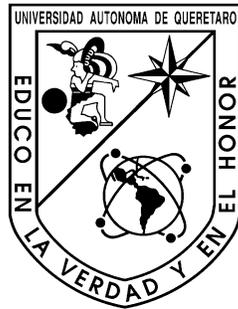
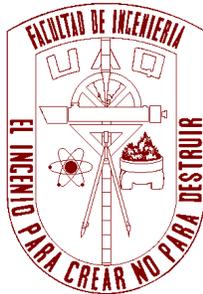


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE INGENIERÍA
INGENIERÍA EN NANOTECNOLOGÍA



TESIS

SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES
PARA DETECCIÓN DE BISFENOL A PRESENTE EN LECHE Y AGUA
UTILIZADA EN BIBERONES



QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

JOSÉ HUMBERTO CABELLO ÁVALOS

Director de tesis: Dra. Vanessa Vallejo Becerra
Codirector de tesis: Dr. Juan de Dios Galindo de la Rosa

Santiago de Querétaro, Querétaro



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales
de Información



Síntesis y evaluación de hidróxidos dobles laminares
para detección de bisfenol A presente en leche y
agua utilizada en biberones

por

José Humberto Cabello Ávalos

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0
Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

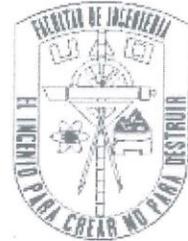
Clave RI: IGLIN-235124



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE INGENIERÍA

Ingeniería en Nanotecnología



“Síntesis y evaluación de hidróxidos dobles laminares para detección de bisfenol A presente en leche y agua utilizada en biberones”

TESIS INDIVIDUAL

Para obtener el grado de:
Ingeniero en Nanotecnología

Presenta:
José Humberto Cabello Ávalos

Dirigido por:
Dra. Vanessa Vallejo Becerra

Dra. Vanessa Vallejo Becerra
Presidente

Dr. Juan de Dios Galindo de la Rosa
Secretario

Dra. Alejandra Álvarez López
Vocal

Alejandra A.L.

Dr. José Alberto Rodríguez Morales
Sinodal

1. RESUMEN

El bisfenol A es un compuesto clave en la fabricación de gran cantidad de productos plásticos y resinas que a su vez son utilizadas en muchos productos de consumo, incluidas botellas de plástico reutilizables, botellas de alimentación, revestimiento interno de latas de alimentos y bebidas, papel térmico, dispositivos médicos, materiales dentales, etc. Hay reportes de que la ingesta de BPA está relacionada varios problemas de salud como: disrupción endócrina, malformación y cancelación de órganos, trastornos del sistema inmunitario e interferencia con el sistema. Es por eso que el monitoreo mediante detección de este compuesto es cada vez más necesario y urgente.

Los hidróxido doble laminares son un tipo de nano material son un gran candidato debido a su excelente actividad electro-catalítica para realizar la detección por medio de técnicas electroquímicas del bisfenol A presente en agua.

En el presente trabajo se hizo la síntesis y caracterización de hidróxidos doble laminares basados en aluminio de Fe, Mg y Ni para la detección electroquímica de bisfenol A mediante el uso de tintas catalíticas que incluye al LDH correspondiente, carbón vúlcan, nafión y alcohol isopropílico. El comportamiento electroquímico de un electrodo de carbono vítreo recubierto con tinta que contiene el LDH para la detección de una solución de bisfenol A se evaluó mediante voltamperometría cíclica para la obtención del comportamiento electroquímico resultando en una oxidación irreversible. Además se hizo uso de la técnica de Voltametría de Pulso Diferencial (DPV) para la obtención de las curvas de calibración correspondientes. La evaluación de la respuesta electroquímica fue evaluada en distintos parámetros como cambios de pH, uso de distinto pulso diferencial, distintas concentraciones de BPA y pruebas con interferentes. Los materiales sintetizados también fueron caracterizados y comparados en la literatura haciéndola evaluaciones de XRD , SEM y Raman . Obteniendo que es posible sintetizar LDHs que sean útiles en la detección de BPA a concentraciones que suelen reportarse en la literatura. Y que además muestran resultados favorables para su aplicación en la detección de muestras reales como presencia de BPA lixiviado en agua o leche en biberones.

Palabras clave: *bisfenol A, hidróxido doble laminar (LDH) , electroquímica, voltamperometría.*

2. SUMMARY

Bisphenol A is a key compound in the manufacture of many plastic products and resins which in turn are used in many consumer products, including reusable plastic bottles, food bottles, inner lining of food and beverage cans, thermal paper, medical devices, dental materials, etc. There are reports that BPA intake is related to several health problems such as: endocrine disruption, organ malformation and cancellation, immune system disorders and system interference. That is why monitoring by detection of this compound is becoming more and more necessary and urgent.

Lamellar double hydroxides(LDHs) are a type of nanoamterial are a great candidate due to their excellent electro-catalytic activity to perform detection by electrochemical techniques of bisphenol A present in water.

In the present work, the synthesis and characterization of Fe , Mg and Ni aluminum based double lamellar hydroxides for the electrochemical detection of bisphenol A was performed by using catalytic dyes including the corresponding LDH, Vulcan carbon, nafion and isopropyl alcohol. The electrochemical behavior of a glassy carbon electrode (GCE) coated with ink containing the LDH for the detection of a solution of bisphenol A was evaluated by cyclic voltammetry to obtain the electrochemical behavior resulting in irreversible oxidation. In addition to the use of Differential Pulse Voltammetry (DPV) technique to obtain the corresponding calibration curves. The evaluation of the electrochemical response was evaluated in different parameters such as pH changes, use of different differential pulse, different concentrations of BPA and tests with interferents. The synthesized materials were also characterized and compared in the literature by XRD, SEM and Raman evaluations. We obtained that it is possible to synthesize LDHs that are useful in the detection of BPA at concentrations that are usually reported in the literature

Keywords: *bisphenol A, laminar double hydroxide (LDH), electrochemistry, voltammetry*

3. DEDICATORIA

A mi familia y a todas las personas que estuvieron a mi lado, gracias, gracias por su apoyo y paciencia a lo largo de este trabajo. Y a la persona que volvió a animarme después de tanto tiempo.

4. AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a mi familia, por apoyarme a lo largo de este camino, por su apoyo, sus ánimos y paciencia incondicional.

Agradezco a la Universidad Autónoma de Querétaro por abrirme su puerta y permitirme seguir aprendiendo y desarrollándome como persona, agradezco sus concursos que desde la preparatoria disfruté. Y todas las personas de las que aprendí en esta gran institución.

A todo el gran equipo del laboratorio de biosensores, por recibirme en su equipo de trabajo. A la Dra. Vanessa Vallejo, a la Dra. Alejandra Álvarez y al Dr. Juan de Dios les agradezco su apoyo, paciencia y conocimiento que hizo este proyecto posible.

5. INDICE

Tabla de contenido

1. RESUMEN	
2. SUMMARY.....	
3. DEDICATORIA	
4. AGRADECIMIENTOS.....	
5. INDICE.....	
6. INDICE DE TABLAS.....	
7. INDICE DE FIGURAS	
1 Introducción.....	1
2 Planteamiento del problema.	2
3 Justificación.	3
4 Hipótesis	4
5 Objetivos.....	4
5.1 Objetivo general	4
5.2 Objetivos específicos.....	4
6 Antecedentes.....	5
6.1 Información del Bisfenol A.....	5
6.2 Efectos Nocivos del BPA.....	7
6.2.1 BPA y aparato reproductivo.....	9
6.2.2 BPA y alteraciones en el metabolismo	10
6.2.3 BPA en el cerebro	11
6.2.4 Alteraciones epigenéticas del BPA.....	12
6.3 Contaminación de bisfenol A en biberones.....	15
6.4 BPA en el ambiente.....	18
6.5 Sensores de bisfenol A	19
6.5.1 Sensores electroquímicos.....	21
6.6 Técnicas Voltamétricas	28
6.6.1 Voltametría	30
6.6.2 Voltametría cíclica.....	31
6.6.3 Voltametría de Pulso diferencial (DPV)	35
6.7 Hidróxidos dobles laminares (LHDs)	37
6.7.1 Síntesis de LDHs.....	40

7	Metodología.....	46
7.1	Etapa 1 Preparación de soluciones de BPA	46
7.2	Etapa 2 Síntesis y Caracterizaciones de LDHs	47
7.2.1	Síntesis de LDH FeAl	47
7.2.2	Síntesis de LDH MgAl.....	48
7.2.3	Síntesis de LDH NiAl	49
7.3	Etapa 3 Caracterizaciones	50
7.4	Etapa 4 Pruebas electroquímicas de detección de BPA	50
7.4.1	Elaboración de tintas catalíticas.....	51
7.4.2	Reacciones Redox del BPA con el uso de Voltametría cíclica.....	52
7.4.3	Uso de DPVs a diferentes concentraciones de BPA	52
7.4.4	Pruebas a diferente pH.....	53
7.4.5	Obtención de la curva de calibración.....	54
7.4.6	Realización de pruebas de detección de BPA mediante el uso de interferentes 55	
8	Resultados.....	56
8.1	Caracterización por Difracción de Rayos X.....	56
8.1.1	FeAl LDHs.....	56
8.1.2	MgAl-LDHs.....	59
8.1.3	NiAl-LDHs	61
8.2	Caracterizaciones por RAMAN	64
8.2.1	FeAl.....	64
8.2.2	MgAl.....	65
8.2.3	NiAl.....	66
8.3	Caracterización por SEM	67
8.3.1	FeAl.....	67
8.3.2	MgAl.....	68
8.3.3	NiAl.....	69
8.4	Pruebas electroquímicas.....	70
8.4.1	Voltametría cíclica.....	70
8.4.2	Voltametría de pulso diferencial DPV aplicado a diferentes concentraciones	79
8.4.3	DPV aplicado a diferente PH.....	91
8.4.4	DPV con diferente pulso diferencial.....	100
8.4.5	DPV con el uso de interferentes.....	109
9	Conclusiones.....	115

10	Perspectivas a futuro	116
11	Referencias.....	117

6. INDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1</i>	<i>Propiedades del Bisfenol A</i>	<i>6</i>
<i>Tabla 2</i>	<i>Efectos nocivos del BPA</i>	<i>13</i>
<i>Tabla 3</i>	<i>Distintos Tipos de Sensado de BPA</i>	<i>20</i>
<i>Tabla 4</i>	<i>Sensores usados en la detección de BPA</i>	<i>26</i>
<i>Tabla 5</i>	<i>Concentraciones de BPA usadas en la técnica DPV</i>	<i>53</i>
<i>Tabla 6</i>	<i>pH utilizados en las pruebas electroquímicas DPV.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 7</i>	<i>Planos asociados de FeAl LDH en el espectro de XRD.....</i>	<i>57</i>
<i>Tabla 8</i>	<i>Planos asociados de MgAl LDH al espectro de XRD</i>	<i>60</i>
<i>Tabla 9</i>	<i>Planos asociados de NiAl LDH del espectro de XRD.....</i>	<i>63</i>
<i>Tabla 10</i>	<i>Valores de los picos de oxidación de FeAl</i>	<i>71</i>
<i>Tabla 11</i>	<i>Valores de los picos de oxidación de MgAl</i>	<i>74</i>
<i>Tabla 12</i>	<i>Valores de los picos de oxidación de NiAl.....</i>	<i>77</i>
<i>Tabla 13</i>	<i>Valores de los picos de oxidación a distinta concentración de BPA (FeAl LDHs).....</i>	<i>80</i>
<i>Tabla 14</i>	<i>Valores de la curva de calibración de FeAl LDHs a distinta concentración de BPA.....</i>	<i>82</i>
<i>Tabla 15</i>	<i>Valores de los picos de oxidación a distinta concentración de BPA (MgAl LDHs)</i>	<i>84</i>
<i>Tabla 16</i>	<i>Valores de la curva de calibración de MgAl LDHs a distinta concentración de BPA.....</i>	<i>86</i>
<i>Tabla 17</i>	<i>Valores de los picos de oxidación a distinta concentración de BPA (NiAl LDHs).....</i>	<i>88</i>
<i>Tabla 18</i>	<i>Valores de la curva de calibración de NiAl LDHs a distinta concentración de BPA</i>	<i>90</i>
<i>Tabla 19</i>	<i>Valores de los picos de oxidación a distinto pH de FeAl LDHs (Concentración de BPA 10 ppm) ..</i>	<i>92</i>
<i>Tabla 20</i>	<i>Valores de la curva de calibración de FeAl LDHs a distinto pH (Concentración de BPA =10 ppm)</i>	<i>93</i>
<i>Tabla 21</i>	<i>Valores de los picos de oxidación a distinto pH de MgAl LDHs (Concentración de BPA 10 ppm) .</i>	<i>95</i>
<i>Tabla 22</i>	<i>Valores de la curva de calibración de MgAl LDHs a distinto pH (Concentración de BPA =10 ppm)</i>	<i>96</i>
<i>Tabla 23</i>	<i>Valores de los picos de oxidación a distinto pH de NiAl LDHs (Concentración de BPA 10 ppm)...</i>	<i>98</i>
<i>Tabla 24</i>	<i>Valores de la curva de calibración de NiAl LDHs a distinto pH (Concentración de BPA =10 ppm)</i>	<i>99</i>
<i>Tabla 25</i>	<i>Valores obtenidas con distinto pulso diferencial de FeAl LDHs (Concentración de BPA 10 ppm) .</i>	<i>101</i>
<i>Tabla 26</i>	<i>Valores de la curva de calibración de FeAl LDHs a distinto pulso diferencial (Concentración de BPA =10 ppm).....</i>	<i>102</i>
<i>Tabla 27</i>	<i>Valores obtenidas con distinto pulso diferencial de MgAl LDHs (Concentración de BPA 10 ppm)</i>	<i>104</i>
<i>Tabla 28</i>	<i>Valores de la curva de calibración de MgAl LDHs a distinto pulso diferencial (Concentración de BPA =10 ppm).....</i>	<i>105</i>

<i>Tabla 29 Valores obtenidas con distinto pulso diferencial de NiAl LDHs (Concentración de BPA 10 ppm)..</i>	107
<i>Tabla 30 Valores de la curva de calibración de NiAl LDHs a distinto pulso diferencial (Concentración de BPA =10 ppm).....</i>	108
<i>Tabla 31 Valores de los picos de oxidación de BPA, BPB Y BPS (FeAl LDHs).....</i>	110
<i>Tabla 32 Valores de los picos de oxidación de BPA, BPB Y BPS (MgAl LDHs)</i>	112
<i>Tabla 33 Valores de los picos de oxidación de BPA, BPB Y BPS (NiAl LDHs)</i>	114

7. INDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1 Estructura química del Bisfenol A (Miyagawa et al., 2016)</i>	5
<i>Figura 2 Efecto competitivo entre las hormonas y disruptores endócrinos.....</i>	8
<i>Figura 3 Similitud entre el Estradiol y el Bisfenol A</i>	9
<i>Figura 4 Organos y tejidos que son afectados por BPA (Menale et al., 2016).....</i>	10
<i>Figura 5 Nuevos componentes de reconocimiento y transductores utilizados para la fabricación de sensores (Ragavan et al., 2013).....</i>	20
<i>Figura 6 Configuración típica de una celda de 3 electrodos.....</i>	30
<i>Figura 7 Potencial variable en el tiempo usado en la voltametría cíclico.....</i>	31
<i>Figura 8 Voltametría cíclica de un sistema reversible típico, señalizando los picos en las corrientes catódicas y aniónicas (“Electrochemistry. Principles, methods and applications,” 1994)</i>	33
<i>Figura 9 Diagrama de una Voltametría cíclica de un sistema irreversible, al invertirse la dirección del barrido se obtiene la continuación del decaimiento de la corriente. (“Electrochemistry. Principles, methods and applications,” 1994)</i>	34
<i>Figura 10 Tipo de potencial usado en DPV, como se puede ver esta señal se forma mediante la combinación de una función escalonada y una señal de pulso (Venton & DiScenza, 2020)</i>	35
<i>Figura 11 Estructura química de un LDH (Boumeriame et al., 2021)</i>	38
<i>Figura 12 Ventajas de uso de Hidróxidos Dobles Laminares.....</i>	39
<i>Figura 13 Metodología para la elaboración de soluciones con Bisfenol A.....</i>	46
<i>Figura 14 Metodología de síntesis de FeAl LDHs</i>	47
<i>Figura 15 Metodología de síntesis de MgAl LDHs.....</i>	48
<i>Figura 16 Metodología de síntesis de NiAl LDHs</i>	49

<i>Figura 17 Preparación de tintas catalíticas</i>	51
<i>Figura 18 Obtención de curvas de calibración</i>	53
<i>Figura 19 Difracción por Rayos X de FeAl LDHs</i>	56
<i>Figura 20 Difracción por Rayos X de MgAl LDHs</i>	59
<i>Figura 21 Difracción por Rayos X de NiAl LDHs</i>	61
<i>Figura 22 Deconvolución del patrón de Rayos X de NiAl LDHs</i>	62
<i>Figura 23 Intensidad Raman de FeAl LDHs</i>	64
<i>Figura 24 Intensidad Raman de MgAl LDHs</i>	65
<i>Figura 25 Intensidad Raman de NiAl LDHs</i>	66
<i>Figura 26 Imagen SEM de FeAl LDHs</i>	67
<i>Figura 27 Imagen SEM de MgAl LDHs</i>	68
<i>Figura 28 Imagen SEM de NiAl LDHs</i>	69
<i>Figura 29 Voltametría cíclica de FeAl a un barrido de 100Mv/s con solución buffer de fosfato 0.1 M pH 7. A 10 ppm de BPA</i>	70
<i>Figura 30 Voltametría cíclica de FeAl (ciclo 2)</i>	72
<i>Figura 31 Voltametría cíclica de MgAl a un barrido de 100Mv/s con solución buffer de fosfato 0.1 M pH 7. A 10 ppm de BPA</i>	73
<i>Figura 32 Voltametría cíclica de MgAl (ciclo 2)</i>	75
<i>Figura 33 Voltametría cíclica de NiAl a un barrido de 100Mv/s con solución buffer de fosfato 0.1 M pH 7. A 10 ppm de BPA</i>	76
<i>Figura 34 Voltametría cíclica de NiAl (ciclo 2)</i>	78
<i>Figura 35 Voltametría de pulso diferencial (DPV) obtenidas a diferentes concentraciones de BPA (FeAl LDHs)</i>	79
<i>Figura 36 Curva de calibración de FeAl LDHs</i>	81
<i>Figura 37 Voltametría de pulso diferencial (DPV) obtenidas a diferentes concentraciones de BPA usando MgAl LDHs</i>	83
<i>Figura 38 Curva de calibración de MgAl LDHs</i>	85
<i>Figura 39 Voltametría de pulso diferencial (DPV) obtenidas a diferentes concentraciones de BPA usando NiAl LDHs</i>	87
<i>Figura 40 Curva de calibración de NiAl LDHs</i>	89
<i>Figura 41 Voltametría de pulso diferencial (DPV) obtenidas a distinto pH de FeAl LDHs (Concentración de BPA 10 ppm)</i>	91
<i>Figura 42 Curva de calibración de FeAl LDHs a distinto pH (Concentración de BPA igual a 10 ppm)</i>	92
<i>Figura 43 Voltametría de pulso diferencial (DPV) obtenidas a distinto pH de MgAl LDHs (Concentración de BPA 10 ppm)</i>	94
<i>Figura 44 Curva de calibración de MgAl LDHs a distinto pH (Concentración de BPA igual a 10 ppm)</i>	95
<i>Figura 45 Voltametría de pulso diferencial (DPV) obtenidas a distinto pH de NiAl LDHs (Concentración de BPA 10 ppm)</i>	97

<i>Figura 46 Curva de calibración de NiAl LDHs a distinto pH (Concentración de BPA igual a 10 ppm)</i>	<i>98</i>
<i>Figura 47 Voltametría de pulso diferencial (DPV) obtenidas con distinto pulso diferencial de FeAl LDHs (Concentración de BPA 10 ppm).....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 48 Curva de calibración de FeAl LDHs usando distinto pulso diferencial (Concentración de BPA igual a 10 ppm)</i>	<i>102</i>
<i>Figura 49 Voltametría de pulso diferencial (DPV) obtenidas con distinto pulso diferencial de NiAl LDHs (Concentración de BPA 10 ppm).....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 50 Curva de calibración de MgAl LDHs usando distinto pulso diferencial (Concentración de BPA igual a 10 ppm)</i>	<i>105</i>
<i>Figura 51 Voltametría de pulso diferencial (DPV) obtenidas con distinto pulso diferencial de NiAl LDHs (Concentración de BPA 10 ppm).....</i>	<i>106</i>
<i>Figura 52 Curva de calibración de NiAl LDHs usando distinto pulso diferencial (Concentración de BPA igual a 10 ppm)</i>	<i>108</i>
<i>Figura 53 Prueba DPV con interferentes usando FeAl LDHs.....</i>	<i>109</i>
<i>Figura 54 Prueba DPV con interferentes usando MgAl LDHs.....</i>	<i>111</i>
<i>Figura 55 Prueba DPV con interferentes usando NiAl LDHs</i>	<i>113</i>

1 Introducción.

El bisfenol A (BPA, 2,2-bis (4-hidroxifenil) propano, $C_{15}H_{16}O_2$) es un químico disruptor endocrino que tiene dos grupos funcionales de fenol que se considera una sustancia hormonal ambiental. El BPA siempre ha suscitado gran preocupación porque es uno de los principales materiales en bruto y procesados en la fabricación de resinas epoxídicas y policarbonato (PC).(Miyagawa et al., 2016)

Las industrias químicas han utilizaron BPA como monómero en la fabricación de polímeros (Resinas de policarbonato y epoxi), como antioxidante e inhibidor de la polimerización final de cloruro de polivinilo y como precursor para la síntesis de un retardante de llama. A su vez, estos materiales se utilizan actualmente como componentes de muchos productos de consumo, incluidas botellas de plástico reutilizables, botellas de alimentación, revestimiento interno de latas de alimentos y bebidas, papel térmico, dispositivos médicos, materiales dentales, etc. (Miyagawa et al., 2016) Desafortunadamente, al igual que otras sustancias químicas, el BPA puede liberarse de estos materiales en dependencia de la temperatura y el pH para migrar en los alimentos. Para hacer que esta imagen sea más alarmante, se han encontrado cantidades considerables de BPA en la sangre y placenta de mujeres embarazadas. (Jalal et al., 2018)

Acconcia y colaboradores estiman que los alimentos contribuyen a más del 90% de la exposición general a BPA, mientras que la exposición por ingestión de polvo, cirugía dental y absorción dérmica permanece por debajo del 5% en situaciones normales (Acconcia et al., 2015).

Como sustancia hormonal, el BPA puede causar daños irreversibles a los organismos y al medio ambiente ya que es capaz de unirse a los receptores de estrógenos y puede afectar la señalización de la hormona tiroidea y gonadal, llegando incluso a afectar el desarrollo normal del cerebro.. (Fahrenkopf & Wagner, 2020)

Por estos motivos es importante encontrar métodos de detección eficientes para poder detectar BPA, para evitar un exceso de exposición del mismo al momento de ingerir alimentos y bebidas. Es por esto que el desarrollo de materiales que permitan la cuantificación de este analito y similares es de gran importancia.(Ragavan et al., 2013)

2 Planteamiento del problema.

La seguridad alimentaria y la salud pública, se convierte en un problema urgente establecer un método analítico confiable para la detección de BPA. Hasta la fecha, se han desarrollado una variedad técnicas de detección del BPA como la cromatografía líquida de alto rendimiento, la electroforesis y la fluorimetría. (Jalal et al., 2018). Sin embargo, estos métodos requieren mucha mano de obra y necesitan equipos costosos. Por el contrario, debido al bajo costo, simplicidad, rapidez, sensibilidad, selectividad y facilidad de miniaturización, se considera que el desarrollo de sensores electroquímicos como una buena alternativa para resolver el problema; uno de los principales retos para que esto suceda es encontrar materiales que no sean costosos y que realicen el sensado a bajas concentraciones, con un alto índice de reproducibilidad y bajos límites de detección. (Ragavan et al., 2013)

Entre los daños de BPA se encuentran afectaciones en el sistema neural, cardiovascular, reproductivo, estrés metabólico y alteraciones en el desarrollo y maduración celular llegando incluso al desarrollo de cáncer. (Juan-García et al., 2015). Es por eso que el Servicio de Salud Pública de Alimentos y la Administración de Medicamentos (FDA), el valor de consumo diario tolerable (TDI) hasta hace unos años era de 0.05mg / kg(de peso corporal) por día sin embargo debido a la nueva evidencia de los daños asociados a la ingesta de BPA a bajas concentraciones en el año 2015 la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) decidió bajar el límite de tolerancia a 0.004 mg/Kg (peso corporal) por día. (Aids, 2015)(Juan-García et al., 2015). Por lo tanto el desarrollo de métodos sensibles y simples para determinar los niveles de BPA son de especial importancia.

Aunque se han utilizado diferentes técnicas analíticas para la detección de BPA, los sensores se presentan como la mejor alternativa para la determinación de concentraciones muy bajas además de que el tiempo de respuesta es muy corto. Encontrar un material que lleve a cabo la detección del BPA aún sigue siendo un reto debido a que muchas propuestas de sensores no alcanzan los límites de detección necesarios o son muy costosos como las técnicas normalmente utilizadas. Sin embargo en lo últimos años se han buscado nuevos métodos que permitan mejorar dichas cuantificaciones y entre aquellos métodos más prometedores se encuentran los métodos electroquímicos. (Varmira et al., 2017)

3 Justificación.

Desde el surgimiento de la revolución industrial se han creado gran cantidad de sustancias y materiales que no tienen precedentes en la historia humana pero esta explosión de nuevos materiales vino acompañada de nuevas sustancias contaminantes actualmente estamos rodeados de esta clase de materiales así se ha vuelto necesario que exista una gran variedad de sensores que nos permitan cuantificarla concentración de dichas sustancias para establecer límites de exposición seguros. Entre los principales problemas que se enfrentan para poder llevar a cabo el desarrollo de esta clase de sensores se necesitan, considerar, el costo-beneficio, la capacidad de monitorear en tiempo real aquello que queramos medir, la sensibilidad, la selectividad y la simplicidad de su uso operacional. (Varmira et al., 2017). En este aspecto los sensores electroquímicos se encuentran entre aquellas tecnologías prometedoras debido a su simpleza, bajos costos, sensibilidad y selectividad. Una variedad amplia de materiales como químicos cuánticos, grafeno, nanotubos de carbono, hidróxidos dobles laminares, nanopartículas de oro entre otros materiales han sido utilizados exitosamente en la aplicación de métodos electroquímicos. (Ezoji et al., 2020)

Los hidróxidos doble laminares son materiales que pertenecen a un grupo químico denominado “laminares”. En 1842 la hidrocalcita, el primer compuesto de esta clase, fue descubierto por Hochstetter, sin embargo no fue hasta el año de 1930 donde el estudio de su síntesis, solubilidad, estabilidad y estructura fueran analizadas por Feitknecht. (Zielinska et al., 2018)

Los LDH han mostrado una prometedora perspectiva de aplicación en la electrocatálisis, la adsorción y debido a su deseable capacidad de intercambio de iones, su estructura de capas abiertas, su naturaleza de carga positiva, su alta área superficial y una mejor biocompatibilidad. Lo que los haría buenos candidatos para poder realizar la detección de BPA (Zhan et al., 2017) .

4 Hipótesis

Utilizando materiales hidróxido doble laminares se podrá realizar la detección de bisfenol A por medio de técnicas electroquímicas debido a que estos materiales presentan excelentes propiedades catalíticas que permitirán el desarrollo de sensores y métodos de cuantificación para la detección de bisfenol A presente en leche y agua en biberones

5 Objetivos.

5.1 *Objetivo general*

Desarrollar electrodos basados en hidróxidos dobles laminares para la detección de bisfenol A en leche y agua.

5.2 *Objetivos específicos*

- Sintetizar y caracterizar los materiales hidróxidos doble laminares basados en MgAl, NiAl, FeAl por coprecipitación.
- Evaluar los materiales sintetizados por medio de técnicas electroquímicas para la detección del bisfenol A en soluciones amortiguadoras y bisfenol A en leche y agua potable.
- Construir curvas de calibración y obtener los límites de detección de bisfenol A para cada material hidróxido doble laminar en soluciones amortiguadoras y en leche y agua potable.
- Evaluar el efecto del pH sobre la detección del bisfenol A utilizando los hidróxidos dobles laminares sintetizados.
- Evaluar interferentes para detección de bisfenol A

6 Antecedentes.

6.1 Información del Bisfenol A

El Bisfenol A fue sintetizado en 1891 por el químico Aleksandr. P.Dianin mediante la condensación de dos moléculas de fenol y una de acetona. Su estructura química se muestra en la figura 1. Durante las décadas de 1940 y 1950 encontró un uso comercial en la industria del plástico en donde se ha utilizado en la fabricación de diversos artículos. La importancia del BPA en esta industria radica en su participación de intermediario en la producción de resinas y polímeros. (Zielinska et al., 2018) . De los varios materiales que contienen BPA se encuentran:

- Policarbonato (PC)
- Epoxi Polisulfona (PSU)
- Poliacrilato
- Polieterimida (PEI)
- Poliéster insaturado

En la actualidad alrededor del mundo son producidas cerca de 9 millones de toneladas de BPA anualmente y se espera que en los próximos años la producción siga en aumento.(Andújar et al., 2019b)

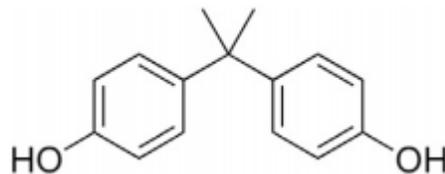


Figura 1 Estructura química del Bisfenol A (Miyagawa et al., 2016)

El Bisfenol A se presenta es un compuesto sólido e incoloro y presenta una muy baja

solubilidad en agua. La tabla 1 presenta algunas de las propiedades físicas más importantes del Bisfenol (Czub, n.d.)

Tabla 1 Propiedades del Bisfenol A

Propiedad	Unidades	Valor
Peso molecular	g/mol	228.29
Gravedad específica (25°C)	g/cm ³	1.195-1.200
Punto de fusión	°C	150-159(Depende de la pureza)
Puntos de ebullición	°C	220 (A 4 mm Hg)
Punto de inflamabilidad	°C	207
Temperatura de autoignición	°C	600
Presión de vapor	Pa	87 (a 197 °C)
Solubilidad en agua	ppm	Prácticamente insoluble (120-130 ppm 21.5°C, pH = 7.0)
Solubilidad en solvente orgánico	Soluble en : metanol, etanol, acetona, y dietil éter	
Color	Blanquecino	
Forma	Polvo o hojuelas sólidas	

En lo que respecta a la estructura química el BPA posee la naturaleza de donante (Debido a los grupos fenólicos) y de aceptor (Debido a grupos fenilos). La presencia de 2 grupos fenólicos provoca la baja solubilidad del BPA en agua, sin embargo es soluble en soluciones acuosas alcalinas debido a que los grupos fenol pasan a fenolatos. También el BPA es soluble en solventes orgánicos. (Czub, n.d.). En agua el BPA presenta una solubilidad entre 100 y 300 mg/L. (Zielinska et al., 2018).

Pero lo más resaltante del BPA es que su estructura química es similar a la estructura de las hormonas humanas como el estradiol por lo que es capaz de interactuar con los receptores biológicos en seres vivos y provocar alteraciones hormonales. Se ha encontrado que existe acción estrogénica del BPA en experimentos in-vitro con concentraciones de hasta 10^{-12} M. (vom Saal & Hughes, 2005).

