico, los átomos con esferas grises (carbono), esferas blancas (hidrógeno) y esferas rojas (oxígeno), indican sus respectivas posiciones en la estructura.

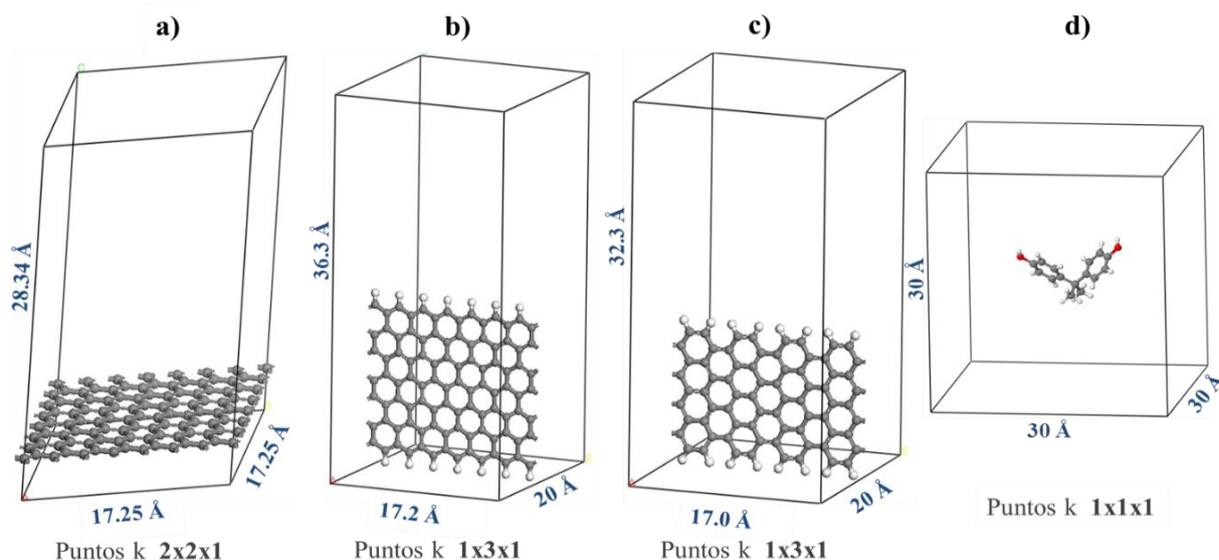


Figura 19. Modelados de superceldas de las estructuras del grafeno en plano basal, borde tipo silla, y borde tipo zigzag: a) plano basal b), borde tipo zigzag, c) borde tipo silla y d) celda para optimización en vacío de las especies (Delgado-Avilez et al., 2022). En la parte inferior de cada celda, se observan el respectivo número de puntos K utilizados.

Durante un proceso de relajación de geometría, los átomos en una molécula o sistema se mueven gradualmente en una serie de pasos iterativos, ajustando sus posiciones iniciales hacia nuevas ubicaciones que minimizan la energía total del sistema, logrando así el equilibrio. Comenzar con una geometría conocida o previamente registrada ofrece una base sólida y contribuye a reducir tanto los tiempos como los costos computacionales. Por lo tanto, se llevó a cabo la relajación de la molécula de BPA en sus diversos estados de oxidación en un entorno de vacío, utilizando las geometrías iniciales reportadas en la literatura. La Figura 20, muestra la estructura molecular del BPA en su estado reducido, según el informe de Al-Amri et al. en 2018 (Al-Amri et al., 2018). A partir de la geometría relajada obtenida para la forma reducida, se calcularon los estados moleculares oxidado (O) y monoprotonada o radical ( $r^*$ ).

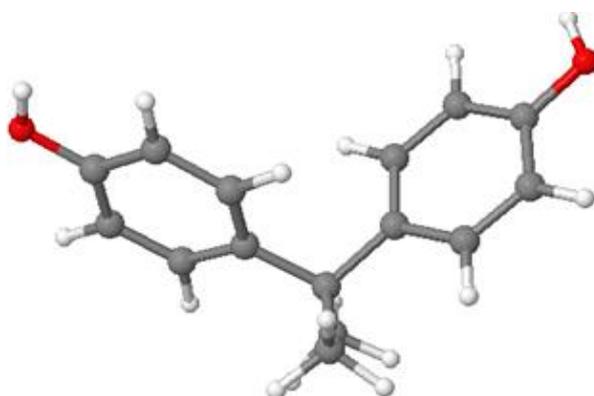


Figura 20. Estructura más estable del BPA en vacío, en su forma reducida, reportada por Al-Amri et al., 2018.

Para la relajación de la geometría de la interface entre las distintas funcionalizaciones y las moléculas de estudio, las moléculas de BPA se acercaron en posiciones que se esperan sean reactivas y la energía de dicha reacción sea mayor, con la intención de disminuir las iteraciones del sistema y minimizar el tiempo del cálculo. Por esta razón, la molécula de BPA y sus derivados oxidados se acercaron a una distancia de 1.2 Å del grupo funcional, formando un ángulo del posible enlace de 105° o según lo requiera el tipo de enlace. En la figura 21, se muestra la molécula de O donde interacciona mediante su átomo de oxígeno con el átomo de hidrogeno del grupo funcional COOH, el cual se encuentra sobre el grafeno basal.

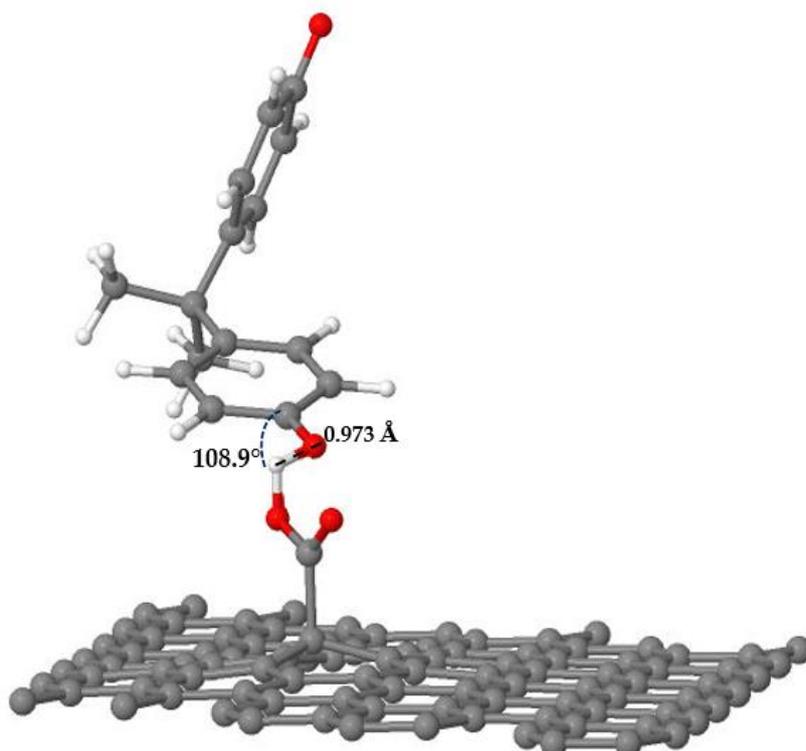


Figura 21. Ejemplo de acercamiento de la molécula de estudio y su reacción resultante.

Si la reacción es posible el oxígeno de la molécula O tomará el protón, donde se puede inferir que el intercambio de un electrón, reduciéndose a  $r^*$ , en el caso contrario, durante la relajación de geometría el O solo se alejará del grupo carboxilo hasta converger fuerzas.

Estas distancias y la formación de los posibles enlaces se decidieron según las distancias de enlace más reactivas reportadas en la literatura, sin embargo, para algunas interacciones fue necesario estudiar más de una posible interacción.

En la tabla 9, se resumen las interacciones estudiadas en este trabajo. Dicha tabla relaciona las moléculas de BPA en sus estados de oxidación, con los diferentes grupos funcionales. Las pruebas realizadas están marcadas con (\*), mientras que la marca (-) son interacciones que se descartaron.

Tabla 9. BPA, grupos funcionales y modelos de superficie modelados. Estado de oxidación del BPA: reducida (R), oxidada (O) y semiquinona (r\*).

Estructura del grafeno	Grupo funcional																	
	COOH			H			OH			Epóxido -O-			C=O			Eter -O-		
	R	O	r*	R	O	r*	R	O	r*	R	O	r*	R	O	r*	R	O	r*
Plano basal	*	*	*	*	*	*	*	*	*	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Borde silla	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Borde zigzag	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

Se registraron las energías de reacción del sistema ( $E_R$ ) obtenidas a partir de la relajación de geometría. Esta energía se calcula modificando la ecuación 2.21, donde:  $E_T$  es la energía total del sistema adsorbato-substrato en la misma celda,  $E_m$  es la energía del modelo de superficie del grafeno y  $E_{BPA}$  es la energía de BPA en sus diferentes estados de oxidación.

### 3.3.1 Quimisorción del BPA

En los casos donde el resultado de la relajación de geometría fue una adsorción de la molécula a la superficie, se realizó la diferencia de densidad de carga, este análisis ayuda a visualizar la redistribución de la carga en los estados adsorbidos. A partir de la ecuación 2.22 se reescribe la siguiente ecuación, donde  $\Delta\rho$  es la carga ganada o perdida,  $\rho_T$  densidad de carga total de la superficie-adsorbato,  $\rho_m$  es densidad de carga del modelo de superficie del grafeno y  $\rho_{BPA}$  es la densidad de carga de BPA en sus diferentes estados de oxidación, por separado.

Las posiciones atómicas de las dos últimas cantidades están fijadas en las mismas coordenadas iónicas que las que tienen en el complejo considerado.

Para descartar la posibilidad de que la quimisorción de una molécula de BPA sobre los modelos de superficie sea lo suficientemente reactiva como para interactuar con más moléculas oxidadas, se llevó a cabo una evaluación de la polimerización del BPA. En esta evaluación, se introdujo otra molécula de BPA sobre la especie quimisorbida. En ambos casos, se realizaron los análisis mencionados previamente en esta sección.

### 3.3.2 Dimerización del BPA en el vacío.

Recordando que el BPA es una molécula electroquímicamente irreversible, es decir, durante su detección electroquímica, al ser oxidada, aunque se invierta el potencial ya no puede regresar a su estado reducido, es de esperar que estas moléculas oxidadas estén presentes. Para evaluar si el BPA y sus productos de oxidación son capaces de interactuar por sí mismos y logren dimerizar en el seno de la disolución, se estudiaron las posibles interacciones.

### 3.3.3 Validación del modelo

En dirección de justificar el modelo de superficie, se realizó una extensa búsqueda en la literatura, expresado en el capítulo 2. Sin embargo, se pretende validar el sistema utilizado en este trabajo comparando las interacciones del BPA con el grupo OH sobre una capa de grafeno en plano basal vs. un sistema más complejo: la interacción del BPA con el grupo OH sobre el grafito (un arreglo de 3 capas de grafeno en apilamiento ABAB). Este usualmente involucra un alto costo computacional. Las distancias interplanares que se consideraron, son las que la literatura reporta para el grafito de 0.335 nm (Chahal et al., 2018) ver figura 22. En ambos modelos se colocó el BPA sobre el grupo hidroxilo con las mismas condiciones y se permitió la relajación de todos los átomos.

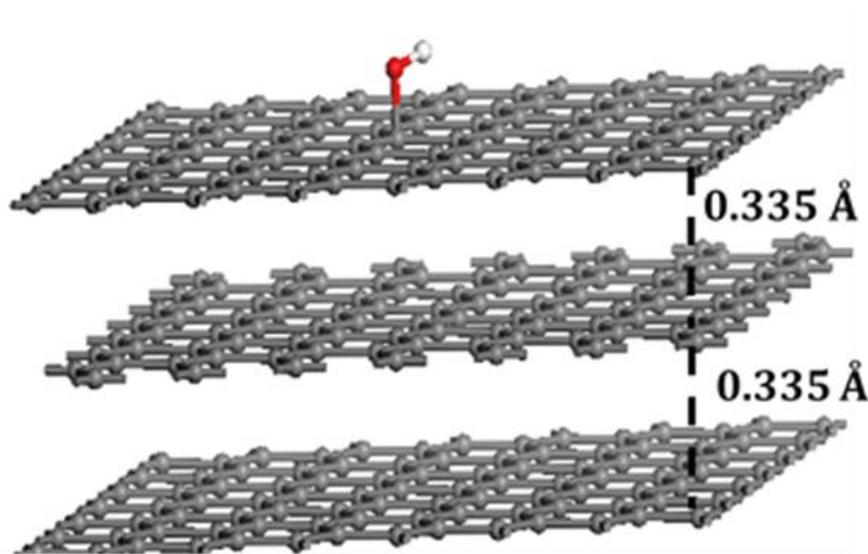


Figura 22. Modelo de superficie del grafito, formado por tres capas de grafeno, modificado con el grupo funcional OH.

# Capítulo 4. Resultados y discusión

## 4.1 Relajación de Geometría

De acuerdo con los resultados de relajación de geometría de las moléculas de estudio, no se registró un cambio significativo de geometría en comparación con la literatura. El modelo de la optimización de geometría del BPA en sus diferentes estados de oxidación (a) reducida (R), b) semiquinona o radical ( $r^*$ ) y c) oxidada (O) se muestran en la figura 23 (a-c). Observación: En las figuras del capítulo 4, los átomos se presentan por esferas siguiendo un código de colores específico, a menos que se mencione lo contrario. Esferas grises (carbono), esferas blancas (hidrógeno) y esferas rojas (oxígeno), indicando sus respectivas posiciones en la estructura.

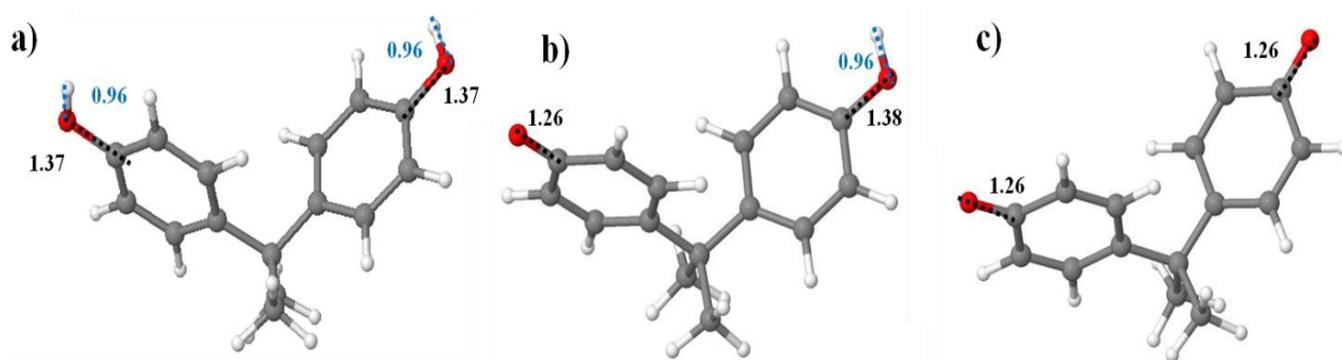


Figura 23. Estructura más estable del BPA en vacío, en su forma a) R, b)  $r^*$  y c) O. Las distancias se expresan en Å. Se indican las distancias de enlace final con los oxígenos.

Las distancias obtenidas en estas moléculas de los enlaces carbono-carbono fueron  $\approx 1.4$  Å, los enlaces carbono-hidrógeno  $\approx 1.09$  Å y los enlaces carbono-oxígeno del grupo hidroxilo fueron  $\approx 1.37$  Å, mientras tanto, la distancia de enlace carbono-oxígeno del grupo ceto (en el caso del BPA radical y oxidado) fue  $\approx 1.26$  Å.

En la figura 24 se presenta la relajación de geometría obtenida de los grupos funcionales: ceto, COOH, epóxido, eter, OH y la terminación en H, sobre los modelos de superficie del grafeno: plano basal, borde tipo silla y borde tipo zigzag. El grupo ceto sobre el plano basal resulta inestable, y forma un epóxido, mientras el grupo epóxido en el borde zigzag no se considera en este trabajo debido a que, en la literatura, su presencia en estas condiciones es poco reportada.