6.2 Efectos Nocivos del BPA

En las últimas décadas se ha encontrado que el Bisfenol A posee propiedades que lo incluyen dentro de un grupo de compuestos denominados “Descriptor endócrino” este término se refiere a aquellos compuestos químicos que debido a su estructura química son capaces de imitar Y/o interferir a las hormonas que los seres vivos producen naturalmente, esto provoca la desestabilización del sistema normal del sistema endócrino. La figura 2 muestra de una manera simple el mecanismo acción de un disruptor endócrino. Esto tiene consecuencias catastróficas ya que sistema endócrino es el encargado de regular procesos biológicos como el desarrollo del cerebro y sistema nervioso, el desarrollo del aparato reproductor así como regular diversas rutas metabólicas. La Agencia de Protección ambiental en los Estados Unidos (EPA-USA) define a los disruptores endócrino como:

“Productos químicos que imitan, bloquean o de alguna otra manera interrumpen la función normal de las hormonas.”(Epa & of Inspector General, 2021)

Debido al incremento de la demanda de esta clase de compuestos para su uso industrial la exposición a ellos es cada vez mayor es por eso que el estudio e identificación de nuevos disruptores endócrinos es una tarea importante. Los daños que pueden provocar la exposición a estos compuestos son más evidentes y graves cuando se está expuesto a corta edad o durante el periodo de gestación en donde cualquier mínimo cambio en la homeostasis de estrógenos y andrógenos marcará una gran diferencia en el desarrollo posterior. (Menale et al., 2016)

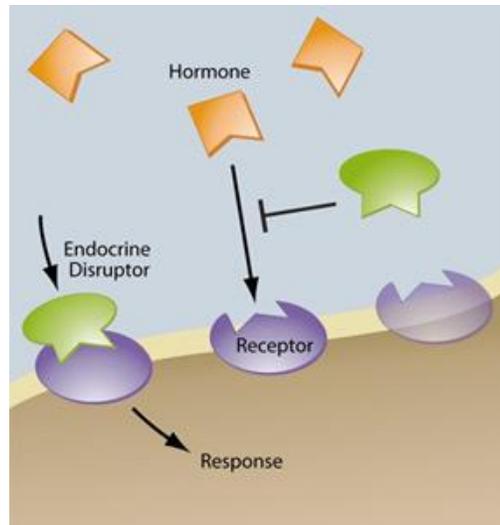


Figura 2 Efecto competitivo entre las hormonas y disruptores endócrinos

Desde el año 2005 se informa que el desarrollo de ciertas enfermedades ováricas en mujeres japonesas se encuentra relacionada con niveles de BPA .(vom Saal & Hughes, 2005). Al ser el BPA un compuesto exitosamente utilizado en la producción de plástico la exposición humana al BPA se debe al consumo de alimentos en vasos, cubiertos, platos y biberones de policarbonato así como las resinas epoxi que recubren las latas de bebidas y alimentos, revelando así una evidente exposición humana al BPA

En un estudio reciente hecho en Estados Unidos el 95% de los adultos humanos analizados presentaron niveles detectables de BPA en la orina, sin embargo los niveles más altos son encontrados en los niños. (Fahrenkopf & Wagner, 2020).

Estudios en México han demostrado ciertas irregularidades en la detección de BPA posiblemente debido a una falta de regulación legal en el uso de BPA en plásticos y empaques alimentarios, un estudio del 2010 se encontró que los niveles de BPA en la orina de mujeres fue de 1.52 $\mu\text{g/L}$ de BPA (similar a concentraciones reportadas por otros países), sin embargo un estudio más reciente encontró niveles de BPA en orina de 35.22 $\mu\text{g/L}$, una medida casi 25 veces mayor. Un hecho algo alarmante teniendo en cuenta que en esa misma investigación países como USA, Canadá y Corea reportaron concentraciones 30 veces inferiores a las mexicanas. (Mart et al., 2019) .

La exposición al BPA varía según la región geográfica y respecto a la edad del individuo. Pero se ha encontrado que la exposición de BPA es más alta en niños que en adultos. (Menale et al., 2016). El siguiente listado es una aproximación a la exposición de BPA por la edad del individuo.

- 0-6 meses 0.2 y 11 $\mu\text{gr}/\text{Kg}$ de peso corporal/día
- 6-12 meses 1.65 y 13 $\mu\text{gr}/\text{Kg}$ de peso corporal día
- 1.5 -6 años 0.043-14.7 $\mu\text{gr}/\text{Kg}$ de peso corporal/día
- Mientras que en adultos (0.008-1.5 $\mu\text{gr}/\text{Kg}$ /peso corporal/ día

6.2.1 BPA y aparato reproductivo

Entre los primeros mecanismos de acción del BPA en el cuerpo que fueron estudiados fueron aquellas interacciones del BPA relacionadas a su comportamiento como disruptor endócrino al interactuar con los receptores de estrógenos (ER) α y β de las células debido a la similitud estructural que tiene con algunas hormonas humanas como el estradiol como lo muestra la figura 3 (D. Khan & Ansar Ahmed, 2015). Sin embargo con el tiempo se han ido acumulando más evidencia sobre los múltiples daños y efectos nocivos del BPA. Sugiriendo que existen mecanismos aún sin conocerse. Con respecto al receptor de andrógeno se ha encontrado que el BPA actúa como una sustancia antagónica, así como también interfiere en múltiples pasos para la activación y funcionamiento del receptor de andrógenos (AR) actuando como un inhibidor competitivo. (Wolstenholme et al., 2011).

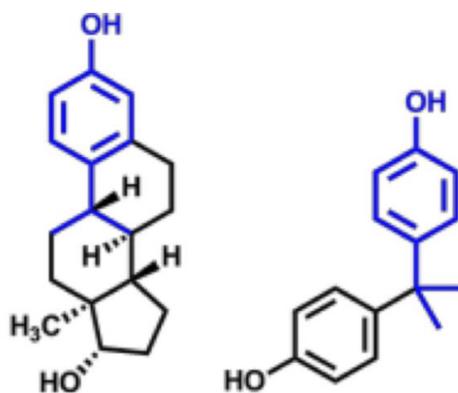


Figura 3 Similitud entre el Estradiol y el Bisfenol A

La presencia de BPA en entre 1.51-2.22 mg /L de suero corporal ha demostrado tener efectos feminizantes , provocando atrofia testicular , disminución en conteo espermático , y reducción de la testosterona (Karnam et al., 2015) Aunque estos efectos se ven amplificados durante una exposición durante la gestación. (Manfo et al., 2014). En hembras concentraciones similares de BPA provocaron una pubertad temprana, irregularidades menstruales, endometriosis y dificultades en el proceso de implantación (Martínez-Peña et al., 2017)

6.2.2 BPA y alteraciones en el metabolismo

Menale y colaboradores ha encontrado mediante en experimentos in-vitro y en in-vivo que el BPA interfiere principalmente en el metabolismo de la glucosa. Incluso a niveles de exposición considerados seguros. La interferencia por parte del BPA en el metabolismo de la glucosa causa alteraciones en una gran diversidad de órganos y tejidos como lo presenta la Figura 4. Dichas alteraciones son la causa de que el consumo del BPA se encuentre relacionado a la aparición de diabetes y obesidad. (Menale et al., 2016)

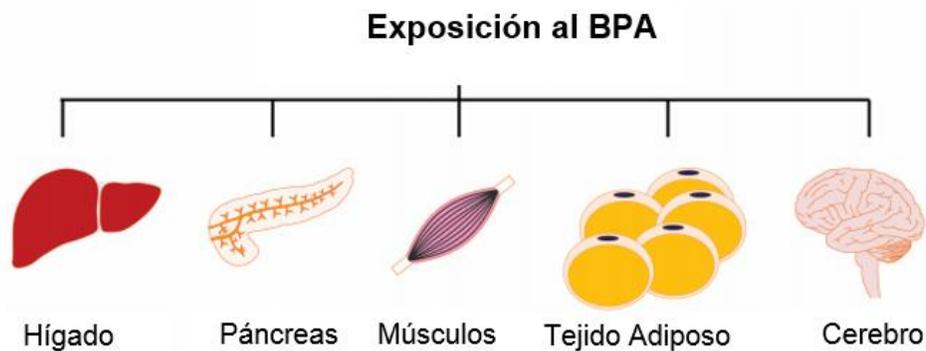


Figura 4 Organos y tejidos que son afectados por BPA (Menale et al., 2016)

La exposición a BPA y BPS ha demostrado que promueve la adipogénesis, inflamación del tejido adiposo y la alteración del metabolismo de lípidos. Su capacidad de inducir actividades obesogénicas se encuentra ligada a que puede activar el receptor PPAR γ que regula el desarrollo de adipocitos la acumulación de lípidos en humanos.(Andújar et al., 2019a)

El BPA tiene la posibilidad de alterar numerosos objetivos y debido a dicha interacción los efectos del BPA son múltiples y complejos afectando la producción de sustancias en un organismo en más de una ruta metabólica distinta. (Wolstenholme et al., 2011). El estudio de BPA no solo nos puede ayudar a tener una mejor comprensión de como este compuesto induce cambios en nuestro organismo, también nos podría ayudar a dilucidar los efectos adversos a diversos órganos y mecanismos metabólicos a las alternativas al BPA que actualmente son utilizados por la industria. Entre las alternativas más comunes se encuentran el Bisfenol F (BPF) , el Bisfenol S (BPS) y Bisfenol B (BPB), estos compuestos son considerados alternativas más “seguras” que el BPA debido a su mayor estabilidad a altas temperaturas y su resistencia a la radiación solar, sin embargo publicaciones en los últimos años han encontrado que el BPS y el BPF provocan actividades estrogénicas y anti androgénicas similares o mayores que las del BPA así como genotoxicidad y citotoxicidad (Z. Wang et al., 2017) (D. Chen et al., 2016)

6.2.3 BPA en el cerebro

El cerebro es un órgano especialmente sensible a señalizaciones hormonales. Dichas señalizaciones son indispensables en el desarrollo y diferenciación sexual. Debido a que el BPA ha mostrado interferir con hormonas esteroideas como testosterona o estrógeno en experimentos con ratones y especies de primates no humanos hay cierta preocupación que también altere el desarrollo neuroendócrino ; como la anulación de los dimorfismos sexuales cerebrales y de comportamiento incluso a dosis de exposición que las agencias reguladoras consideran seguras en humanos. (Patisaul, 2020).

La exposición del cerebro en desarrollo a sustancias químicas durante los periodos críticos de la gestación puede generar alteraciones a largo plazo, debido a que la barrera hematoencefálica es inmadura por lo que frece una protección limitada. (Fahrenkopf & Wagner, 2020). Por lo tanto la ingestión materna de BPA durante el embarazo pueden inducir

la expresión de más receptores de progesterona (PR) en las células o interactuar con el receptor ERRy que es expresado en el cerebro de mamíferos y se encuentra relacionado con la diferenciación y maduración cerebral. (X. Liu et al., 2014)

Experimentos en ratones de que fueron expuestos a concentraciones de Bisfenol A de 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ peso corporal/día durante la gestación encontró que el BPA disminuía o eliminaba la diferencia de sexo en el comportamiento. Además la exposición de ratones hembra a BPA durante la madurez o durante desarrollo fetal alteró el comportamiento maternal.(Palanza et al., 2008). Un estudio más reciente en cerebro fetal expuesto a una dosis de 2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ peso corporal/día encontró nuevos objetivos que el BPA afecta como la ruta de activación del mevalonato, aumento de la prenilación de las proteínas y ocasionó una disminución del nivel de pro-BDNF que se encuentra relacionado a niveles de estrés.(Tonini et al., 2020)

Estudios sobre los posibles efectos del BPA en infantes se han llevado a cabo al realizar mediciones de Bisfenol A en orina, donde se encontraron ciertas relación donde la exposición prenatal a BPA provoca afectaciones en la microestructura de la materia blanca en niños de edad preescolar (Grohs et al., 2019). Además Rodríguez y colaboradores sugieren que la exposición a BPA puede provocar alteraciones en comportamiento en niños en lugar de ocasionar algún daño cognitivo.(Rodríguez-Carrillo et al., 2019)

6.2.4 Alteraciones epigenéticas del BPA

Debido a la similitud que existe entre hormonas estrogénicas y el BPA este mismo se une a los receptores de estrógeno generando una sobre expresión de carácter estrogénico que tienen consecuencias epigenéticas debido a los cambios de metilación que sufre el ADN. Así se altera la expresión de genes específicos. Experimentos con ratón macho han demostrado que la exposición neonatal a BPA provoca un decrecimiento en el número de espermatozoides y su movilidad. Así mismo se encontró que la diferenciación sexual en el cerebro se ve influenciada. (Csaba, 2014)

En años recientes se ha encontrado que el BPA estimula respuestas extra nucleares en las células y llega a modular factores epigenéticos a muy bajas concentraciones (Acconcia et al., 2015). Hay reportes de que el BPA puede incluso afectar la metilación del ADN. Cuyas consecuencias pueden afectar la respuesta inmunitaria así como afectar la regulación epigenética en otros aspectos. (D. Khan & Ansar Ahmed, 2015) . Asimismo el gran número de compuestos alteradores endócrinos presentes en el medio ambiente (El BPA no es el único) plantea efectos aditivos y sinérgicos de la exposición simultánea. Aunque los estudios aún son limitados sobre el tema. (Acconcia et al., 2015)

Se ha encontrado que el BPA produce una gran cantidad de efectos negativos en el cuerpo humano. La tabla 2 presenta una la relación de los diversos efectos nocivos producidos por la exposición a BPA.

Debido a que la interacción del BPA es compleja e involucra muchas rutas metabólicas la dosis-respuesta de BPA es del tipo no lineal, esto genera que los resultados obtenidos no sean extrapolables entre las distintas dosis de administración de BPA. Por ejemplo el BPA muestra favorecer la proliferación de células tumorales de próstata a una concentración de 1 nano-mol/L mientras que en una concentración de 100 nano-mol /L los datos experimentales muestran no favorecer a dicha proliferación. (Acconcia et al., 2015) .

Tabla 2 Efectos nocivos del BPA

Daños de BPA	Efectos Nocivos	Referencias
Toxicidad del BPA a nivel reproductivo	Interrupción de la ejecución y actividad de las hormonas sexuales e influye en el desarrollo y función del sistema reproductivo. Incrementa los niveles de estradio(E2), progesterona y homona luteinizante (LH), En mujeres desarrolla de síndrome de ovario poli quístico al igual la ocurrencia de abortos espontáneos.	(Wisniewski et al., 2015) (Ferguson et al., 2014) (Vahedi et al., 2016) (Shen et al., 2015) (Ji et al., 2018) (Ma et al., 2019)

	En hombres se produce baja calidad espermática, baja fertilidad y disminución de la libido	
Problemas en el desarrollo	Se ha demostrado que la exposición al BPA en el periodo prenatal provoca bajo peso y tamaño al nacer, hiperactividad y problemas de sueño	(Pinney et al., 2017) (Jensen et al., 2019) (X. Chen et al., 2018)
Desórdenes metabólicos	Incremento de las concentraciones de glucosa en plasma, contribuye al desarrollo de obesidad y diabetes tipo 2, disminución de la densidad mineral del hueso, incremento de la circunferencia de la cadera. Mayores concentraciones de BPA se correlacionan con hipertensión y enfermedades cardiovasculares. Desórdenes en el metabolismo de la glucosa	(Shu et al., 2018) (Teppala et al., 2012) (Vitku-Kubatova et al., 2018) (Amin et al., 2019) (Menale et al., 2016)
Desórdenes Mentales	Déficit de atención y autismo	(Metwally et al., 2018) (Y. Li et al., 2018)
Cáncer	Correlación del BPA con el desarrollo de <ul style="list-style-type: none"> • Cáncer de mama. • Cáncer de próstata • Cáncer ovárico • Cáncer cervical 	(K. S. Zhang et al., 2014) (Tse et al., 2017)

	<ul style="list-style-type: none"> • Cáncer de pulmón 	(Leung et al., 2017)
Otros efectos adversos	<p>Induce acumulación de lípidos, especialmente en el hígado.</p> <p>Altera respuesta inmune y promueve el desarrollo de enfermedades como : asma, sensibilidad bronquial, diabetes tipo 1 y enfermedades autoinmunes</p>	<p>(A. Zhou et al., 2017)</p> <p>(M. R. Lee et al., 2014)</p> <p>(I. Lee et al., 2018)</p> <p>(Donohue et al., 2013)</p>

6.3 Contaminación de bisfenol A en biberones

En los últimos años se ha tenido especial interés en conocer el impacto que tienen ciertos compuestos químicos en nuestro sistema endócrino y más aún en los recién nacidos ya que son mucho más susceptibles a estos compuestos. (Kubwabo et al., 2009). Es de especial interés los biberones de policarbonato, estos biberones son fácil de comprar y reemplazar debido a la amplia variedad de biberones de distintas marcas y tamaños. Sin embargo la mayoría de estos biberones de plástico están hechos o contienen una variedad de aditivos o compuestos que pueden ser potencialmente tóxicos. (Ali et al., 2019). Se ha encontrado que biberones de policarbonato (PC) expuestos a una temperatura alta y con un período de prueba más largo dan como resultado una mayor migración de BPA desde las botellas de PC. (Kubwabo et al., 2009).

El continuo estudio e investigación sobre la exposición de BPA hizo que en el año 2015 La Autoridad de Seguridad alimentaria Europea (EFSA) bajara los límites máximos tolerables de ingesta de BPA pasando de 50 microgramos por kilogramo de peso corporal a solo 4 µg por kg de peso corporal en adultos. (Suryadi et al., 2018) (Aids, 2015). Se estima que los bebés alimentados con fórmula de menos de 6 meses y de 6 a 12 meses están expuestos a 1–24 y 1,65–13 µg de BPA por kg de peso corporal / día (kgbw/d), el Comité Científico Europeo de Alimentos propuso que el límite de exposición diaria para bebés de 0 a 4 meses y de 6 a 12

meses fuera de 1.6 y 0.8 ($\mu\text{g} / \text{kgbw} / \text{d}$), sin embargo existe la migración de aproximadamente 10 μg de BPA por kg de fórmula (leche) de biberones . (Moghadam et al., 2015)

También se ha descubierto que a pesar de que ciertas etiquetas de biberones indicaban ser libres de BPA estudios han demostrado lo contrario. Las cantidades se encontraron dentro de los márgenes de seguridad dentro de los márgenes globalmente aceptados sin embargo la etiqueta de “Libre de BPA” es inapropiada. Además, se encontró que la cantidad de BPA migrante aumentó significativamente a medida que se aplicaba más estrés mecánico. Concluyó que si se usan biberones de plástico, deben ser reemplazados con más frecuencia para evitar la liberación de BPA y se debe usar un detergente adecuado para limpiar biberones que reduzca el riesgo de fuga de BPA. (Ali et al., 2019)

Las concentraciones de migración por parte de las botellas de PET y PC(policarbonato) varían bastante entre estudios aunque se cree que normalmente es del orden de los nanogramos por litro (ng/L) como las reportadas en (Yun et al., 2018) . Esto puede ser especialmente cierto en estudios hechos en países que tengan alguna regulación del uso de BPA .Un estudio del 2020 encontró BPA lixiviado del plástico de los contenedores de alimentos y de los biberones que contienen leche o agua donde la concentración medida de BPA fue de en una concentración de 0.1 mg / L (Pant et al., 2020) esto es una concentración aproximadamente 100000 veces más alta que la reportada en (Yun et al., 2018). Y otro estudio hecho en Irán en 2021 confirmó concentraciones similares con una concentración de 0.98 mg/L de BPA en agua dentro botellas de plástico. (Narevski et al., 2021)

La migración de BPA a agua puede incrementar de manera considerable si el agua posee una alta temperatura o un pH elevado y dicha migración puede llegar a ser superior a lo los 0.15 mg/L . (Biedermann-Brem & Grob, 2009b). Un estudio llevado a cabo en indonesia encontró que los niveles de contaminación de BPA fueron 2.4090 mg/L y que incluso la concentración puede incrementar aún más si las botellas son expuestas a temperaturas más altas (Suryadi et al., 2018).

La mayoría de las concentraciones de BPA en biberones se encuentran claramente debajo de 1 mg / L , esto es especialmente cierto en los aquellos estudios llevados a cabo en países

desarrollados que desde hace unas décadas han limitado y/o prohibido el uso de BPA en recipientes que contengan alimentos y bebidas sin embargo el caso es diferente en países en desarrollo donde hay una nula regulación sobre el uso de BPA. Entre las mayores concentraciones BPA en agua reportados se encuentra la concentración de 0.157 mg /L. Este valor fue obtenido al someter a los biberones al microondas. Una confirmación de que la contaminación de BPA hacia las bebidas se atribuye principalmente a la degradación del policarbonato a altas temperatura. (Biedermann-Brem & Grob, 2009a).

La exposición a BPA en adultos debido a la ingesta de agua represente menos del 3% de exposición total. (Arnold et al., 2013). Sin embargo los infantes son más propensos a la exposición de BPA en que los adultos, debido a factores como: su bajo peso corporal, una etapa temprana de desarrollo y una dieta que consiste únicamente en el consumo de líquido (leche y/o agua) provocando un incremento a la exposición de BPA por la ingesta de líquidos. Esto ocasiona que la primera fuente de exposición de BPA sea un 80% proveniente de biberones, un 19 % proveniente de los empaques de fórmulas líquidas como latas o empaques de policarbonato y el otro 1 % proveniente de fórmula en polvo. En el 2015 en el panel de Materiales en Contacto con Alimentos, Enzimas, Saborizantes y medios de procesamiento estableció que límite tolerable de ingesta diaria (TDI) recomendado debería ser de 4 µgr/kg de peso corporal / día. Número que parece estar de acuerdo con la cifra aprobada por la EFSA. (Aids, 2015). Ejemplificando el problema; si un niño de 10 kg tomase un litro de leche o agua al día que tenga una concentración de 100µg/L de BPA, equivaldría estar expuesto a una dosis de 10 µg/kg de peso corporal /por día. Lo cual es una dosis 2 veces más alta que la recomendada Comité Científico Europeo de Alimentos

Además se ha reportado que el incremento en los niveles de migración de BPA de biberones de policarbonato no solo ocurre al poner en contacto agua caliente con el envase sino también el mismo desgaste mecánico de lavados y cepillarlos promueve la migración del BPA. (Ali et al., 2019). El mismo artículo también encontró que incluso aquellos envases etiquetados como “Libres de BPA” contienen niveles detectables de este compuesto. Siendo esto un indicio que el BPA se sigue utilizando en la producción de policarbonato a pesar de las restricciones.

Debido a la relación del BPA con una diversos efectos nocivos diversos países tomar medidas

para prevenir la exposición al Bisfenol A. En la Unión Europea y en Canadá ya han prohibido su uso en la elaboración de biberones. Desde el 2010 el Ministerio de Medio Ambiente de Canadá declaró al BPA como una sustancia tóxica (*PROPOSED RISK MANAGEMENT APPROACH for*, n.d.). En 2015 el gobierno francés tomó medidas para prohibir el uso de BPA en materiales que estén en contacto con productos alimenticios. (Miyagawa et al., 2016).

Es relevante añadir que estudio que detectaba la presencia de Bisfenol A en bebidas almacenadas en lata, vidrio y PET encontró sorprendentemente que las bebidas en botellas de vidrio podían contener una concentración más alta de BPA que aquellas bebidas almacenadas en plásticos. Demostrando que la presencia de BPA en bebidas no solo se debe a los materiales de su envasado. Esto podría deberse a un proceso de contaminación de BPA en un alimento o bebida que puede deberse al calor con que son expuestos dichos alimentos a la hora de ser transportados o incluso en el mismo proceso de esterilización. (Suryadi et al., 2018).(M. R. Khan et al., 2021)

6.4 BPA en el ambiente

Debido a su alto nivel de empleabilidad del BPA en la industria , este compuestos se encuentran en una gran variedad de productos por lo que la exposición a este compuesto a nivel ambiental se ha incrementado ya que inevitablemente pequeñas cantidades de BPA son liberadas al ambiente durante el transporte, procesado y deshecho de productos que lo contengan. Las principales fuentes de contaminación de BPA ambientales provienen de aguas residuales y lixiviados de vertederos que provienen de la degradación de los plásticos en los mismos vertederos. (Im & Löffler, 2016). Estudios han detectado concentraciones de 56 µg/L en cuerpos de agua en Asia y Europa. (Corrales et al., 2015)

La contaminación de BPA ya tiene décadas sucediendo alrededor del mundo en 2001 Yamamoto y colaboradores encontraron que los lixiviados de vertederos en Japón alcanzaban concentraciones de hasta 17.2 mg/L , con un nivel promedio de 269 µg/L (Yamamoto et al., 2001) . Similarmente en Alemania se encontraron concentraciones de 3.61 mg/L . (Coors et al., 2003). Estudios más recientes en aguas residuales en China han encontrado

concentraciones de BPA que van de 10 µgr/L hasta 10 mg/L. (X. Ye et al., 2012) y otro estudio del 2021 reportó una concentración de 27.6 µgr/L (Z. Huang et al., 2021).

En USA igualmente se encontraron concentraciones de 6.38 mg/L de BPA en los lixiviados de vertederos (Masoner et al., 2014). Y en lugares del sur de Europa como en Grecia se detectaron concentraciones entre 58.4 µgr/L hasta 7.8 mg/L. (Nika et al., 2020) mientras otros reportes encontraron concentraciones entre 0.70 a 2.72 mg/L en el mismo país. (Narevski et al., 2021)

Es por eso que el monitoreo de BPA en agua es importante en especial en países como México donde no hay una regulación para la producción y uso de BPA en plásticos. Así mismo se debe explorar la exposición por parte de aguas residuales en ríos y mares ya que botellas de plástico pueden presentar liberación de BPA en el ambiente e introducirse a la cadena trófica, esto es de suma importancia ya que abre una nueva área para los métodos de tratamiento de aguas residuales ya que comúnmente los procesos solo se encargan de eliminar microorganismos patógenos o ciertos metales pesados sin embargo los contaminantes emergentes como el BPA no son eliminados completamente en los influentes y efluentes de las plantas de tratamiento liberándose al ambiente. (Peña-Álvarez & Castillo-Alanís, 2015).

6.5 Sensores de bisfenol A

Debido a los riesgos que presenta el BPA a la salud últimamente se ha estado desarrollando una gran cantidad de diversos sensores y biosensores de la naturaleza más diversa. Usando diversos materiales para la detección de BPA.

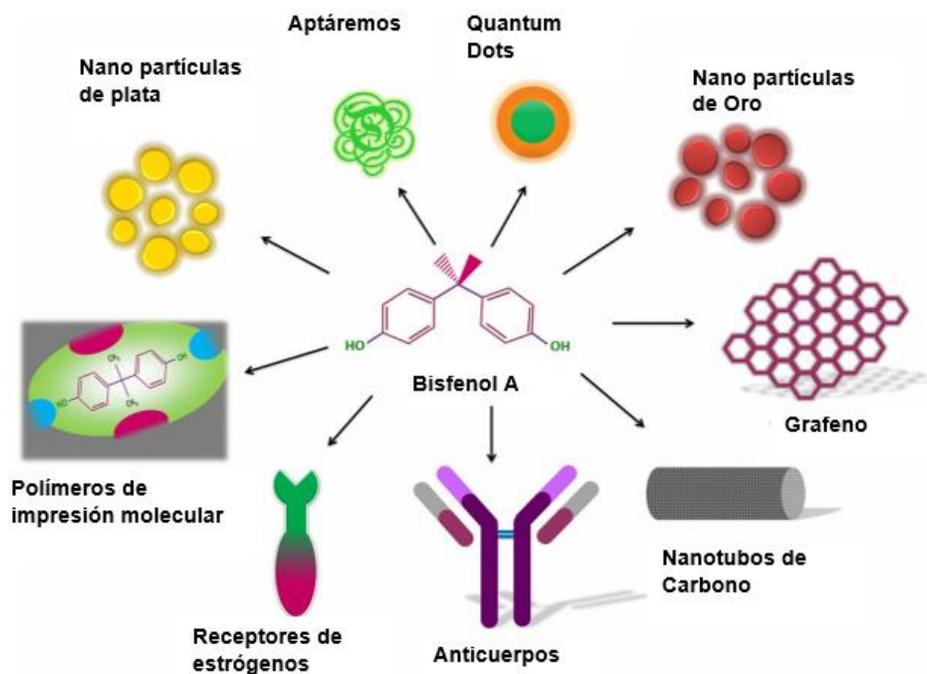


Figura 5 Nuevos componentes de reconocimiento y transductores utilizados para la fabricación de sensores (Ragavan et al., 2013)

Entre los métodos analíticos que son usados comúnmente para la determinación de BPA se encuentran las técnicas de cromatografía, de espectrometría de masas y la fluorometría. La tabla 3 presenta distintos métodos utilizados para la detección de Bisfenol A. Métodos como HPLC tienen la ventaja de haber sido probados durante bastante tiempo con resultados fiables y de alta precisión. No obstante en los últimos años han surgido nuevos métodos como el uso de Dispersión de Raman para cuantificar presencia de BPA con un límite de detección en el rango femto-molar (Chung et al., 2015).

Tabla 3 Distintos Tipos de Sensado de BPA

Tipo de Sensor	Límites de detección	de	Muestra	Referencia
Cromatografía líquida de alto rendimiento. (HPLC)	1 ng/L		Agua en biberones	(Kaykhai et al., 2020)
Cromatografía líquida-espectrometría de	1.9 ng/L		Agua de mar	(HASEGAWA et al., 2016)

masas			
Cromatografía de gas-espectrometría de masas	3 ng/Kg	Leche materna	(Deceuninck et al., 2015)
Quimioluminiscencia	0.2 and 0.02 µg/L	Agua en biberones	(Maiolini et al., 2014)
Fluorescencia	1.1 µg/L	Bebidas comerciales	(Mo et al., 2016)
Dispersión Raman mejorada en superficie	10 fM/L	Agua Potable	(Chung et al., 2015)
Resonancia de plasmón de superficie	40 ng/L	Agua Potable	(Hegnerová & Homola, 2010)
Prueba BLYES	24 µg/L	Agua residual	(Rajasärkkä & Virta, 2013)
Inmunoensayo (ELISA)	0.22 nM	Líquido contenido en latas de comida	(Moreno et al., 2011)

Sin embargo, estos métodos requieren personal especializado, un laboratorio equipado y pretratamiento de las muestras incrementado costos y tiempo de operación lo que dificulta y reduce la aplicabilidad de estos métodos. Una solución a esta clase de problemas ha sido el estudio y aplicación de sensores electroquímicos. Los sensores electroquímicos se han empleado ampliamente como una técnica aceptable debido a su diseño sencillo, el ahorro de tiempo, excelente sensibilidad, análisis rápido, fiabilidad, portabilidad, simplicidad de los instrumentos y bajos costos de instrumentación,. (Ezoji et al., 2020).

6.5.1 Sensores electroquímicos

Debido a que el BPA es una molécula electro-activa debido a sus grupos fenólicos, lo hace un excelente analito para ser evaluado mediante técnicas electroquímicas, por lo tanto la detección de BPA está basada en la señal de la oxidación de los grupos hidroxilos sobre la superficie de los electrodos. La tabla 4 presenta diversos sensores electroquímicos utilizados para la detección de BPA demostrando que es un método eficiente y probado para la detección de Bisfenol A especialmente cuando se utilizan electrodos modificados que proporcionen

mayor área de adsorción, mejor la capacidad de transferencia de electrones así como conductividad es una área de estudio para la construcción de sensores electroquímicos y biosensores.(Ezoji et al., 2020)

El uso de nano-materiales en el sensado electroquímico es cada vez más extenso debido a que proporcionan una gran área de superficie y excelentes propiedades mecánicas, químicas, físicas y eléctricas. Además de poder ser funcionalizados para aumentar la selectividad a determinados analitos de interés. Convirtiéndolos en una excelente opción para su utilización en sensores electroquímicos (Baig & Sajid, 2017)

En los últimos años se ha reportado nuevas alternativas en donde se evalúan distintos materiales que sean capaces de detectar BPA entre los que se encuentran: Nano partículas metálicas, , Nanotubos de carbono ,Grafeno y diversos tipos de biomoléculas.(Varmira et al., 2017).