La relajación geométrica de estos grupos funcionales produjo una geometría similar a la descrita en la literatura. La presencia de las funcionalizaciones no alteró significativamente la orientación de los anillos de carbono en los modelos de superficie, excepto por dos casos: el grupo COOH en el borde de tipo silla, que deformó ligeramente la alineación de la cinta de carbono, donde el átomo de carbono unido a los oxígenos del grupo COOH cambió su orientación, modificando ligeramente los átomos de carbono cercanos. Además, se observó un ligero estiramiento del átomo de carbono que se une con los grupos COOH, OH y epóxido H en el plano basal debido al enlace con estos grupos funcionales.

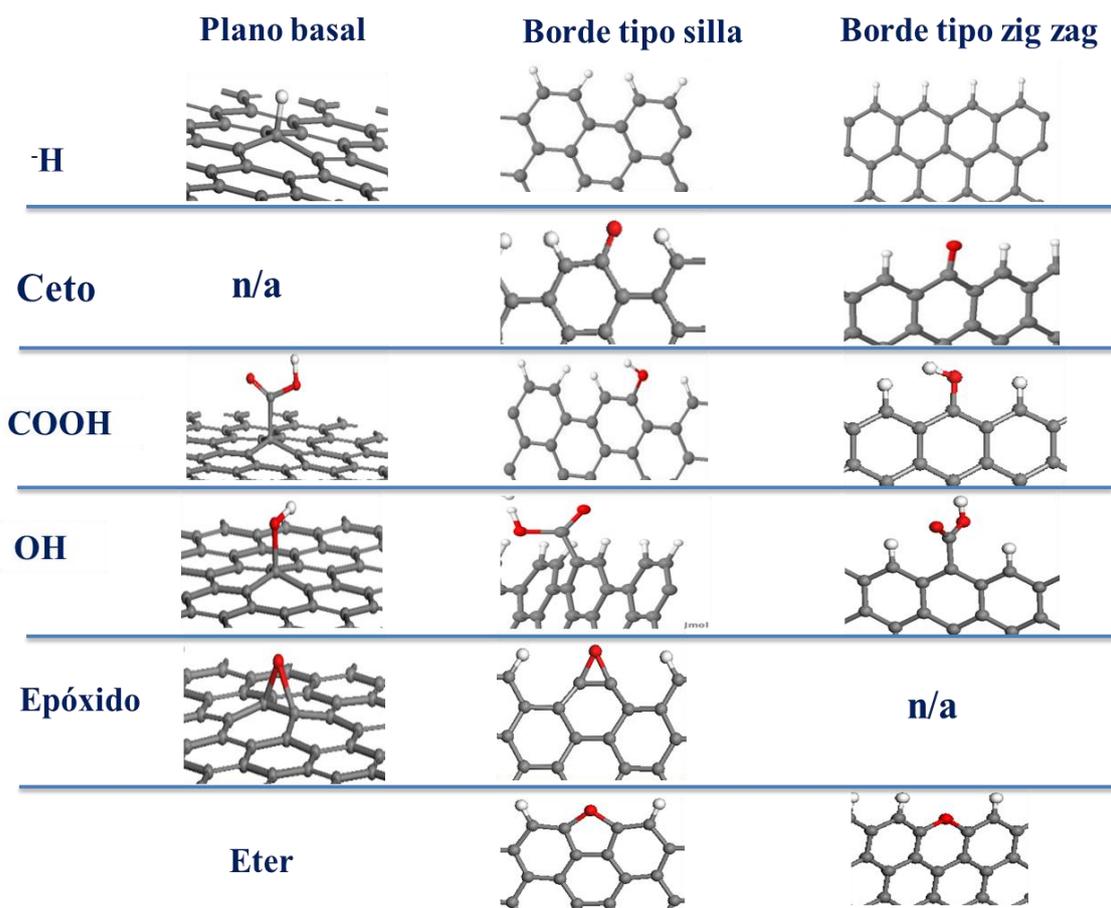


Figura 24. Grupos funcionales sobre los diferentes modelos de superficie utilizados.

Ciertas interacciones son fundamentales para comprender y predecir procesos químicos en la interfaz entre una superficie sólida del electrodo y la molécula de estudio. La adsorción, es el proceso mediante el cual una molécula se adhiere a la superficie de un sólido. Puede ser física (fisisorción) o química (quimisorción). Las interacciones de quimisorción involucran enlaces químicos fuertes entre la molécula y los átomos superficiales, mientras que las de fisisorción son interacciones más débiles, como ejemplo, fuerzas de Van der Waals (Rudyk et al., 2004). Además, está el fenómeno del intercambio electrónico. Durante la adsorción, los electrones de la molécula y de la superficie pueden intercambiar energía, lo que conduce a cambios en la estructura electrónica de ambos. Estas reacciones proporcionan información para obtener datos como: a) la energía de adsorción, que es energía liberada o absorbida durante este proceso, b) la geometría de la adsorción, dictada por la geometría de la molécula adsorbida en la superficie (incluye la distancia entre la molécula y la superficie, los ángulos de enlace y la orientación de la molécula), y c) datos termodinámicos como la cinética de reacción, entre otros.

Se exploraron las interacciones entre el material del electrodo, representado por los grupos funcionales en la figura 24 y las moléculas de bisfenol A en diferentes estados de oxidación, representados en la figura 23. Este estudio permitió observar las modificaciones estructurales en las superficies de las nanocintas debido a la presencia del BPA y viceversa. Se generaron múltiples configuraciones iniciales para explorar la afinidad en los principales sitios activos, donde la molécula de BPA se colocó cerca del grupo funcional, probando diferentes

conformaciones. En todos los modelos, la molécula de BPA se posicionó de manera favorable (reactiva) para la formación de enlaces con el grupo funcional. Es importante mencionar que, el análisis de resultados de este trabajo, se infiere que las trasferencias de protones durante la relajación de geometría involucran una transferencia de electrones.

A manera de ejemplo, se muestran las más representativas de dichas interacciones. modo de ejemplo, la figura 25 relaciona los resultados del modelado de la molécula de bisfenol A en estado: reducido (R), radical ( $r^*$ ) y oxidado (O) en diferentes modelos de superficie de grafeno e H: plano basal, borde de silla y borde en zigzag. Los átomos se representan de la siguiente manera: esferas grises (carbono), blanca (hidrógeno) y roja (oxígeno). Las flechas indican antes y después de la optimización de la geometría.

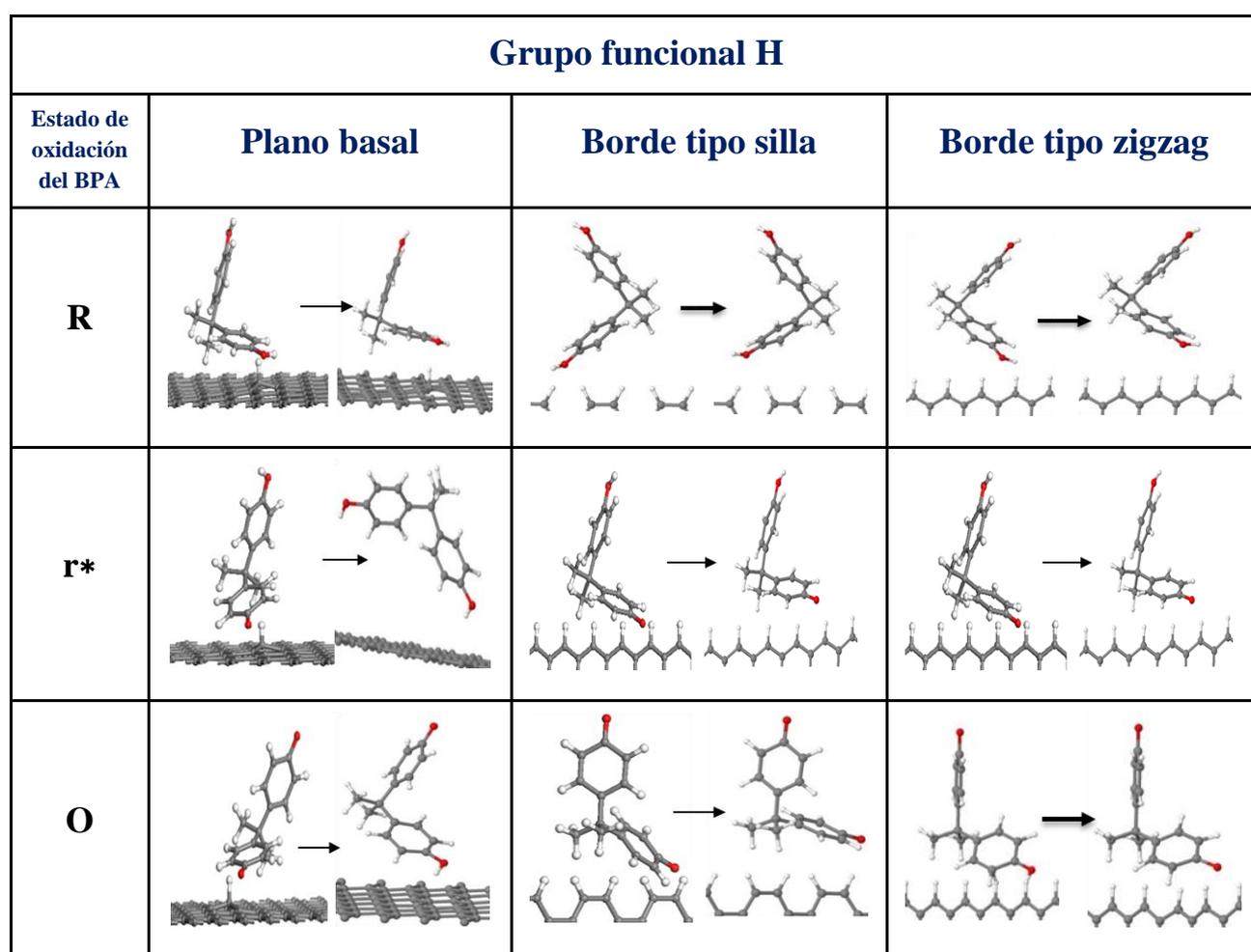


Figura 25. Ejemplo de la relajación de geometrías: Grupo funcional H sobre los diferentes modelos de superficie y el BPA en sus diferentes estados de oxidación.

En el plano basal, tanto en el caso de  $r^*$  como en O, se observó una transferencia de protones mediante la extracción de un átomo de hidrógeno del plano, lo que resulta en la formación de  $r^*$  y R como productos de la reducción, respectivamente. Por otro lado, en el borde tipo silla y zigzag, se observa cierta repulsión que provoca una ligera separación de las moléculas de bisfenol. En general, los resultados indican que las interacciones entre los grupos

terminales de hidrógeno y el bisfenol no generan una adsorción fuerte en ninguno de los modelos de superficie, como la formación de enlaces covalentes. En las figuras, 26 y 27 se presentan las interacciones del bisfenol A con las funcionalizaciones del grupo OH y COOH, respectivamente, con una organización similar a la figura 25.

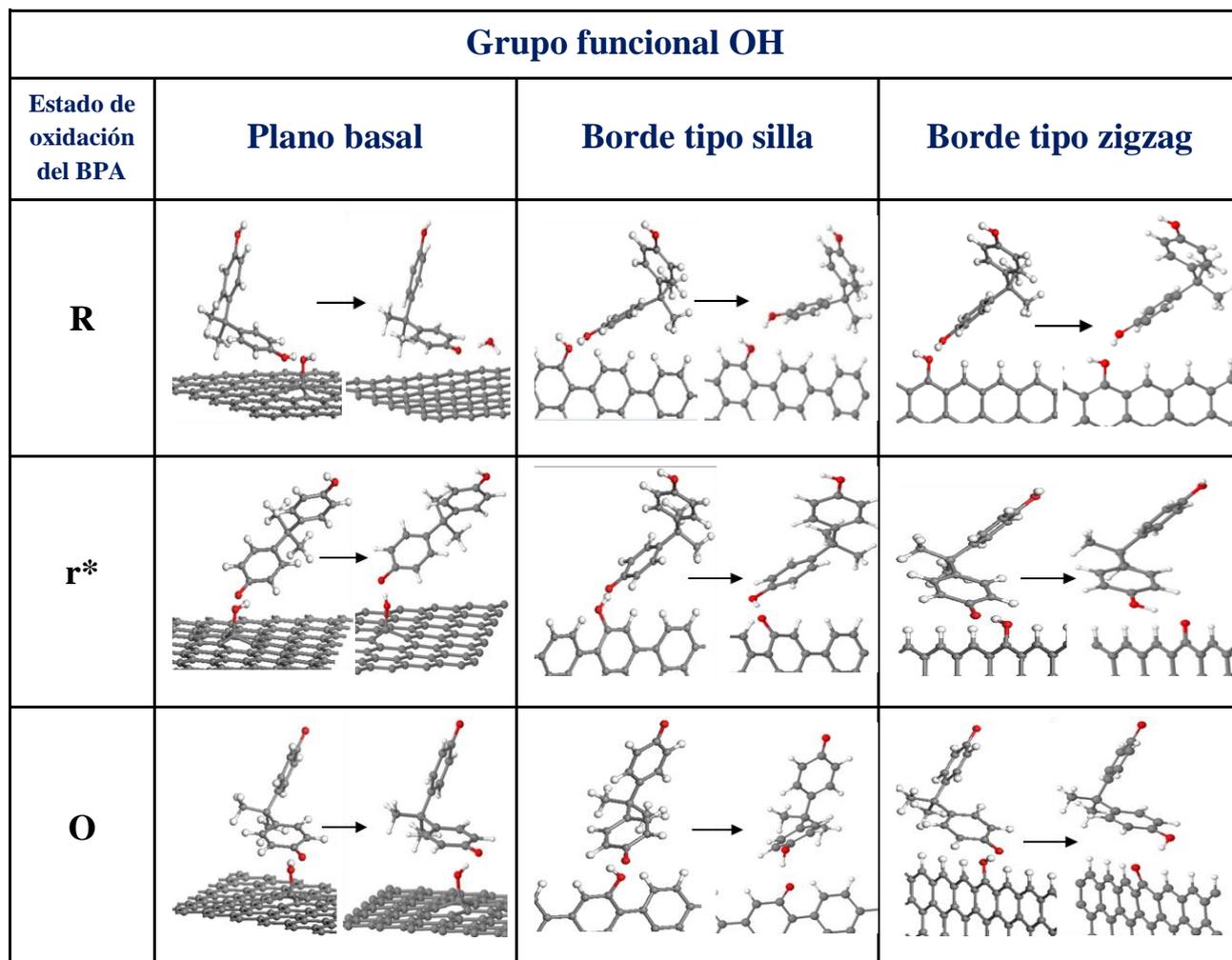


Figura 26. Ejemplo de la relajación de geometrías: Grupo funcional OH sobre los diferentes modelos de superficie y el BPA en sus diferentes estados de oxidación.

Las interacciones con el grupo OH revelaron que, al acercar el BPA R y r\* al plano basal, se produjo una transferencia de protones. En estos casos, el grupo OH extrae el átomo de hidrógeno de las moléculas de R y r\*, lo que resulta en la formación de una molécula de agua que se desprende rápidamente del plano basal. Por otro lado, en ambos bordes, al acercar las especies oxidadas y radicales, estas se redujeron al recibir el protón del grupo OH, dejando en su lugar el grupo ceto. En cuanto al resto de las interacciones, como resultado de la relajación de las geometrías, la correspondiente molécula de bisfenol A se alejó del modelo de superficie hasta que las fuerzas convergieron.

De nuestras simulaciones, el grupo carboxilo (COOH) fue el que mostró características interesantes, como se muestra en la figura 27. Donde a partir de transferencia de electrones, ocasionaron otras reacciones secundarias.

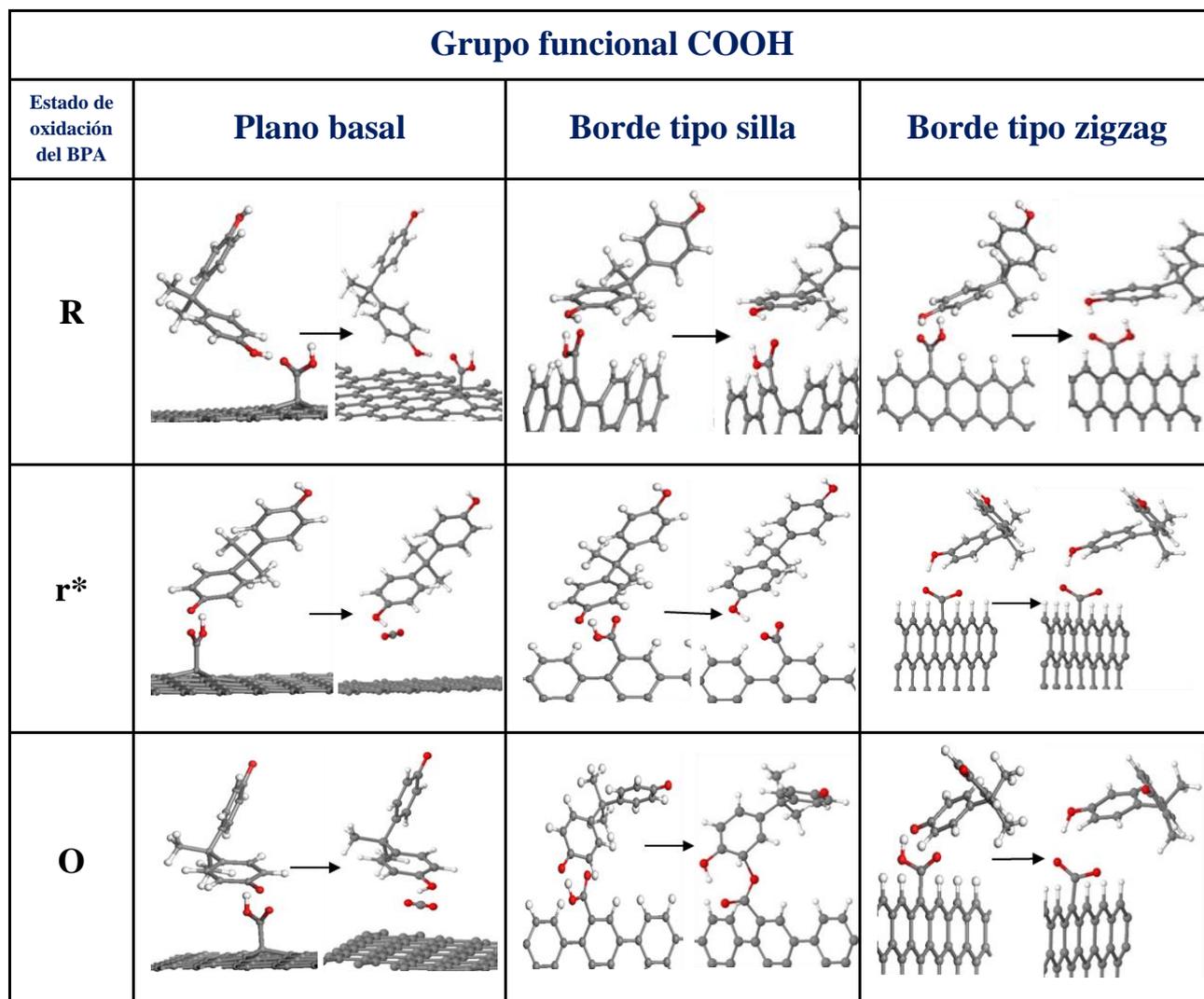


Figura 27. Ejemplo de la relajación de geometrías: Grupo funcional COOH sobre los diferentes modelos de superficie y el BPA en sus diferentes estados de oxidación.

Se puede observar que entre las interfaces mostradas en las figuras 27, 28 y 29 las más reactivas se encuentran aquellas que involucran el grupo COOH. Por un lado, el BPA  $r^*$  y O tiene la capacidad de desprotonar el grupo COOH en el plano basal, donde el BPA experimenta una reducción formando BPA R y  $r^*$ , respectivamente. El enlace C-C, que une el grupo funcional con el plano basal, se rompe, lo que genera la desestabilización de la molécula y la liberación rápida de  $\text{CO}_2$ . Por otro lado, en los bordes, tanto en su forma radical del BPA en ambos lados como en su forma oxidada del borde zigzag, se observa la captura del hidrógeno del grupo COOH, lo que conduce a la formación de una especie O-C-O estable en la superficie del modelo.

En el caso del borde tipo silla, cuando el BPA en su forma oxidada interactúa con el grupo COOH, se produce una reducción a BPA en su estado oxidado, seguido inmediatamente por la formación de un enlace tipo éter entre el BPA en su estado radical y el borde. Esto implica una absorción química o quimisorción. En consecuencia, de los modelos de superficie analizados, el único sitio de anclaje para una posible polimerización ha sido identificado en el grupo COOH del borde tipo silla, bajo la suposición de que, al estar en contacto con más moléculas de BPA, estas podrían anclarse. Un comportamiento similar al grupo COOH tuvo el grupo epóxido, donde se observaron diferentes transferencias de electrones que permitió ver incluso la quimisorción del BPA rad\* y O.

Sin embargo, aunque el grupo COOH aparenta una repulsión como la molécula R en los modelos de superficie de los bordes, el átomo de hidrógeno de la molécula se estabiliza a cierta distancia en ambos casos, con una orientación hacia uno de los oxígenos del grupo carboxilo, como se muestra en la figura 28 a) y d). Incluso el grupo OH del BPA pierde la forma planar, respecto al fenilo. La distancia observada fue  $\approx 1.7$  Å. Este efecto se observa aún después de la transferencia de protones como en la figura b), c) y e). Algunos autores consideran que la conservación de las distancias intermoleculares es un buen indicador de que la fisisorción es estable en condiciones dinámicas, ver figura 29 (Cortés-Arriagada et al., 2013; Phatthanakittiphong & Seo, 2016).

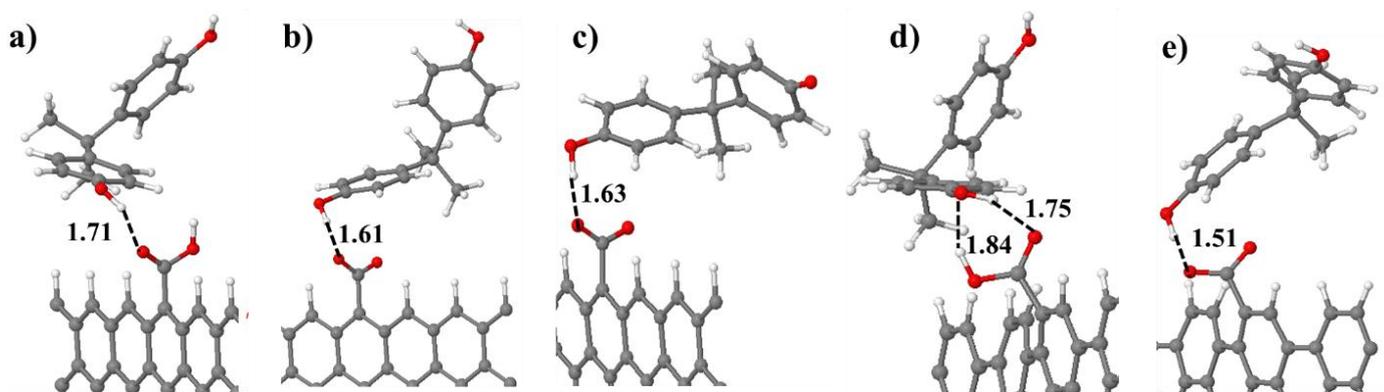


Figura 28. Relajación de geometría de la interacción BPA a) R, b) r\* y c) O, sobre el grupo COOH en el borde tipo zigzag y BPA d) R, e) r\*, sobre el grupo COOH borde tipo silla. distancias (Å).

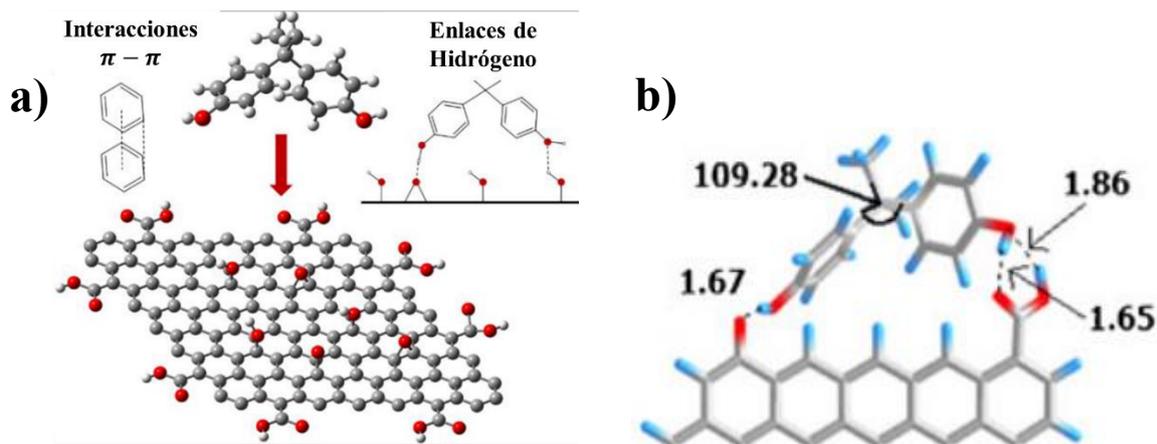


Figura 29. Ejemplo de fisisorción del BPA sobre grupos funcionales del BPA reportado en la literatura: a) representación experimental (Phatthanakittiphong & Seo, 2016) y b) Estructuras moleculares optimizadas para conjuntos de grafeno oxidado con BPA, en borde zigzag obtenidos con nivel teórico PBE-D3/DZP, ángulos en grados ( $^{\circ}$ ) y distancias ( $\text{\AA}$ ). Código de colores por átomo: carbono gris, oxígeno rojo, hidrógeno azul cielo (Cortés-Arriagada et al., 2013).

Según informes anteriores, los sitios más reactivos están cerca de los bordes, y después, los presentes en el plano. A pesar que estos estudios previos no habían considerado el borde tipo zigzag (Guevara-Martínez et al., 2022). Con los resultados de este trabajo, se puede decir que el modelo de superficie más reactivo es el borde tipo silla, ya que, de los diferentes grupos funcionales estudiados, mostró diferentes intercambios de protones electrones, donde se infiere un intercambio de electrones, finalmente el mecanismo finaliza con la quimisorción de BPA, que pueden ser un sitio activo para la polimerización de moléculas oxidadas del BPA. El siguiente puesto lo tendría el plano basal, ya que en este se observó la formación de subproductos como la formación de agua y de dióxido de carbono. Finalmente, el borde zigzag es más estable, debido a que, a pesar de existir intercambio de protones, las moléculas alcanzan la relajación de fuerzas al alejarse del borde.

En la figura 30 se comparan las 4 reacciones obtenidas a partir de transferencia de protones, donde a) las moléculas de BPA cedieron o tomaron un H del grupo funcional, se produjeron reacciones secundarias: b) Formación de una molécula de agua, c) formación de una molécula de  $\text{CO}_2$  y d) quimisorción de la molécula de BPA al modelo de superficie.

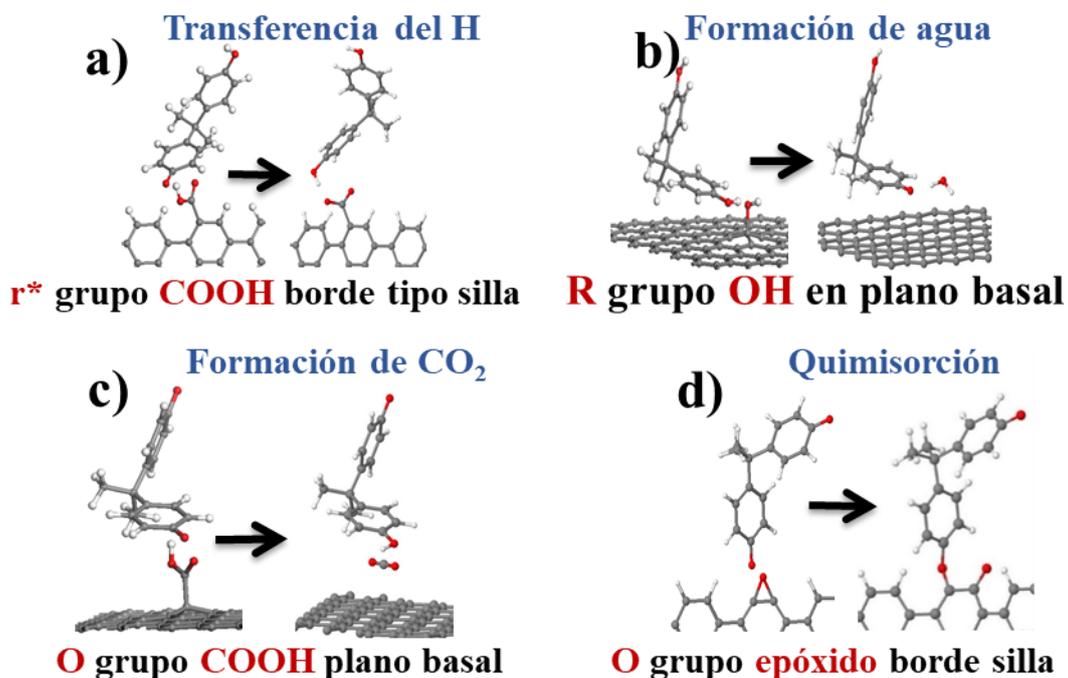


Figura 30. Principales tipos de reacciones obtenidas al acercar el BPA a los diferentes modelos del grafeno funcionalizado.

Respecto al resto de funcionalizaciones, el grupo ceto y eter resultaron ser muy estables donde solo se observaron algunos intercambios de H. En ninguna de las posiciones ensayadas estos grupos interaccionaron con el BPA en sus estados de oxidación para formar subproductos o la quimisorción, donde simplemente, estas se alejaban del grupo funcional hasta converger fuerzas.

A todas las interacciones ya mencionadas se registró el cálculo de las energías de reacción del sistema ( $E_R$ ). Estos datos se calcularon según la ecuación 2.21. La representación gráfica de dicha ecuación se muestra en la figura 31. Cabe mencionar que estos resultados entre más negativas sean, existe más posibilidad de que exista dicha reacción.

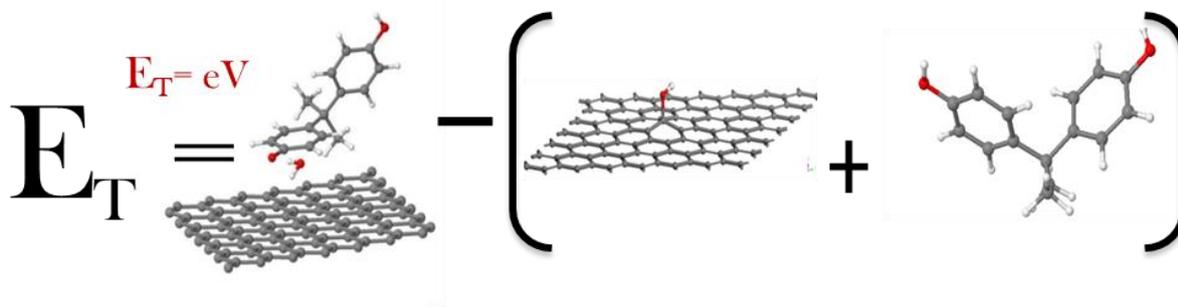


Figura 31. Representación del cálculo de energía total según la ecuación 2.21.

De acuerdo a este procedimiento se obtuvieron todas las energías de reacción de las interacciones entre el BPA y los modelos de superficie, los resultados se muestran en la tabla

10, donde la energía de reacción está dada en eV y se relaciona con el tipo de efecto superficial obtenido, según lo descrito en la figura 31.

Tabla 10. Energías de reacción: Fisisorción y quimisorción de BPA con diferentes grupos funcionales.