Polímero de impresión molecular

Polímero de impresión molecular (MIP) son materiales sintéticos usados en el diseño de sensores debido a su estabilidad térmica, selectividad y reusabilidad. La unión de estos materiales poliméricos con el analito en cuestión depende de la selección del monómero utilizado en el MIP tomando en cuenta, la forma, la masa, la absorbancia o la carga eléctrica de la sustancia de cuantificar. El diseño de estos materiales se basa en la imitación del reconocimiento molecular que se lleva a cabo biológicamente como enzima-sustrato o anticuerpo-antígeno. Las ventajas de los MIPs en sensores electroquímicos son su capacidad de ser un elemento de reconocimiento y de transducción a la vez. Estas ventajas permiten la miniaturización y la reducción de costos en el diseño del sensor.(Yin et al., 2011)

Un compuesto de un MIP de polipirrol/Grafeno/Quantum Dot fue utilizado en la detección electroquímica de BPA con un límite de detección de 0.04 0.04 μM donde su nuevo método de fue aplicado en muestras de agua de mar. (Tan et al., 2016). Otro sensor electroquímico basado en un MIP de polipirrol y óxido de grafeno obtuvo un límite de detección de 0.2 nM dicho sensor fue utilizado para detectar la presencia de BPA en leche bovina (Karthika et al.,

2021)

Nanotubos de carbono

Debido a las únicas propiedades de los nanotubos de carbono como una gran área superficial por unidad de volumen, gran estabilidad térmica y química, capacidad de funcionalización así como propiedades eléctricas y ópticas facilitan su uso en el diseño de sensores electroquímicos. Los Nanotubos de carbono ayudan a mejorar la reactividad electroquímica, dan una mayor eficiencia en el proceso de transferencia de electrones, la sensibilidad y la velocidad de respuesta. (Zeng et al., 2016)

El uso de nanotubos de carbono (CNTs) en electrodos de carbón vítreo (GCE) permite mejorar la tasa de oxidación del BPA al incrementar el área superficial. , un estudio utilizó nanotubos de carbono multi-pared sobre un electrodo de carbón vítreo para realizar la detección de Bisfenol A en un pH igual a 7, obteniendo buenos resultados con un límite de detección de nanogramos. (J. Li et al., 2011)

Así mismo se han utilizado nanotubos de carbono multipared (MWCNTs) funcionalizados con grupos hidroxilo para cuantificar la presencia de BPA en concentraciones de hasta 0.81 microgramos /L , esta técnica fue aplicada para medir la concentración de Bisfenol A en biberones. (Cosio et al., 2017).Otra investigación utilizó nanotubo de carbono multipared (MWCNT) junto a nano partículas de oro en una película híbrida recubierta de GCE ha permitido llevar a cabo una detección de BPA en el rango nanomolar. (Tu et al., 2009)

Grafeno

El grafeno es utilizado en la creación de electrodos modificado para poder cuantificar diversos analitos de interés ya que su uso mejora las propiedades de conductividad eléctrica, área superficial y tensión mecánica. Todo bajo costos relativamente bajos. (Magesa et al., 2019).

La mejora proporcionada del grafeno sobre el electrodo de carbón vítreo mediante una prueba

de CV (Voltametría cíclica) mostró una mejora cinética de electrón y una corriente 75% superior comparada con el electrodo no modificado. Este mismo electrodo fue utilizado para detectar BPA en botellas de agua mineral con un límite de detección de 4.689×10^{-8} M. (Ntsewana et al., 2012). En otra investigación el grafeno sobre electrodo de carbón vítreo /GCE) para la detección electroquímica de BPA ya ha sido investigado llegando a una detección de Bisfenol A de hasta $0.76 \mu\text{M}$. (Ndlovu et al., 2012).

Nano partículas

Las nanopartículas metálicas también han sido utilizadas en la detección de BPA mediante técnicas electroquímicas debido a su buena conductividad eléctrica y una mayor área superficial junto a un gran desempeño catalítico. Otra cualidad resaltante de las nanopartículas metálicas es su capacidad de ser electro depositadas sobre la superficie del electrodo además las nanopartículas de oro (AuNPs) presentan la ventaja adicional de ser biológicamente compatibles por lo que son utilizadas en estudios celulares. (Saha et al., 2012)

Normalmente las nanopartículas son usadas junto a materiales como grafeno o nanotubos para mejorar las respuestas catalíticas. El uso de nanopartículas de oro y plata junto a grafeno en electrodos de carbón vítreo ha obtenido buenos resultados en la cuantificación de BPA con límites de detección en rango nano molar. (YU et al., 2017b)(Tsekeli et al., 2021). Las nanopartículas compuestas de óxidos metálicos también han sido estudiadas debido a que son consideradas más asequibles. Hou y colaboradores utilizaron nanopartículas de óxido férrico para detectar Bisfenol A, en sus resultados obtuvieron un límite de detección muy por debajo del LOD usualmente reportado en la literatura llegando a detectar BPA a concentraciones de hasta 0.031 nM . (Hou et al., 2014)

Biomoléculas

Se denomina biosensor a cualquier aparato que hace uso de biomoléculas como aptámeros, enzimas o anticuerpos para generar para el reconocimiento de un determinado analito. El uso

de estas moléculas ha sido provechoso en el desarrollo de biosensores electroquímicos ya que dan detección más específica y selectiva. (Tajik et al., 2020)

Los anticuerpos son proteínas que son producidas naturalmente en el sistema inmunológico y que sirven como agentes de reconocimiento al momento de detectar antígenos. El uso de inmunoensayos junto al uso de métodos electroquímicos permite obtener sensores con buena reproducibilidad, selectividad y estabilidad. El uso de un inmunosensor junto a nanotubos de carbono multipared y nano partículas de oro obtuvo límites de detección de 8.7 nM de BPA en soluciones buffer de fosfato. (Y. Huang et al., 2016) . Un biosensor similar mediante el uso de anticuerpos y nano partículas de oro obtuvo un límite de detección de 12.35 $\mu\text{g/L}$ en soluciones de fosfato.(Y. Lu et al., 2016).

Los aptámeros son materiales compuestos de oligonucleótidos o moléculas peptídicas que les permiten tener alta especificidad y sensibilidad. El uso de aptámeros en sensores electroquímicos da lugar a dos tipos de estrategias de uso denominados “signal off” y “signal on”, En donde la estrategia de “signal on” da lugar a enormes ganancias en la señal mejorando así considerablemente la sensibilidad de la detección. El uso de aptámeros para la detección de BPA mediante métodos electroquímicos mostró alcanzar un límite de detección de hasta 0.41 pM (Yujie Liu et al., 2016) . Otra investigación creó puentes de aptámeros donde una señal es desencadenada por la unión de la desoxinucleotidil transferasa terminal (TdT) a otro extremo del aptámero, el diseño del sensor se basa en que al interactuar el BPA con el aptámero dicha señal se ve reducida pudiendo así obtener la concentración del analito deseado. El límite de detección reportado fue de 15 pM (Abnous et al., 2018)

Las enzimas son conocidas por ser eficientes catalizadores de diversas reacciones biológicas. Su alta especificidad y selectividad ha permitido ser usadas en sistemas de biosensado electroquímico. El uso de la enzima lacasa junto a nanotubos de carbono y nanopartículas de óxido de zinc permitió mejorar la sensibilidad en la oxidación del BPA pudiendo obtener una respuesta lineal en el rango micromolar y un límite de detección de 6 nM con una gran reproducibilidad. (Kunene et al., 2018) . Asimismo la enzima tirosinasa junto nanopartículas de carbón vegetal alcanzó un límite de detección de 3.18 nM . Este mismo biosensor mostró

una alta reproducibilidad y buena selectividad frente a pruebas con interferentes. (Yang Liu et al., 2019)

La tabla 4 presenta más ejemplos de los distintos tipos de materiales utilizados en los sensores electroquímicos para la detección de BPA

Tabla 4 Sensores usados en la detección de BPA

Material	Límites de detección	Muestra	Referencia
NPs Fe ₃ O ₄ / /GCE	0.031 nM	Agua embotellada	(Hou et al., 2014)
Pd/TiO ₂ -SiC/GCE // DPV	4.3 nM	Agua y aguas residuales	(Yang et al., 2014)
Au NPs/MoS ₂ /GCE //CV	5 nM	Empaques de comida, agua embotellada	(K. J. Huang et al., 2014)
AB-DHP modificado sobre GCE	6 nM	Agua residual	(W. Huang & Yang, 2008)
rGO-Fc-NH ₂ /AuNPs/GCE	2 nM	Leche	(N. Huang et al., 2015)
GS-peptidos/tirosinasa/GCE	0.72 nM	Agua en botellas de plástico	(Qu et al., 2013)
G-MN202/Quitosano/GCE	1 nM	Leche y agua	(W. Zhou et al., 2014)
Aptamero/AuNPs-GR/GCE	5 nM	Leche	(L. Zhou et al., 2014)
MMIN/CPE	100 nM	Agua en Botellas de plástico	(Zhu et al., 2014)
AuNPs/SGNF/GCE	35 nM	Muestras en Biberones	(Niu et al., 2013)
Polianilina-MWCNTs/GCE	10 nM	Muestras en biberones	(Poorahong et al., 2012)
GR-IL/GCE	8 nM	Leche y refresco	(Jing et al., 2015)
NiO/MWCNT/GCE	28 nM	Agua	(Goulart & Mascaro, 2016)
PAb-modificado con nano-CP /GCE	0.3 ng/mL	Suero Humano	(Rahman et al., 2007)

Au/MIP	3.6 nM	Miel, Agua y jugo de uva	(J. Huang, Zhang, Lin, et al., 2011)
Nano-HA-Chi-TYR modificado en electrodo de oro Au	5 nM	Agua residual	(L. Lu et al., 2010)
Tirosinasa-PEDOT:PSS/SPE	19 nM	Agua	(Moczko et al., 2012)
C60/GCE	3.7 nM	Agua residual	(Rather & De Wael, 2013)
MIP-NG-GCE	138 nM	Agua enbotellada	(J. Huang, Zhang, Liu, et al., 2011)
Nanotubos de TiO ₂ y MIPs de polipirrol.	2 nM	Agua	(B. Lu et al., 2013)
CoTe QDs/Dendrímero PAMAM	1 nM	Agua	(Yin, Zhou, et al., 2010a)
Tirosinasa y SWCNTs.	20 nM	Agua	(Mita et al., 2007)
MWCNTs modificados sobre GCE	5.0 nM	Empaques de comida	(J. Li et al., 2011)
MWCNTs hidroxilados sobre GCE	0.81 µg/L	Agua en biberones	(Cosio et al., 2017)
MWCNTs/AuNPs sobre GCE	7.5 nM	Agua en contacto con plástico	(Tu et al., 2009)
Grafeno/GCE	46.89 nM	Agua mineral en botellas de plástico	(Ntsendwana et al., 2012).
Grafeno/GCE	0.76 µM	Buffer de fosfato pH 10	(Ndlovu et al., 2012).
AuNPs/Grafeno/GCE	1 nM	Buffer de fosfato pH 7.0	(YU et al., 2017b)
AgNPs/Grafito/GCE	230 nM	Muestras de papel térmico	(Tsekeli et al., 2021)
PAMAM-Fe ₃ O ₄ /GCE	5 nM	Leche	(Yin et al., 2011)
PPy MIP/Grafeno/QD	0.04 µM	Agua de mar	(Tan et al., 2016)
PPy MIP/Óxido de Grafeno	0.2 nM	Leche	(Karthika et al., 2021)
Inmunoensayo/MWCNTs/AuNPs	8.7 nM	Buffer de fosfato pH 7	(Y. Huang et al., 2016)
Anticuerpos/AuNPs	12.35 µg/L	Buffer de fosfato pH 7	(Y. Lu et al., 2016)
Aptámero/GCE	0.41 pM	Buffer de fosfato	(Yujie Liu et al.,

		Ph 7	2016)
Aptámero/TdT/	15 pM	Agua y jugo de Uva	(Abnous et al., 2018)
Lac/Ag-ZnO/MWCNTs/CSPE	6 nM	Agua en Botellas de plástico	(Kunene et al., 2018)
BCNP/Tyr/Nafion/GCE	3.18 nM	Agua	(Yang Liu et al., 2019)
SWCNTs	7.3 μ M	Agua en Botella de plástico	(Kanagavalli & Senthil Kumar, 2018)

6.6 Técnicas Voltamétricas

La configuración más común empleada para este tipo de prueba electroquímicas consiste en una celda de tres electrodos, Un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contra electrodo, como lo muestra la figura 6 , en donde son conectados a un potenciostato para la realización de pruebas electroquímicas

Electrodo de trabajo.

El electrodo de trabajo realiza la reacción electroquímica de interés. Se utiliza un potenciostato para controlar el potencial aplicado del electrodo de trabajo en función del potencial del electrodo de referencia. El aspecto más importante del electrodo de trabajo es que está compuesto por material redox/inerte en el rango de potencial de interés. Los diferentes materiales de los electrodos también pueden dar lugar a respuestas electroquímicas diferentes, debido a que la cinética de transferencia de electrones difiere sustancialmente entre los tipos de electrodos, cuando la adsorción se produce cuando la adsorción se produce fuertemente sólo en ciertos materiales de electrodos, o cuando se produce una reactividad específica de los electrodos con los sustratos.

Electrodo de referencia

Es un electrodo que tiene un equilibrio de potencial definido y estable, es usado como su nombre lo indica, como un punto de referencia en donde el potencial de otros electrodos pueden ser calculado en una celda electroquímica para mejorar las medidas obtenidas. Usualmente es usado un electrodo de plata, AgCl/Ag.

Contra-electrodo

Cuando un potencial es aplicado al electrodo de trabajo y produce un proceso redox, la corriente empieza a fluir; el propósito del contra electrodo es el de completar el circuito eléctrico, permitiendo que el flujo de cargas pase entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

Para asegurar que la cinética de la reacción que ocurra en el contra electrodo no afecte a las mediciones en el electrodo de trabajo, la superficie del contra electrodo es mucho más grande que la del electrodo de trabajo. Usualmente es utilizado un alambre de platino aunque también se encuentran los contra electrodos basados en carbón. Como lo muestra la figura 6 (Elgrishi et al., 2018)

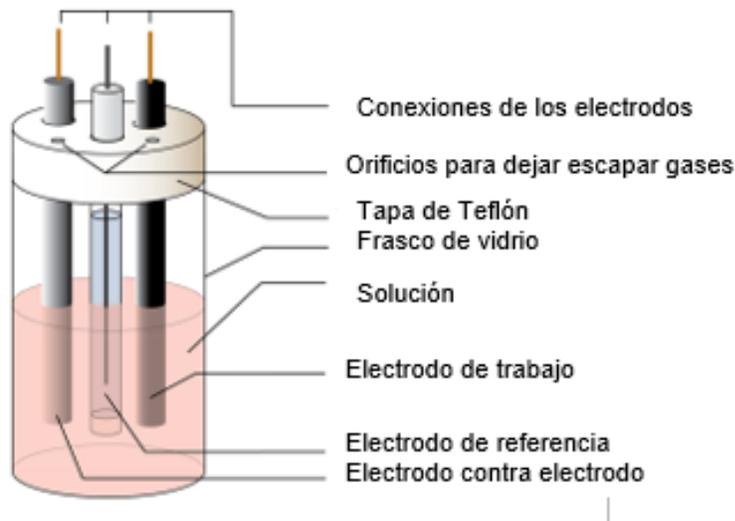


Figura 6 Configuración típica de una celda de 3 electrodos. (Elgrishi et al., 2018)

6.6.1 Voltametría

La electroquímica es una herramienta poderosa en el momento de estudiar reacciones que involucren transferencia de electrones. Dentro de la electroquímica la voltametría representa un área de gran interés debido a las diversas aplicaciones. En voltametría un voltaje dependiente del tiempo es aplicado a un electrodo y la corriente resultante es medida como una función del voltaje aplicado. El gráfico resultante es denominado voltamograma y es útil para la identificación de diversos analitos ya que es posible obtener el perfil electroquímico de un compuesto. (Venton & DiScenza, 2020). La voltametría busca investigar los procesos de óxido/reducción de las especies moleculares, esta misma capacidad de poder cambiar una molécula mediante un proceso electroquímico nos permite obtener parámetros termodinámicos y cinéticos de las especies investigadas; siendo esto es de gran utilidad para el desarrollo de sensores, biosensores y variables fisicoquímicas de interés.

La alta sensibilidad, su aplicación en un amplio rango de temperaturas, tiempos de análisis breves, el uso de un amplio número de solventes y electrolitos para la preparación de la celda, determinación simultánea de varios analitos, la habilidad de determinar parámetros cinéticos y termodinámicos son algunas de las ventajas que el uso de técnicas voltamétricas nos aportan. Además que el potencial aplicado puede ser adaptado a diversas formas para mejorar el

rendimiento haciendo que el uso de estas técnicas electroquímicas sea bastante flexible y adaptable. El uso de los cambios de potencial en el tiempo (comúnmente llamados barridos de potencial) dan lugar a procesos de óxido reducción en las especies electroactivos presentes en la solución , dando lugar a procesos que conocemos como reacciones faradaicas. (Simões & Xavier, 2017)

6.6.2 Voltametría cíclica

En la voltametría cíclica se hace uso de un potencial E en forma de sierra que varía con el tiempo, dando lugar a que el cambio del potencial puede ser negativo o positivo. Como se puede ver en la figura, la dirección del barrido es lineal hasta llegar a $t=t_1$ en donde la dirección de barrido es invertida hasta llegar al potencial mínimo establecido, una vez alcanzado ese punto el barrido vuelve a cambiar a su dirección inicial hasta llegar a máximo potencial permitido .Creando ciclos que pueden tener muchos barridos. (Simões & Xavier, 2017)

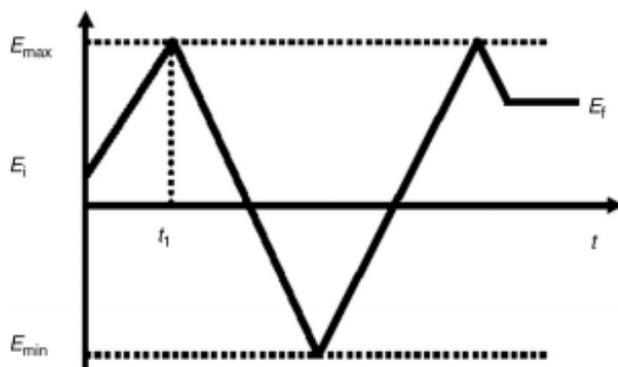


Figura 7 Potencial variable en el tiempo usado en la voltametría cíclica (Simões & Xavier, 2017)

Entre los parámetros de la función de potencial que pueden utilizarse se encuentran: (Simões & Xavier, 2017)

- Potencial inicial : E_i
- Dirección inicial del barrido
- Velocidad de barrido: v

- Potencial máximo: E_{max}
- Potencial mínimo: E_m
- Potencial final : E_f

Un proceso en donde las cargas (ejemplo: electrones) son transferidas a través de la interface es denominado faradaico y a dicha corriente se le denomina corriente faradaica.

En los procesos no faradaicos o de fondo, no existe transferencia de carga a través de la superficie, en esas condiciones los procesos de adsorción y des adsorción en el electrodo de trabajo no existen. Entre los procesos no faradaicos se encuentra comúnmente la formación de una doble capa generada por la interacción del analito en solución con el electrodo, que da lugar a un tipo de corriente denominada capacitiva. (Simões & Xavier, 2017)

Por lo tanto la corriente total registrada en el diagrama es la suma de todas las corrientes contribuyentes las faradaicas y no faradaicas. Se ha demostrado que la corriente capacitiva es proporcional a la velocidad de barrido $I_C \propto v$ y la corriente faradaica es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido $I_C \propto v^{1/2}$ esto significa que para altas velocidades de barrido el factor de la corriente no capacitiva será más significativo que la faradaica y por lo tanto alterar los resultados obtenidos. (“Electrochemistry. Principles, methods and applications,” 1994)

$$I = I_C + I_F = C_d \frac{dE}{dt} + I_F = C_d v + I_F$$

La figura 8 muestra el voltamograma típico de una voltametría cíclica. La forma de este diagrama puede ser entendida de la siguiente manera : Una vez alcanzado el potencial donde la reacción empieza en el electrodo la corriente incrementa , sin embargo la creación de un gradiente de concentración y el consumo de especies electro activas, implica que al continuar con el barrido de potencial la corriente llegara a un valor máximo , denominado corriente de pico , es aquí cuando el número de especies electro activas empieza a decaer , ocasionando que la corriente decaiga. (“Electrochemistry. Principles, methods and applications,” 1994)

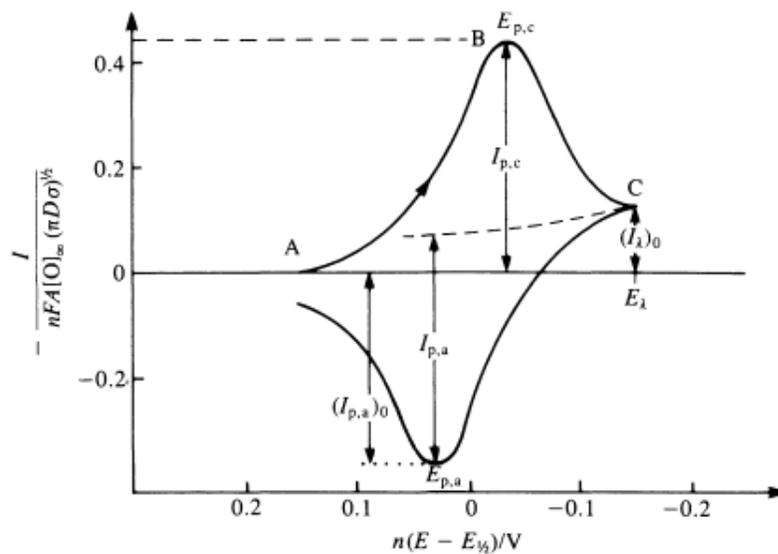


Figura 8 Voltametría cíclica de un sistema reversible típico, señalizando los picos en las corrientes catódicas y aniónicas (“Electrochemistry. Principles, methods and applications,” 1994)

En el pico de corriente junto al potencial respectivo se calculan teóricamente con la siguiente ecuación:

$$I_{p,c} = - 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} [O]_{\infty} v^{1/2}$$

En donde las unidades de A se encuentran en cm², D₀ en cm²/s, [O]_∞ en mol/cm³ y v en V/s. Otra relación importante es donde las corrientes anódicas y catódicas de los puntos máximos preservan una relación de 1:1, debido a la reversibilidad del proceso.

$$\left| \frac{I_{p,a}}{I_{p,c}} \right| = 1$$

En un sistema no reversible el analito solo presenta una sola corriente pico ya sea de una

oxidación o una reducción, implicando que la reacción electroquímica solo va en una dirección. La figura 9 muestra el tipo de curva esperada en un proceso irreversible.

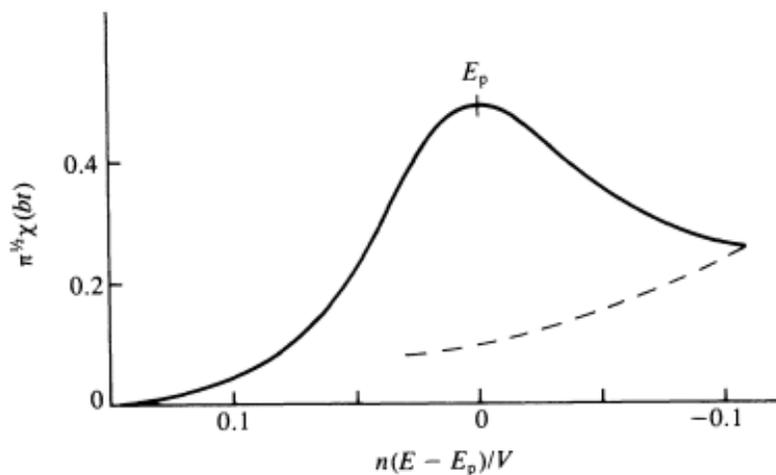


Figura 9 Diagrama de una Voltametría cíclica de un sistema irreversible, al invertirse la dirección del barrido se obtiene la continuación del decaimiento de la corriente. (“Electrochemistry. Principles, methods and applications,” 1994)

En un proceso irreversible la corriente de pico y su potencial pueden ser calculados teóricamente con las siguiente ecuación :

$$I_{p,c} = - 2.99 \times 10^5 n(\alpha_c n')^{1/2} A D_0^{1/2} [O]_{\infty} v^{1/2}$$

Debido a que la contribución de la corriente capacitiva incrementa con el aumento de la velocidad de barrido, esto limita a la sensibilidad de esta técnica ya que la corriente capacitiva genera un ruido de fondo. Por lo tanto el uso de CV para el uso de determinaciones cuantitativas se encuentra limitado , sin embargo es usualmente usada en procesos exploratorios , para determinar el proceso redox de distintos analitos, Otras métodos voltamétricos han sido diseñados para reducir la contribución de la corriente capacitiva y por lo tanto son capaces de mejorar la sensibilidad de la medición , estos métodos hacen uso de potenciales de pulso, entre los que se encuentra la voltametría de pulso diferencial (DPV) y la voltametría de onda cuadrada (SWV) (Simões & Xavier, 2017)

6.6.3 Voltametría de Pulso diferencial (DPV)

Es una técnica voltamétrica, donde se hace uso de una señal de voltaje que combina pulsos cortos sobre una rampa lineal de voltaje. La corriente es medida antes y después del pulso, y dicha diferencia entre las corrientes es calculada. Este procedimiento permite reducir de manera significativa la corriente capacitiva que pueda interferir con la corriente faradaica. Esta ventaja de la DPV de poder reducir la corriente capacitiva permite aumentar la sensibilidad a concentraciones aún menores. Además los pequeños pulsos de potencial, permiten obtener picos más estrechos lo que facilitando la distinción entre analitos con picos de oxidación similares. (Venton & DiScenza, 2020)

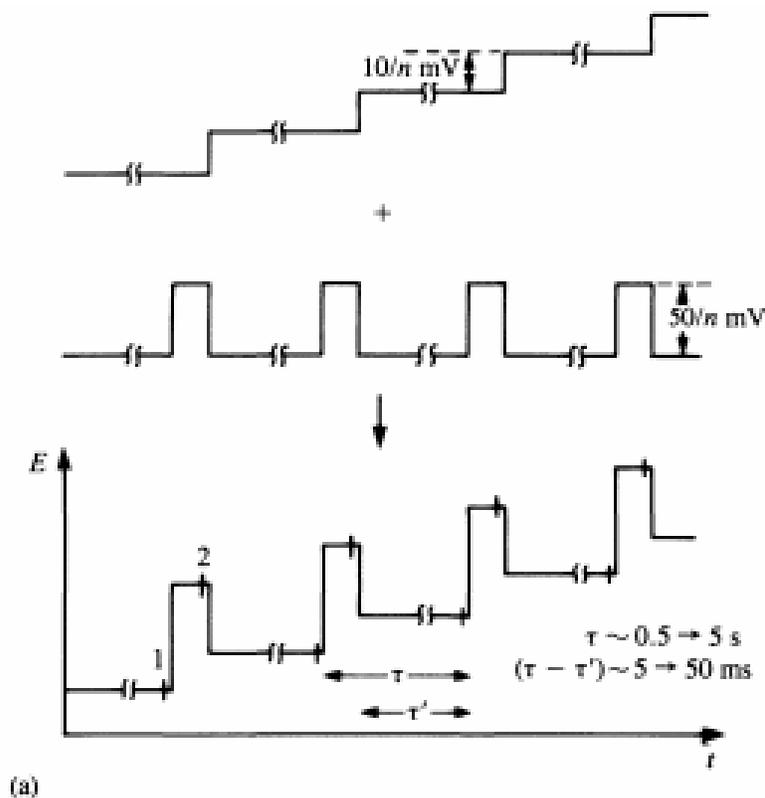


Figura 10 Tipo de potencial usado en DPV, como se puede ver esta señal se forma mediante la combinación de una función escalonada y una señal de pulso (Venton & DiScenza, 2020)

El uso de técnicas de pulso fueron inicialmente desarrolladas en electrodos de mercurio El objetivo es sincronizar los pulsos para promover el crecimiento de una gota y así reducir las contribuciones de las corriente capacitivas. Se parte del hecho en donde las corrientes de fondo como las corrientes capacitivas no cambian de manera significativa desde la primer medición a antes del pulso a la segunda medición después del pulso, así el proceso substractivos permite tener una mejor cancelación de la contribución de las corrientes de fondo.

El pico de corriente máxima es directamente proporcional a la concentración de la especie electroactiva, como se describe en la siguiente ecuación: (“Electrochemistry. Principles, methods and applications,” 1994). Esto es de gran interés ya que nos permite establecer una relación proporcional entre el pico de corriente y la concentración del analito a investigar.

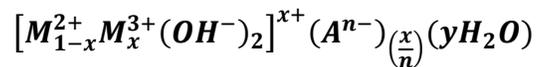
$$(\delta i)_{max} = \frac{nFA(D_0)^{\frac{1}{2}}C_0^*}{\pi^{\frac{1}{2}}(\tau - \tau')^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} \right)$$

donde, $\sigma = \exp(nF\Delta E_p/2RT)$, y ΔE es la amplitud de pulso. A medida que ΔE aumenta, el cociente $\left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma}\right)$ aumenta y finalmente alcanza la unidad.

La selección de la amplitud de pulso y la tasa de escaneo potencial usualmente requiere un intercambio entre la sensibilidad, resolución y velocidad, por lo tanto, debe hacerse de acuerdo con la teoría o utilizar las reportadas en artículos similares. Las amplitudes de pulso demasiado grandes pueden conducir a picos de corriente más amplios, el ancho de pulso t_m generalmente se establece en aproximadamente 50ms, mientras que las amplitudes de pulso se ajustan entre los 25-50mV, junto con una tasa de escaneo de 50mV/s (Bard & Faulkner, 2002)

6.7 Hidróxidos dobles laminares (LHDs)

Los Hidróxidos dobles laminares (LDHs) son materiales nanoestructurados 2-dimensionales, con propiedades fisicoquímicas únicas. Estos materiales comprenden una variedad entera de materiales con estructuras y composiciones químicas ajustables. Como su nombre lo indican los LDHs consisten de las láminas cargadas positivamente de hidróxidos metálicos con moléculas de aniones y agua situadas entre las láminas. La fórmula general de su composición química es:



En donde M, representa los metales divalentes y trivalentes correspondientes, A el anión .X es equivalente a la proporción donde $(M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+}))$ y puede tomar valores entre 0.22 y 0.33 o incluso 0.4. (Baig & Sajid, 2017).

Desde un punto estructural los LDHs son comparados con la brucita (Mg(OH)₂) en donde el ion de magnesio se encuentra rodeado por seis iones de OH, formando estructuras octaédricas conectadas entre sí formando así una lámina 2D. Dichas láminas pueden ser cargadas positivamente si es añadido un ion trivalente reemplazando parcialmente al ion divalente. Esta carga eléctrica es balanceada con los aniones en los espacios interlaminares , moléculas de agua también se encuentran en aquellos espacios interlaminares que ayudan a terminar de estabilizar la estructura. La estabilidad de las láminas 2D, viene de los enlaces de hidrógeno entre la lámina y el espacio interlaminar. (Baig & Sajid, 2017)(D. Zhou et al., 2021)

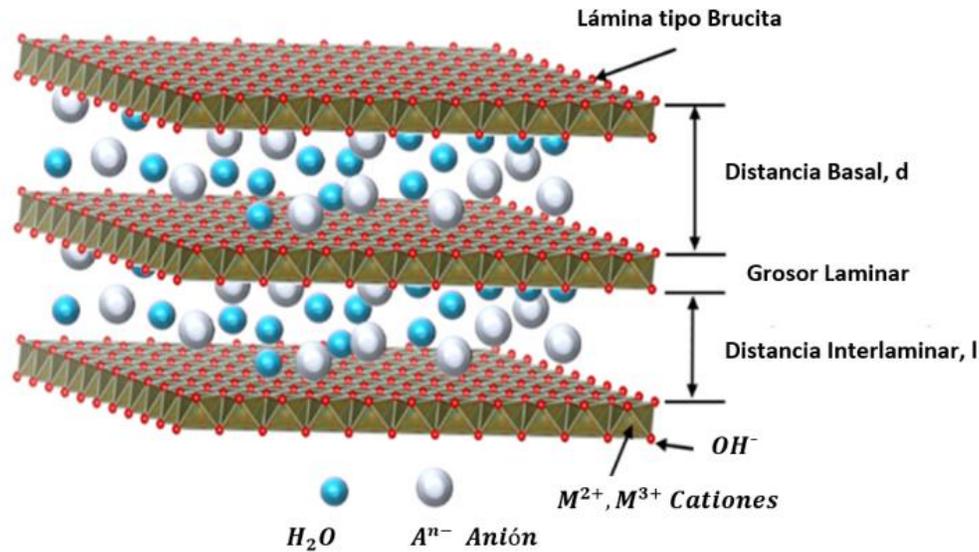


Figura 11 Estructura química de un LDH (Boumeriamé et al., 2021)

Una de las mayores ventajas y características de los LDHs es su estructura que puede ser ajustada al modular los tipos de metales divalentes y trivalentes utilizados (M^{2+} y M^{3+}), la proporción entre ellos y el ión interlaminar, la figura 12 muestra las diversas ventajas del uso de LDHs. Es recomendable que los iones divalentes y trivalentes seleccionados no tengan un radio iónico significativamente diferente que la del Mg y Al. Normalmente para la elección de iones divalentes se encuentran: Mg, Ni, Zn, Co, Cu, o Cd, mientras que los cationes trivalentes utilizados normalmente son: Al, Cr, Fe, Mn o Ga. El tipo de aniones interlaminares más comunes son del tipo inorgánico como los carbonatos, cloruros, nitratos y sulfatos. (Velasco et al., 2012)



Figura 12 Ventajas de uso de Hidróxidos Dobles Laminares

Debido a su versatilidad los hidróxidos dobles laminares han sido aplicados en diversos temas de investigación que van desde su uso en adsorción de contaminantes atmosféricos y en medios acuosos, envío de fármacos (Chaillot et al., 2021). Otras aplicaciones de los LDHs se encuentran:

- Catálisis (He et al., 2013) (Boumeriame et al., 2021)
- Retardante de flama (Kalali et al., 2015)
- Celdas de combustible (Nicotera et al., 2015)
- Administración de fármacos (Li Li et al., 2014)
- Extracciones analíticas (Sajid, 2017) (Sajid et al., 2017)
- Detección de metales (Isa et al., 2015)
- Detección de peróxido de hidrógeno (Heli et al., 2016)

- Detección de pesticidas (Heli et al., 2016)
- Hidrólisis para la obtención de hidrógeno. (D. Zhou et al., 2021)

Además la caracterización de hidróxidos dobles laminares puede llevarse a cabo por una gran multitud de técnicas como:

- Difracción por rayos X (XRD)
- Espectroscopia de Raman,
- Espectroscopia infrarroja (FTIR)
- Análisis termogravimétrico (TG)
- Análisis térmico diferencial (DTA)
- Microscopia electrónica de barrido (SEM)
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La gran ventaja del uso de hidróxidos dobles laminares es que al ser una familia de compuestos la identificación de su síntesis es fácil, ya que poseen la misma estructura básica, esto se hace evidente principalmente mediante análisis de XRD.