Grupos funcionales	BPA	Plano basal		Borde tipo silla		Borde tipo zigzag	
		Energía (eV)	Efecto superficial	Energía (eV)	Efecto superficial	Energía (eV)	Efecto superficial
<b>H</b>	R	-1.09	Repulsión	-0.50	Repulsión	-0.52	Repulsión
	r*	-3.66	**H	-0.47	Repulsión	-0.25	Repulsión
	O	-3.74	**H	-0.90	Repulsión	1.42	Repulsión
<b>COOH</b>	R	-0.85	Repulsión	-1.03	Repulsión	-1.32	Repulsión
	r*	-3.93	**CO <sub>2</sub>	-0.78	**H	-1.41	**H
	O	-4.11	**CO <sub>2</sub>	-0.72	**H	-1.30	**H
<b>OH</b>	R	-2.23	**H <sub>2</sub> O	-0.75	Repulsión	1.10	**H
	r*	-1.01	Repulsión	-1.37	**H	-2.26	Repulsión
	O	-1.40	Repulsión	-1.13	**H	-0.15	Repulsión
<b>Epóxido</b>	R	-1.20	Repulsión	-0.85	Repulsión	*	*
	r*	-1.17	Repulsión	-0.70	Repulsión	*	*
	O	*	*	-1.33	Rompimiento del enlace	*	*
<b>Ceto</b>	R	*	*	-0.97	Repulsión	-0.07	Repulsión
	r*	*	*	-0.84	Repulsión	-0.05	Repulsión
	O	*	*	*	*	*	*
<b>Eter</b>	R	*	*	-0.69	Repulsión	-0.65	Repulsión
	r*	*	*	-0.39	Repulsión	-0.59	Repulsión
	O	*	*	-0.48	Repulsión	-0.80	Repulsión

\*\*H Transferencia de H, \*\*CO<sub>2</sub> Formación de CO<sub>2</sub>, \*H<sub>2</sub>O Formación de H<sub>2</sub>O, (\*) No aplica.

En resumen, esta tabla representa la estabilización ganada durante las reacciones obtenidas (repulsión, ceder o aceptar H y la formación de H<sub>2</sub>O o CO<sub>2</sub>). Se observó que existe un valor característico de las energías de reacción de cada sistema. Donde la formación de H<sub>2</sub>O o CO<sub>2</sub> mostraron los cambios negativos de energía más grandes. Los cambios más grandes de energía significan la obtención de un estado energéticamente más factible.

#### 4.2 Procesos de quimisorción del BPA

Los grupos funcionales que llegaron a presentar quimisorción fue el grupo COOH y el grupo epóxido. En la figura 33, se presentan las interacciones que dieron como resultado la quimisorción de moléculas oxidadas del BPA. La flecha indica el antes y después de la relajación de geometría. Las esferas grises (carbono), blancas (hidrógeno) y rojas (oxígeno), representan las posiciones de los átomos.

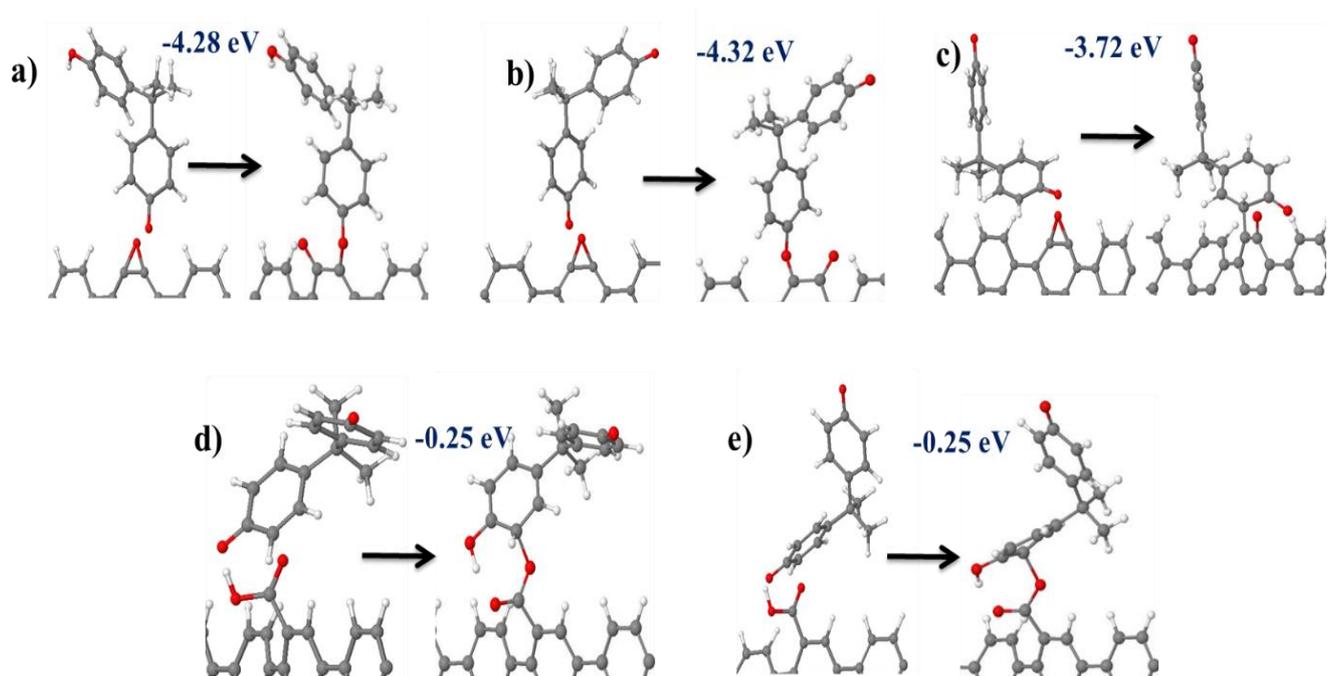


Figura 32. Ejemplo de adsorción del BPA sobre el grupo funcional epóxido y COOH sobre el borde tipo silla: a) r\*, b) O, c) O, sobre grupo epóxido y d) y e) representan diferentes posiciones del O en grupo COOH en borde tipo silla. La energía de reacción en color azul.

Al evaluar más detalladamente la interacción entre el BPA r\* y O con el grupo epóxido en borde tipo silla, se encontró un mecanismo de polimerización en un proceso complejo, que depende de la posición de las moléculas, donde se favorecen los enlaces tipo éter y las fuerzas de enlace varían dependiendo de la posición de los átomos de carbono. En los casos a), b) y c) la quimisorción ocurre debido al rompimiento del enlace del epóxido, sin embargo, solo en a) y b) el enlace del epóxido y el BPA fue oxígeno-carbono, mientras que en c) la quimisorción es a través de un enlace carbono-carbono. Respecto a las quimisorciones d) y e) de la molécula O ocurridas sobre el grupo COOH fueron mediante un enlace oxígeno, la energía de reacción de estas es relativamente pequeña respecto a las quimisorciones del grupo epóxido, lo que indica que el grupo epóxido es más reactivo que el grupo COOH.

Se puede considerar que los resultados de la quimisorción de la figura 32, son sitios activos para la polimerización y, en consecuencia, para la pasivación del electrodo. Pero, antes, es necesario evaluar a detalle que es lo que sucede con la formación de nuevos enlaces y la distribución de cargas de los electrones en diferentes regiones del espacio.

La densidad de carga se representa mediante un campo escalar tridimensional, donde los valores más altos indican una mayor concentración de carga electrónica y los valores más bajos indican regiones con menor densidad de carga, proporcionando información de la distribución electrónica, como la localización de los electrones en enlaces químicos, la formación de pares de electrones y la presencia de cargas negativas o positivas en el sistema.

La diferencia de densidad de carga de adsorción se refiere a los cambios en la distribución de los electrones de una molécula adsorbida en una superficie. Cuando una molécula se adsorbe en una superficie sólida, los electrones de la molécula interactúan con los electrones de la superficie, lo que puede alterar los niveles de energía y la densidad de estados electrónicos de la molécula. La diferencia de densidad de carga proporciona información sobre el rearrreglo de los niveles de energía permitidos para los electrones de la molécula adsorbida en la superficie. Esta información es útil para comprender la reactividad química de la molécula adsorbida y su interacción con la superficie, así como para investigar propiedades electrónicas y magnéticas en sistemas de adsorción:

Se calculó la diferencia de densidad de carga para la adsorción del BPA, de acuerdo con la ecuación 2.22, sobre el grupo funcional epóxido y COOH en el borde tipo silla, como se puede observar en la figura 23, donde se muestran los cambios provocados por los nuevos enlaces. Las esferas grises (carbono), blancas (hidrógeno) y rojas (oxígeno), representan las posiciones de los átomos. Los lóbulos de color amarillo representan el área de aglomeración electrónica, y lo de color azul representan el área de la pérdida de electrones.

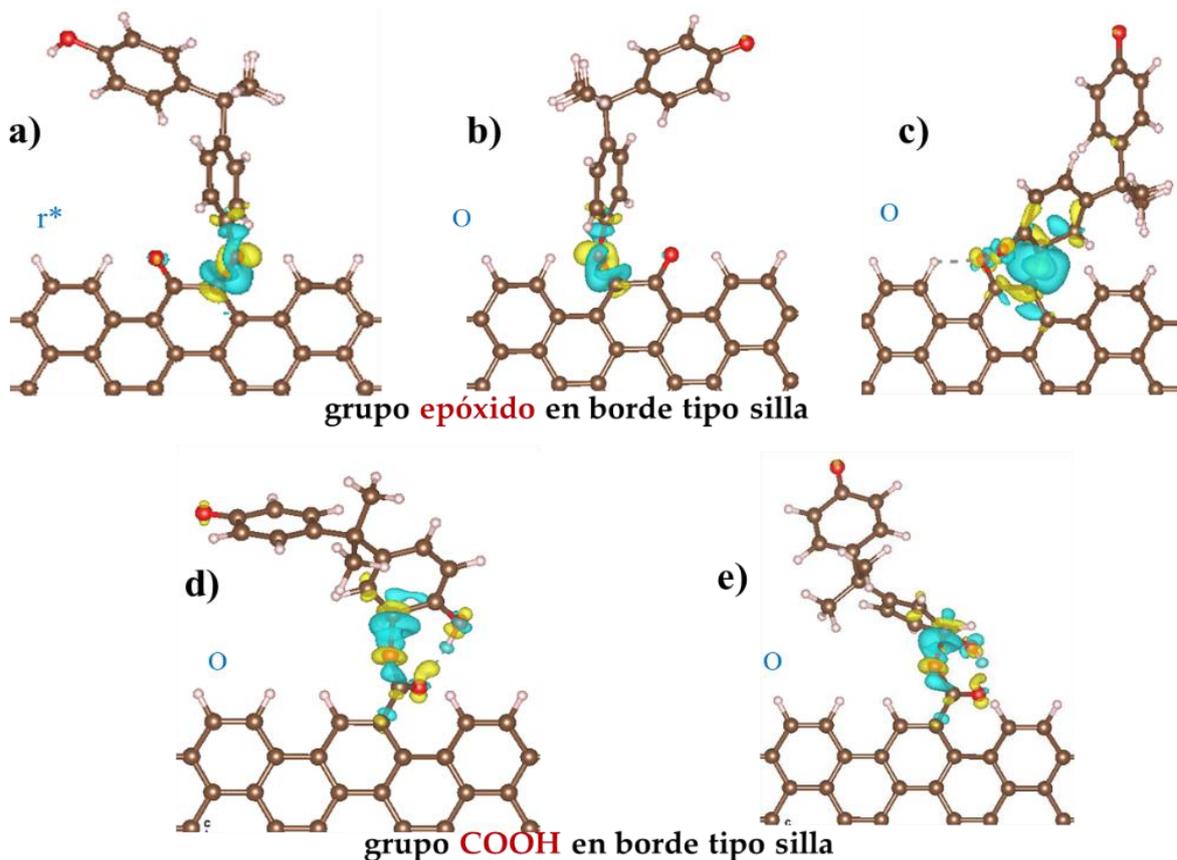


Figura 33. Diferencia de densidad de carga por la adsorción del BPA sobre el grupo funcional epóxido y COOH sobre el borde tipo silla: a) r\*, b) O, C) O sobre grupo epóxido y d) y e) representan diferentes posiciones del O en grupo COOH en borde tipo silla.

Algunas propiedades electrónicas de grupos funcionales en el borde tipo silla (Guevara-Martínez et al., 2022) y borde tipo zigzag (Cortés-Arriagada et al., 2013) ya ha sido publicada

previamente. Respecto al borde tipo silla, se ha observado que las principales zonas reactivas se encuentran en las proximidades de los grupos funcionales. Específicamente, las zonas cercanas al grupo epóxido pueden describirse principalmente como nucleofílicas. Por otro lado, se identifican regiones electrofílicas para los grupos funcionales -COOH (Guevara-Martínez et al., 2022). En la figura 33, se observa que la quimisorción de BPA provoca una redistribución de carga, y en esta interacción, el enlace formado entre el grupo funcional y el BPA muestra un comportamiento nucleofílico. A partir de esta información, podemos prever los procesos de transferencia de electrones que ocurren debido a la naturaleza de los reactivos y tienen una distribución electrónica más dispersa.

#### 4.2.1 Procesos de polimerización del BPA

Con el fin de examinar la posibilidad de que las moléculas enlazadas al grupo COOH y epóxido pudieran servir como sitios de inicio y propagación de una polimerización, se adicionaron una a una las moléculas de BPA sobre la especie quimisorbida. Para ello se ensayaron tres posibilidades, basadas en las propuestas de Gattrell y Kirk (Gattrell & Kirk, 1992) y se calcularon las energías de reacción, sin embargo ya que el BPA no es una molécula plana, solo se continuó con locaciones reactivas tipo éter. Los procesos de quimisorción del O y r\* en los grupos epóxido y COOH sobre el borde tipo silla se estudiaron con detenimiento para conocer las posibles condiciones en que sucede esta reacción. En la figura 35, se coloca solo un ejemplo de cómo se comienza con un sitio de polimerización.

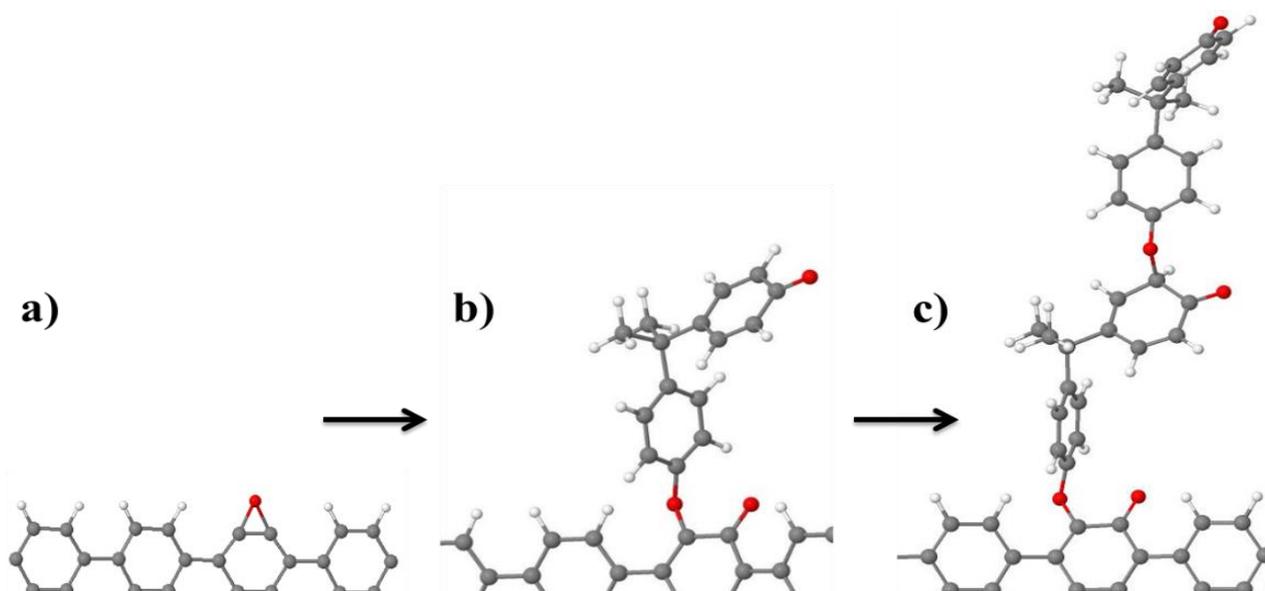


Figura 34. Mecanismo de polimerización del del BPA sobre un grupo epóxido en el borde tipo silla; unión del O al borde a) Grupo funcional epóxido, b) O quimisorbido, c) dímero del BPA.