6.7.1 Síntesis de LDHs

Los métodos de síntesis de LDHs son variados pero básicamente consiste en reunir en 3 componentes principales

- Fuente de cationes divalentes y trivalentes mediante sales precursoras.
- Una fuente de aniones, regularmente obtenida de los aniones originales de las sales precursoras
- Una base fuerte que ocasione la formación de hidróxidos la consecuente formación de LDHs

Existen varios métodos para la síntesis de LDHs que permiten su preparación en el laboratorio mediante procesos químicos sencillos que requieran presiones, temperaturas ambientales

proporcionan alternativas flexibles para su uso y aplicación en diversas áreas. (Baig & Sajid, 2017). Además con el uso de distintas rutas de síntesis factores como la cristalinidad, tamaño de partícula, tiempo de reacción y pureza de fase pueden ser manipulados para la obtención de diferentes tipos de nano estructuras de LDH altamente modificables. Los métodos de síntesis más utilizados son el método de sol-gel, hidrólisis de la urea, coprecipitación y síntesis hidrotermal.

Es importante mencionar que la síntesis de LDHs es competitiva con aquellas relacionadas a la producción de hidróxidos e hidróxidos hidratados, que regularmente se encuentran en dentro de la misma solución. Aunque estudios termodinámicos demuestran que la generación de LDH es favorecida sobre los hidróxidos simples debido a que poseen mayor estabilidad termodinámica. (Prevot & Tokudome, 2017)(Costa et al., 2010) . También es importante añadir que en los procesos de secado y calcinación para la obtención de LDH en polvo generalmente favorece a la formación de óxidos en el producto final. (Chaillot et al., 2021)

Hidrólisis de la Urea

En este método se hace uso de la urea como un agente de precipitación que interviene en el proceso de síntesis de los LDHs. Una de las mayores desventajas es que es LDH obtenido posee únicamente el ion de carbonato en la intercapa del LDH, esto es una problema debido que este anión es bastante difícil de sustituir por otros. Aunque es posible hacer un método post- síntesis de intercambio anicónico en donde los iones carbonatos son intercambiados por otro tipo de aniones.

Este método permite obtener LDHs con un tamaño de cristal grande implicando alta cristalinidad y por lo tanto homogeneidad estructural, una distribución de tamaño de partícula uniforme además que permite ser escalable industrialmente. (Inayat et al., 2011)(Baig & Sajid, 2017).

Método de coprecipitación

Es el procedimiento más común debido a su simplicidad y relación costo-beneficio. El uso de diversos LDHs en el desarrollo de diversos sensores electroquímicos y otras aplicaciones valida el método de síntesis. (Y. Wang et al., 2015). El método de coprecipitación consiste en disolver las sales inorgánicas y posteriormente añadir un medio alcalino manteniendo constante o incrementando el pH. En la síntesis por coprecipitación se puede obtener LDHs con buena cristalinidad y pureza. Además haciendo uso de este método se ha reportado la síntesis de LDHs ternarios que poseen tres diferente cationes en la capa laminar (S. S. Li et al., 2017)

Para la obtención de nanopartículas por este método de síntesis las soluciones deben ser mezcladas rápidamente para maximizar los sitios de nucleación y así evitar el crecimiento de las partículas. Generalmente la suma de la concentración de todas las especies participantes afecta el tamaño de partícula, por lo que se deben usar bajas concentraciones de las sales iniciales para favorecer la síntesis de nanopartículas, usualmente el tamaño de las nanopartículas obtenidas se encuentran entre un rango de 50 y 200 nM. (Vasti et al., 2017)

Metodo de Sol-Gel

El método de sol-gel es otro método de síntesis apreciado por su bajo costo, bajo consumo de energía y un tiempo de síntesis corto en donde se puede obtener materiales de alta pureza. Este método de síntesis consiste en la disolución de las sales metálicas en agua a temperatura ambiente. Esta técnica es muy similar a la de coprecipitación y al igual que esta permite ajustar la proporción de los iones divalentes y trivalentes. La síntesis inicia cuando una cantidad de ácido o base es añadida para favorecer la reacción de condensación. La solución en finalmente se deja reposar durante horas o días (según convenga) a temperatura ambiente o sometida a una temperatura ligera inferior a los 100°C. El método de sol gel es apreciado por una gran reproducibilidad, materiales con una gran área superficial, alta homogeneidad, así como la obtención nano partículas, sin embargo es recomendable seguir utilizando métodos post síntesis como tratamiento hidrotérmal para la mejora de la cristalinidad. (Chaillot et al., 2021)

Por lo regular los agentes en la síntesis de sol-gel es usual omitir el uso hidróxido y en su lugar es común usar una solución de ácido cítrico junto a etilen-glicol como agentes acomplejantes, manteniendo la mezcla a una temperatura de 150° C hasta que el solvente es completamente evaporado obteniendo así un gel que luego es secado para la obtención de LDH en polvo. (Smalenskaite et al., 2017). (Valeikiene et al., 2019)

Síntesis electroquímica

En este método los LDH son sintetizados electroquímicamente en una superficie simple o modificada de un electrodo esto es logrado mediante la colocación de dicho electrodo en una solución que contenga todos los precursores del LDH a desarrollar. Esta ruta de síntesis surge de la necesidad de utilizar electrodos funcionalizados con LDH, ya que la síntesis electroquímica permite obtener que los LDHs se formen adhiriéndose a la superficie del electrodo. Mediante la reacción electroquímica los aniones de las sales, por ejemplo (nitrato) son reducidos provocando la generación de iones hidroxilo que favorecen la creación de los LDHs ($NO_3^- + 2e^- + H_2O \rightarrow NO_2^- + 2HO^-$). Naturalmente el pH alrededor del electrodo incrementa lo que favorece la formación de LDHs en la superficie del electrodo. Además se ha demostrado que por este método es posible la síntesis LDHs de Ni-Al, Zn-Al, Ni-Mn, Mg-Al, Mg-Cr y Fe-Al (Yarger et al., 2008)(Mart et al., 2019)

Este método suele ser utilizado cuando se busca crear un LDH funcionalizado con otros materiales o nanomateriales como grafeno. (Liang et al., 2012). Sin embargo al igual que el método de coprecipitación la impurezas son comunes en los LDHs sintetizados por este método.(Yarger et al., 2008)

Método hidrotérmal

El método hidrotérmal es principalmente utilizado cuando el LDH a sintetizar no es posible o se complica demasiado al usar lo otro métodos “tradicionales” como método de

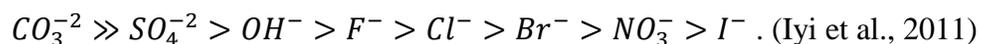
coprecipitación. Debido principalmente a que el intercambio de aniones no es viable, esto es especialmente cierto cuando se busca que los iones de la intercapa sea especies orgánicas de baja afinidad, en donde se necesitan condiciones más “agresivas” (mayor temperatura y presión) para lograr una síntesis efectiva. (Goh et al., 2008).

Además debido a que el tratamiento hidrotermal somete a la solución de LDHs a condiciones de temperatura y presión mayores a las ambientales esto permite mejorar la cristalinidad de los productos sirviendo también de un método post-síntesis regularmente utilizado por otras rutas de síntesis.(Wijitwongwan et al., 2019) . Esto con el fin de favorecer una mejora en la cristalinidad e incremento y homogenización del tamaño de partícula al favorecer las colisiones entre ellas debido a la alta temperatura y presión puede hacer que las el tamaño de partícula incremente. (Kim et al., 2021)

Método de intercambio aniónico (Post-síntesis)

Esto suele ser considerado como un método post- síntesis en donde lo que se busca es poder reemplazar los iones de intercapa del LDHs por otro tipo de aniones, especialmente compuestos de orgánicos así como grupos como sulfatos, cloruro y nitratos. Este procedimiento al igual que el método hidrotermal es usado como una complementación a los demás tipos de síntesis. . (Dong et al., 2015)

Este método busca incrementar el espacio interlaminar al reemplazar aniones que se encuentran en la intercapa del LDH. Este procedimiento es dependiente del tipo de anión a reemplazar, es reportado que los LDHs, tienen cierta afinidad (debido a una mayor estabilidad) con los iones carbonato debido a que minimizan el espacio intercapa de la láminas. El orden de afinidad es representado de la siguiente manera:



Por lo tanto el reemplazo de los iones carbonatos suele ser un reto técnico a la hora de diseñar un LDH. Por lo que es recomendable evitar el uso de sales carbonatadas como reactivos si se busca obtener un LDH cuyo anión de intercapa no sea carbonato. Usualmente el

procedimiento regular para realizar el intercambio de aniones suele ser la reacción del LDH con un ácido que posee el anión deseado (ácido clorhídrico HCl por ejemplo). Dicho procedimiento ha sido utilizado exitosamente que incluso puede reemplazar parcialmente iones carbonato por aniones cloruro en LDHs. Este procedimiento suele ser mejorado si se acompaña con alguna sal soluble con el propósito de aumentar la concentración del anión de reemplazo en la solución (como NaCl). Con el fin de maximizar el proceso de intercambio aniónico (Iyi et al., 2011) hizo uso de una solución de buffer de acetato con pH 5 que mejoró los rendimientos de intercambio aniónico.

En otro estudio (K. L. Xu et al., 2012) utilizó una mezcla de ácido nítrico y nitrato de sodio para realizar un procedimiento de intercambio de aniones de carbonatos por nitratos que resultó tener rendimientos aceptables en cuanto al intercambio aniónico. El procedimiento de intercambio aniónico suele ser confirmado mediante el uso de patrones de difracción de rayos X , en donde se calcula la distancia interlaminar que está asociada directamente el tipo de anión de intercapa o la espectroscopia de Raman en donde se pueden identificar a las especies presentes al detectar los tipos de enlaces existentes en el espectro de Raman.

Por último es importante añadir que el uso de la ultrasonificación durante y después de la síntesis de LDHs ayuda a disminuir el tamaño de partícula y su agregación. Y puede ser un excelente complemento a cualquiera de los métodos antes explicados. (Wijitwongwan et al., 2019)

7 Metodología

7.1 Etapa 1 Preparación de soluciones de BPA

Se prepara una solución madre de 500 ml en un matraz aforado con una concentración de 40 mg/L con un buffer de fosfato ($\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$) 0.1 M de pH 7, por lo tanto se pesan 5 mg de BPA,. Las otras soluciones se preparan a partir de ir diluyendo la solución original en matraces de 100 o 250 mL. Como lo presenta la figura 13. (Yin, Cui, et al., 2010).

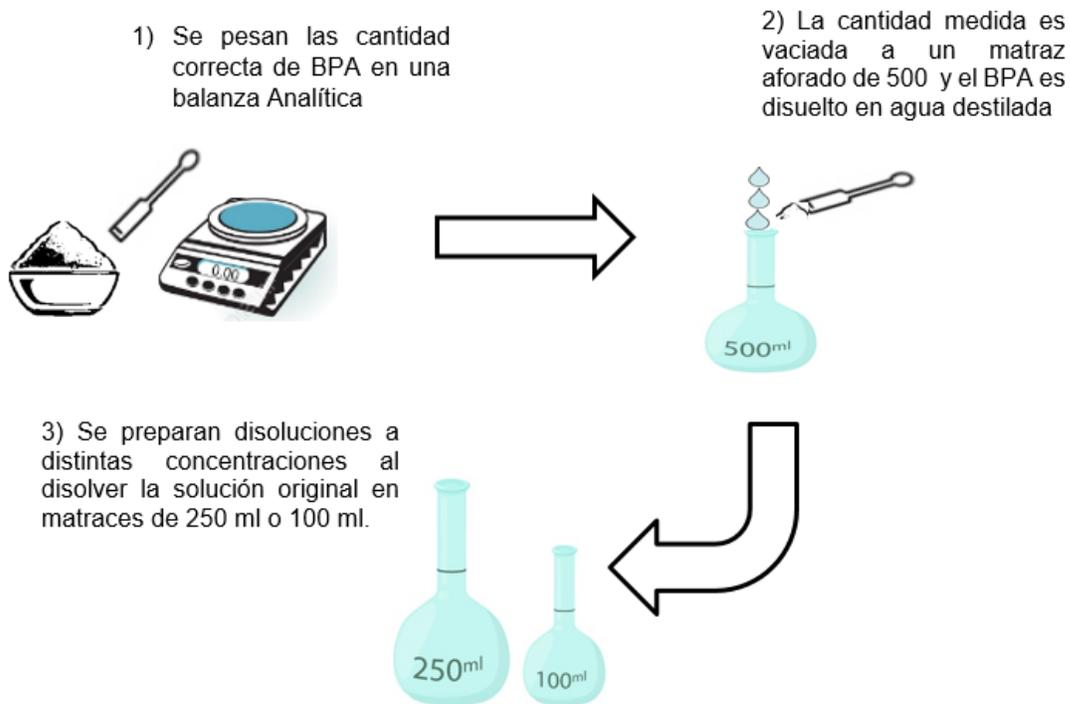


Figura 13 Metodología para la elaboración de soluciones con Bisfenol A

7.2 Etapa 2 Síntesis y Caracterizaciones de LDHs

7.2.1 Síntesis de LDH FeAl

El ldh de FeAl-NO₃ fue sintetizado mediante el mismo método de coprecipitación a presión y temperatura ambiental presentado en (Chitrakar et al., 2011) y (Zdainal Abidin et al., 2019) con una síntesis de similar (J. Xu et al., 2018) usada para la síntesis de MgAl-ldh . Se preparó una solución de 400 mL que contenía $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.05M, 0.02 milimol) y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.025M, 0.01 milimol). Posteriormente durante la agitación se añadió lentamente 70 mL de una solución de NaOH 2M junto a otra solución KNO₃ 0.05 M (50 mL). Hasta llegar a un pH de 10. A falta de una atmosfera de N₂ se trató de evitar el contacto de la solución con el aire sellando la reacción con parafilm. Para evitar la exposición ambiental.

Se mantuvo en agitación durante una hora y posteriormente fue colocada en sonicación dos horas más. El producto se dejó reposar durante 24 horas para luego aplicar un tratamiento hidrotermal durante 2 horas con el uso del autoclave y un recipiente de teflón a una temperatura entre 80°C y 150°C para mejorar la cristalinidad (Z. P. Xu et al., 2006) y se dejó reposar algunas horas. Finalmente se retiró el líquido sobrenadante, se lavó el producto con agua destilada varias veces y mediante el uso de la centrifugación se obtuvo el precipitado que se dejó a secar durante unos minutos en el horno a 80° C hasta obtener un gel. Para la obtención de LDH en polvo se dejó secar el producto durante 18 horas a 80 ° C y se trituró en un mortero hasta obtener un polvo fino. La figura 14 muestra el proceso de síntesis antes descrito.

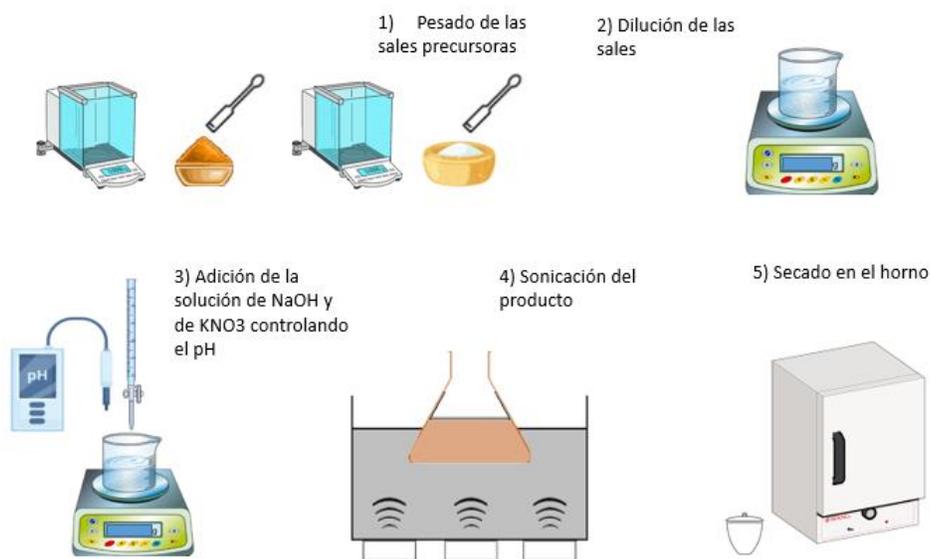


Figura 14 Metodología de síntesis de FeAl LDHs

7.2.2 Síntesis de LDH MgAl

El LDH de MgAl-NO₃ fue sintetizado mediante el método de coprecipitación a presión y temperatura ambiental siguiendo un procedimiento similar a lo reportado en (Nyambo et al., 2008) y (J. Xu et al., 2018) (Ay et al., 2009) . Se preparó una solución de 400 mL que contenía $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.05M , 0.02 milimol) y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.025M, 0.01 milimol),

Posteriormente durante la agitación se añadió lentamente 50 mL de una solución de NaOH 2M junto a otra solución KNO₃ 0.05 M (50 mL). Hasta llegar a un pH de 10. A falta de una atmosfera de N₂ se trató de evitar el contacto de la solución con el aire sellando la reacción con parafilm.

Posteriormente siguió el mismo procedimiento utilizado con el material de FeAl LDHs con el fin de hacer las síntesis lo más similares posibles entre sí. La figura 15 muestra el procedimiento de síntesis utilizado. (Z. P. Xu et al., 2006)

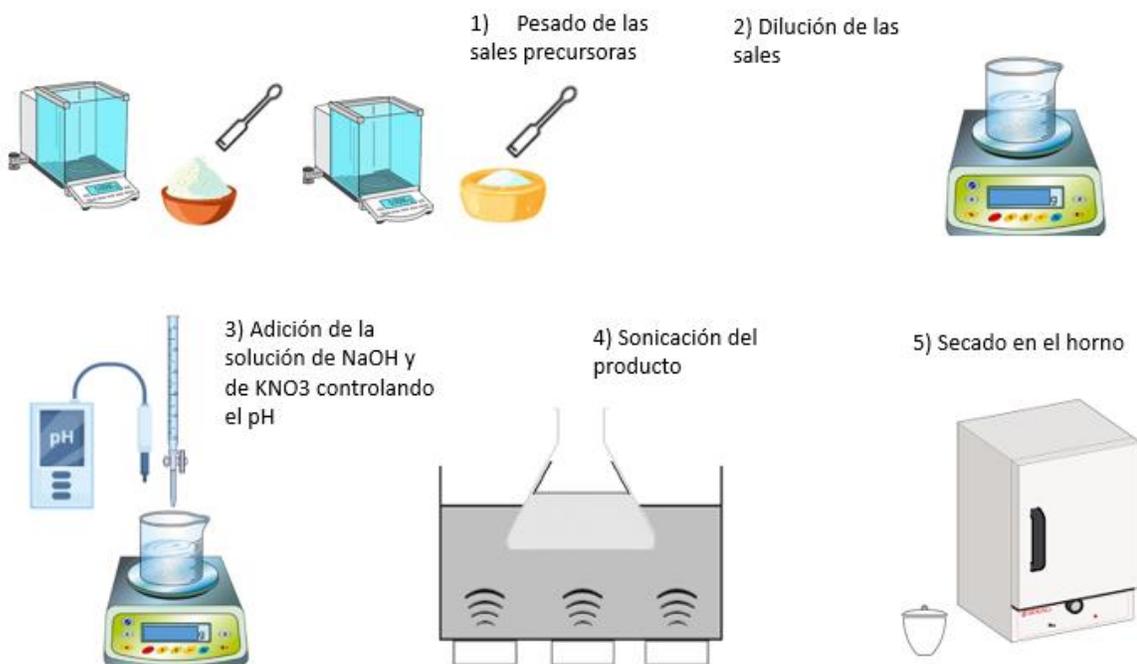


Figura 15 Metodología de síntesis de MgAl LDHs

7.2.3 Síntesis de LDH NiAl

El ldh de NiAl-NO₃ fue sintetizado mediante el mismo método de coprecipitación que los dos compuestos anteriores. (Ravuru et al., 2019) presenta una síntesis de NiAl LDH similar a la usada por (J. Xu et al., 2018) en la síntesis de MgAl ldh . Se preparó una solución de 400 mL que contenía $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.05M , 0.02 milimol) y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.025M, 0.01 milimol).

Posteriormente durante la agitación se añadió lentamente 50 mL de una solución de NaOH 2M junto a otra solución de KNO₃ (0.05 M 50 mL). Hasta llegar a un pH de 9. A falta de una atmosfera de N₂ se trató de evitar el contacto de la solución con el aire sellando la reacción con parafilm. Y evitando su exposición ambiental. El procedimiento de síntesis se ve expresado en la figura 16. Como es posible apreciar los pasos en la síntesis fueron los mismos que los utilizados en la fabricación de FeAl y MgAl LDHs. (Z. P. Xu et al., 2006)

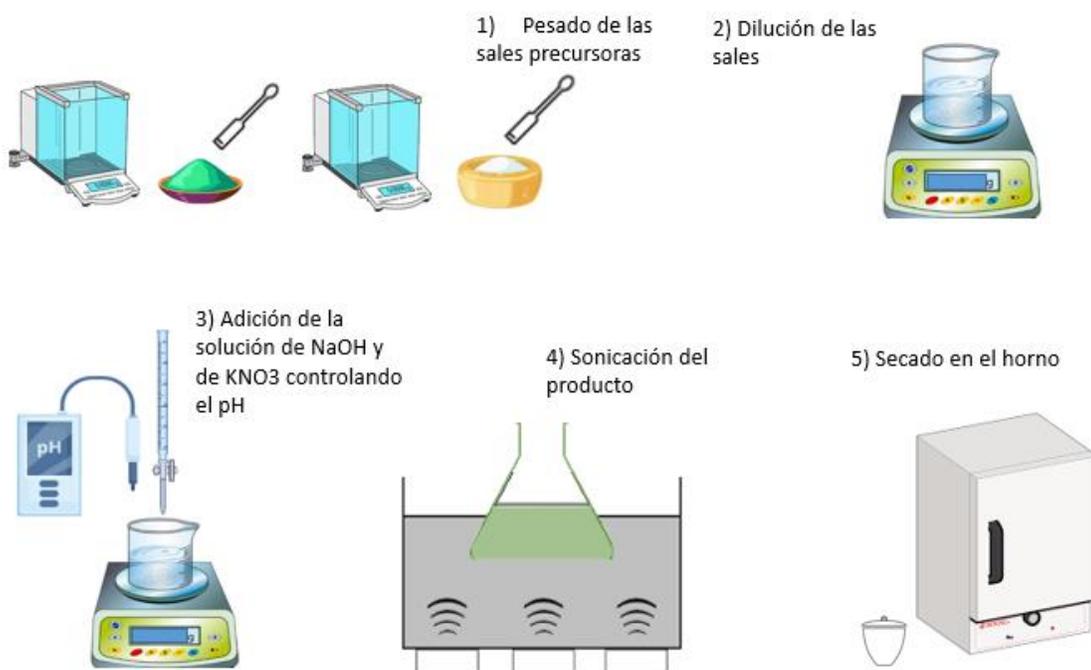


Figura 16 Metodología de síntesis de NiAl LDHs

7.3 Etapa 3 Caracterizaciones

Se llevará a cabo la realización de diferentes técnicas fisicoquímicas y electroquímicas mediante las cuales se podrá realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de las nanoestructuras sintetizadas. Las técnicas fisicoquímicas complementarán la información por medio de difracción de rayos X (para conocimiento de la estructura cristalina), morfología estudiada por SEM (Scanning Electron Microscopy) y técnicas electroquímicas voltamperometría cíclica.

7.4 Etapa 4 Pruebas electroquímicas de detección de BPA

Las pruebas electroquímicas se realizarán en una celda de convencional de tres electrodos. Como electrodos de referencia se usarán Ag/AgCl. Se usará una barra de grafito como electrodo auxiliar y como electrodos de trabajo una barra de Carbón Vítreo modificado con las nano-partículas hidróxido doble laminar sintetizadas. Todos los experimentos se realizarán en condiciones atmosféricas. Se utilizará un potencióstato/galvanostato Biologic VSP. De esta manera se determinarán los límites de detección, se realizarán las pruebas de interferentes y se determinará si el material es el adecuado para ser aplicado como sensor electroquímico, en cumplimiento con cuarto objetivo.

7.4.1 Elaboración de tintas catalíticas

Se crearán 3 tintas catalíticas una para cada hidróxido laminar utilizado. Las proporciones en la preparación de cada tinta se mantuvieron sin cambios sin importar el material utilizado. Se buscó preparar suficiente cantidad de tinta catalítica. Las tintas para el electrodo se prepararon 10 mg de Carbon Vulcan y 2 mL de alcohol isopropílico, 0.2 mL de Nafion, y 10 mg de LDHs. Posteriormente se sonicó la solución por 15 minutos hasta que adquirió una consistencia totalmente homogénea. La figura 17 muestra la preparación que se llevó a cabo para la elaboración de la tinta catalítica utilizada en el electrodo de carbón vítreo.

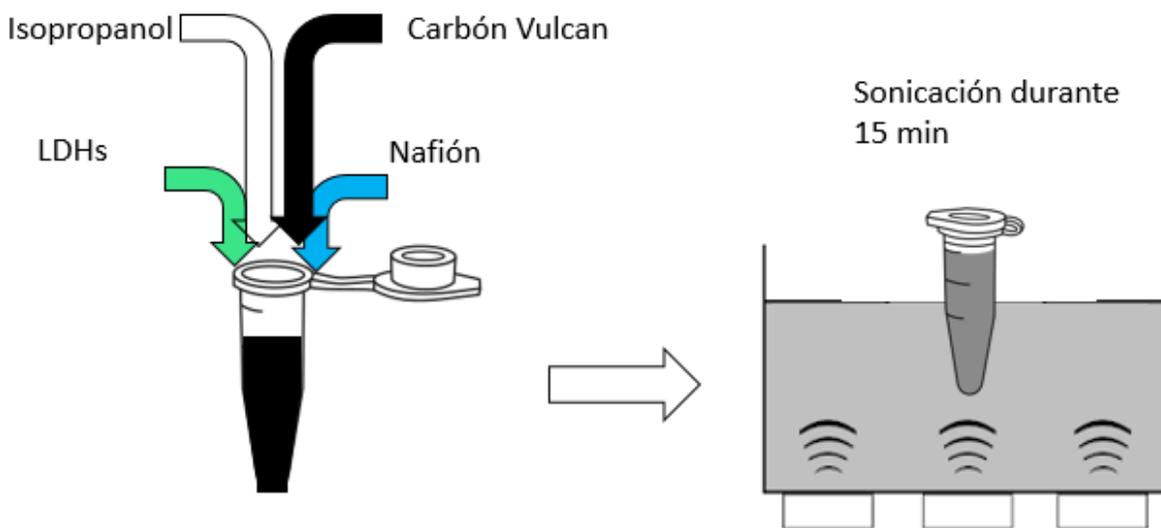


Figura 17 Preparación de tintas catalíticas

7.4.2 Reacciones Redox del BPA con el uso de Voltametría cíclica

Para la detección de Bisfenol A con hidróxidos dobles laminares, se hizo uso de las técnicas electroquímicas de voltametría cíclica (VC) y voltametría de pulso diferencial (DPV) usando el equipo de Gamry Instruments Reference 3000. La tinta catalítica preparada se depositó en la superficie del electrodo de trabajo de carbón vítro mediante el uso de una micropipeta. La cantidad depositada fue 3 μ L.

Una cantidad de 15 mL de solución 10mg/L (10ppm) de BPA fue vaciada a la celda electroquímica. Para evaluar los procesos redox que pudiera tener nuestra tinta electroquímica con el hidróxido doble laminar correspondiente se hizo uso de la técnica de voltametría cíclica para observar los procesos redox presentes al interaccionar el BPA con electrodo modificado. Las VCs se realizaron en un potencial de voltaje de 0 a 0.8 V, con una tasa de escaneo de 100mV/s,

7.4.3 Uso de DPVs a diferentes concentraciones de BPA

Una vez hechas las pruebas con VC. Se emplean soluciones de BPA a distinta concentración donde mediante el uso de la técnica Voltametría de Pulso Diferencial (DPV) para obtener las corrientes de pico a partir de cada concentración y poder realizar las curvas de calibración. La metodología del procedimiento es ilustrada en la figura 18. En donde la obtención de las curvas con sus respectivos picos de óxido-reducción así como su recta de calibración es hecha para cada material.

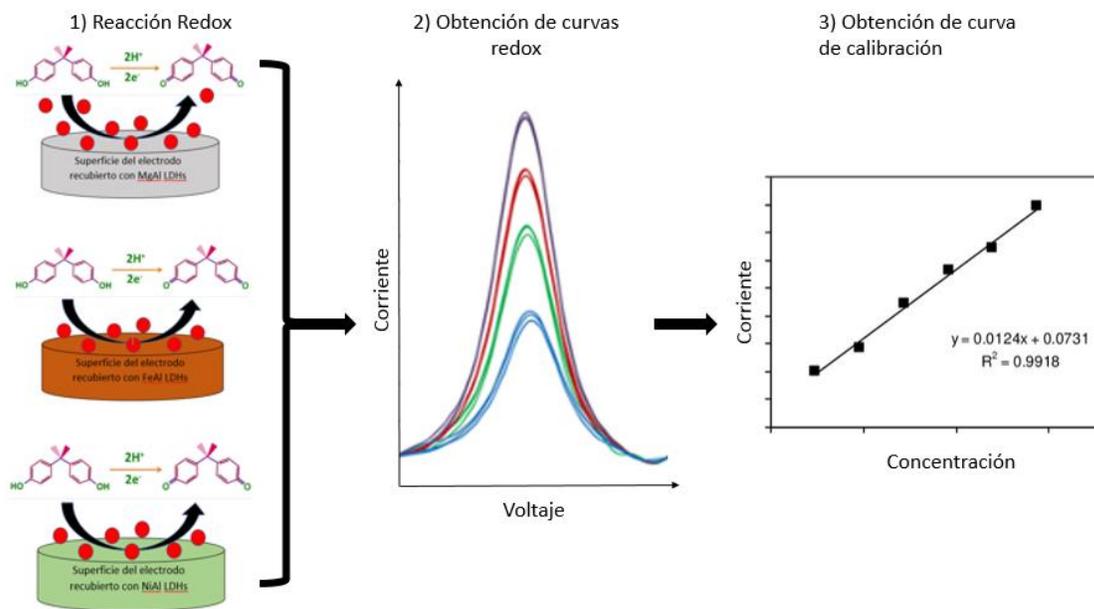


Figura 18 Obtención de curvas de calibración

En cada una de las pruebas se depositó 3µL de la tinta en el sitio activo del electrodo de trabajo de carbón vítreo y se removió para cada prueba de DPV aplicada a cada una de las diferentes concentraciones de BPA. Las concentraciones de Bisfenol A empleadas para este estudio se muestran en la tabla.