Este proceso de polimerización se estudió considerando las posibles condiciones de enlace y se continuó con las reacciones que mostraron energías de enlace más reactivas. La polimerización de las especies por sí misma no implicaría la pasivación de la superficie, si no existieran interacciones químicas fuertes con la superficie del electrodo (como los enlaces covalentes encontrados aquí). Pues, aunque las interacciones de Van der Waals entre el plano basal, se incrementan en función del tamaño de las moléculas aromáticas (Jaimes et al., 2018). Estas consideraciones subrayan la complejidad de las interacciones en la interfaz electrodo-molécula en sistemas electroquímicos, debido a las reacciones secundarias que pudieran suceder, así como el papel crucial desempeñado por los grupos funcionales presentes en la superficie del electrodo.

#### 4.3 Procesos de dimerización del BPA

A continuación, en la figura 35, se muestra un estudio de dímeros del BPA en su estado oxidado. Aunque se estudiaron diferentes posiciones de posible dimerización, a manera de ejemplo se muestran solo las más reactivas, a) de las tres combinaciones:  $r^*+r^*$ ,  $r^*+O$  y  $O+O$ , logrando b) productos de dimerización:  $2r^*$ ,  $Or^*$  y  $2O$ , incluso c) algún trímero. Debajo de cada interacción se muestra la energía de enlace. Para ello se ensayaron tres posibilidades, basadas en las propuestas de Gattrell y Kirk (Gattrell & Kirk, 1992): a) dos radicales en posición sándwich, para buscar generar una unión tipo carbono-carbono, b) dos radicales en orientación de ataque oxígeno-carbono, y c) un radical con la molécula reducida, en posición de ataque oxígeno-carbono, fomentando una unión tipo éter.

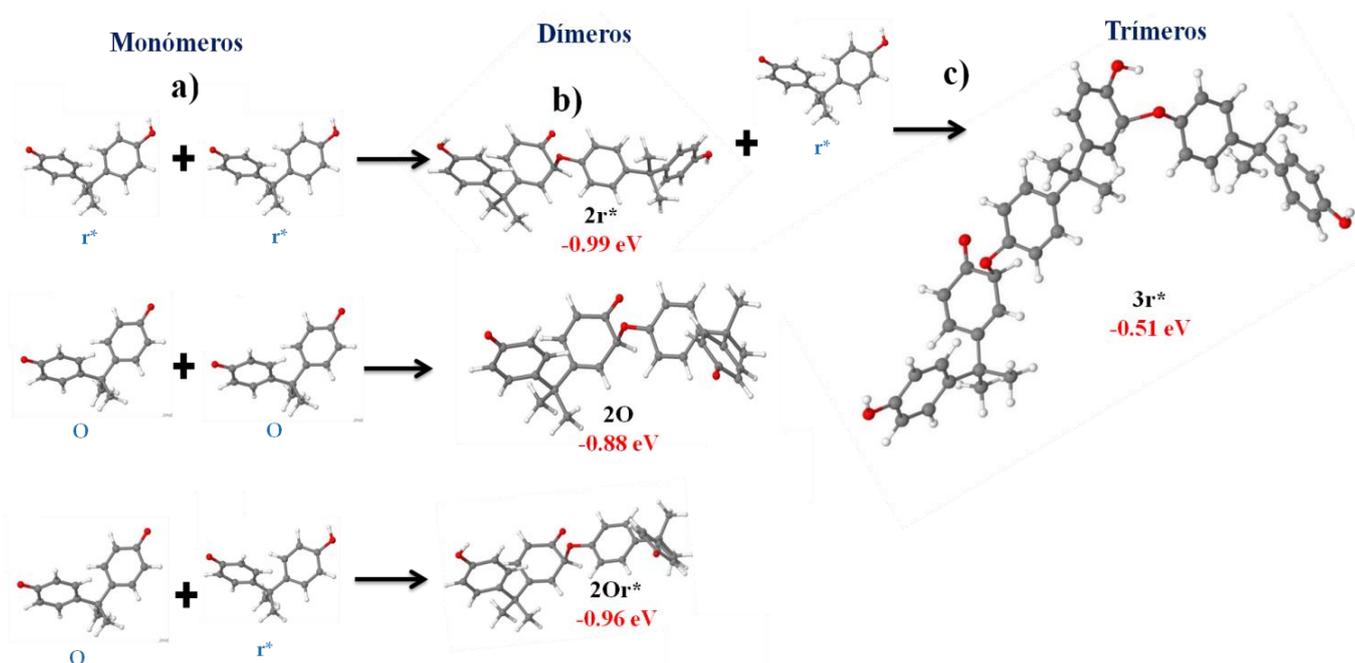


Figura 35. Ejemplo de la formación de dímeros y trímeros de productos de la oxidación del BPA: a) Combinación de parejas de dímeros, b) relajación de geometría de uno de los dímeros del  $2r^*$ ,  $2O$  y  $2r-$

O, así como su respectiva energía de enlace, y c) trímero de moléculas de  $r^*$  ( $3r^*$ ) y su respectivo cambio de energía.

Se observa que los centros de anclaje son principalmente los átomos contiguos al átomo de carbón enlazado al oxígeno (o al hidroxilo para algunos casos de  $r^*$ ), cuando se acerca el oxígeno de la otra molécula. Si bien, las moléculas no sufren gran deformación en las distancias y ángulos de enlace, el átomo de carbono donde ocurre el enlace covalente cambia de un enlace  $sp^2$  ( $120^\circ$ ) a  $sp^3$  ( $109.28^\circ$ ).

Estos resultados reflejan que el BPA en sus estados de oxidación es lo suficientemente reactivo como para interactuar consigo mismo en diferentes configuraciones, lo que plantea un desafío significativo. Durante la detección electroquímica del BPA, los productos oxidados tienden a aumentar su concentración, lo que puede complicar la interpretación de los resultados. Aunque en este trabajo no se profundiza en otras implicaciones de la formación de dímeros y trímeros, es imperativo que las investigaciones futuras aborden el estudio de la interacción de estos dímeros y trímeros en presencia de modelos de superficie, así como su comportamiento en relación con diferentes electrolitos. Sin embargo, es importante destacar que los datos obtenidos en este estudio coinciden con los modelos propuestos en la literatura, lo que respalda la interpretación de los resultados experimentales y subraya la relevancia de estos hallazgos en el contexto más amplio de la investigación en este campo.

#### 4.4 Validación del método

La validación del método se basó en comparar el sistema de una capa de grafeno funcionalizado con un grupo OH, ver figura 36 a) vs un modelo más complejo, el grafito, el cual consta de tres capas de grafeno, figura 36 b), a una distancia de 3.25 nm una de la otra. El modelo grafito fue optimizado cuidadosamente con la metodología antes descrita. Las esferas grises (carbono), blancas (hidrógeno) y rojas (oxígeno), representan las posiciones de los átomos.

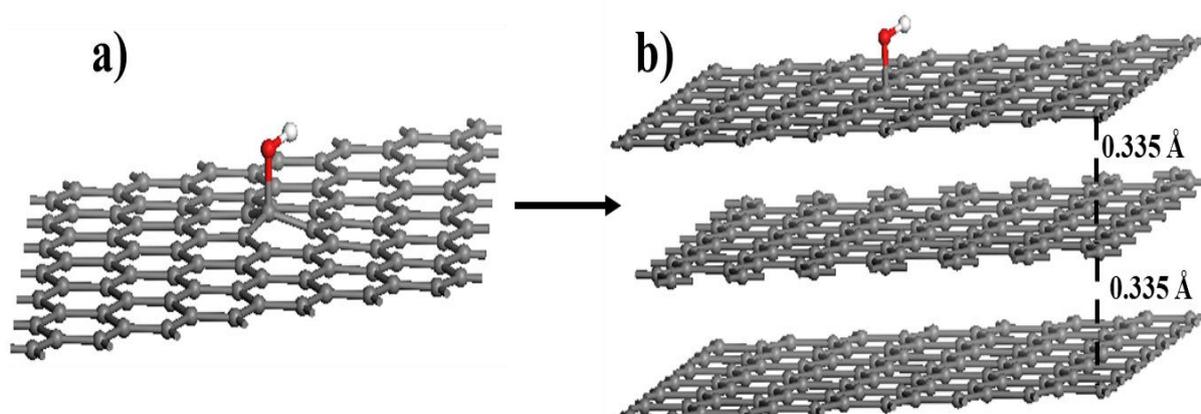


Figura 36. Comparación de la relajación de geometría del grupo OH sobre a) modelos de superficie basal de grafeno y b) modelo de superficie del grafito formado por tres capas de grafeno, modificado con el grupo funcional OH.

En ambos modelos se les acercó una molécula de BPA reducida como se observa en la figura 37, considerando la misma distancia y ángulo, con la finalidad de poder observar si había algún cambio significativo de alguna de las interacciones.

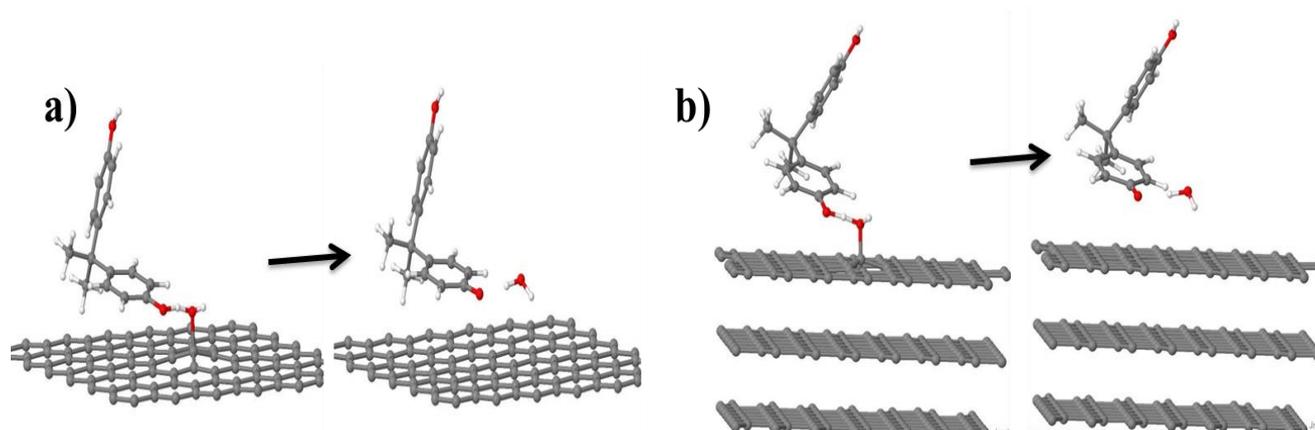


Figura 37. Comparación de la relajación de geometría del BPA sobre el grupo OH en a) modelos de superficie basal de grafeno y b) modelo de superficie del grafito.

El resultado fue que ambas interacciones tuvieron el mismo resultado, donde el BPA cede un protón al grupo OH, dejando a la molécula de BPA semi-oxidada y como subproducto una molécula de agua. Las energías de reacción fueron idénticas, por lo que se concluye que el modelo simplificado de una sola capa de grafeno es satisfactorio ante modelos más complejos, donde el tiempo y costo computacional es mucho mayor. En otras palabras, se puede confiar en el modelo simplificado para obtener información precisa sobre estas interacciones sin incurrir en un gasto significativo de recursos computacionales.

Los resultados de este trabajo se realizaron en aspiraciones de proponer un modelo de superficie representativo de la superficie del electrodo, el cual interactuara con la molécula de estudio para localizar sitios activos que expliquen la pasivación del electrodo. Logrando datos interesantes que describen la quimisorción y polimerización del BPA a los modelos de superficie e incluso la formación de dímero y trímeros de BPA oxidado. Aunque esta investigación no profundiza su comportamiento en presencia de diversos electrolitos, es alentador observar que los datos obtenidos en este estudio son consistentes con los modelos propuestos en la literatura, lo que refuerza la confiabilidad de la interpretación de los resultados experimentales.

## Capítulo 5. Conclusiones

Es necesaria la comprensión de los mecanismos de desactivación que sufre el electrodo durante la detección de BPA, que ocasionan el crecimiento de capas no conductoras en la superficie, resultando en la desactivación electroquímica del sensor. Esto plantea un desafío importante en el diseño de sensores electroquímicos más eficientes y estables. Por ello, proponer modelos para estudiar las reacciones intermedias entre el BPA y la superficie del electrodo ha sido un reto que ha superado a las metodologías experimentales. Esto se debe a que los fenómenos interfaciales en esta área son complejos y dependen de varios factores, como la composición del electrodo, la concentración del electrolito y la molécula fenólica.

En este trabajo, se presentó un modelado computacional que utiliza DFT en sistemas periódicos para representar con la interfaz entre el electrodo y el BPA. Se optimizaron los parámetros del sistema para obtener una representación significativa y al mismo tiempo simplificada, que disminuyó los tiempos de cálculo. Esto permitió el estudio detallado de cada posible proceso de manera individual.

El modelado permitió describir las interacciones y la reactividad que existe entre el BPA y los grupos funcionales presentes en la superficie del electrodo de carbono, las cuales son principalmente reacciones de transferencia de protones. Se pone en evidencia que algunos casos pueden formar subproductos como moléculas de agua o dióxido de carbono. Se predice etapas de quimisorción del BPA en la superficie del carbono funcionalizado con los grupos COOH y epóxido en el borde tipo silla, lo que se puede asociar a la capa pasiva que inactiva la superficie del electrodo. Los resultados encontrados en este trabajo pueden ser una aportación importante, dado que, hasta el conocimiento de la autora, anteriormente no se habían descrito interacciones de quimisorción, aunque ya existían energías de fisisorción reportadas.

Debido a que el BPA es una molécula de oxidación irreversible, se elevan las posibilidades de pasivación electroquímica a partir de la dimerización del BPA en su estado de oxidación  $O^*$  y  $rad^*$ . En estos estudios, se obtuvieron dímeros e incluso trímeros con energías de reacción muy negativas, lo que sugiere un proceso similar a la polimerización.

Estos resultados permitieron identificar los posibles sitios activos que influyen negativamente en la cinética de reacción y las cuáles podrían ser responsables de la formación de la capa pasiva. Ésta podría ocurrir a causa de quimisorciones del BPA en la superficie del electrodo y su posible polimerización y la presencia de dímeros y trímeros de las moléculas oxidadas de BPA en la solución. Las isosuperficies de densidad electrónica mostraron la redistribución electrónica y la formación de nuevos enlaces, lo cual concuerda con los mecanismos de reacción y energías de enlace obtenidos, cumpliendo así con los objetivos del presente trabajo y proporcionando datos importantes.

Estos resultados podrían tener impacto en el diseño de electrodos, ya que permiten tomar decisiones sobre la presencia de ciertas funcionalizaciones en las metodologías de preparación. Con el objetivo de reducir las interacciones que inactivan los electrodos y mejorar la

sensibilidad en la detección del BPA, y favorecer la detección electroquímica de esta molécula. Además, la disminución de reacciones secundarias fomenta que el electrodo tenga una mayor sensibilidad y una vida útil más prolongada.

Finalmente, esta metodología puede adaptarse al estudio de otras interfaces relacionadas con el BPA y sus mecanismos de reacción, así como a otras moléculas fenólicas donde se ha observado una tendencia similar al BPA.

## Referencias

- Al-Amri, A. H., Elroby, S. A., & Hilal, R. H. (2018). Theoretical insight into the structure and bonding characteristics of Bisphenol-A. QAIM and NBO analyses. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, 17(5). <https://doi.org/10.1142/S0219633618500347>
- Alfonso, L. (2019). *Estudio teórico de la adsorción y reacción de especies de arsénico sobre nanopartículas de Fe y bimetalicas de Fe/Me, Me: Pd, Cu, Ni*. [http://repositoriodigital.uns.edu.ar/bitstream/123456789/4753/1/Tesis\\_Leslie\\_Alfonso.pdf](http://repositoriodigital.uns.edu.ar/bitstream/123456789/4753/1/Tesis_Leslie_Alfonso.pdf)
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemistry Methods Fundamentals and Applications*. In *Electrochemistry*. John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9>
- Bockris, J. O., & Reddy, A. K. N. (1970). The Electrified Interface. In *Volume 2 Modern Electrochemistry* (pp. 623–843). Springer US. [https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4560-2\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4560-2_1)
- Boukhalov, D. W., & Katsnelson, M. I. (2008). Modeling of Graphite Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 130(32), 10697–10701. <https://doi.org/10.1021/ja8021686>
- Butmee, P., Tumcharern, G., Saejueng, P., & Stankovic, D. (2019). A direct and sensitive electrochemical sensing platform based on ionic liquid functionalized graphene nanoplatelets for the detection of bisphenol A. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 833(November 2018), 370–379. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.12.014>
- Casabianca, L. B., Shaibat, M. A., Cai, W. W., Park, S., Piner, R., Ruoff, R. S., & Ishii, Y. (2010). NMR-based structural modeling of graphite oxide using multidimensional <sup>13</sup>C solid-state NMR and ab initio chemical shift calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 132(16), 5672–5676. <https://doi.org/10.1021/ja9030243>
- Cedillo, A. (Universidad A. M. (2023). *Curso de Química Cuántica* (U. A. Metropolitana-Iztapalapa (ed.); 1°). <https://doi.org/978-607-477-998-1>
- Chahal, R., Adnan, A., Reifsnider, K., Raihan, R., Wu, Y. T., Vadlamudi, V., & Elenchezian, M. R. P. (2018). Molecular Dynamics for the Prediction of the Interfacial Shear Stress and Interface Dielectric Properties of Carbon Fiber Epoxy Composites. *American Society for Composites 2018*, 1, 193–208. <https://doi.org/10.12783/asc33/25919>
- Chang, F., Ren, K., Li, S., Su, Q., Peng, J., & Tan, J. (2023). A voltammetric sensor for bisphenol A using gold nanochains and carbon nanotubes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 252(November 2022). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.114588>
- Chen, L., Chen, J., Zhou, G., Wang, Y., Xu, C., & Wang, X. (2016). Molecular Dynamics Simulations of the Permeation of Bisphenol A and Pore Formation in a Lipid Membrane. *Scientific Reports*, 6(August), 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep33399>
- Cocula, V., & Carter, E. A. (2005). *Introduction to Solid State Physics , Band Structure Theory and Periodic Density-Functional Theory*.
- Concern, A. G. (2015). *Pesticides and our Health*. May, 1–56.
- Coppola, L., & La Rocca, C. (2023). Special Issue “Molecular Mechanisms of Bisphenol A Toxicity and Effects of Environmental Levels on Health.” *International Journal of Molecular Sciences*, 24(9), 8028. <https://doi.org/10.3390/ijms24098028>
- Cortés-Arriagada, D., Sanhueza, L., & Santander-Nelli, M. (2013). Modeling the physisorption of

- bisphenol A on graphene and graphene oxide. *Journal of Molecular Modeling*, 19(9), 3569–3580. <https://doi.org/10.1007/s00894-013-1872-2>
- Crain, D. A., Eriksen, M., Iguchi, T., Jobling, S., Laufer, H., LeBlanc, G. A., & Guillette, L. J. (2007). An ecological assessment of bisphenol-A: Evidence from comparative biology. *Reproductive Toxicology*, 24(2), 225–239. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2007.05.008>
- Daneshinejad, H., Chamjangali, M. A., Goudarzi, N., & Amin, A. H. (2018). Modification of glassy carbon electrode with poly(hydroxynaphthol blue)/multi-walled carbon nanotubes composite and construction a new voltammetric sensor for the simultaneous determination of hydroquinone, catechol, and resorcinol. *Materials Research Express*, 5(3), 035307. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aab28e>
- Danis, L., Polcari, D., Kwan, A., Gateman, S. M., & Mauzeroll, J. (2015). Fabrication of carbon, gold, platinum, silver, and mercury ultramicroelectrodes with controlled geometry. *Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/ac503767n>
- Delgado-Avilez, J. (2020). *Desarrollo de sensores para la cuantificación de moléculas fenólicas presentes en efluentes industriales*.
- Delgado-Avilez, J., Huerta-Miranda, G. A., Jaimes-López, R., & Miranda-Hernández, M. (2022). Theoretical study of the chemical interactions between carbon fiber ultramicroelectrodes and the dihydroxybenzene isomers for electrochemical sensor understanding. *Electrochimica Acta*, 402, 139576. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139576>
- Dempsey, E., Diamond, D., & Collier, A. (2004). Development of a biosensor for endocrine disrupting compounds based on tyrosinase entrapped within a poly(thionine) film. *Biosensors and Bioelectronics*, 20(2), 367–377. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2004.02.007>
- dos Santos, C. M. J., Araújo, J. V. S., Moura, J. K. L., da Silva Moreno, L. H., Pereira, P. A., da Silva Santos, R., & Moura, C. V. R. (2022). A Brief Review of Detection and Removal of Bisphenol A in Aqueous Media. *Water, Air, & Soil Pollution*, 233(9), 362. <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05834-z>
- Ekanayake, C. B., & Zoski, C. G. (2016). Scanning Electrochemical Microscopy Determination of Heterogeneous Electron Transfer and Homogeneous Association and Comproportionation Rate Constants of Anthrarufin. *Electroanalysis*, 28(10), 2424–2434. <https://doi.org/10.1002/elan.201600259>
- Elkady, A., Mousa, R. E. A., Abdelkader, M., Aref, H., & Hassan, A. (2023). A Comprehensive Review on Bisphenol A (BPA) Toxicity Updates: Controversy Is Not Over Yet. *Mansoura Journal of Forensic Medicine and Clinical Toxicology*, 0–0. <https://doi.org/10.21608/mjfmct.2023.177759.1058>
- Europe, P. (2018). *Plastics – the Facts 2018. An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data*, 38.
- Farfán, P. R. (2015). *Determinación teórica de la banda prohibida Band gap del Bi(OH)CrO4 en su estructura mínima, celda unitaria y sistema periódico* [Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales, Bogotá]. repository.udca.edu.co
- Galván, M., Garza, J., Ireta, J., & Vargas, R. (2022). *Estructura electrónica de sistemas extendidos: Implementación de la teoría de funcionales de la densidad acoplada con ondas planas* (Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (ed.); 1st ed.).
- Gao, W., Alemany, L. B., Ci, L., & Ajayan, P. M. (2009). New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry*, 1(5), 403–408. <https://doi.org/10.1038/nchem.281>

- Gattrell, M., & Kirk, D. W. (1992). A Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study of the Passive Film Produced during Aqueous Acidic Phenol Electro-oxidation. *J. Electrochem. Soc.*, *139*(10), 2736–2744.
- Geens, T., Aerts, D., Berthot, C., Bourguignon, J. P., Goeyens, L., Lecomte, P., Maghuin-Rogister, G., Pironnet, A. M., Pussemier, L., Scippo, M. L., Van Looc, J., & Covaci, A. (2012). A review of dietary and non-dietary exposure to bisphenol-A. *Food and Chemical Toxicology*, *50*(10), 3725–3740. <https://doi.org/10.1016/J.FCT.2012.07.059>
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., Dal Corso, A., de Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., ... Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *21*(39), 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
- Grimme, S., Chemie, T. O., & Münster, O. I. D. U. (2006). Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *Journal of Computational Chemistry*, *27*(15), 1787–1799. <https://doi.org/10.1002/jcc>
- Guevara-Martínez, S. J., Villanueva-Mejía, F., Olmos, L., Navarro-Santos, P., & Arroyo-Albiter, M. (2022). Electronic properties and reactivity of oxidized graphene nanoribbons and their interaction with phenol. *Journal of Molecular Modeling*, *28*(1), 23. <https://doi.org/10.1007/s00894-021-05002-w>
- Gugoasa, L. A. D. (2020). Review—Electrochemical Sensors for Determination of the Endocrine Disruptor, Bisphenol A. *Journal of The Electrochemical Society*, *167*(3), 037506. <https://doi.org/10.1149/2.0062003JES>
- Heldrich, F. J., Metz, C. R., Donato, H., Krantzman, K. D., Harper, S., Overby, J. S., & Guirgis, G. A. (2004). Computational chemistry. In *Computer Science Handbook, Second Edition* (Vol. 9). <https://doi.org/10.2116/analsci.1.2>
- Hernández-Valdés, D., Enriquez-Victorero, C., Pizarro-Lou, L., Turiño-Pérez, D., Ducat-Pagés, L., Arias, M., & Jáuregui-Haza, U. (2015). Interaction of paracetamol and 125I-paracetamol with surface groups of activated carbon: theoretical and experimental study. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *305*(2), 609–622. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4022-8>
- Hoffmann da Rocha, A. A., Casagrande, M., de Souza Schaumlöffel, L., da Silva, Y. P., & Sartori Piatnicki, C. M. (2017). Simultaneous Voltammetric Determination of tert -Butylhydroquinone and Propyl Gallate in Biodiesel–Ethanol at a Pt Ultramicroelectrode. *Energy & Fuels*, *31*(7), 7076–7081. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00204>
- Hu, J., Zhang, P., An, W., Liu, L., Liang, Y., & Cui, W. (2019). In-situ Fe-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterogeneous catalyst via photocatalysis-Fenton reaction with enriched photocatalytic performance for removal of complex wastewater. *Applied Catalysis B: Environmental*, *245*(September 2018), 130–142. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.029>
- Huang, H., Shi, H., Das, P., Qin, J., Li, Y., Wang, X., Su, F., Wen, P., Li, S., Lu, P., Liu, F., Li, Y., Zhang, Y., Wang, Y., Wu, Z., & Cheng, H. (2020). The Chemistry and Promising Applications of Graphene and Porous Graphene Materials. *Advanced Functional Materials*, *30*(41), 1909035. <https://doi.org/10.1002/adfm.201909035>
- Industrial, H. (2015). *Europe 's Pesticide Addiction* (Issue October).
- Intelligence, M. (2023). *BISPHENOL-A MARKET SIZE & SHARE ANALYSIS - GROWTH TRENDS & FORECASTS (2023 - 2028)*. <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/bisphenol-a>

- Jaimes, R., Cervantes-Alcalá, R., García-García, W., & Miranda-Hernández, M. (2018). Ab initio computational modeling of the electrochemical reactivity of quinones on gold and glassy carbon electrodes. *Electrochimica Acta*, 284, 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.110>
- Jaimes, R., Vazquez-Arenas, J., González, I., & Galván, M. (2017). Theoretical evidence of the relationship established between the HO radicals and H<sub>2</sub>O adsorptions and the electroactivity of typical catalysts used to oxidize organic compounds. *Electrochimica Acta*, 229, 345–351. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.120>
- Jemmeli, D., Mchiri, C., Dridi, C., Nasri, H., & Dempsey, E. (2020). Development of a new bisphenol A electrochemical sensor based on a cadmium(II) porphyrin modified carbon paste electrode. *RSC Advances*, 10(53), 31740–31747. <https://doi.org/10.1039/D0RA04793G>
- Karthika, P., Shanmuganathan, S., Viswanathan, S., & Delerue-Matos, C. (2021). Molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensor for the determination of endocrine disruptor bisphenol-A in bovine milk. *Food Chemistry*, 363(May), 130287. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130287>
- Kaur, B., & Srivastava, R. (2016). RSC Advances material for the nanomolar electrochemical detection of metol and bisphenol A †. *RSC Advances*, 6, 65736–65746. <https://doi.org/10.1039/C6RA08391A>
- Kim, H. Y., Dos Santos, M. C., & Cole, M. W. (2014). Wetting transitions of water on graphite and graphene. *Journal of Physical Chemistry A*, 118(37), 8237–8241. <https://doi.org/10.1021/jp501046r>
- Kim, J., Dick, J. E., & Bard, A. J. (2016). Advanced Electrochemistry of Individual Metal Clusters Electrodeposited Atom by Atom to Nanometer by Nanometer. *Accounts of Chemical Research*, 49(11), 2587–2595. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00340>
- Kotiloğlu, S. Ö., Çelik, S., Tanış, E., & Kurban, M. (2018). Investigation of Structural, Vibrational Properties and Electronic Structure of Fluorene-9-Bisphenol: A DFT Approach. *ChemistrySelect*, 3(21), 5934–5940. <https://doi.org/10.1002/slct.201800412>
- Kunene, K. W. (2018). *Fabrication of Electrochemical Biosensors for the Determination of Phenolic Compounds By Experimental and Computational Methods* (Issue January) [Durban University of Technology]. <https://doi.org/Reg.No:20803990>
- Li, B., & Su, D. (2014). The Nucleophilicity of the Oxygen Functional Groups on Carbon Materials: A DFT Analysis. *Chemistry - A European Journal*, 20(26), 7890–7894. <https://doi.org/10.1002/chem.201400347>
- Liu, B., Rolland, J. P., DeSimone, J. M., & Bard, A. J. (2005). Fabrication of Ultramicroelectrodes Using A “Teflon-like” Coating Material. *Analytical Chemistry*, 77(9), 3013–3017. <https://doi.org/10.1021/ac0482918>
- Liu, Y., Wang, D., Du, F., Zheng, W., Liu, Z., & Xu, Z. (2019). Dummy-template molecularly imprinted micro-solid-phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography for bisphenol A determination in environmental water samples. *Microchemical Journal*, 145(July 2018), 337–344. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.10.054>
- Luo, H., Lin, X., Peng, Z., Song, M., & Jin, L. (2020). Rapid and sensitive detection of bisphenol a based on self-assembly. *Micromachines*, 11(1). <https://doi.org/10.3390/mi11010041>
- Malakootian, M., Hamzeh, S., & Mahmoudi-Moghaddam, H. (2021). A Novel Electrochemical Sensor

Based on FeNi<sub>3</sub>/CuS/ BiOCl Modified Carbon Paste Electrode for Determination of Bisphenol A. *Electroanalysis*, 33(1), 38–45. <https://doi.org/10.1002/elan.202060205>

- Mardirossian, N., & Head-Gordon, M. (2014). ωb97X-V: A 10-parameter, range-separated hybrid, generalized gradient approximation density functional with nonlocal correlation, designed by a survival-of-the-fittest strategy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(21), 9904–9924. <https://doi.org/10.1039/c3cp54374a>
- Martín, M. R. (2016). *Discusión sobre alternativas al cálculo de funciones de Wannier óptimamente localizadas*. Universidad del País Vasco.
- McCreery, R. L. (2008). Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry. *Chemical Reviews*, 108(7), 2646–2687. <https://doi.org/10.1021/cr068076m>
- Mita, D. G., Attanasio, A., Arduini, F., Diano, N., Grano, V., Bencivenga, U., Rossi, S., Amine, A., & Moscone, D. (2007). Enzymatic determination of BPA by means of tyrosinase immobilized on different carbon carriers. *Biosensors and Bioelectronics*, 23(1), 60–65. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2007.03.010>
- Moradi, O. (2022). Electrochemical sensors based on carbon nanostructures for the analysis of bisphenol A—A review. *Food and Chemical Toxicology*, 165(March), 113074. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2022.113074>
- Nagata, S. (2019). *Cálculos de estructura electrónica en BiFeO<sub>3</sub> y YCrO<sub>3</sub>*. Universidad Nacional de Ingeniería.
- Nakayama, Y., Soeda, F., & Ishitani, A. (1990). Xps study of the carbon matrix interface. *Carbon*, 28(1), 21–26.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *The American Physical Society*, 77(18), 3865–3868.
- Pesticides, N. (2017). *The Environmental Risks of Neonicotinoid Pesticides : a review of the evidence post-2013. January*.
- Phatthanakittiphong, T., & Seo, G. (2016). Characteristic Evaluation of Graphene Oxide for Bisphenol A Adsorption in Aqueous Solution. *Nanomaterials*, 6(7), 128. <https://doi.org/10.3390/nano6070128>
- Porcel, M. (2016). *Desarrollo de sensores electroquímicos de afinidad preparados por electrodeposición para la detección de neurotransmisores*. Universitat d' Alacant.
- Ragavan, K. V., Rastogi, N. K., & Thakur, M. S. (2013). Sensors and biosensors for analysis of bisphenol-A. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 52(January 2016), 248–260. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.09.006>
- Rajasärkkä, J., Pernica, M., Kuta, J., Lašňák, J., Šimek, Z., & Bláha, L. (2016). Drinking water contaminants from epoxy resin-coated pipes: A field study. *Water Research*, 103, 133–140. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2016.07.027>
- Rappoport, Z. (2003). *The Chemistry of Phenols* (Z. Rappoport (ed.); John Wiley). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/0470857277>
- Rubeš, M., Kysilka, J., Nachtigall, P., & Bludský, O. (2010). DFT/CC investigation of physical adsorption on a graphite (0001) surface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(24), 6438. <https://doi.org/10.1039/c001155j>
- Rubio-Pereda, P., Guerrero, J., & Takeuchi, N. (2017). Computational simulations to study the