Tabla 5 Concentraciones de BPA usadas en la técnica DPV

Reactivo	Concentración							
Tinta LDH	3µL	3µL	3µL	3µL	3µL	3µL	3µL	3µL
Bisfenol A	10 mg/L	5 mg/L	1 mg/L	0.5mg/L	0.1mg/L	0.05mg/L	0.01mg/L	Control

7.4.4 Pruebas a diferente pH

De igual manera se llevaron cabo pruebas electroquímicas de DPV de la tinta catalítica de a diferentes pH y diferentes cantidad de pulso (velocidad de barrido) para cada uno de las 3 tintas de hidróxido doble laminar, depositando 3µL de la tinta sobre la superficie activa del

carbón vítreo, sumergido en una solución 10mg/L de BPA, , el valor del pH se manipuló usando soluciones de HCL y NaOH para aumentar o disminuir el pH, los valores de pH empleados para esta serie de pruebas se muestran en la tabla 7. Al igual que en la obtención de curvas de calibración respecto a la concentración, se utiliza una metodología muy similar para encontrar alguna relación entre los valores de potencial de oxidación

Tabla 6 pH utilizados en las pruebas electroquímicas DPV

Reactivo	pH				
Bisfenol A	5	6	7	8	9

Tanto las pruebas de VC y DPV se llevaron a cabo en una celda convencional de tres electrodos, usando como electrodo de trabajo un electrodo de carbón vítreo, de referencia un electrodo de Ag/AgCl y finalmente un electrodo auxiliar de platino. Mientras que para las DPVs la tasa de escaneo fue de 20mV/s de 0V a 0.8V y un pulso de 100 mV.

7.4.5 Obtención de la curva de calibración

La curva de calibración y los límites de detección (LOD), se determinaron por medio de las DPVs aplicadas a diferentes concentraciones de Bisfenol A desde 0.01 ppm hasta 10ppm,. Una vez obtenidos los voltamperogramas se identifican los picos de oxidación de cada una de las concentraciones y se graficaron aparte, debido a que estos picos de corriente tienen un comportamiento lineal fue posible aplicar técnicas de regresión lineal y obtener así la ecuación de la recta, de los cuales se extrajeron los valores numéricos de la pendiente y de la ordenada al origen para calcular los límites de detección y su vez, el porcentaje de error de la curva de calibración.

Además se obtuvieron Curvas de Calibración para ver la dependencia del electrodo a cambios de pH y a cambios en el pulso diferencial aplicado.

7.4.6 Realización de pruebas de detección de BPA mediante el uso de interferentes

Para estas pruebas se emplearon las técnicas electroquímicas de DPV con la finalidad de evaluar la especificidad de la tinta catalítica compuesta de LDHs hacia el Bisfenol A y compuestos similares, al someter al electrodo a soluciones de diferentes analitos ajenos al Bisfenol A

Dichos analitos son soluciones de compuestos similares al BPA como Bisfenol B y Bisfenol S. Se utilizará una mayor concentración de BPA con el fin de poder distinguir con mayor claridad los posibles picos de oxidación detectados para las distintas especies de Bisfenol.

8 Resultados

8.1 Caracterización por Difracción de Rayos X

8.1.1 FeAl LDHs

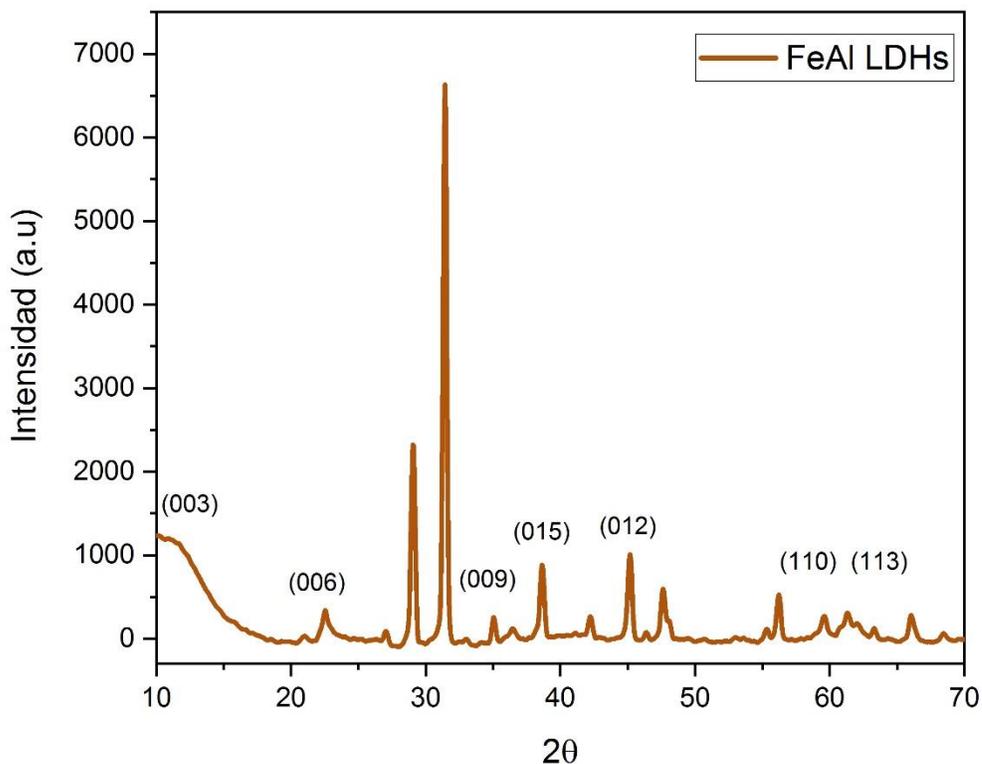


Figura 19 Difracción por Rayos X de FeAl LDHs

La figura 19 muestra los resultados de difracción de rayos X para la muestra de FeAl-LDHs. Mostrando un patrón cristalino con picos bien definidos que corresponden a los reportados en otros tipos de LDHs. La síntesis de LDHs de Fe-Al ya se ha reportado con anterioridad, presentando la misma estructura cristalina característica de los LDHs. Los picos de difracción coinciden con los reportados por (Zdainal Abidin et al., 2019), (Xiaoliang Fan et al., 2021) y (Q. Ye et al., 2020)

En la tabla 7 se muestran los planos asociadas al ángulo de difracción del LDH de FeAl

Tabla 7 Planos asociados de FeAl LDH en el espectro de XRD

Plano de FeAl LDHs	2θ
(003)	9.7°
(006)	22.5°
(009)	35°
(015)	38.5°
(018)	45.1°
(110)	59.5°
(113)	61.3°

Sin embargo el difractograma presenta dos picos intensos en 29° y 32° no pertenecientes a la fase de LDH, esto podría deberse o a la presencia de alguna clase de impurezas como $Fe(OH)_2$ o $Al(OH)_3$ e inclusive posibles óxidos provenientes del secado del material como el Fe_2O_3 , FeO y Al_2O_3 , que son conocidos subproductos en las síntesis de LDH por coprecipitación. Sin embargo en la revisión de la bibliografía la síntesis de LDHs de NiAl mediante el método de precipitación encontró un pico similar al obtenido en este estudio (Zoromba et al., 2018) junto a otro artículo que hizo la síntesis de LDHs CaAl (P. Zhang et al., 2011). Al inferir que dicho pico aparece en los LDHs de NiAl, CaAl y FeAl, se puede sospechar de un compuesto que se similar entre ellos. Como posible subproducto. (Zdainal Abidin et al., 2019) ayuda a esclarecer que dichos picos son provocados por el óxido de aluminio Al_2O_3 .

Con lo cual podemos confirmar la presencia de impurezas en la síntesis del LDH, en nuestro caso la diferencia sustancial en las difracciones de XRD por parte de las impurezas podría deberse a que posiblemente la formación del hidróxido doble laminar de FeAl no se encuentra favorecida respecto a la formación de los subproductos como el óxido de aluminio. La razón de esto es que el radio iónico del Fe^{2+} no es óptimo para la formación de una estructura similar a la brucita (MgAl) y por lo tanto la estructura laminar tenga una formación menos favorecida. (Velasco et al., 2012) (Chaillot et al., 2021). Esto también explica por qué existen una gran cantidad de artículos que usan hidróxidos dobles laminares cuyo ion trivalente sea el de hierro en vez del de aluminio como los reportados con (Xuejin Wang et al., 2017) y (Naseem et al., 2019). Como dato de interés este tipo de LDHs cuyo ion trivalente es de hierro se reporta poseer propiedades magnéticas. (Carrasco et al., 2016).

También se calculó el tamaño teórico del tamaño del cristalito mediante la ecuación de Scherrer.

$$\tau = \frac{KL}{\beta \cos\theta}$$

- τ es el tamaño medio de los dominios ordenados (cristalinos)
- K es un factor de forma adimensional, con un valor próximo a la unidad. El valor típico aproximado es de 0,9, pero varía con la forma real del cristalito;
- L Es la longitud de onda de los rayos X.
- β es el ensanchamiento de línea a la mitad de la intensidad máxima (FWHM),
- θ Es el ángulo de Bragg

En nuestro caso se utilizó el pico del plano 006, con un ángulo de Bragg correspondiente a 23° . El factor FWHM también fue calculado con el software de OriginLab, el cual se obtuvo un valor de FWHM=0.7218, con un factor K de 0.9 y una longitud de onda de 10 nm.

El tamaño del cristalino calculado fue de 13.8 nm aproximadamente.

8.1.2 MgAl-LDHs

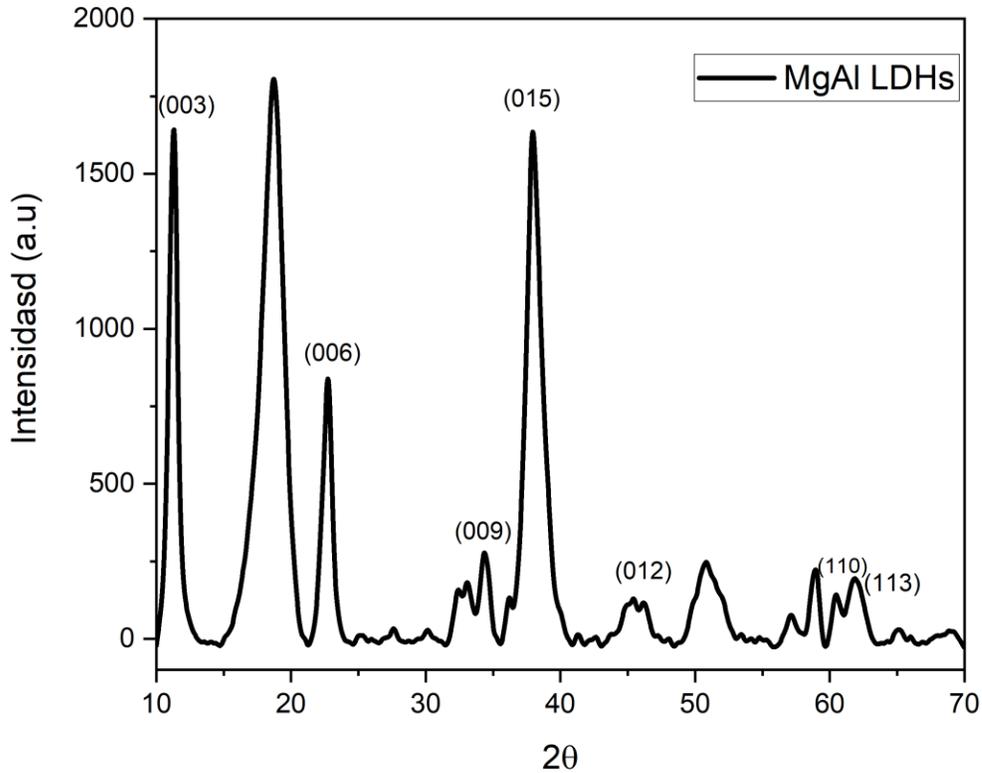


Figura 20 Difracción por Rayos X de MgAl LDHs

La figura 20 muestra la difracción de rayos X para MgAl LDHs ; mostrando un patrón de difracción con picos bien definidos en varios ángulos, que representan la difracción de los planos del material. Se presentaron mayor anchura indicando que el obtuvimos una estructura menos cristalina con un tamaño de cristal menor que en los FeAl LDHs. El patrón de difracción muestra confirma las presencia de la fase de MgAl-LDH ya que es posible asociar a cada pico un plano de la estructura del LDH al compararla con la bibliografía. (Xuejin Wang et al., 2017) y (Yanming et al., 2017). Los picos de difracción obtenida pueden ser indexados por JCPDS – número 22-700. (M. Zhang et al., 2013) . La tabla 8 muestra las difracciones y los planos asociados a ellas en este trabajo.

Tabla 8 Planos asociados de MgAl LDH al espectro de XRD

Plano de MgAl LDHs	2θ
(003)	11.2°
(006)	22.7°
(009)	34.3°
(015)	37.9°
(018)	45.3°
(110)	60.5°
(113)	61.9°

Sin embargo también se encuentran otras difracciones a las que pueden asociarse la presencia de impurezas como la presencia de hidróxidos puros como el $Al(OH)_3$ y el $Mg(OH)_2$ y sus óxidos correspondientes siendo estos los principales subproductos asociados en la síntesis de MgAl LDHs por coprecipitación. También debido a la anchura de los picos es posible que exista un traslape y/o presencia de otras fases no tan fáciles de identificar como la del de MgO que es reportado por (Sokol et al., 2019) . Así como las difracciones atribuidas a la fase de gibbsita $Al(OH)_3$. (Córdova et al., 2009) .

El pico de difracción más evidente es el localizado en 19° al que se le es asociado como una fase de gibbsita $Al(OH)_3$ por (Greenwell et al., 2010) y (L. Huang et al., 2014) . Además que el patrón de XRD obtenido en este trabajo fue muy similar al reportado por (Pourfaraj et al., 2017).

Esta vez la diferencia entre los patrones de difracción entre la deseada síntesis de MgAl LDH y otras fases presentes como la gibbsita no estuvo tan marcada como la el patrón de difracción obtenido para el FeAl LDHs cuya difracción fue opacado por la presencia de planos pertenecientes a otras fases de subproducto. Esta menor diferencia es posible que se deba a que la generación de MgAl LDHs se encuentra más favorecida debido a presentar mejor estabilidad estructural, sin embargo uno de los cambios notables fue la obtención de un tamaño de cristal inferior. Posiblemente asociado a nano partículas de MgAl LDH ya que el espectro de difracción es muy similar al de nanopartículas de MgAl LDH reportadas por (Panda et al., 2008) .

Al igual que en LDH de FeAl también se obtuvo el FWHM=0.7944 para el plano 003 con θ igual a 11°. Obteniendo un tamaño de cristal igual a 11.5 nm aproximadamente.

8.1.3 NiAl-LDHs

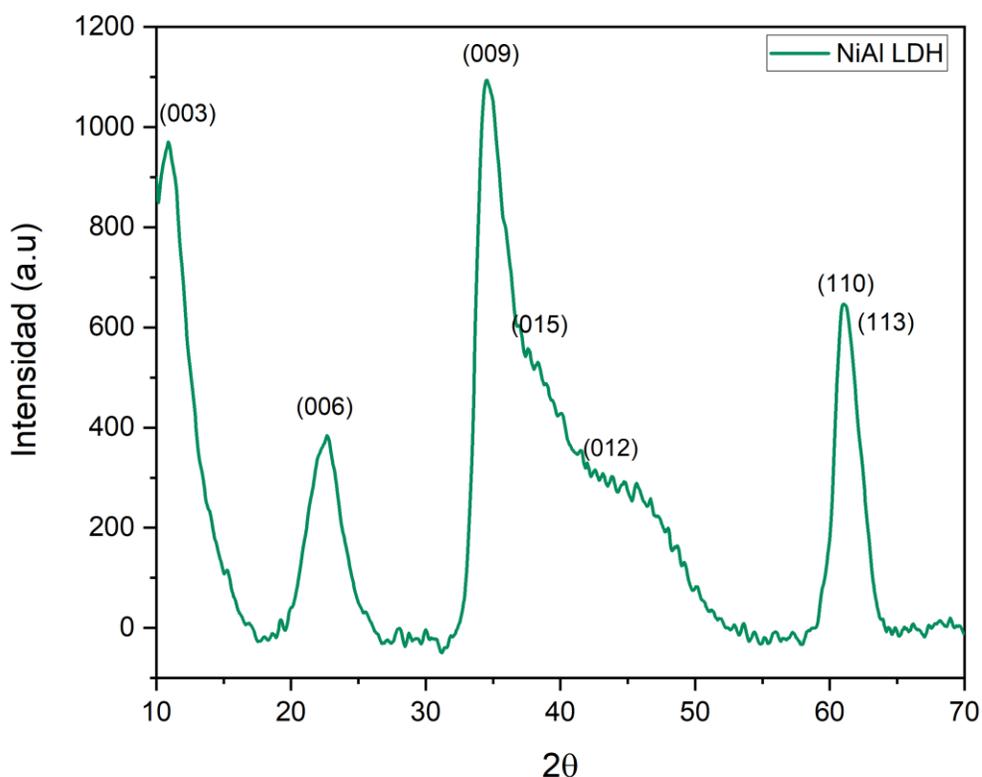


Figura 21 Difracción por Rayos X de NiAl LDHs

El patrón de difracción de rayos X para el LDH de NiAl mostrado en la figura 21 fue el que presentó los picos de difracción menos definidos y con anchura considerable dejando ver que la estructura de este LDH fue el de menor cristalinidad. Con difracciones que llegan a solaparse entre sí. Aparte que este no mostró presencia significativa de subproductos comunes en la síntesis por coprecipitación. Al igual que en los otros materiales el patrón de difracción obtenido posee los picos típicos de un material LDH. Este patrón de difracción de rayos X fue muy similar al obtenido por (de Matos et al., 2019) al cual le fue indexado a una fase de LDH con una red cristalina hexagonal con una simetría romboédrica.

Debido a la baja cristalinidad el producto, se realizó una deconvolución mediante el uso del software de OriginLab para obtener las distintas señales que se encontraban solapadas entre sí. La figura 22 muestra los resultados de dicha deconvolución. Mostrando que los resultados obtenidos presenta los picos típicos de los planos (003), (006) y (110) representando una

simetría $R\bar{3}m$, de una celda hexagonal. (M. Li et al., 2011)

La poca cristianización se encuentra relacionada a un mayor número de canales de transportación de iones con una estructura mesoporosa, lo cual podría facilitar la difusión de iones. Siendo esta una estructura útil para el trabajo con electrodos. Los picos de difracción obtenidos a partir de la deconvolución pueden ser indexados por JCPDS, del documento 15-0087. (Wu et al., 2017) (Lei Li et al., 2017)

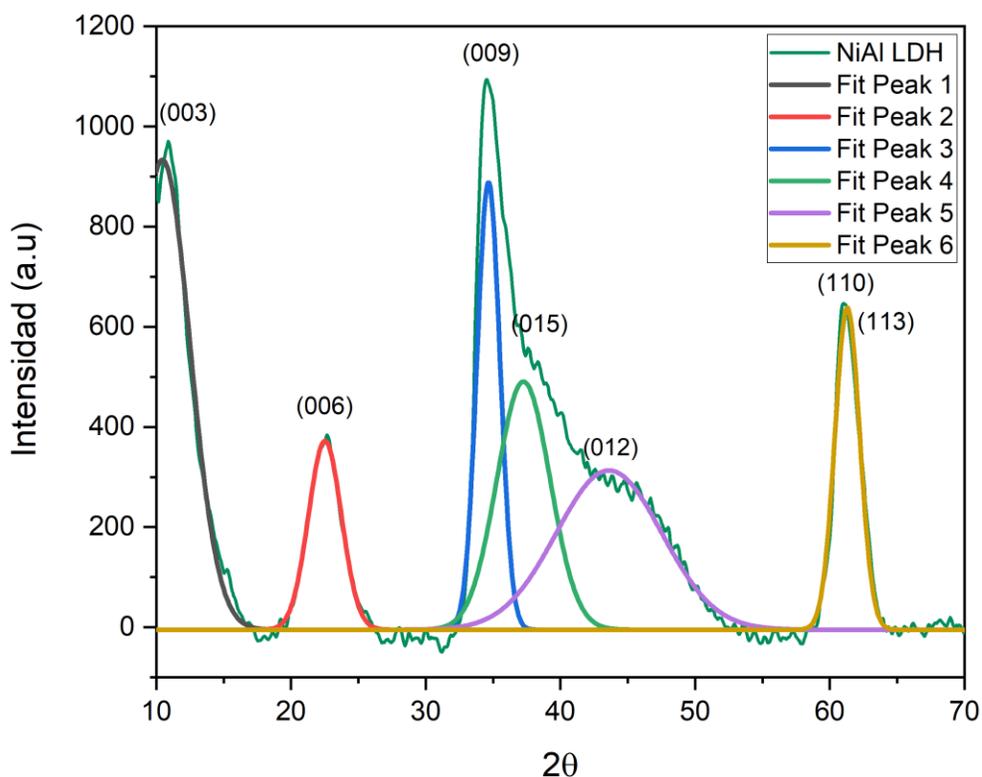


Figura 22 Deconvolución del patrón de Rayos X de NiAl LDHs

La tabla 9 muestra los planos asociados al material junto al ángulo de difracción obtenido a partir de la deconvolución. El cual concuerda con la estructura elemental de la fase de LDH.

Tabla 9 Planos asociados de NiAl LDH del espectro de XRD

Plano de NiAl LDHs	2θ
(003)	10.9°
(006)	22.6°
(009)	34.5°
(015)	37.2°
(018)	43.9°
(110)	61.1°

La anchura a media altura (FWHM) del material de NiAl LDH calculado mediante el software de OriginLab fue de 0.7944 del pico del plano 006 con θ igual a 23°. Para el plano 003 y con θ igual a 11° el FWHM calculado fue de 4.4506 . Obteniendo un tamaño de cristal mediante la fórmula de Scherrer de 2 nm aproximadamente.

8.2 Caracterizaciones por RAMAN

8.2.1 FeAl

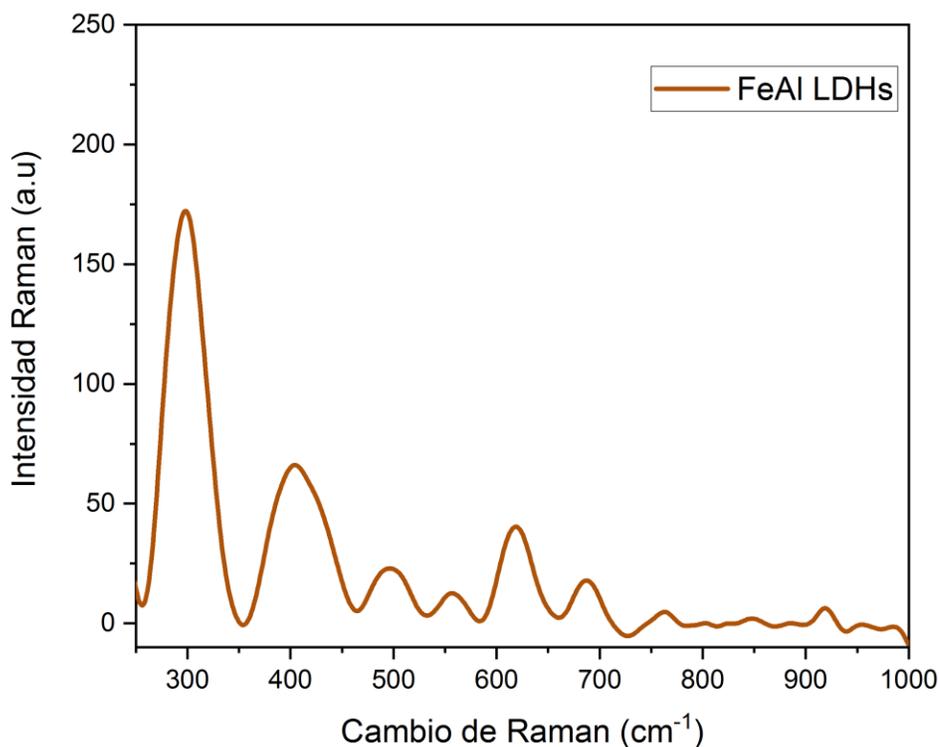


Figura 23 Intensidad Raman de FeAl LDHs

La figura 23 muestra el espectro Raman obtenido de los FeAl LDHs. Este espectro muestra distintas bandas pero solo algunas de ellas son de consideración. Por ejemplo las bandas localizadas en el entre los 300 cm son asociadas al agua residual interlamina de los LDHs. Otra señal de relevancia son las asociadas al espectro de entre 400 y 500 al ser asociadas a vibraciones características de los enlaces Fe-O-Fe y Al-O-Al pertenecientes a una estructura tipo brucita. (Sriram et al., 2020). Otra interacción es aquella situada en entre 500 cm y 600 cm pertenecientes a la interacción entre los dos metales Fe-O-Al (Z. Lu et al., 2014) (Peng et al., 2020). Estos resultados se pueden comparar los publicados en la bibliografía incluso con la de materiales de LDHs similares como los NiFe LDHs que presentan el mismo tipo de bandas característico. (Bai et al., 2021). Haciendo evidente que la estructura similar entre los LDHs permite una fácil identificación mediante Raman independientemente de su composición química.

8.2.2 MgAl

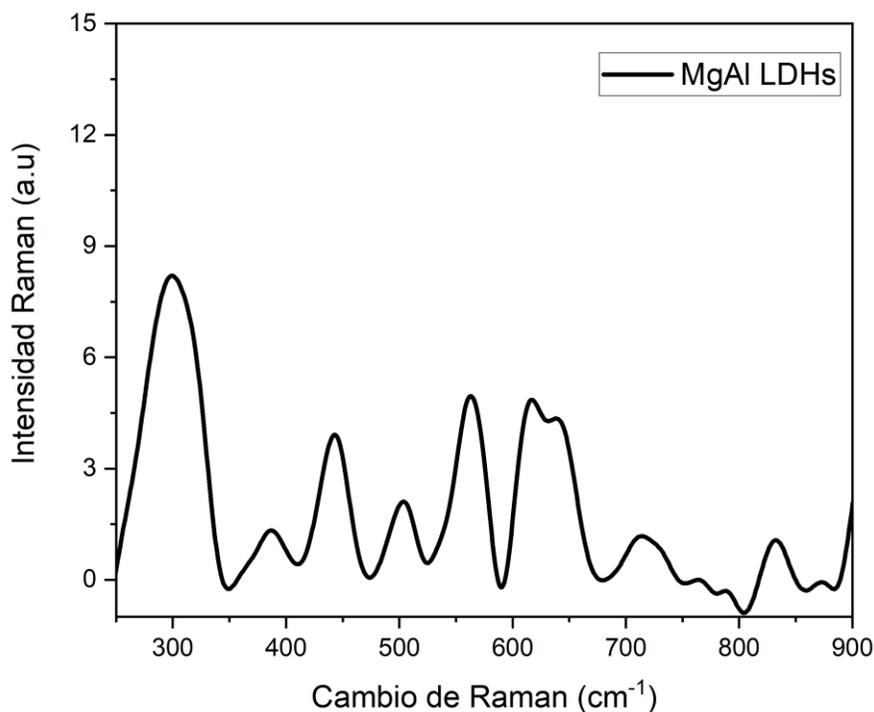


Figura 24 Intensidad Raman de MgAl LDHs

La figura 24 muestra el espectro de Raman del LDH de MgAl , como se puede observar el patrón es similar al LDH de FeAl presentado anteriormente. La presencia de una banda ancha en los 281cm⁻¹ , podría ser asociada al enlace M-OH₂ , indicando la presencia de agua coordinada, la banda alrededor de los 480 y 510 cm son atribuidas a la presencia de enlaces del tipo Mg-O-Mg y Al-O-Al. También la banda alrededor de los 550 y 600 se le atribuye a la interacción de los enlaces Mg-O-Al pertenecientes a una estructura octaédrica que es típica de la estructura de la brucita y por lo tanto de la estructura de un LDH .(Panda et al., 2008) . (Benício et al., 2018)

Además la banda presenten alrededor de los 700 cm puede ser atribuida a la presencia del ión nitrato NO_3^- , (Benício et al., 2018) proveniente de las mismas sales con las que se sintetizó el LDH , mostrando que es posible sintetizar LDH con aniones de nitrato al utilizar sales que contengan dicho anión.

8.2.3 NiAl

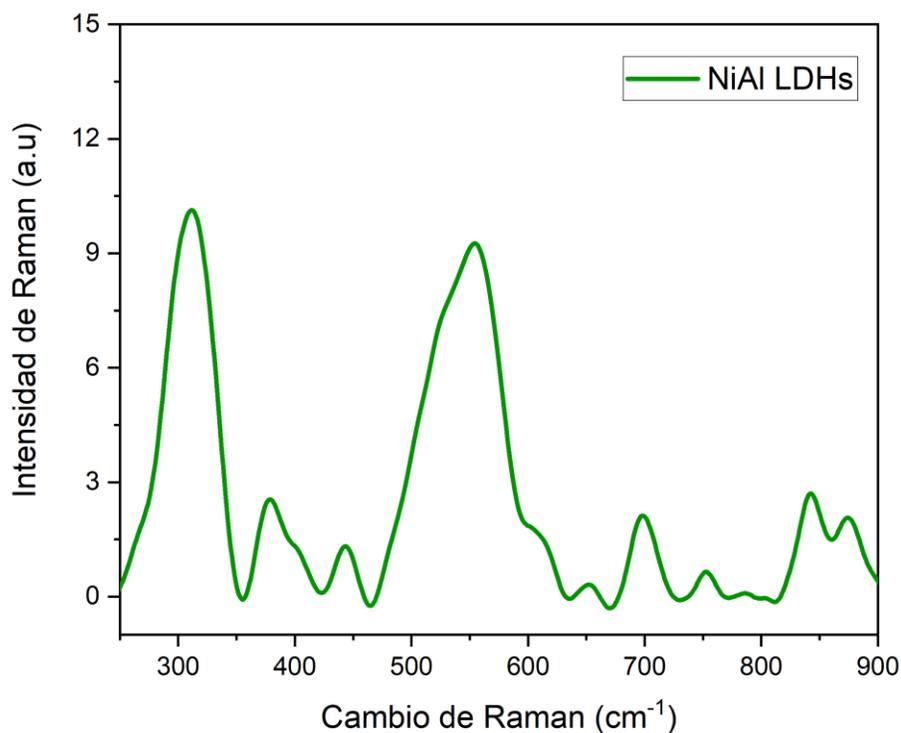


Figura 25 Intensidad Raman de NiAl LDHs

La figura 25 muestra el espectro de Raman del LDH de NiAl, que al igual que los anteriores materiales presenta bandas muy similares. En la banda de los 300 cm se puede asociar a la presencia de agua coordinada M-OH₂ dentro del material, así mismo entre el espectro de los 400 y 500 se encuentran banda asociadas al estiramiento de los enlaces de Ni-O-Ni y Al-O-Al. La banda situada entre los en 550 cm es principalmente atribuida al enlace Al-O-Ni perteneciente a una estructura tipo brucita. Ni (Bezerra et al., 2017)

Mientras que la banda intensa en 717 puede ser asignada a la presencia del ión nitrato debido al estiramiento asimétrico de los enlaces. (H. Wang et al., 2020) (D. Zhou et al., 2021). Una conclusión similar a la obtenida para los LDHs de MgAl. Pudiendo tener cierta confirmación de que el uso de sales nitradas como reactivos permite obtener LDH con un grado de presencia de aniones de nitrato en la intercapa. Algo bastante útil para hacer tratamientos post-síntesis a los materiales como exfoliación o intercambio aniónico.

8.3 Caracterización por SEM

8.3.1 FeAl

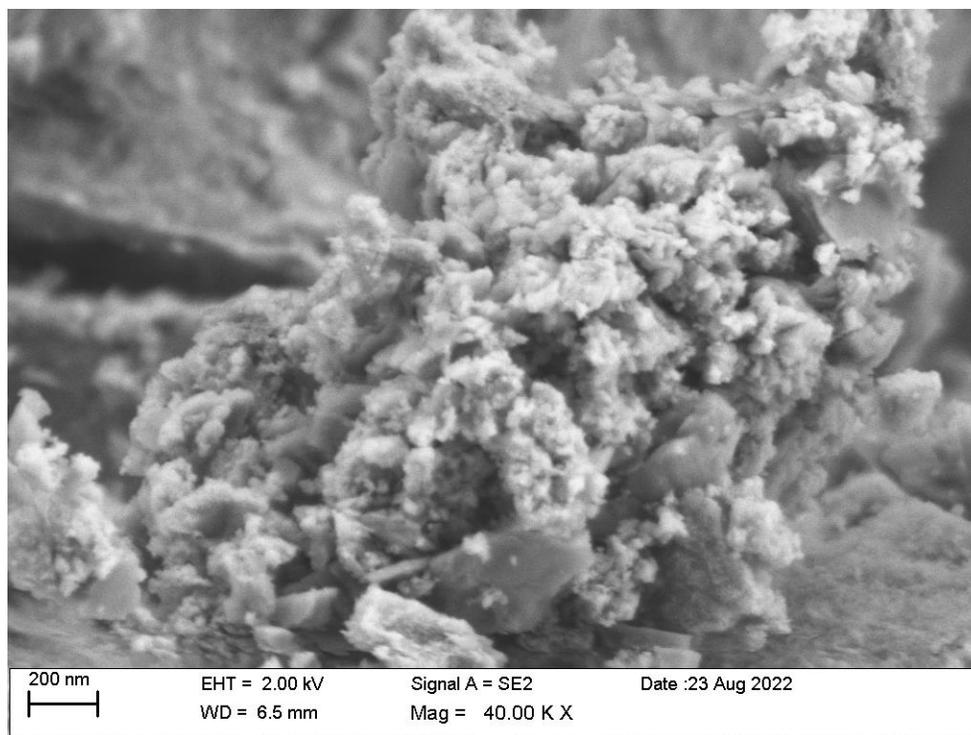


Figura 26 Imagen SEM de FeAl LDHs

La figura 26 muestra la imagen obtenida por la microscopía electrónica de barrido (SEM) para el material de FeAl LDH. La figura muestra una morfología similar a la obtenida por (Vuksanović et al., 2021) donde realizaron la síntesis de LDHs para luego mezclarlas con nano partículas de dióxido de silicio. Se observa una estructura aglomerada y porosa con poro de alrededor de 50 nm y 200 nm. Posiblemente esta misma morfología porosa pueda proporcionar una mayor área de interacción al momento de las pruebas electroquímicas

Además que los cristales no muestran un claro crecimiento en ningún plano particular. Hecho que sí fue reportado por (Q. Ye et al., 2020) cuyo LDH sintetizado obtuvo una estructura laminar en forma de plaquetas claramente con un plano favorecido.

En otro estudio para la síntesis de FeAl LDH para la degradación de BPA. Revelan una morfología y tamaño de cristal similares a los obtenidos. Con tamaños de cristales heterogéneos y aglomerados como el LDH sintetizado en este trabajo. (Zhong et al., 2019).

8.3.2 MgAl

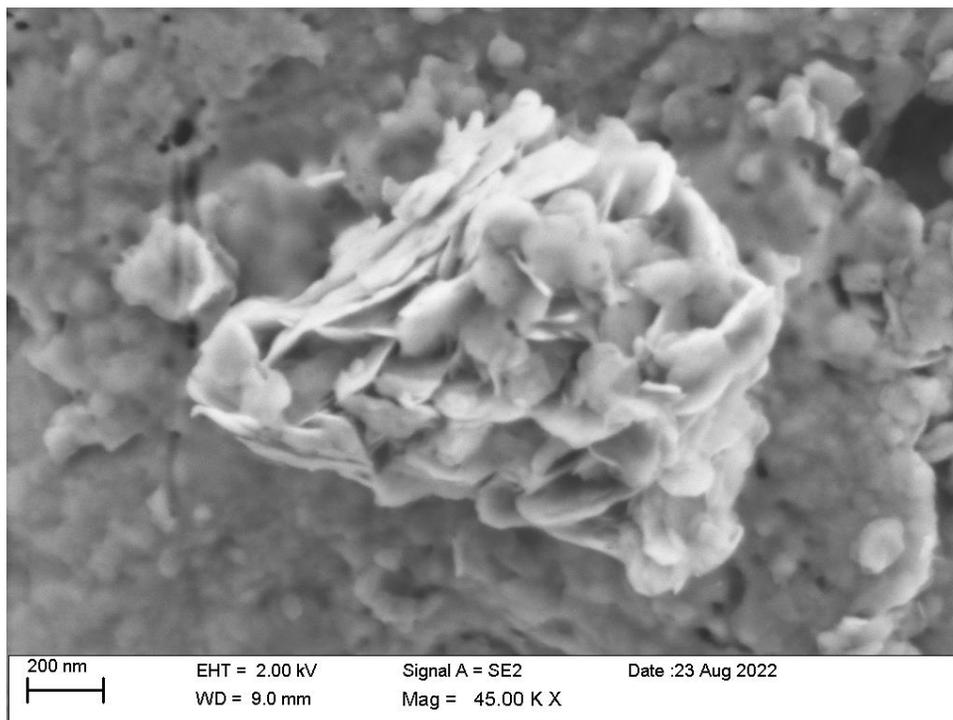


Figura 27 Imagen SEM de MgAl LDHs

La figura 27 muestra la imagen obtenida por la técnica SEM del material de MgAl LDH. Una imagen que muestra los apilamientos de distintas estructuras plaquetarias en varias direcciones. La agregación de pequeñas nanoplacas irregulares de entre 100 y 200 nm solapadas e interconectadas entre sí indicando que su cristalinidad no es buena, lo que concuerda con los estudios por XRD. Este tipo de morfología escamosa ya se ha reportado anteriormente , (M. Zhang et al., 2013) y (Anjum et al., 2019) . Se espera que el mismo apilamiento de las láminas que forman cavidades proporcione más sitios electro activos para la reacción redox y disminuya las vías de difusión de iones (Lei Li et al., 2017)

El tipo de morfología obtenida suele referirse en la bibliografía como estructura “floral”, debido a que las láminas aglomeradas hacen analogía a los pétalos de una flor. Este tipo de morfología es implicada con una menor cristalinidad. (Anjum et al., 2019).

La presencia de estas estructuras laminares podría deberse a un mayor tiempo de envejecimiento , comparado a los otros LDHs , debido a que el LDH de MgAl fue el primer LDH en ser sintetizado esta razón fue atribuida en un estudio similar de (Xuejin Wang et al.,

2017).

8.3.3 NiAl

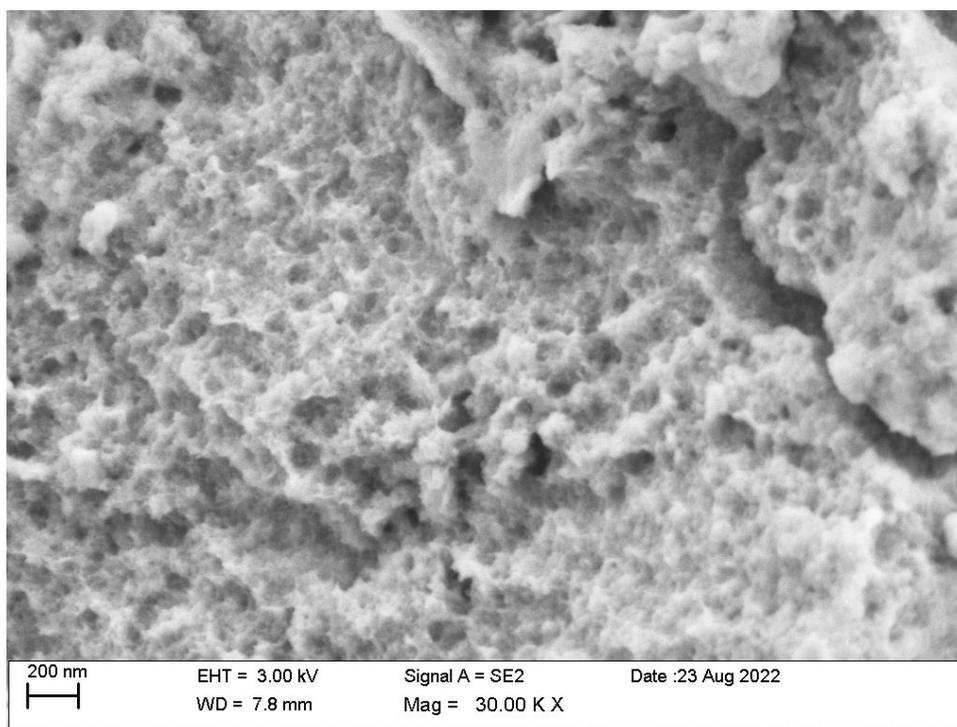


Figura 28 Imagen SEM de NiAl LDHs

La figura 28 muestra la imagen SEM del material de NiAl LDH, donde se puede observar una estructura altamente porosa y llena de irregularidades. La morfología de su superficie es similar a la reportada por (Zoromba et al., 2018). Dicha estructura porosa e irregular podría ser útil al momento de las pruebas electroquímica ya que podría proporcionar sitios libres en donde le BPA pudiera interactuar con el material. Aumentando así el área de trabajo del electrodo para las pruebas electroquímicas. Y teniendo así un menor límite de detección. Esta morfología suele ser el resultado de la aglomeración temprana de nanopartículas que con el paso del tiempo van compactándose entre sí hasta fusionarse. (Vlamidis et al., 2016)

El uso de la microscopia electrónico de barrido, muestra un agregado que consiste de pequeños cristales con un cavidades de entre 100 y 200 nm de diámetro similares a las reportadas por. (Abdolmohammad-Zadeh et al., 2011) y (Zoromba et al., 2018). La morfología puede explicarse como el resultado de la aglomeración y compactación de nanopartículas que terminan formando una estructura similar a una esponja con una superficie irregular y llena de cavidades. (Tonelli et al., 2021)

8.4 Pruebas electroquímicas

8.4.1 Voltametría cíclica

8.4.1.1 FeAl CV

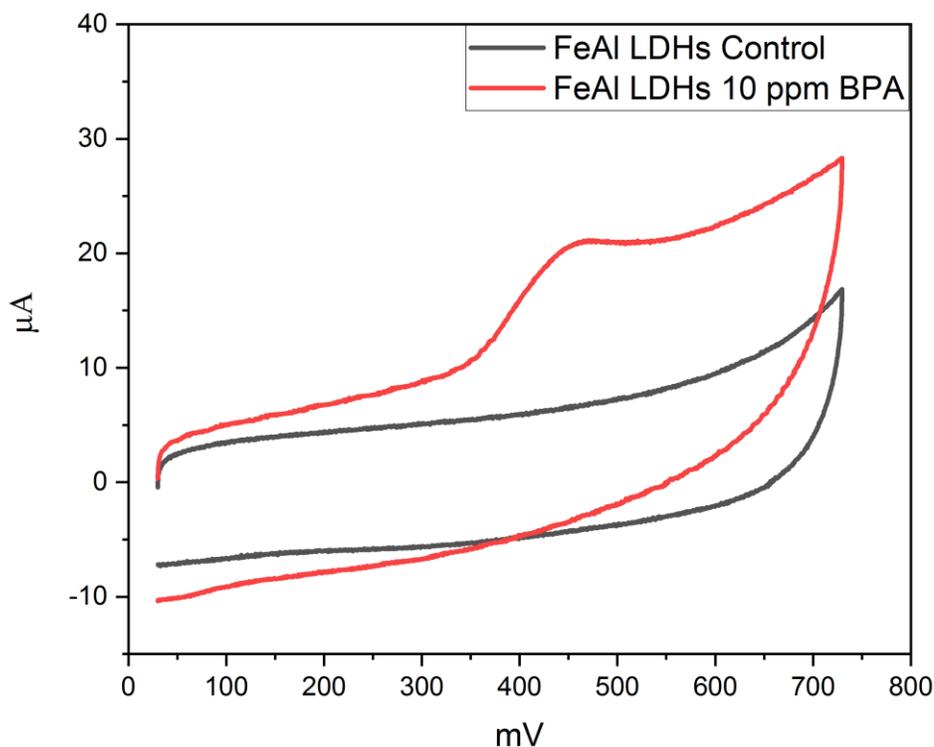


Figura 29 Voltametría cíclica de FeAl a un barrido de 100Mv/s con solución buffer de fosfato 0.1 M pH 7. A 10 ppm de BPA

La figura 29 muestra la respuesta del electrodo modificado a una voltametría cíclica con el uso de la tinta catalítica con el LDH de FeAl . La concentración de Bisfenol A utilizada fue de 10 ppm. Como se puede apreciar se observa un claro pico de oxidación entre los 400Mv Y 500 Mv. El gráfico obtenido de la técnica de voltametría cíclica nos muestra claramente un proceso de oxidación por parte del Bisfenol A, este resultado ya ha sido reportado en estudios similares. (Yin, Zhou, et al., 2010a) . Esto hace que la reacción electroquímica del Bisfenol A y el electrodo de trabajo con la tinta catalítica sea un proceso de oxidación irreversible.

El potencial de oxidación del Bisfenol A mediante el uso de un electrodo de carbón vítreo

(GCE) sin ninguna clase de modificación reporta un potencial de oxidación de 0.525V y un pequeño pico de oxidación. (Zhan et al., 2016) . En la tabla 10 presentamos los valores del potencial de oxidación alcanzado y las corrientes anódicas correspondientes para dos ciclos consecutivos de voltametría cíclica, usando la tinta catalítica con el LDH de FeAl.

Tabla 10 Valores de los picos de oxidación de FeAl

Ciclo	mV	μA
CV1	479.05	22.089
CV2	491.96	9.57

Los resultados obtenidos muestran que el potencial de oxidación de este trabajo es menor al reportado mediante el uso de un simple electrodo de carbón vítreo. Sugiriendo que el LDH puede ser un promotor de electrones para la oxidación electro catalítica del Bisfenol A. Proporcionando una mayor superficie electro activa que pueda adsorber más Bisfenol A en la superficie del electrodo modificado con la tinta de LDH. . Esto en adición junto al uso de carbón black y nafión para la mejora de la conductividad al favorecer el transporte de electrones del Bisfenol A a la superficie del electrodo.

Por lo tanto el uso de una la tinta catalítica de LDH pude disminuir de manera significativa la energía de oxidación y facilitar la oxidación electro catalítica del Bisfenol A.

También es importante mencionar que el pico de oxidación obtenido decrece hasta desaparecer como lo muestra la figura 30. Este fenómeno generalmente atribuido a que los productos de oxidación del Bisfenol A o la formación de cadenas poliméricas de Bisfenol A se forman en la superficie del electrodo provocando su desactivación lo que previene que el Bisfenol A continúe oxidándose. Por lo tanto el resultado del primer barrido anódico es el más usado en la investigación del comportamiento del Bisfenol A.

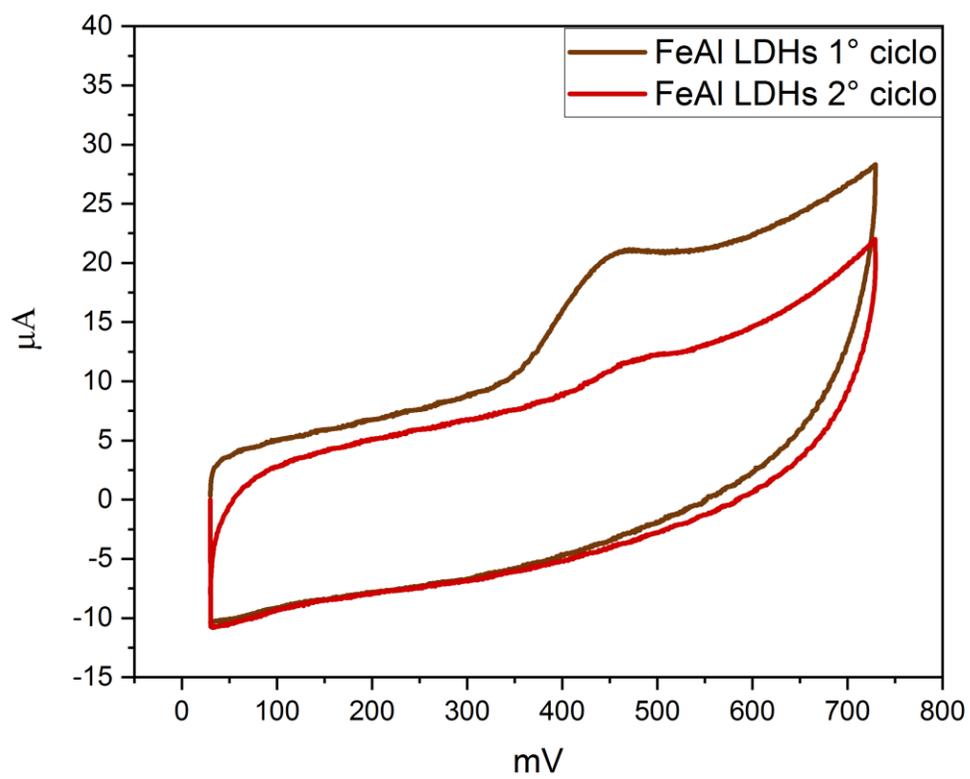


Figura 30 Voltametria ciclica de FeAl (ciclo 2)

8.4.1.2 MgAl CV

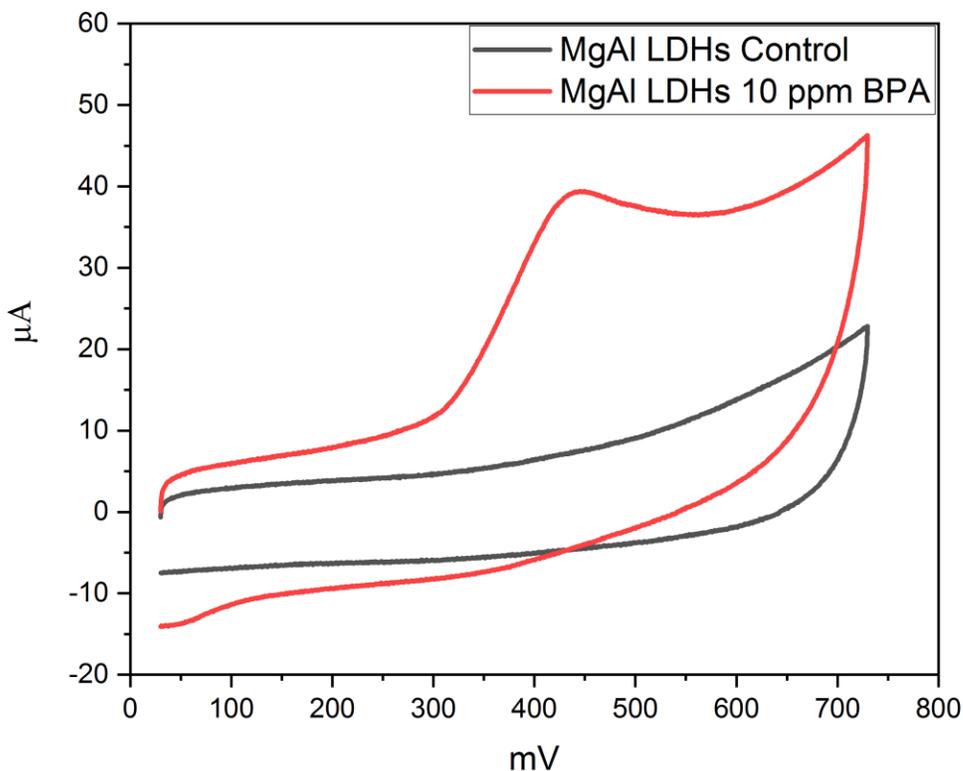


Figura 31 Voltametría cíclica de MgAl a un barrido de 100Mv/s con solución buffer de fosfato 0.1 M pH 7. A 10 ppm de BPA

La figura 31 muestra la voltametría cíclica obtenida para la tinta catalítica mediante el uso de MgAl LDH. La concentración de Bisfenol A utilizada fue de 10 ppm. Debido a que esta concentración mostró los mejores resultados y una mejor repetitividad. La figura 31 muestra la respuesta electroquímica del Bisfenol A mostrando una clara corriente de oxidación, este pico de oxidación es atribuido a la misma oxidación de Bisfenol A sobre la superficie del electrodo. También es resaltante notar que el proceso de oxidación del Bisfenol A muestra el comportamiento de una reacción irreversible, estos resultados obtenidos se apoyan en otros estudios electroquímicos para la detección de Bisfenol A utilizando otro tipo de materiales como dendrímeros, nanopartículas metálicas o grafeno que muestran el mismo tipo de

reacción irreversible en la oxidación del bisfenol A .(Yin, Zhou, et al., 2010b),(Tsekeli et al., 2021), (YU et al., 2017a). Además que los resultados obtenidos muestran el mismo comportamiento entre las tintas catalíticas con LDHs de MgAl y los de FeAl.

La tabla 11 muestra los valores de la corriente anódica y el potencial de oxidación en el punto máximo a distintos ciclos consecutivos mediante el uso de las tintas catalítica con el LDH de MgAl. El potencial de oxidación se obtuvo fue un poco menor a los reportados en (Zhan et al., 2016), (Zainul et al., 2019) , (Yin, Cui, et al., 2010), (YU et al., 2017a) y (Kanagavalli & Senthil Kumar, 2018).

Tabla 11 Valores de los picos de oxidación de MgAl

Ciclo	mV	μA
CV1	440.20	33.84
CV2	492.50	10.40

Esto se puede atribuir a que el electrodo modificado posee una mayor superficie electroactiva puede adsorber más Bisfenol A, que parece estar de acuerdo con las estructura porosa y laminar obtenida del SEM.. Por lo tanto la tinta catalítica de LDH de MgAl muestra que es capaz de mejorar la respuesta electrocatalítica en el proceso de oxidación del Bisfenol. Incluso mejor que el resultado obtenido por la tinta catalítica de LDH de FeAl.

Otro fenómeno importante es que la corriente de oxidación disminuye considerablemente de un barrido a otro hasta desaparecer, la figura 32 muestra el segundo ciclo de barrido del LDH de MgAl .Este fenómeno también se presentó en el LDH de FeAl y artículos similares reportan el mismo hecho. (Tsekeli et al., 2021) (Kanagavalli & Senthil Kumar, 2018). Una explicación a este suceso dada por los artículos sugiere que los productos de oxidación del Bisfenol A y poliméricas se forman en la superficie del electrodo provocando su desactivación lo que previene que el Bisfenol A continúe oxidándose. Por ende el resultado

del primer barrido anódico es el más usado en la investigación del comportamiento del Bisfenol A.

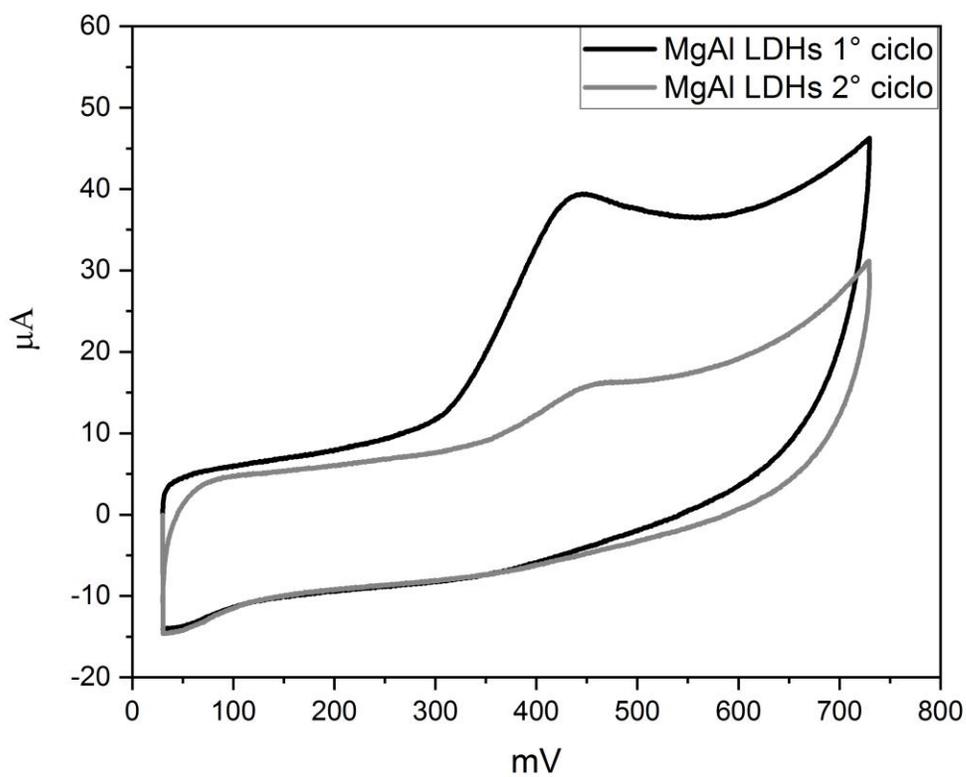


Figura 32 Voltametría cíclica de MgAl (ciclo 2)

8.4.1.3 NiAl CV

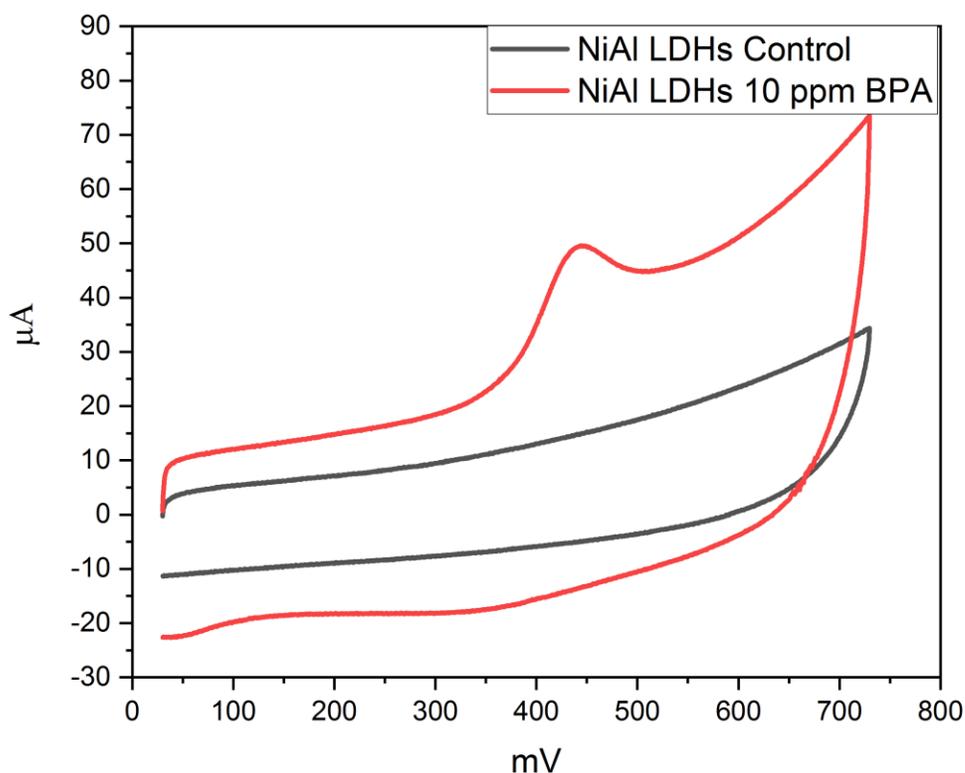


Figura 33 Voltametría cíclica de NiAl a un barrido de 100mV/s con solución buffer de fosfato 0.1 M pH 7. A 10 ppm de BPA

La figura 33 muestra la voltametría cíclica obtenida mediante el uso de la tinta catalítica de NiAl LDH. Al igual que en las pruebas con los otros materiales la concentración de Bisfenol A utilizada fue de 10 ppm para mantener la misma concentración usada por las tintas de FeAl y también por el hecho de que a mayor concentración de Bisfenol A utilizado la repetitividad era mucho mayor. La figura 33a igual que las pruebas anteriores mostró un pico en la corriente catódica, dicha oxidación es atribuida a la oxidación por parte del Bisfenol A. Este comportamiento es común en la detección electroquímica del Bisfenol A incluso con el uso

de otros materiales. (Yin, Zhou, et al., 2010b),(Tsekeli et al., 2021).

El proceso de oxidación del Bisfenol A muestra un proceso irreversible debido a que no hay ninguna señal o pico en la corriente anódica indicando que no sucede ningún proceso de reducción, este pico en la corriente oxidación es atribuido a la misma oxidación de Bisfenol A sobre la superficie del electrodo. También es resaltante notar que el proceso de oxidación del Bisfenol A muestra el comportamiento de una reacción irreversible, estos resultados obtenidos se apoyan en otros estudios electroquímicos para la detección de Bisfenol A utilizando otro tipo de materiales como dendrímeros, nanopartículas metálicas o grafeno que muestran el mismo tipo de reacción irreversible en la oxidación del bisfenol A. (Yin, Zhou, et al., 2010b),(Tsekeli et al., 2021), (YU et al., 2017a). Resultados que también concuerdan obtenidos muestran el mismo comportamiento entre las tintas catalíticas con LDHs de MgAl y los de FeAl

Tabla 12 Valores de los picos de oxidación de NiAl

Ciclo	mV	μA
CV1	435.53	51.34
CV2	480.36	18.28

La tabla 12 muestra los potenciales alcanzado por picos de la corriente aniónica y la corriente aniónica obtenida. Los valores obtenido no difieren demasiado de los reportados por artículos similares como el uso de LDH de ZnAl (Zhan et al., 2016). Este mismo artículo atribuye que el electrodo modificado posee una mayor superficie electroactiva puede adsorber más Bisfenol A, este razón también es compartida cuando el uso de otros tipo de nanomateriales es aplicado a la detección de Bisfenol A como puntos cuánticos o grafeno (YU et al., 2017a) (Zhan et al., 2016)(Zhan et al., 2016)(Yin, Zhou, et al., 2010b).

Los resultados y su justificación concuerdan la estructura porosa obtenida del SEM de este trabajo que otorga mayor área superficial. Por lo tanto la tinta catalítica de LDH de NiAl muestra que es capaz de mejorar la respuesta electrocatalítica en el proceso de oxidación del Bisfenol. Y al igual que la tinta catalítica de MgAl LDH el potencial de oxidación del pico anódico fue comparativamente inferior al alcanzado por la tinta catalítica de LDH de FeAl.

Al igual que las pruebas con las otras tintas catalíticas la corriente de oxidación disminuye considerablemente de un barrido consecutivo a otro hasta desaparecer, la figura 34 muestra el segundo ciclo de barrido del LDH de NiAl .Este fenómeno es reportado ampliamente en la literatura incluso cuando se hace uso de materiales distintos en la fabricación del electrodo modificado. Ya sea el uso de nano partículas metálicas, grafeno, nanotubos de carbono u otro tipo de LDH como ZnAl. (Tsekeli et al., 2021) (YU et al., 2017a) (Kanagavalli & Senthil Kumar, 2018) (Zhan et al., 2016). La explicación generalmente atribuida a este fenómeno sugiere que los productos de oxidación del Bisfenol A y algunas poliméricas formas interfieren en la superficie del electrodo provocando su desactivación lo que previene que el Bisfenol A continúe oxidándose. Por esta razón el resultado del primer barrido anódico es el más usado en la investigación del comportamiento del Bisfenol A.