- nanoworld. *Revista de La Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 41(158), 30–35. <https://doi.org/10.18257/raccefyn.436>
- Rudyk, R., Molina, M. A. A., Gómez, M. I., Blanco, S. E., & Ferretti, F. H. (2004). Solvent effects on the structure and dipole moment of resorcinol. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 674(1–3), 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2003.12.019>
- San-Fabián, E. (2023). *Cálculos Computacionales de Estructuras Moleculares* (U. d' Alicante (ed.); 1st ed.). <https://web.ua.es/cuantica/docencia/ccem/CCEM.pdf>
- Schwerdtfeger, P. (2011). The pseudopotential approximation in electronic structure theory. *ChemPhysChem*, 12(17), 3143–3155. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100387>
- Sholl, D. S., & Steckel, J. A. (2009). Density Functional Theory. In *Electrocatalysis: Computational, Experimental, and Industrial Aspects*. John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9780470447710>
- Sipa, K., Brycht, M., Leniart, A., Urbaniak, P., Nosal-Wiercińska, A., Pałecz, B., & Skrzypek, S. (2018).  $\beta$ -Cyclodextrins incorporated multi-walled carbon nanotubes modified electrode for the voltammetric determination of the pesticide dichlorophen. *Talanta*, 176, 625–634. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.07.084>
- Sozykin, S. A., & Bartashevich, E. V. (2022). The adsorption modeling of bisphenol A derivatives on the surface of carbon materials. *Letters on Materials*, 12(4), 316–320. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2022-4-316-320>
- Suárez, D. (2012). Objetivos y características de la química computacional y su aplicación al estudio de los materiales de carbono. *Bol. Grupo Español Carbón*, 5, 23–28.
- Supong, A., Bhomick, P. C., Baruah, M., Pongener, C., Sinha, U. B., & Sinha, D. (2019). Adsorptive removal of Bisphenol A by biomass activated carbon and insights into the adsorption mechanism through density functional theory calculations. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 13(July). <https://doi.org/10.1016/j.scp.2019.100159>
- Suresh, S., Srivastava, V. C., & Mishra, I. M. (2012). Adsorption of catechol, resorcinol, hydroquinone, and their derivatives: a review. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 3(1), 32. <https://doi.org/10.1186/2251-6832-3-32>
- Szabó, T., Berkesi, O., Forgó, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., & Dékány, I. (2006). Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chemistry of Materials*, 18(11), 2740–2749. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/cm060258+>
- Tajik, S., Beitollahi, H., Nejad, F. G., Zhang, K., Le, Q. Van, Jang, H. W., Kim, S. Y., & Shokouhimehr, M. (2020). Recent Advances in Electrochemical Sensors and Biosensors for Detecting Bisphenol A. *Sensors*, 20(12), 3364. <https://doi.org/10.3390/s20123364>
- Takeuchi, N., & Romero, A. H. (2019). *Simulaciones computacionales de materiales y nanoestructuras* (F. de C. Económica. (ed.)).
- Tascón, J. M. D. (2007). Materiales de carbono: Estructuras y formas. *Optica Pura y Aplicada*, 40(2), 149–159.
- Tian, C., Chen, D., Lu, N., Li, Y., Cui, R., & Han, Z. (2018). Electrochemical bisphenol A sensor based on nanoporous PtFe alloy and graphene modified glassy carbon electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 830–831(September), 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.10.023>

- Tirgir, F., Sabzalian, M. R., & Moghadam, G. (2015). Fabrication and DFT structure calculations of novel biodegradable diphenolic monomer containing D-4-hydroxyphenylglycine moiety as biologically active substituent: Compression with toxic industrial bisphenol-A. *Designed Monomers and Polymers*, *18*(5), 401–412. <https://doi.org/10.1080/15685551.2015.1012619>
- Tsuneda, T. (2014). Quantum Chemistry. In *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*. Springer Japan. [https://doi.org/10.1007/978-4-431-54825-6\\_1](https://doi.org/10.1007/978-4-431-54825-6_1)
- Valles-Sánchez, A., Rosales-marines, L., Eugenia, L., & Lorena, S. (2014). Métodos y Usos de la Química Computacional Computational Chemistry Methods and its Applications. *Revista Científica de La Universidad Autónoma de Coahuila Métodos*, *6*(11), 16–21.
- Varmira, K., Saed-Mocheshi, M., & Jalalvand, A. R. (2017). Electrochemical sensing and bio-sensing of bisphenol A and detection of its damage to DNA: A comprehensive review. *Sensing and Bio-Sensing Research*, *15*(July), 17–33. <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2017.07.002>
- Vilarinho, F., Lestido-Cardama, A., Sendón, R., Rodríguez Bernaldo de Quirós, A., Vaz, M. de F., & Sanches-Silva, A. (2020). HPLC with Fluorescence Detection for Determination of Bisphenol A in Canned Vegetables: Optimization, Validation and Application to Samples from Portuguese and Spanish Markets. *Coatings*, *10*(7), 624. <https://doi.org/10.3390/coatings10070624>
- Wang, X., Nag, R., Brunton, N. P., Siddique, M. A. B., Harrison, S. M., Monahan, F. J., & Cummins, E. (2022). Human health risk assessment of bisphenol A (BPA) through meat products. *Environmental Research*, *213*, 113734. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113734>
- Wang, Z., Yang, B., Wang, Y., Zhao, Y., Cao, X. M., & Hu, P. (2013). Identifying the trend of reactivity for sp<sup>2</sup> materials: An electron delocalization model from first principles calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *15*(24), 9498–9502. <https://doi.org/10.1039/c3cp51375k>
- Watkins, J. J., Chen, J., White, H. S., Abru??a, H. D., Maisonhaute, E., & Amatore, C. (2003). Zeptomole voltammetric detection and electron-transfer rate measurements using platinum electrodes of nanometer dimensions. In *Analytical Chemistry* (Vol. 75, Issue 16). <https://doi.org/10.1021/ac0342931>
- Wei, D., Li, J., Chen, Z., Liang, L., Ma, J., Wei, M., ai, Y., & Wang, X. (2020). Understanding bisphenol-A adsorption in magnetic modified covalent organic frameworks: Experiments coupled with DFT calculations. *Journal of Molecular Liquids*, *301*, 112431. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112431>
- Wei, D., Li, J., Chen, Z., Liang, L., Ma, J., Wei, M., Ai, Y., & Wang, X. (2020). Understanding bisphenol-A adsorption in magnetic modified covalent organic frameworks: Experiments coupled with DFT calculations. *Journal of Molecular Liquids*, *301*, 112431. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112431>
- Wirley, F., Ribeiro, P., Fátima, M., Morais, S., Viswanathan, S., Lima-neto, P. De, Correia, A. N., Beatriz, M., Pinto, P., & Delerue-matos, C. (2014). Bioelectrochemistry Simple laccase-based biosensor for formetanate hydrochloride quanti fi cation in fruits. *Bioelectrochemistry*, *95*, 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2013.09.005>
- Wu, X.-W., Deng, Q., Peng, C., Zeng, X.-X., Wu, A.-J., Zhou, C.-J., Ma, Q., Yin, Y.-X., Lu, X.-Y., & Guo, Y.-G. (2019). Unveiling the Role of Heteroatom Gradient-Distributed Carbon Fibers for Vanadium Redox Flow Batteries with Long Service Life. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *11*(12), 11451–11458. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b22521>
- Xie, F., Yang, M., Jiang, M., Huang, X. J., Liu, W. Q., & Xie, P. H. (2019). Carbon-based nanomaterials – A promising electrochemical sensor toward persistent toxic substance. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, *119*, 115624. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115624>

- Yan, J., & Chou, M. Y. (2010). Oxidation functional groups on graphene: Structural and electronic properties. *Physical Review B*, 82(12), 125403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.125403>
- Yan, Z., Fu, B., Chen, J., Liu, T., & Li, K. (2018). Voltammetric Determination of Bisphenol A Based on Its Anodic Deposition at Chitosan-Graphene Modified Glassy Carbon Electrode under UV Irradiation. *International Journal of Electrochemical Science*, 13(2), 1556–1567. <https://doi.org/10.20964/2018.02.29>
- Ye, R. H., Chen, J. Y., Huang, D. H., Wang, Y. J., & Chen, S. (2022). Electrochemical Sensor Based on Glassy-Carbon Electrode Modified with Dual-Ligand EC-MOFs Supported on rGO for BPA. *Biosensors*, 12(6). <https://doi.org/10.3390/bios12060367>
- Zaib, Q., Khan, I. A., Saleh, N. B., Flora, J. R. V., Park, Y. G., & Yoon, Y. (2012). Removal of bisphenol a and 17 $\beta$ -estradiol by single-walled carbon nanotubes in aqueous solution: Adsorption and molecular modeling. *Water, Air, and Soil Pollution*, 223(6), 3281–3293. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1109-5>
- Zhang, Q., Wang, B. X., Chen, S., Zhang, S. Y., & Hong, J. ming. (2021). S edge/center-selectively doped graphene oxide for bisphenol A electro-degradation: Preparation, efficiency and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 420(November 2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127669>
- Zhang, Y., Li, J., & Yan, Y. (2020). Molecular dynamics study of the migration of Bisphenol A from polycarbonate into food simulants. *Chemical Physics Letters*, 741(January), 137125. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137125>
- Zhang, Y., Yuan, Z. L., Deng, X. Y., Wei, H. D., Wang, W. L., Xu, Z., Feng, Y., & Shi, X. (2022). Metal-organic framework mixed-matrix membrane-based extraction combined HPLC for determination of bisphenol A in milk and milk packaging. *Food Chemistry*, 386, 132753. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2022.132753>
- Zhao, W., Kang, T., Lu, L., Shen, F., & Cheng, S. (2017). A novel electrochemical sensor based on gold nanoparticles and molecularly imprinted polymer with binary functional monomers for sensitive detection of bisphenol A. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 786, 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.01.003>
- Zinola, F. (1999). *ELECTROQUÍMICA FUNDAMENTAL Y APLICACIONES* (DIRAC).
- Zou, J., Zhao, G., Teng, J., Liu, Q., Jiang, X., Jiao, F., & Yu, J. (2019). Highly sensitive detection of bisphenol A in real water samples based on in-situ assembled graphene nanoplatelets and gold nanoparticles composite. *Microchemical Journal*, 145(November 2018), 693–702. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.11.040>



## Anexo 1. Interfase electroquímica

Los sistemas electroquímicos se caracterizan por su heterogeneidad, compuestos por un conductor eléctrico y un conductor iónico. En la fase líquida, se encuentra un electrolito acuoso con una sal iónica disuelta, una sal fundida o incluso un líquido iónico. La fase sólida se compone principalmente de metales o semiconductores. La especie química de estudio, también conocida como especie electroactiva, es susceptible de sufrir oxidación y/o reducción, se encuentra presente en el electrolito, generalmente en concentraciones reducidas en comparación con una sal llamada electrolito soporte. Esta última es la responsable de mantener la conductividad iónica en el sistema. Para garantizar el equilibrio iónico en el sistema, se recurre al uso de una membrana semipermeable o selectiva. (Bard & Faulkner, 2001).

En 1974, se definió la Electroquímica como la ciencia interdisciplinaria que estudia los procesos que ocurren en las interfaces electrificadas. Por ejemplo, consideremos una interfaz formada por cobre metálico y agua, la cual puede llegar a electrificarse después de cierto tiempo debido a la posible separación de cargas en ambos lados (Fig. A.1.1). Esta separación de cargas en la interfaz es la responsable de la generación de una diferencia de potencial, donde predominan las fuerzas eléctricas en el metal y las fuerzas químicas en la disolución electrolítica, pero las fuerzas de van der Waals también son influyentes.

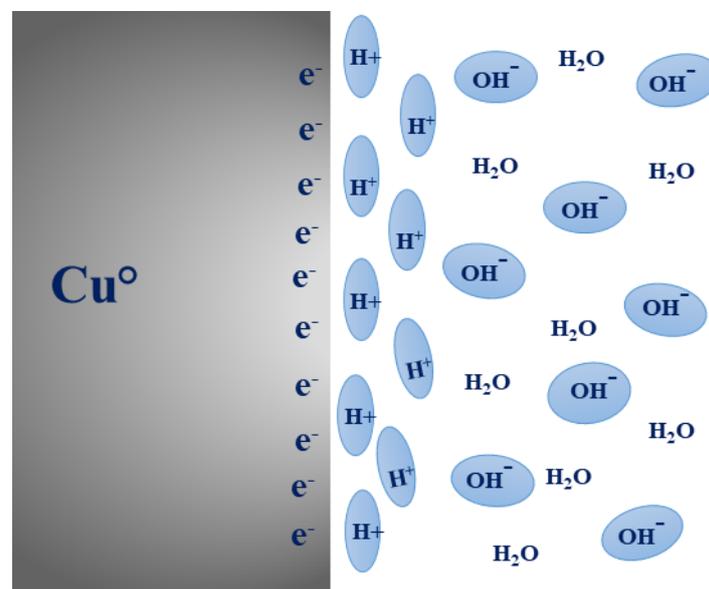


Figura A.1.1 Representación de una interfase cobre metálico, agua ionizada. Imagen tomada y modificada de (Zinola, 1999).

La interfase desempeña un papel fundamental en la electroquímica, ya que en ella se desarrollan las reacciones redox (oxido-reducción) y otros procesos electroquímicos. Otros fenómenos pueden tener lugar como la adsorción o desorción de subproductos como se describe en la imagen A.1.2, por lo que su estructura puede variar con los cambios en el potencial o en

la composición de la solución. Estos procesos, conocidos como no faradaicos, son aquellos en los que la carga no cruza la interfase, pero pueden dar lugar a corrientes externas transitorias cuando se modifican factores como el potencial, el área del electrodo o la composición de la solución. Estos fenómenos dan origen a lo que se conoce como "corriente de doble capa". En consecuencia, surge la necesidad de investigar y comprender los procesos complejos que pueden ocurrir en esta interfase.

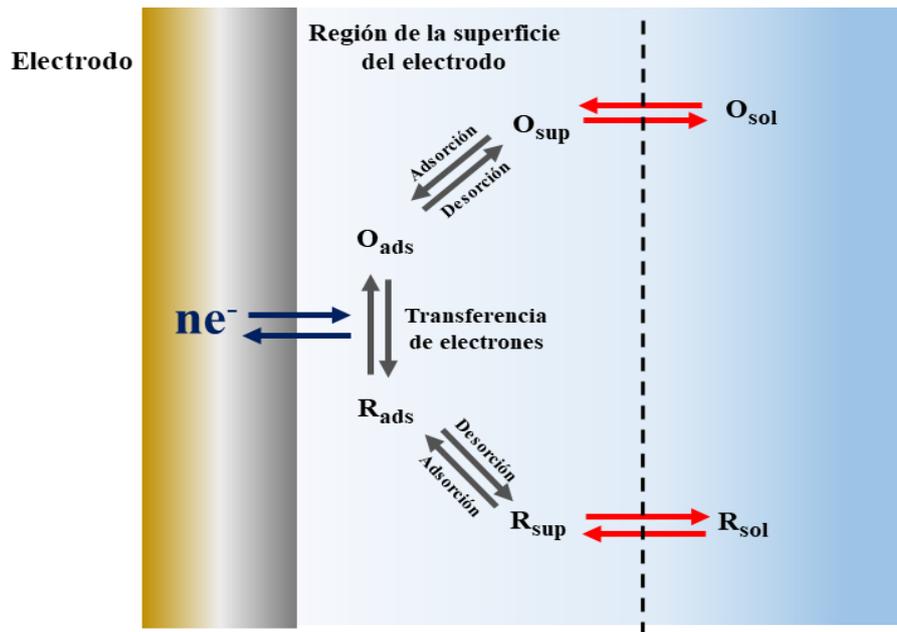


Figura A.1.2 Esquema general de los fenómenos en la superficie de un electrodo. “Tomada y modificada de (Bockris & Reddy, 1970)”.

Debido a la complejidad del arreglo físico del electrolito del lado de la interfase, surgieron una serie de teorías que fueron capaces de racionalizar la formación de una doble capa electroquímica. Entre ellas, la teoría de la doble capa compacta de Helmholtz, la teoría de la doble capa difusa de Gouy y Chapman, la teoría de Stern y la teoría de Bockris-Devanathan-Müller. Este último modelo resume los conceptos de los anteriores haciendo al mismo comprensible y bastante cercano a la realidad de los diferentes fenómenos que ocurren en la interfase.