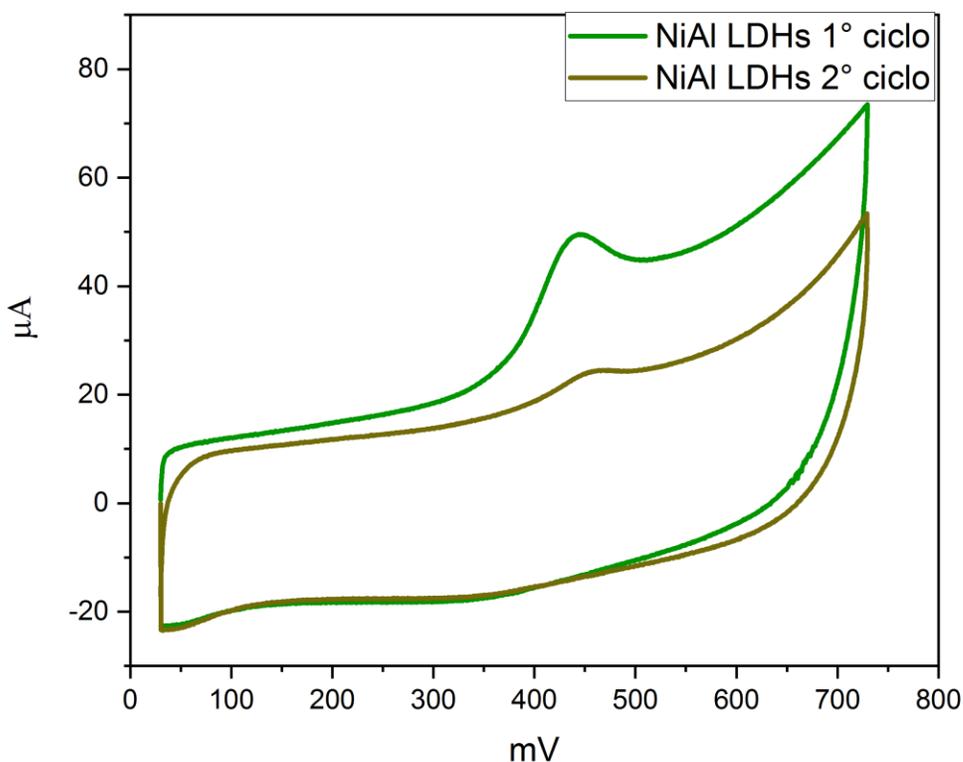


Figura 34 Voltametría cíclica de NiAl (ciclo 2)

8.4.2 Voltametría de pulso diferencial DPV aplicado a diferentes concentraciones

8.4.2.1 DPV FeAl LDHs

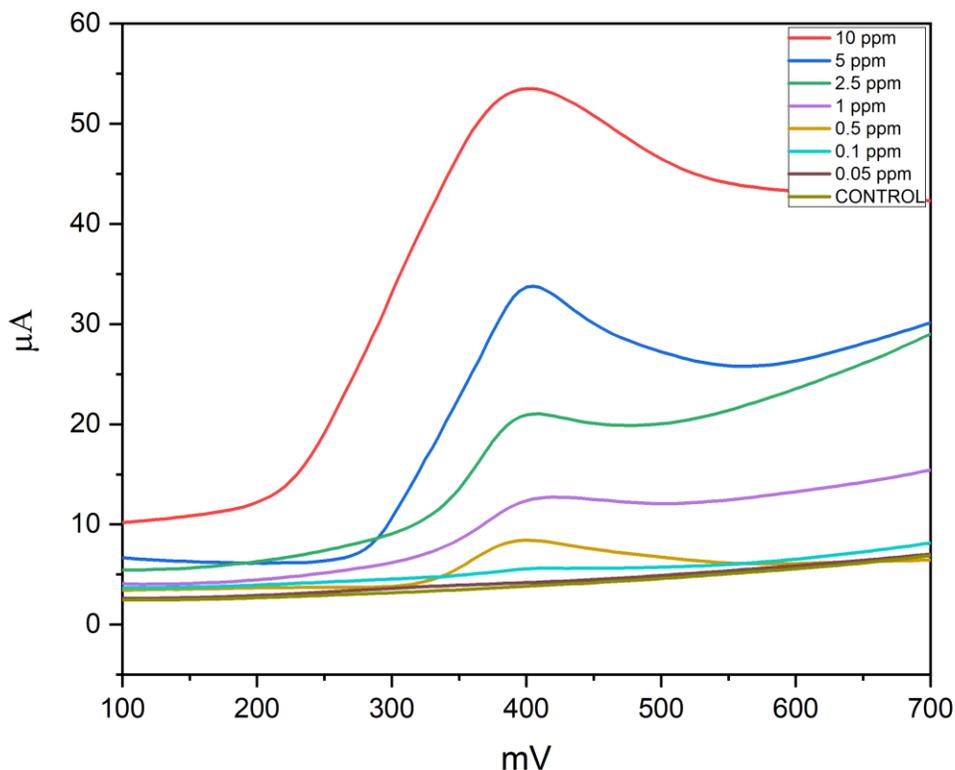


Figura 35 Voltametría de pulso diferencial (DPV) obtenidas a diferentes concentraciones de BPA (FeAl LDHs)

La figura 35 muestra las distintas voltametrías de pulso diferencial que se obtuvieron al hacer pruebas a distintas concentraciones de Bisfenol A. Las pruebas de DPV se empezaron con una concentración máxima de BPA de 10 ppm para luego continuar pruebas utilizando concentraciones más diluidas hasta que los resultados obtenidos fueran idénticos a los obtenidos por la solución control. En el caso de la tinta catalítica de LDH de FeAl la concentración mínima de BPA para ser detectada se encontraría entre los 0.05 ppm en donde el resultado fue prácticamente idéntico a las pruebas realizadas por el control. Sin embargo dichas respuestas parecieron tener un grado de reproducibilidad menor al tratar con menores

concentraciones.

La tabla 13 muestra los datos de los picos, (el potencial al que ocurrieron y la corriente alcanzada en el punto máximo). Como se puede apreciar más claramente en la tabla 13 los valores tienen un cierto umbral de exactitud ya que el pico parece ocurrir en un rango de valores, posiblemente debido a condiciones ambientales. Sin embargo gráficamente como lo muestra la figura 35 dichas imprecisiones parecen ser despreciables si se considera todo el rango del barrido. Se hizo uso de la técnica de DPV porque suele ser dar resultados más precisos a la hora de establecer alguna correlación entre concentraciones del analito y el máximo de la corriente de respuesta obtenida. Ya que ayuda a disminuir la aportación de corrientes no faradaicas (Venton & DiScenza, 2020).

Tabla 13 Valores de los picos de oxidación a distinta concentración de BPA (FeAl LDHs)

Concentración (ppm)	mV	μA
10	402.42	53.49
5	404.93	33.77
2.5	406.03	21.06
1	411.99	12.72
0.5	401.11	8.43
0.1	408.67	5.62
0.05	409.34	4.22
CONTROL	409.34	4.10

8.4.2.2 Curva de calibración FeAl

Para la obtención de la curva de calibración, para establecer la correlación entre la concentración utilizada y la corriente de pico se hizo uso de los datos de la tabla 13 y mediante

el software de OriginLab se obtuvieron la recta de calibración y sus los valores de pendiente , ordenada al origen e índice de correlación. La figura 36 muestra la curva obtenida a partir de los datos. Como se puede observar los datos parecen seguir una correlación lineal entre el pico de oxidación y las concentraciones de Bisfenol A.

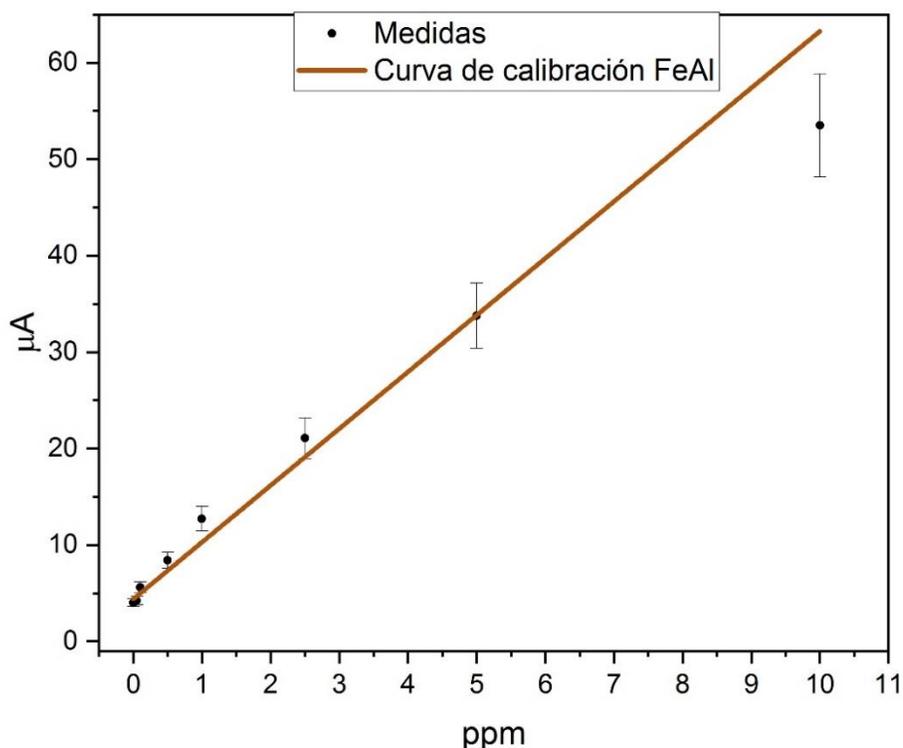


Figura 36 Curva de calibración de FeAl LDHs

La tabla 14 muestra con más detalle los valores obtenidos para la recta de calibración. Un detalle a resaltar es que al analizar la R- Pearson y la R-cuadrada aunque dicha correlación no es la mejor ni la más óptima. Razones de esto podría deberse al rango relativamente amplio de concentraciones de Bisfenol A en el que se hizo uso. Aún así la respuesta obtenida es similar a curva de calibración lineal de otros sensores electroquímicos usando materiales como nanopartículas metálicas, nanotubos de carbono y grafeno. (Tsekeli et al., 2021) (YU et al., 2017a) (Kanagavalli & Senthil Kumar, 2018)

Tabla 14 Valores de la curva de calibración de FeAl LDHs a distinta concentración de BPA

Intercepción (b) μA	4.39
Pendiente (a) $\mu\text{A}/(\text{mg/L})$	5.88
R-Pearson	0.975
R-Cuadrada (COD)	0.952

Aunque el límite de detección en cuanto a la diferencia entre la concentración detectada y el control podría establecerse como 0.05 ppm para la tinta catalítica de FeAl LDHs. Un procedimiento más fiable para su cálculo del límite de detección (LOD) es calculado mediante la fórmula estadística: (Z. Li et al., 2021) (Lavín et al., 2018) . En donde se involucra la pendiente de la curva de calibración y la desviación estándar de los resultados a dicha curva.

$$LOD = \frac{3\sigma}{a}$$

Donde a es la pendiente de la recta de calibración. Obteniendo así un límite de detección de 1.86 ppm . Un resultado casi 40 veces alto en comparación a la mínima concentración detectada que fue de 0.05 ppm .

Sin embargo esto nos indica que una concentración de 1.86 ppm es el límite de detección en el que nuestras medidas son fiables.

8.4.2.3 MgAl LDHs

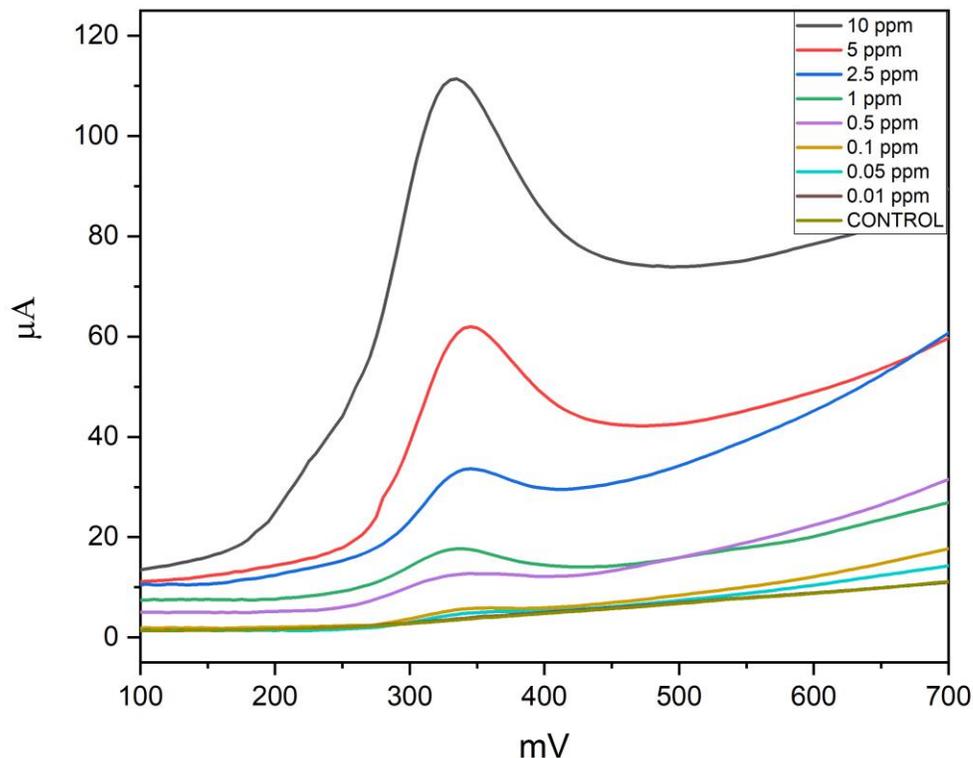


Figura 37 Voltametría de pulso diferencial (DPV) obtenidas a diferentes concentraciones de BPA usando MgAl LDHs

La figura 37 muestra la voltametrías de pulso diferencial (DPV) con el uso de la tinta catalítica de MgAl LDH aplicado a distintas concentraciones de Bisfenol A. Al igual que con las pruebas de FeAl LDH se parte de una concentración máxima de 10 ppm y cada prueba consecutiva disminuye la concentración de BPA hasta que la respuesta sea similar a la obtenida por el control. En nuestro caso la mínima concentración capaz de ser detectada por la tinta de LDH MgAl fue de 0.01 ppm. Otro aspecto remarcable fue que al trabajar con menores concentraciones la curva de respuesta obtenida fue perdiendo reproducibilidad

En la tabla 15 se muestra los valores numéricos obtenidos de las corrientes máximas alcanzadas para cada concentración correspondiente así como el potencial al que fue alcanzado dicho máximo. Como se puede observar en la tabla 15 el, el potencial en el punto

máximo suele moverse o variar aproximadamente en un rango de ± 8 mV pero este efecto suele verse despreciable a comparación de todo el rango de barrido. Se hizo uso de la técnica de DPV para obtener resultados más fiables al momentos de establecer una correlación entre las concentraciones y el pico de respuesta máximo detectado para obtener una curva de calibración con más fiabilidad. (Venton & DiScenza, 2020).

Tabla 15 Valores de los picos de oxidación a distinta concentración de BPA (MgAl LDHs)

Concentración (ppm)	mV	μA
10	334.71	111.46
5	345.08	61.99
2.5	345.41	33.62
1	337.82	17.70
0.5	334.10	12.76
0.1	346.71	5.34
0.05	349.75	4.95
0.01	349.12	4.07
CONTROL	349.12	3.89

8.4.2.4 Curva de calibración MgAl

Para la obtención de la curva de calibración se hace uso de los mismos datos obtenidos en la tabla 15 para hacer la regresión lineal correspondiente con el uso del software Origin. La curva de calibración obtenida se presenta en la figura 38. Como se puede observar los datos presenta una correlación positiva entre la concentración del analito y el máximo de corriente detectado.

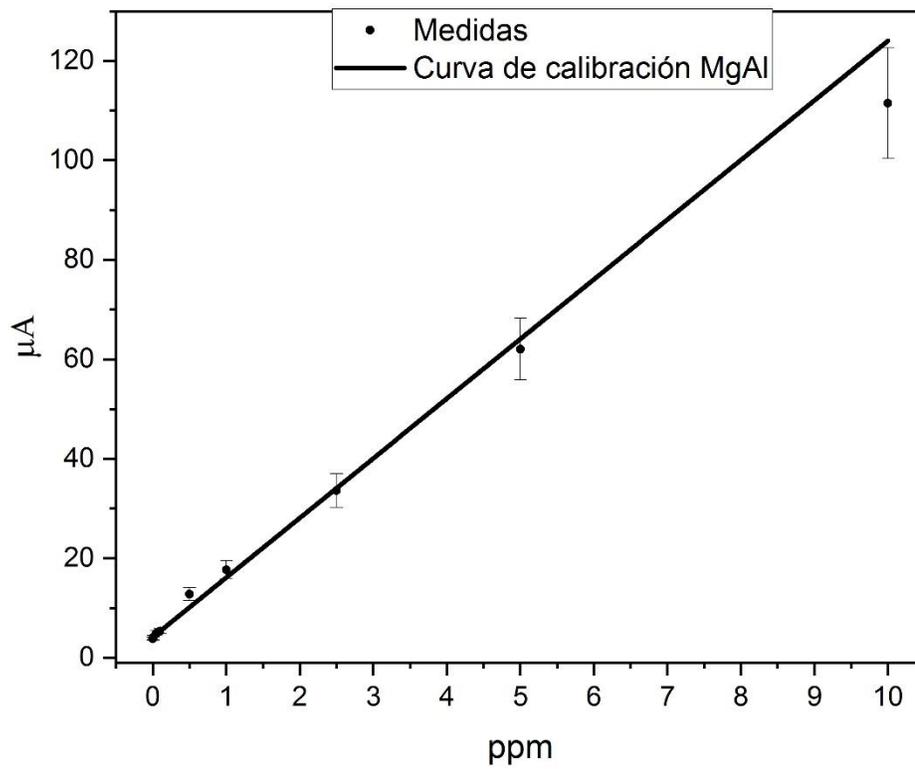


Figura 38 Curva de calibración de MgAl LDHs

La tabla 16 muestra los datos de la curva de calibración, su ordenada al origen, su pendiente y dos medidas de correlación(r) obtenida mediante el uso del software de OriginLab. La curva mostró una correlación positiva entre las concentración y la corriente dicha respuesta obtuvo una mayor linealidad en comparación con la obtenida para la tinta de FeAl ya que los parámetros de correlación r fueron más cercanos a la unidad. Con un coeficiente de correlación lineal más cercano a 1. La respuesta obtenida parece ser la esperada en el sensado electroquímico con un comportamiento predecible por parte del bisfenol A por medio de su detección electroquímica por diversos tipos de electrodos modificados.(Tsekeli et al., 2021) (Azis et al., 2019).

Tabla 16 Valores de la curva de calibración de MgAl LDHs a distinta concentración de BPA

Intercepción (b) μA	4.102 μA
Pendiente (a) $\mu\text{A}/(\text{mg/L})$	11.992 $\mu\text{A}/(\text{mg/L})$
R-Pearson	0.989
R-Cuadrada (COD)	0.978

El límite de detección (LOD) de una manera más rigurosa se hizo uso de la fórmula estadística:

$$LOD = \frac{3\sigma}{a}$$

Donde se involucra la pendiente de la curva de calibración y la desviación estándar a dicha curva. EL LOD obtenido para la tinta catalítica de MgAl LDH obtuvo un valor de **1.11 ppm**. Un resultado aproximadamente 100 veces alto en comparación a la mínima concentración detectada por el LDH de MgAl. Concluyendo así que aunque es posible obtener mediciones para concentraciones menores 1.11 ppm , dichos resultados no son tan fiables debido a una pero reproducibilidad.

8.4.2.5 NiAl LDHs

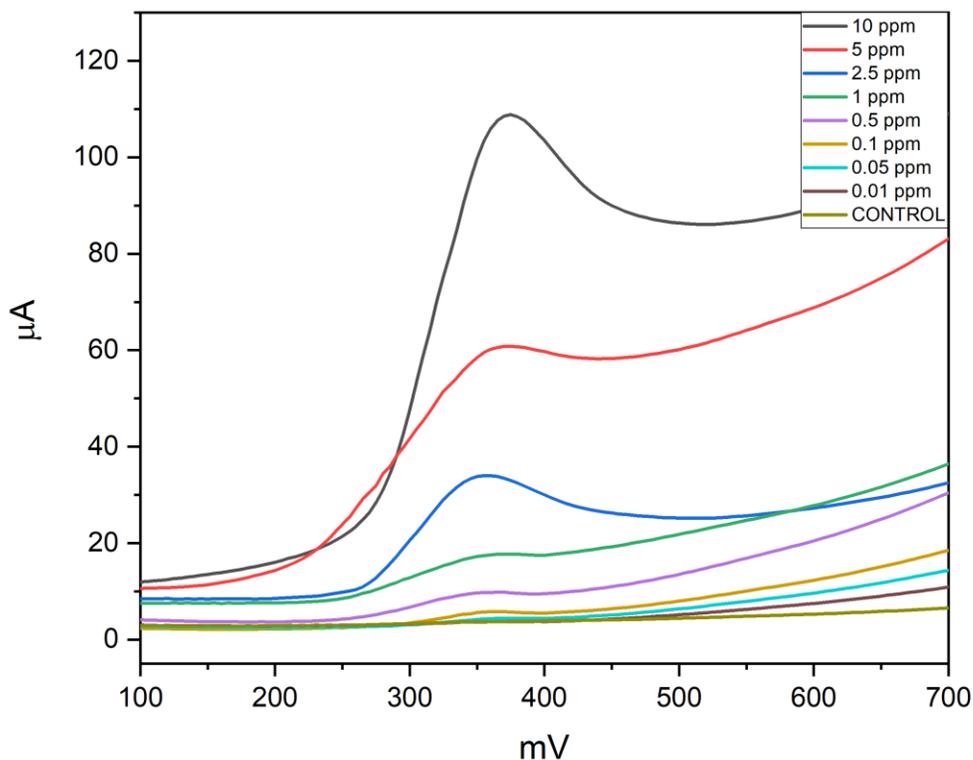


Figura 39 Voltametría de pulso diferencial (DPV) obtenidas a diferentes concentraciones de BPA usando NiAl LDHs

La figura 39 muestra las pruebas de DPV a distintas concentraciones de Bisfenol A en el electrodo con la tinta catalítica de NiAl LDH. Usando la misma metodología; se diluyó la concentración de trabajo para obtener distintas concentraciones que varían entre 10 ppm y 0.01 ppm. Cada una de estas concentraciones fue colocadas en las pruebas electroquímicas junto a nuestro electrodo de GCE modificado con la tinta catalítica de NiAl LDH. Cada vez usando una menor concentración hasta obtener una curva cuyo resultado fuera idéntico a la respuesta obtenida por la solución control. Como se puede observar en la figura 39 los picos de corriente disminuyen al disminuir la concentración de BPA utilizada. Esta disminución de la señal debido a la dilución de la concentración se muestra idéntica al control a partir de una concentración de 0.01 ppm de BPA

La tabla 17 muestra los valores de los picos obtenidos con la técnica de DPV. Al igual que las demás pruebas electroquímica de este trabajo se encontró que el potencial de oxidación parece estar más dentro de un umbral que pertenecer a un valor específico. En donde los el potencial máximo observado se encuentra entre los 359 mV y los 379 mV.

Tabla 17 Valores de los picos de oxidación a distinta concentración de BPA (NiAl LDHs)

Concentración (ppm)	mV	μA
10	379.94	108.83
5	372.35	60.81
2.5	359.75	34.02
1	372.86	17.72
0.5	368.11	9.86
0.1	366.67	5.81
0.05	374.41	4.43
0.01	375.31	3.70
CONTROL	375.31	3.74

8.4.2.6 Curva de calibración NiAl

Mediante el uso de los datos de la tabla 17 se obtiene una curva de calibración (concentración /pico de corriente). La obtención de la curva de calibración para el análisis de los datos se hizo con el software de OriginLab. La figura 40 muestra la curva obtenida

Encontrando que el pico anódico presenta una relación lineal a la concentración del Bisfenol A en un rango de 0.01 ppm y 10 ppm teniendo un amplio rango de detección. La figura muestra la línea de calibración obtenida.

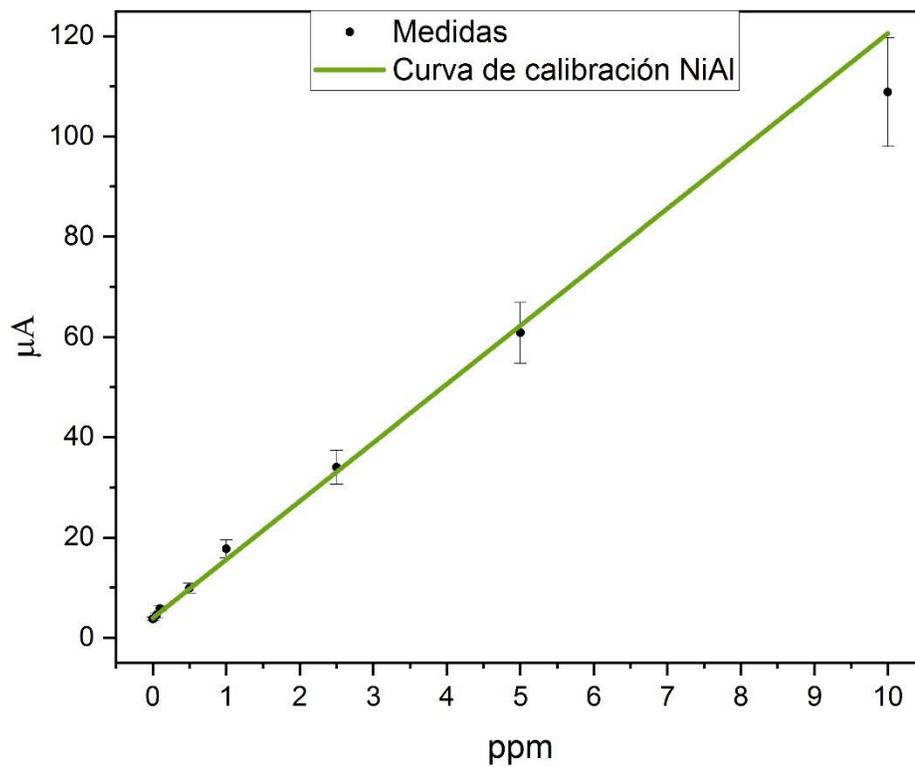


Figura 40 Curva de calibración de NiAl LDHs

Los parámetros y valores de la curva de calibración obtenida son mostrados en la tabla 18. Como se puede leer en la tabla los índices de correlación (r) fueron bastante cercanos a la unidad haciéndonos concluir que efectivamente existe una correlación lineal entre el pico de corriente y concentración. Este comportamiento no es algo nuevo ya que en otras publicaciones la detección electroquímica del Bisfenol A presenta correlaciones lineales similares aun cuando el uso de otros materiales para la detección varíen. (Rais et al., 2019) (Zainul et al., 2019)

Tabla 18 Valores de la curva de calibración de NiAl LDHs a distinta concentración de BPA

Intercepción (b) μA	3.87 μA
Pendiente (a) $\mu\text{A}/(\text{mg/L})$	11.671 $\mu\text{A}/(\text{mg/L})$
R-Pearson	0.992
R-Cuadrada (COD)	0.984

Al igual que con las pruebas anteriores se calculó el límite de detección (LOD) de una manera más rigurosa se hizo uso de la fórmula estadística anteriormente presentada.

$$LOD = \frac{3\sigma}{a}$$

EL LOD obtenido para la tinta catalítica de NiAl LDH obtuvo un valor de **1.03 ppm**. Un resultado algo desalentador debido a que la mínima concentración medida en las pruebas experimentales llegó a ser de 0.01 ppm. Entre las posibles razones de esta medida obtenida es que posiblemente el rango de concentraciones de 0.01 ppm y 10 ppm es muy amplio, en publicaciones similares el rango de concentraciones utilizado para la obtención de curvas de calibración suele ser más restringido. (YU et al., 2017a) (Yin, Zhou, et al., 2010b)

8.4.3 DPV aplicado a diferente PH

8.4.3.1 FeAl

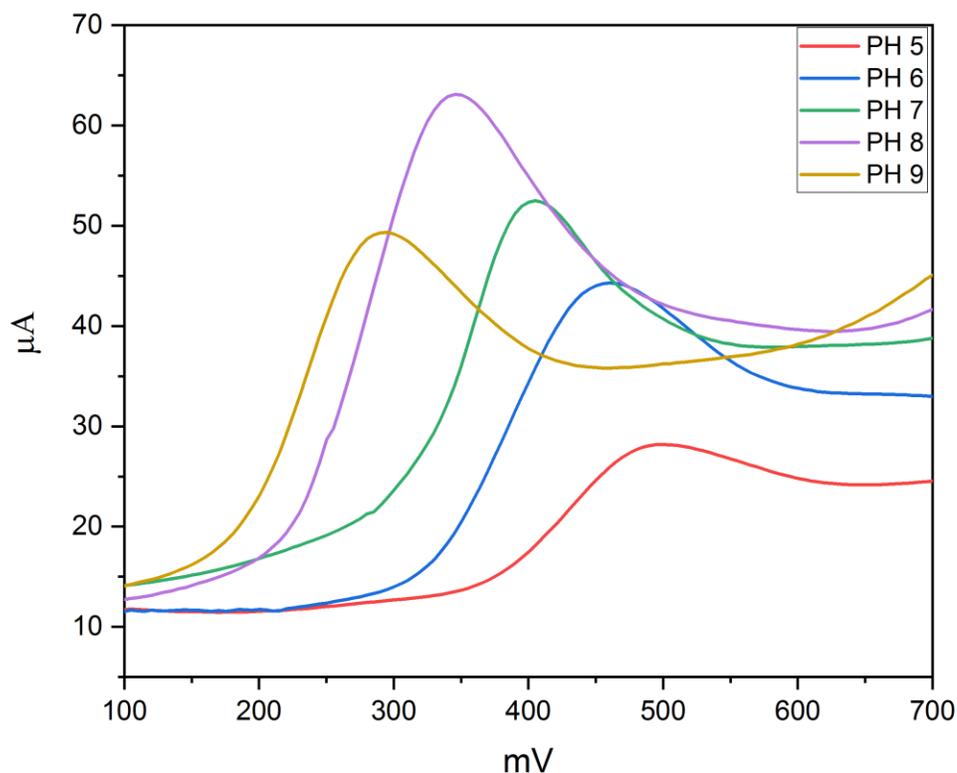


Figura 41 Voltametría de pulso diferencial (DPV) obtenidas a distinto pH de FeAl LDHs (Concentración de BPA 10 ppm)

La influencia del pH en la corriente de respuesta de la tinta catalítica en el electrodo también fue estudiada en un rango entre 5 y 9. La figura 41 muestra la corriente de las diferentes repuestas electroquímicas a la prueba de DPV a una concentración de Bisfenol A de 10 ppm. Como se puede apreciar la figura 41 el pico de corriente y el potencial de oxidación es diferente para los distintos pHs.

La tabla 19 muestra los datos del pico corriente y su potencial asociado. Al analizar los datos de la tabla apreciar como el potencial y los picos de corriente varían dependiendo el pH utilizado.

Tabla 19 Valores de los picos de oxidación a distinto pH de FeAl LDHs (Concentración de BPA 10 ppm)

pH	mV	μA
5	503.06	28.23
6	460.34	44.38
7	405.32	52.49
8	347.29	63.11
9	293.40	49.30

Con los datos de la tabla 19 se realizó con el software de OriginLab una correlación lineal entre los diferentes pH y la corriente asociada. Se puede apreciar existe una correlación lineal aceptable. Los resultados de este trabajo son similares con los reportados en la bibliografía. (Z. Li et al., 2021). La Figura 42 muestra la curva de calibración con los datos obtenidos de la tabla anterior.