El modelo propuesto por Bockris, Devanathan y Müller a principios de la década de 1970 busca explicar varios fenómenos el arreglo preferencial de partículas, la adsorción de iones no solvatados y dipolos, así como la formación de una capa rígida de iones solvatados y la creación de la doble capa difusa, entre otros. Los planos interior y exterior de Helmholtz (IHP y OHP) representan las regiones donde se unen los iones adsorbidos por contacto y los iones solvatados, respectivamente. Por lo general, los iones en el IHP son de carga negativa debido a su tamaño considerable y su falta de solvatación, a excepción del ion fluoruro, que puede hidratarse con una o dos moléculas de agua en soluciones diluidas. Cuando los iones se

solvatan, adquieren propiedades significativamente diferentes y, debido a su tamaño, no pueden adsorberse directamente en el electrodo, lo que requiere la pérdida de algunas moléculas de disolvente. En la figura A.1.3, se muestra una representación de este modelo, por simplicidad, se han omitido las representaciones de las segundas capas de solvatación (Zinola, 1999).

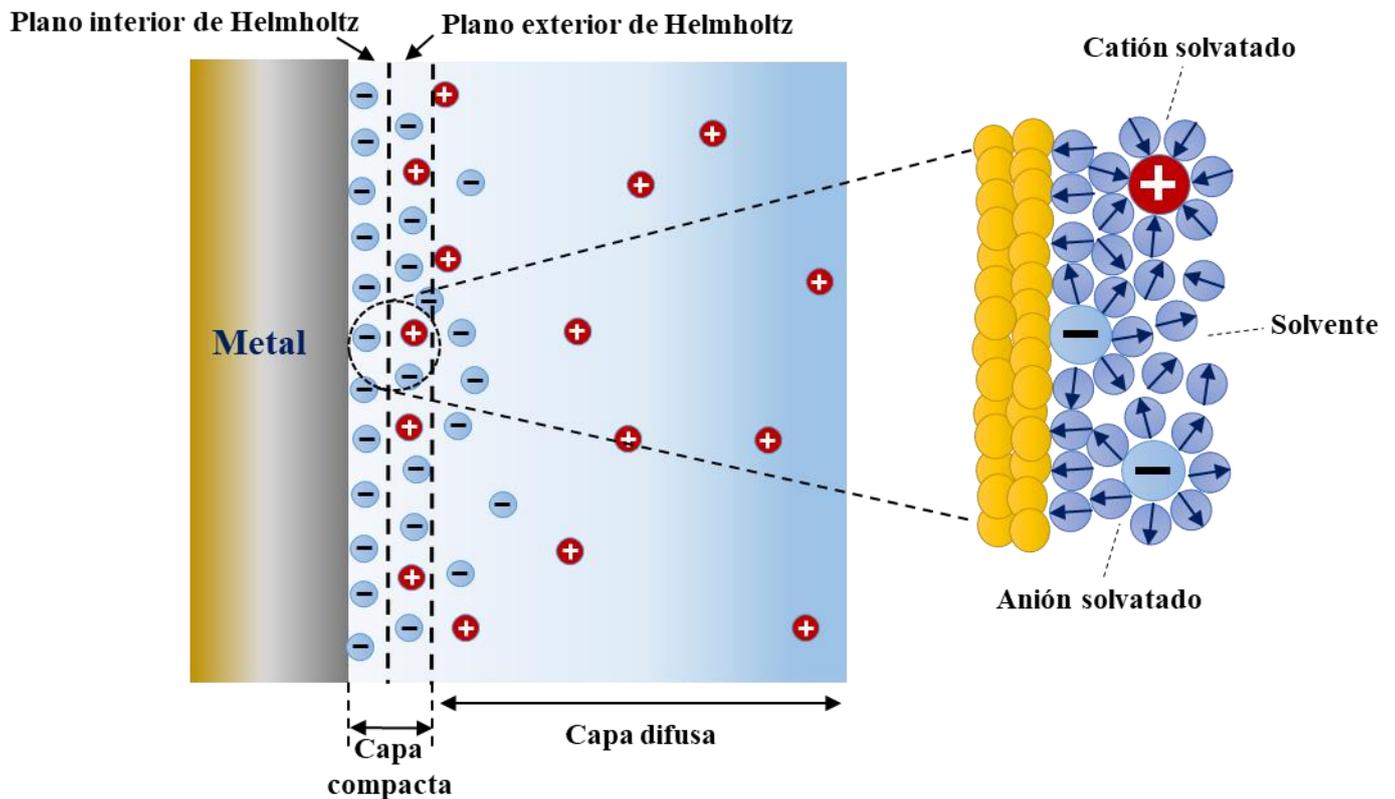


Figura A.1.3 Modelo de la doble capa eléctrica en condición de adsorción específica de aniones. “Tomada y modificada de (Bockris & Reddy, 1970)”.

Cada uno de los modelos propuestos puede ser racionalizado para explicar el comportamiento de la doble capa en condiciones de equilibrio o de variación de sus propiedades con el tiempo y las variables experimentales como el primer y segundo principio de la termodinámica, considerando el trabajo de intercambio de materia entre el sistema y el ambiente (sistema abierto), entre otras.

Sin embargo, la complejidad de representar la doble capa en modelos teóricos contrasta con las interfaces electroquímicas reales, que involucran sistemas complejos con múltiples componentes, efectos dinámicos y reacciones secundarias. Esto a menudo resulta en discrepancias entre los resultados teóricos y las observaciones experimentales en sistemas reales.

Para mejorar la comprensión de la doble capa y optimizar la operación de sensores electroquímicos, se ha vuelto esencial incorporar metodologías de modelado computacional. Estas metodologías permiten explorar y predecir el comportamiento de la doble capa en una

amplia gama de condiciones y sistemas. El modelado computacional proporciona información valiosa para el diseño y la optimización de sensores electroquímicos al considerar factores como la geometría del electrodo, la concentración de analitos y las condiciones experimentales. En este contexto, la DFT se presenta como un enfoque para estudiar individualmente estos procesos y comprender los mecanismos de reacción involucrados. Lo que ha permitido su aplicación con moléculas de interés industrial y ambiental, como los fenoles y sus derivados obteniendo la descripción de los fenómenos de superficie que ocurren durante su detección electroquímica. Esto permite el diseño de interfase electrodo/electrolito y observar fenómenos que son imposibles de estudiar con técnicas experimentales (Delgado-Avilez et al., 2022).

Específicamente, durante la detección electroquímica del BPA, se ha informado sobre la posible formación de subproductos de la oxidación del BPA, lo que favorece la pasivación electroquímica, dificultando su cuantificación y disminuyendo la vida útil del sensor. Debido a la complejidad de representar al BPA interaccionando con la superficie y el electrolito soporte, pocos autores han tratado de dar una explicación a lo que observan experimentalmente, representación figura 1.A.4. Por lo tanto, el uso de métodos computacionales para el estudio de esta molécula y su interacción con el electrodo puede proporcionar una comprensión de los sitios activos que provocan la pasivación del electrodo. En el futuro, el contar con mayor información sobre los fenómenos de superficie podría contribuir al diseño de la interfaz electroquímica, evitando reacciones secundarias perjudiciales, mejorando la selectividad y el rendimiento de los sensores electroquímicos.

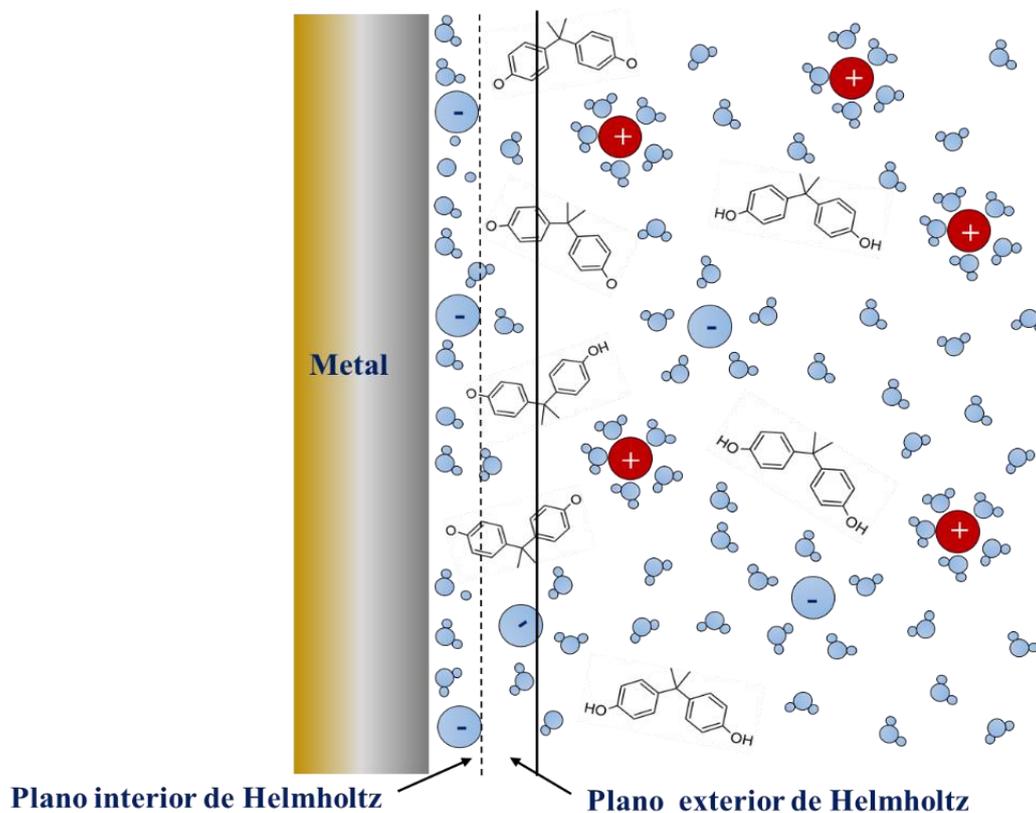


Figura A.1.4 Representación de la interfase electrodo/BPA durante su detección electroquímica en presencia de aniones y cationes del electrolito soporte.

## Anexo 2. Participaciones

Constancia de presentación Oral del trabajo: “Interacciones químicas entre la molécula bisfenol A y electrodos de carbono modificados: Estudio teórico computacional”. Presentado en el XXV Congreso de SIBAE (Sociedad Iberoamericana de Electroquímica), realizada del 03 al 06 de abril del 2022.



Constancia de presentación poster del trabajo: “Modelado computacional de reacciones secundarias en biosensores base carbono durante la detección de BPA”. Presentado en el 2° Simposio Nacional de Biosensores, realizada del 27-29 de julio del 2023.



El Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología  
otorga la presente

BIOSENSORES



## CONSTANCIA

a

Jazmín Delgado Avilez

Por su participación en la presentación de **PÓSTER** en el  
"2º. Simposio Nacional de Biosensores"  
celebrado los días 27, 28 y 29 de junio de 2023.

**"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"**

**Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 2023**

Dra. Ma. Herlinda Montiel Sánchez  
Directora  
ICAT, UNAM

Dra. Claudia Rodríguez Almazán  
Comité Organizador  
ICAT, UNAM

Cuernavaca, Morelos, 28 de septiembre de 2023.

**DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN**  
**COORDINADOR DEL POSGRADO**  
**EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**  
**P R E S E N T E**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: DESARROLLO DE INTERFACES DE ELECTRODOS PARA LA DETECCIÓN ELECTROQUÍMICA DE BISFENOL A: ESTUDIO TEÓRICO, que presenta la alumna **JAZMIN DELGADO AVILEZ**, para obtener el título de **MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO**.

Atentamente  
***Por una humanidad culta***  
Una universidad de excelencia

**DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ**

**DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN**

**DR. RACIEL JAIMES LÓPEZ**

**DRA. MARGARITA MIRANDA HERNÁNDEZ**

**DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS**

Se adiciona efirma UAEM



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

### Sello electrónico

**MARGARITA MIRANDA HERNÁNDEZ | Fecha:2023-09-28 13:25:18 | Firmante**

EN3h7jvzn4nmNQi0//8nHQIPkdfBqRf1B7SI9B9UMGduslydbluKTM7wYvVMK0V5R5KIQR4Ara2KVdDM1OHn8WDSLMA2tgwSLL8nRpT0KlaF33EIDYLDfowHk6UQTcuqXh2gm+biIgtNNZ+FI748lcTtt7qGcOpNdZaO/W9GuRwdomuKTW/QR2MOoqfyYINOGZ61ZSaw0GMid16ZxEZNLDbzPp2XXDfv8Hj6fpUOO8JflqjicWXkaNkxkEPGQU4XObSrSzT6rcPtYxVS+BR+I4d4B/RVCldyx/vEUKTFnD0RoTLUC8NXXaQ1TDLQVBCFvpuRzKOWkmNtnu6+5qFA==

**MARIA ELENA NICHÓ DIAZ | Fecha:2023-09-28 14:10:40 | Firmante**

GNuo5swQqwWjUv6WMMridkWu/z28duj/QKQOoa0e+NfX6YoUDN4OFkHnlxOmg6xMYF3nV0MCY2CZiBVdweBFoO5aqUaHnjB3Zekue0mTpn+uUIZYBD3JzfpT06+1QIZSOTwszfs9cRjpXrAxolcYPj1TDuze/u7xH9o70koTmlpMdG6YQomX88FyrF0DIWBIoga8Thma+ONTTrxZd5I/PrV8ljBZkgXKqiVbyrXd9v1kyAvVc+H0FxpPnPgK03dwniyj+SYjx/jj+KIsQU8OOPnqSpF+b0RVUfjbywPIHgzgnFvUPjF3wNH08a6V4pDjabS7mwq9LxDJvah7oRpd8g==

**ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS | Fecha:2023-09-28 15:28:09 | Firmante**

algwZaAQ1TzJuhKyThvCOHZZ2C9M4HPOR09qebAnh0jsVsgO8su0bD6yljpJYttz64XDxLOpPKTFvMzi0ETQaLIYmpcAGFvxVA/ug3Zg2SewZ2IB8JTW81T7EtC0MGiryDgQwnFgEWIX30mbsal3FRwnNG0aSOY/jRLu/+0LUTDok8KBahm2QKWjXE5xs8c7aPWwV/k8QipbPuRsb0hHYZQVgt1DtZHRu+OOWo0IVSe0MJutUBL4xzW2eQo0n+r0vT0d2wULaR2Mnm7pJX5bs1q4e82u4UvsQjp9Zjz0y6dljE1CdJPLBf4WL7SSbJSL21echZkCzirl6kUfB33w==

**RACIEL JAIMES LÓPEZ | Fecha:2023-09-28 16:44:41 | Firmante**

rD0bZHNhg/HSeqYSoloBmnZetxm8Ep6MkPWOxNiOV/Pbuw2Rgn/1330dLnT83vMVgJcSvVyz1qkp2aJBpjuw/6pX/q89WpjuOmf0cELEoenesgHThibEkhtT93+/+f2sBYFggR3I30UFqsXfg3zywc2j595OGClujx5qXCutsQWk+h88A7fkGJBipi1jYvAv7pPslYTriUR4mFq21A5CqagD6YXEdAWVidvLyT/w/w2jxH5s9UhnX3L3Z51gNhZpXAF0+c7ymUCSGwdGTRY0O4X7yASYIVL7a1AMRsgvywtOnv8z8Wf2L3h8to6zVbKTU7dp+976apKgt4sb1fKbg==

**JORGE URUCHURTU CHAVARIN | Fecha:2023-09-29 11:21:28 | Firmante**

Fk004gIKB7ndFSD9kR8C4NdRM9KzY2KaQ+TAmP4KYyb2BD0x594XScX+VP0LHk0zF0azYGWPvWruBgf2htqSCUzD6N374dannK4aFuQAU+mhCcM7ZdN9sB6XB+3u5tDFkjpZlfnSrMfO0N6q5S/wwwriSK2nMFE2DRzPhidynYvCGavQlpgO/RahCo87dYwFBqC9hxb5Wu3/y5npXJafT1XktTA4Q/NcrYqtrM02tguuu1rEvdDDAYQCikMeCfPwey+20GPHDSKFMWymJJGte3gnqow1YcmLLjS3bdkJauRU46DTW/cwsSqmjoguEtJ63y2PrLWcWHP/eQ0NA8eXQ==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



C6UrTe81N

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/TdumD0GdmuHpAOFwjJcuGV4u7XF1vYoD>