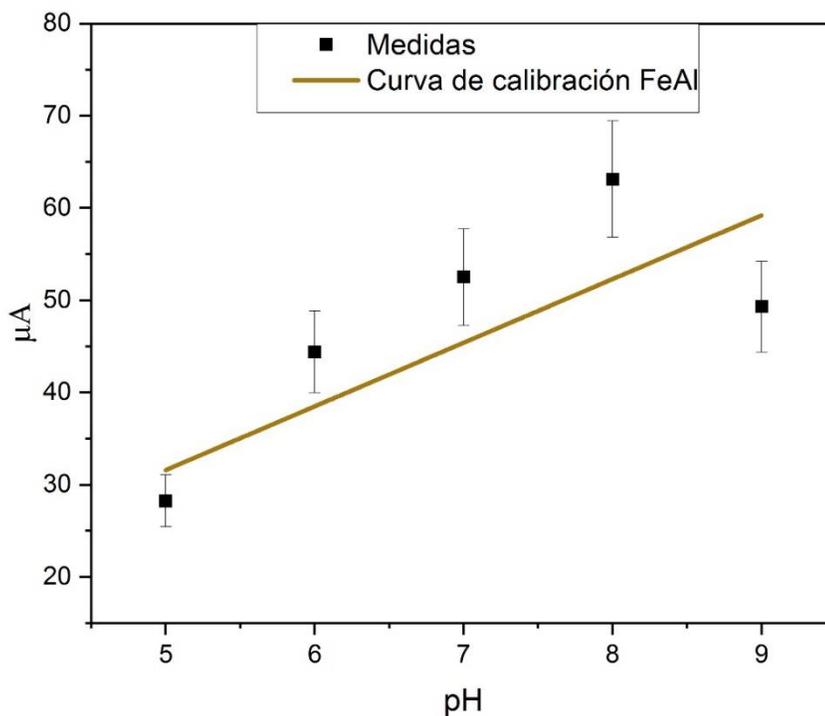


Figura 42 Curva de calibración de FeAl LDHs a distinto pH (Concentración de BPA igual a 10 ppm)

La tabla 20 muestra los datos e información relevante acorde a la curva de calibración obtenida. La obtención de esta curva permite apreciar que el comportamiento lineal es especialmente relevante en el rango de un pH de 5 y 8 para luego decrecer con el pH de 9. Este comportamiento suele relacionarse que el valor óptimo de la corriente es menor al valor del pKa del BPA(pKa=9.73) (Y. Zhang et al., 2012) o pH cercano. Usualmente un pH en el que sucede el decrecimiento suele ser de 8. (Yin, Zhou, et al., 2010b).

El incremento de la respuesta mientras el pH sea inferior al pKa indica que el BPA no disociado puede ser adsorbido mejor que el BPA disociado en la superficie de la tinta catalítica de LDH FeAl /GCE. (Zhan et al., 2016)

El decrecimiento de la señal en el pH de 9 (o superiores) es atribuido que una mayor concentración de aniones hidróxilos pueden llegar a competir y reemplazar a la molécula de BPA en los sitios de adsorción en la tinta catalítica. (Zainul et al., 2019).

El comportamiento de la tinta catalítica en el electrodo mostró un rango lineal entre pHs de entre 5 y 8 un rango que es de interés debido a que se busca que estos materiales sean capaces de detectar BPA en leche de biberones cuyo pH ronda los 6.5.

Tabla 20 Valores de la curva de calibración de FeAl LDHs a distinto pH (Concentración de BPA =10 ppm)

Intercepción (b) μA	-2.93 μA
Pendiente (a) $\mu\text{A}/\text{pH}$	6.903 $\mu\text{A}/(\text{pH})$
R-Pearson	0.841
R-Cuadrada (COD)	0.707

8.4.3.2 MgAl

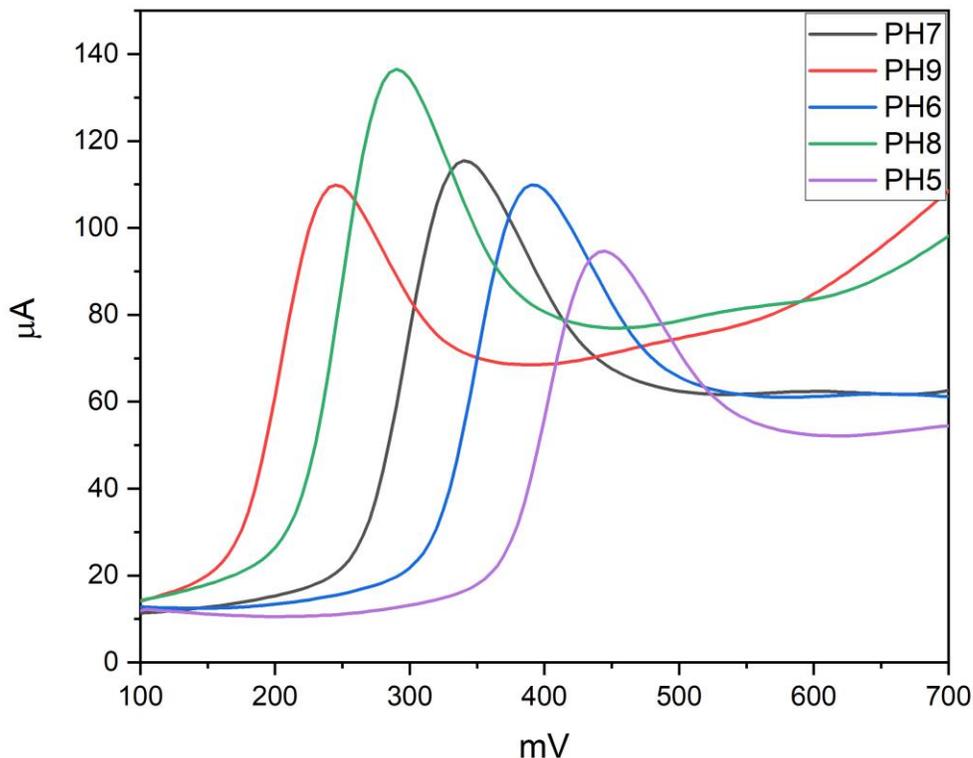


Figura 43 Voltametría de pulso diferencial (DPV) obtenidas a distinto pH de MgAl LDHs (Concentración de BPA 10 ppm)

También se realizaron las mismas pruebas de pH con la tinta catalítica de MgAl LDH. La figura 43 muestra los resultados obtenidos mediante la técnica de DPV aplicada a distintas soluciones de BPA con diferentes que pH. Como se puede apreciar el valor del potencial y la corriente máxima alcanzada varía según el pH.

La tabla 21 muestra los valores de los puntos máximos de cada curva de DPV con su corriente máxima y su potencial asociado para cada pH.

Tabla 21 Valores de los picos de oxidación a distinto pH de MgAl LDHs (Concentración de BPA 10 ppm)

pH	mV	μA
5	444.38	94.52
6	391.57	110.06
7	340.52	115.53
8	290.39	136.59
9	245.21	109.82

Con los datos disponibles de esta tabla se obtuvo una línea de correlación entre las corrientes de los puntos máximos y el pH. La figura 44 muestra la línea de regresión realizada con el software de OriginLab. Los valores exactos de la línea de regresión se encuentran en la tabla 22. Como es posible apreciar existe una cierta correlación positiva entre el pH y la corriente máxima obtenida de las curvas de DPV.

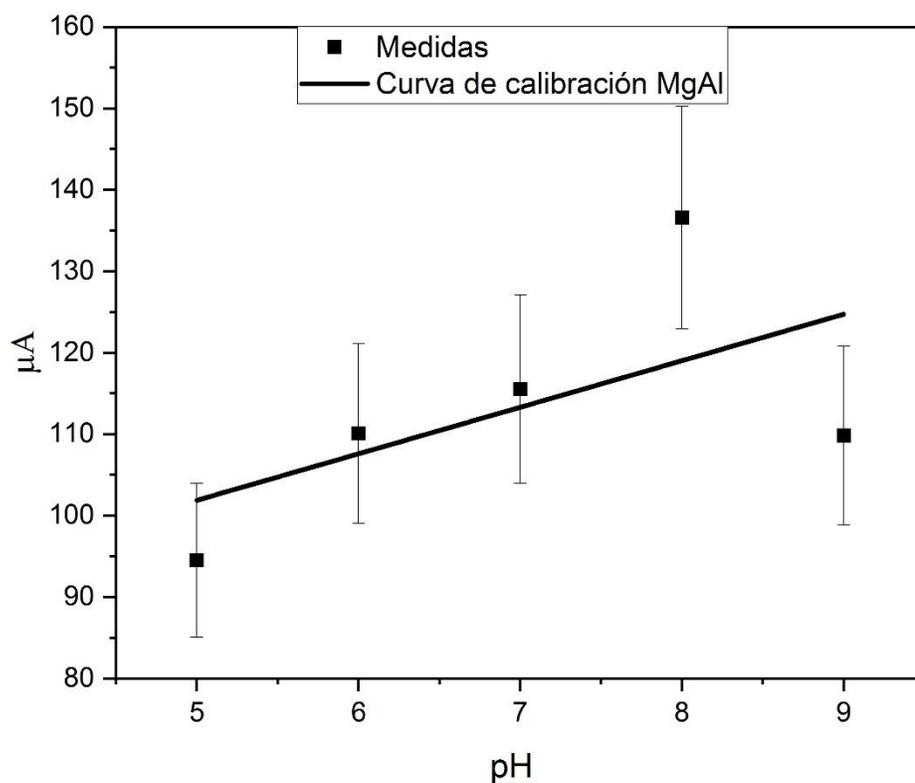


Figura 44 Curva de calibración de MgAl LDHs a distinto pH (Concentración de BPA igual a 10 ppm)

Como muestra la figura 44 el patrón de correlación lineal es especialmente marcado entre un pH de entre 5 y 8 para luego decaer en el pH de 9. Siendo estos resultados similares a los obtenidos a los de tinta de FeAl LDH. El cambio negativo del potencial del pico de oxidación al incremento del pH que se puede apreciar en la figura 43 se atribuye principalmente a que de alguna manera protones fueron envueltos en el proceso oxidación electroquímica. (Z. Li et al., 2021)

El incremento de la respuesta que sucede cuando el pH es inferior al pKa indica que el BPA no disociado puede ser adsorbido mejor que el BPA disociado en la superficie de la tinta catalítica de LDH MgAl /GCE. Este comportamiento parece suceder incluso cuando se utilizan diferentes materiales como nanotubos de carbono, grafeno o puntos cuánticos. (Kanagavalli & Senthil Kumar, 2018)(YU et al., 2017a) (Yin, Zhou, et al., 2010b).

El decrecimiento de la señal en el pH igual a 9 es atribuido principalmente a la presencia del anión hidroxilo que suele bloquear los sitios activos del material. Disminuyendo así la respuesta electroquímica. (Zainul et al., 2019)

Los resultados mostraron un buen comportamiento en un amplio rango de pH y una buena correlación lineal especialmente entre los pHs de 5 y 8. Resultados favorables ya que se busca poder identificar BPA en leche en biberones debido a lixiviación. Además de mostrar corrientes máximas muy superiores a las obtenidas con la tinta catalítica de FeAl LDHs. Incrementando la sensibilidad de la detección a bajas concentraciones.

Tabla 22 Valores de la curva de calibración de MgAl LDHs a distinto pH (Concentración de BPA =10 ppm)

Intercepción (b) μA	73.313
Pendiente (a) $\mu\text{A}/\text{pH}$	5.713
R-Pearson	0.594
R-Cuadrada (COD)	0.353

8.4.3.3 NiAl

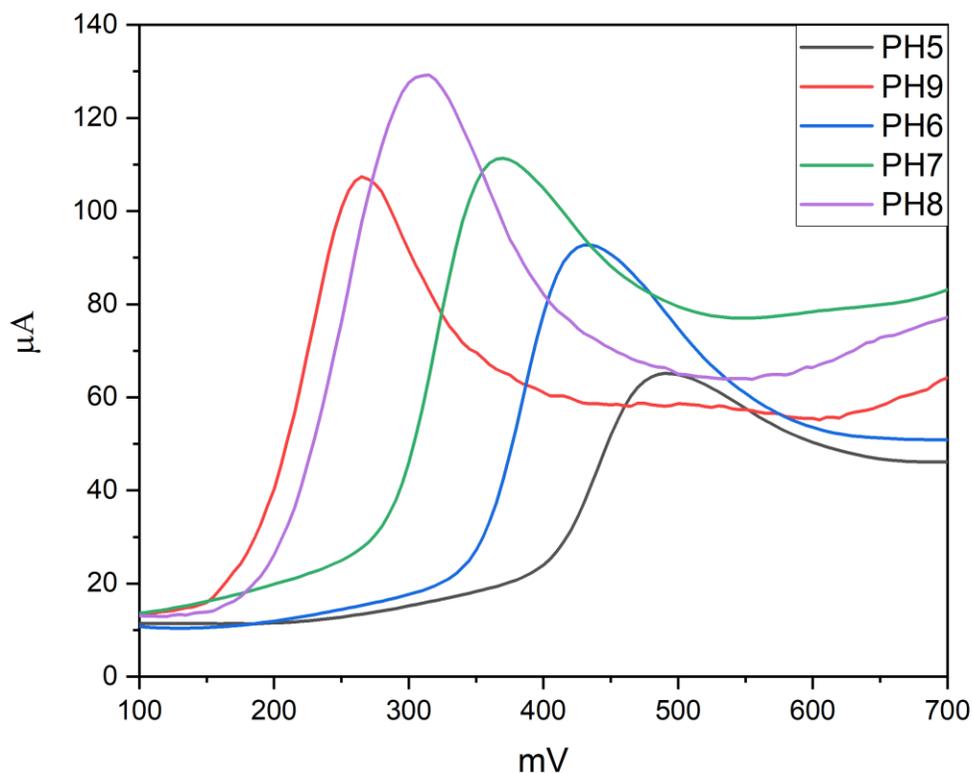


Figura 45 Voltametría de pulso diferencial (DPV) obtenidas a distinto pH de NiAl LDHs (Concentración de BPA 10 ppm)

De manera similar se realizaron pruebas de pH con la tinta catalítica de NiAl LDH. La figura 45 muestra los resultados obtenidos mediante la técnica de DPV aplicada a distintas soluciones de BPA a pH. Como se puede apreciar el valor del potencial y la corriente máxima alcanzada varía según el pH. Resultado que es similar al obtenido de este trabajo con los otros materiales y con la literatura. (Z. Li et al., 2021)

La tabla 23 muestra los valores de los puntos máximos de cada curva de DPV, su corriente máxima y su potencial asociado para cada pH.

Tabla 23 Valores de los picos de oxidación a distinto pH de NiAl LDHs (Concentración de BPA 10 ppm)

pH	mV	μA
5	493.22	65.14
6	433.76	92.72
7	368.77	111.50
8	312.04	129.32
9	266.62	107.07

Con los datos obtenidos de esta tabla se realizó una línea de correlación entre las corrientes de los puntos máximos y el pH. La figura 46 muestra la línea de regresión realizada con el software de OriginLab para la tinta catalítica de NiAl LDH. Los valores para la determinación de la línea de regresión se encuentran en la tabla 24. Encontrándose que parece existir una cierta correlación positiva entre el pH y la corriente máxima obtenida de las curvas de DPV.

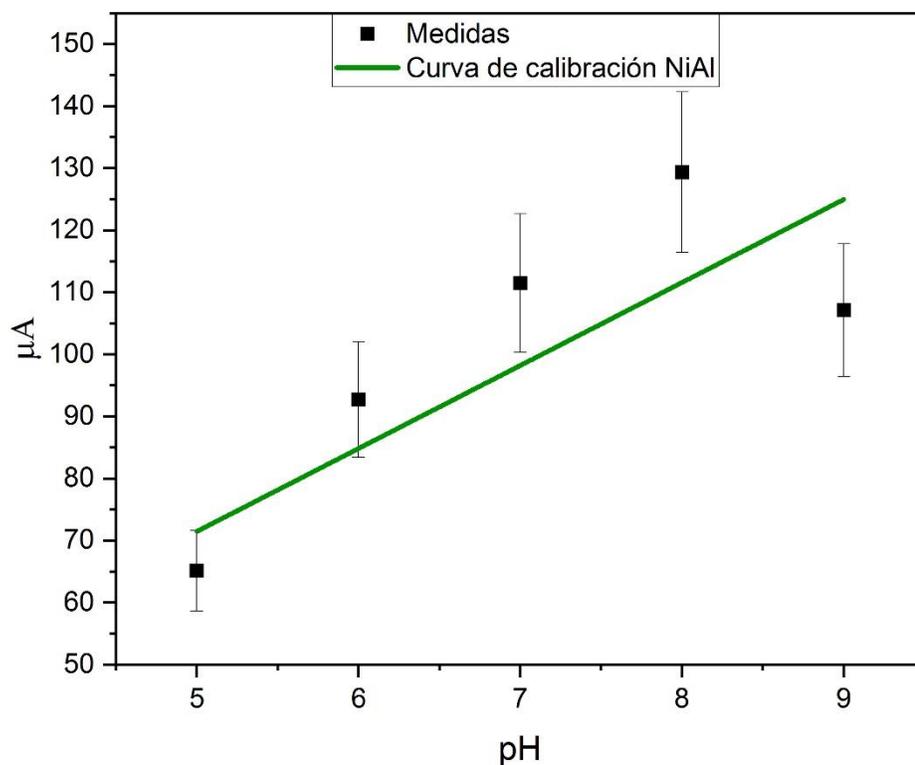


Figura 46 Curva de calibración de NiAl LDHs a distinto pH (Concentración de BPA igual a 10 ppm)

Como muestra la figura 46 el patrón de correlación lineal es especialmente marcado entre un pH de entre 5 y 8 para luego decaer en el pH de 9. Una tendencia que se mostró en el uso de las otras tintas catalíticas de LDH. Que los puntos máximos de las distintas respuestas de del potencial del pico de oxidación se vieran desplazados hacia la izquierda al incrementar el pH como puede verse en la figura 45 se atribuye principalmente a que de alguna manera protones fueron envuelto en el proceso oxidación electroquímica. (Z. Li et al., 2021)

El incremento de la respuesta que sucede cuando el pH es inferior al pKa indica que el BPA no disociado puede ser adsorbido mejor que el BPA disociado en la superficie de la tinta catalítica de LDH NiAl /GCE. Este comportamiento que también sucedió con las otras tintas catalíticas de LDH parece suceder incluso cuando se utilizan diferentes materiales como nanotubos de carbono, grafeno o puntos cuánticos. (Kanagavalli & Senthil Kumar, 2018)(YU et al., 2017a) (Yin, Zhou, et al., 2010b).

La obtención de una señal más débil en un pH igual a 9 es atribuido principalmente a la presencia del anión hidroxilo que suele bloquear los sitios activos del material. Disminuyendo así la respuesta electroquímica. Este hecho se ve magnificado al incrementar el pH según lo reportado en la literatura. (Zainul et al., 2019)

Los resultados de la experimentación de la tinta de NiAl LDHs mostraron un buen comportamiento en un amplio rango de pH y una buena correlación lineal especialmente entre los pHs de 5 y 8. Un rango especialmente importante cuando se trata de probar el desempeño de estos materiales en muestras reales con distintos pHs como por ejemplo la leche contaminada de BPA en a lixiviación. Además de mostrar corrientes máximas muy superiores a las obtenidas con la tinta catalítica de FeAl LDHs. Y similares a las obtenidas por los LDHs de MgAl. .

Tabla 24 Valores de la curva de calibración de NiAl LDHs a distinto pH (Concentración de BPA =10 ppm)

Intercepción (b) μA	4.584
Pendiente (a) $\mu\text{A}/\text{pH}$	13.374
R-Pearson	0.8618
R-Cuadrada (COD)	0.7427

8.4.4 DPV con diferente pulso diferencial

8.4.4.1 FeAl

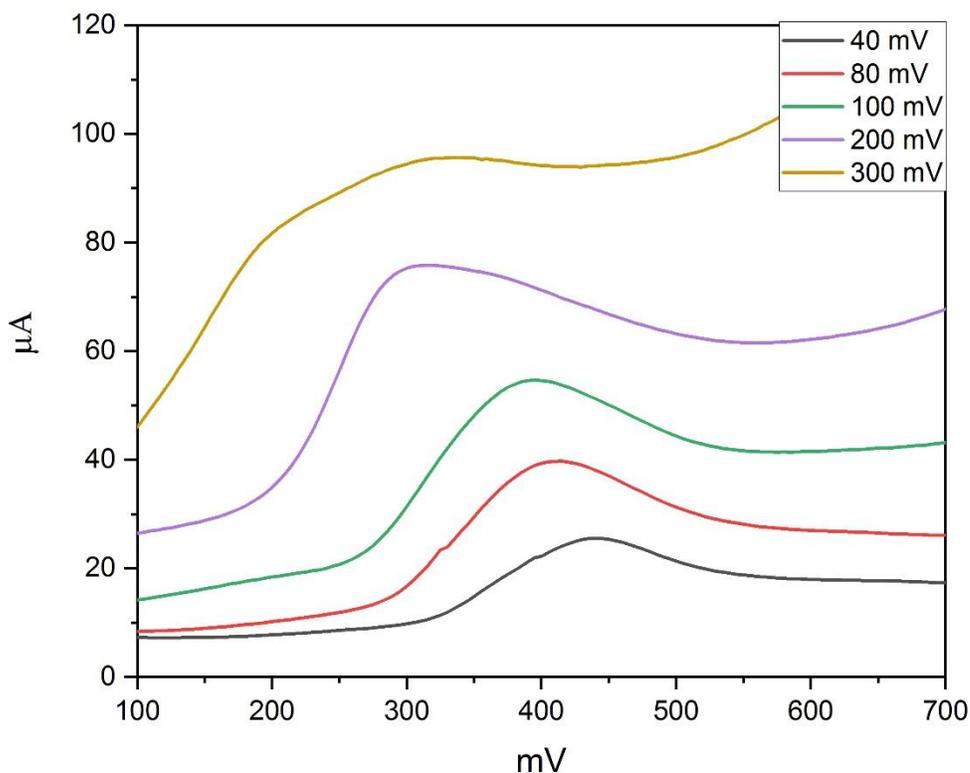


Figura 47 Voltametría de pulso diferencial (DPV) obtenidas con distinto pulso diferencial de FeAl LDHs (Concentración de BPA 10 ppm)

También se realizaron pruebas electroquímicas variando el pulso diferencial utilizado en la técnica de DPV para la detección de Bisfenol A con pH 7. Se quiso poder observar el comportamiento y respuesta en las curvas de DPV al variar el parámetro de pulso diferencial ya que en las pruebas experimentales mostraron cierto comportamiento predecible. La figura 47 muestra las distintas curvas de oxidación al utilizarse diferentes pulsos.

Como es posible observar la curva de respuesta obtenida varía dependiendo el pulso diferencial utilizado. Además que el potencial del punto máximo de corriente se ve desplazado negativamente (hacia la izquierda) la explicación de este fenómeno se atribuye que al ser mayor el pulso diferencial logra de alguna manera acelerar el proceso de oxidación en el electrodo y por lo tanto recorrer la posición de punto máximo a potencial menores.

Además las curvas obtenidas muestran una mayor amplitud y por lo tanto hace a los picos de la curva de oxidación más extensos y menos específicos, fenómeno que es respaldado por la teoría (Bard & Faulkner, 2002)

La tabla 25 resume los valores numéricos de los puntos máximos de las corrientes alcanzadas así como su potencial asociado

Tabla 25 Valores obtenidas con distinto pulso diferencial de FeAl LDHs (Concentración de BPA 10 ppm)

Pulse(mV)	mV	μA
40	444.91	25.55
80	413.16	39.77
100	398.02	55.03
200	320.97	75.90
300	322.89	95.52

Los valores de la tabla 25 fueron utilizados para obtener una curva de correlación como presenta la presenta la figura 48 mediante el software de OriginLab entre la corriente de pico y el pulso utilizado.

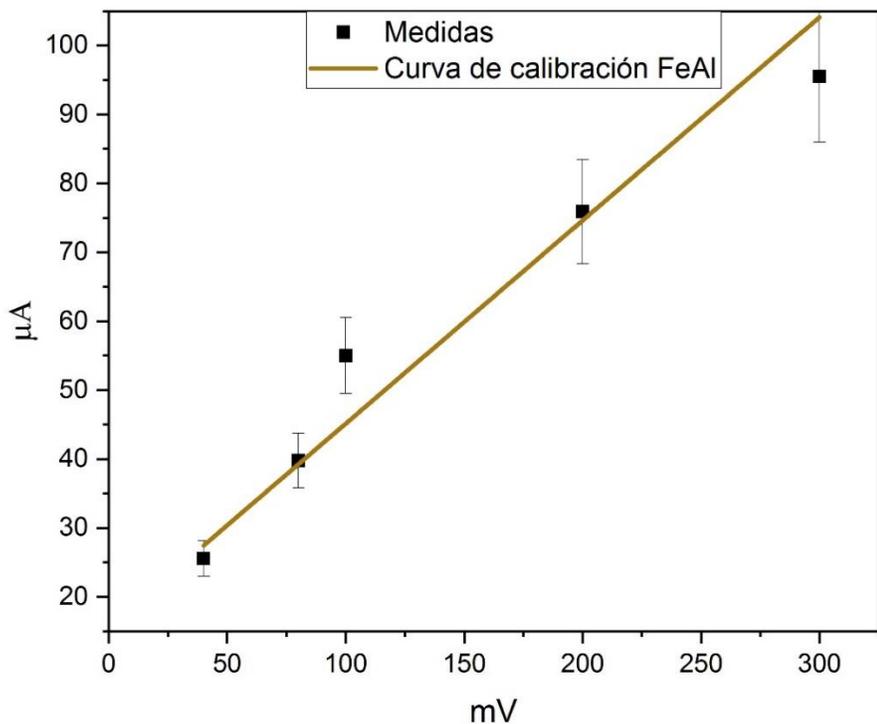


Figura 48 Curva de calibración de FeAl LDHs usando distinto pulso diferencial (Concentración de BPA igual a 10 ppm)

La obtención de esta curva de calibración deja ver que existe una correlación lineal entre el pulso diferencial utilizado y la corriente de máxima alcanzada como se puede analizar en la tabla 26 que muestra los datos de dicha curva y los índices de correlación.

Tabla 26 Valores de la curva de calibración de FeAl LDHs a distinto pulso diferencial (Concentración de BPA =10 ppm)

Intercepción (b) μA	15.636
Pendiente (a) $\mu\text{A/mV}$	0.2949
R-Pearson	0.975
R-Cuadrada (COD)	0.951

8.4.4.2 MgAl

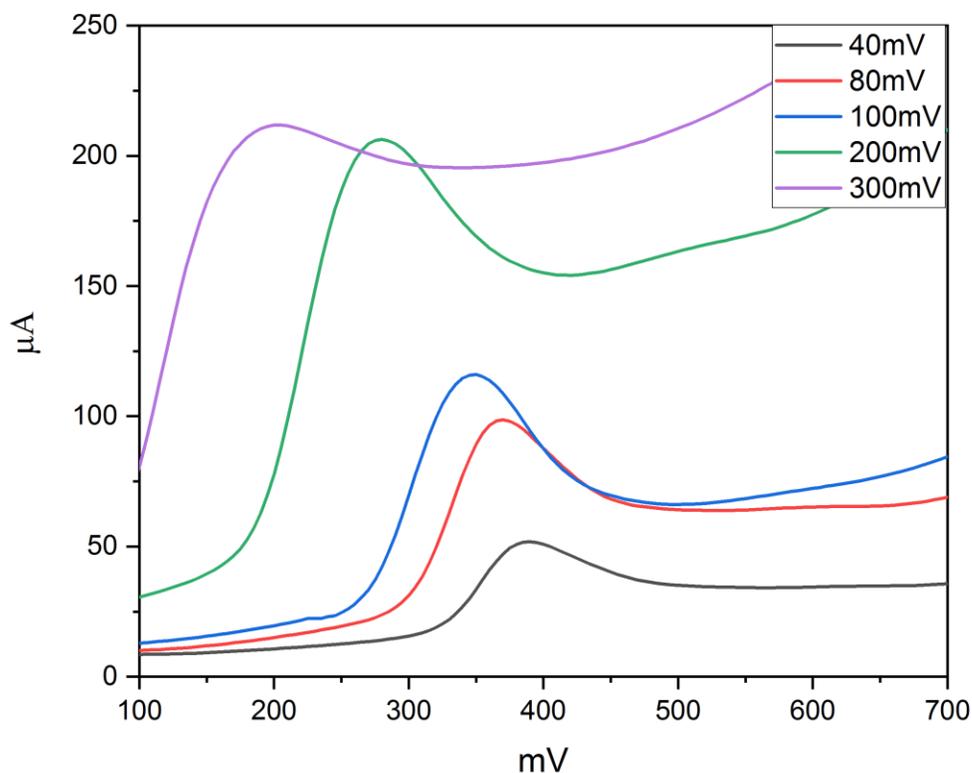


Figura 49 Voltametría de pulso diferencial (DPV) obtenidas con distinto pulso diferencial de NiAl LDHs (Concentración de BPA 10 ppm)

Las pruebas de DPV con diferente pulso diferencial también fueron aplicadas a la tinta catalítica de MgAl LDH. Como se puede observar en la figura 49 se muestran las distintas repuestas de oxidación al variar el parámetro de pulso diferencial. Como se puede observar a simple vista las curvas de respuesta varían dependiendo el pulso diferencial utilizado

Al igual que con las pruebas de la tinta de LDH FeAl se presenta que el potencial del punto máximo de corriente se ve desplazado hacia la izquierda con potenciales cada vez menores la explicación a esto se atribuye principalmente que a mayor el pulso diferencial el proceso de

oxidación en el electrodo se lleva más rápidamente agotando así más rápido los sitios activos y haciendo que se alcance el punto máximo a potenciales menores. Al revisar en la literatura este tipo de prueba no suele ser realizada a excepción de ciertos reportes como en la detección de viloxazina (Madej et al., 2019)

Además de que las curvas de oxidación presentan corriente de pico más altas a mayor pulso diferencial ; con los máximos de las curvas de oxidación más amplios y menos específicos, fenómeno que es respaldado por la teoría de la técnica de DPV. (Bard & Faulkner, 2002)

La tabla 27 presenta los valores numéricos de los puntos máximos de las corrientes alcanzadas así como su potencial asociado

Tabla 27 Valores obtenidas con distinto pulso diferencial de MgAl LDHs (Concentración de BPA 10 ppm)

Pulse(mV)	mV	μA
40	387.93	51.83
80	369.66	98.78
100	349.39	116.21
200	279.99	206.14
300	201.48	212.02

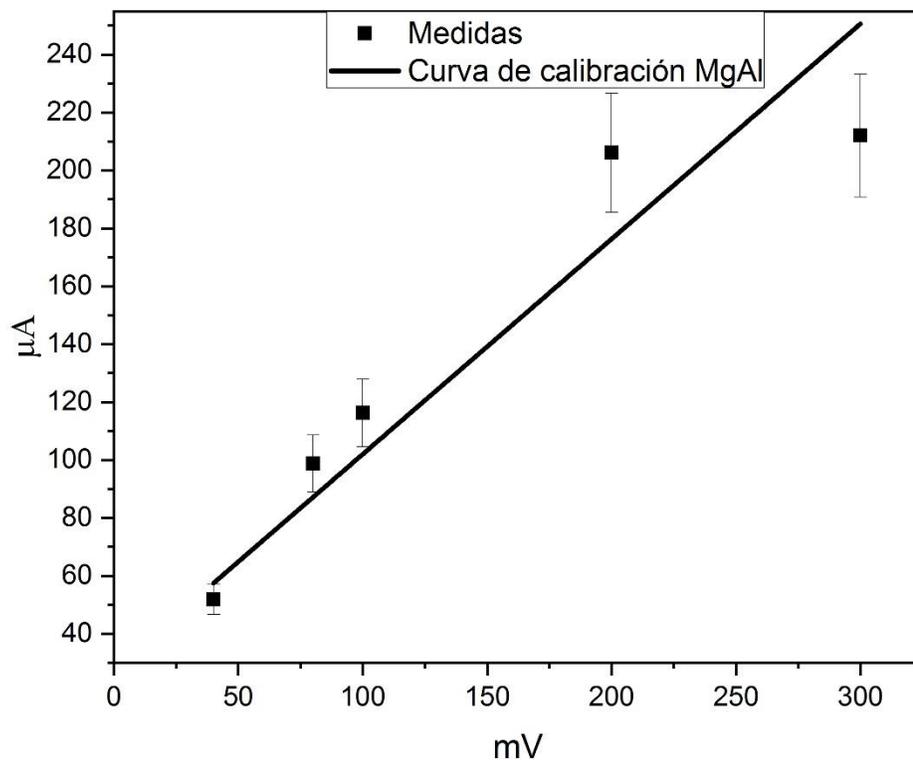


Figura 50 Curva de calibración de MgAl LDHs usando distinto pulso diferencial (Concentración de BPA igual a 10 ppm)

La figura 50 es obtenida a partir de los datos de la tabla 28, como puede observarse existe una correlación lineal aceptable entre el pulso utilizado en la DPV y la corriente de pico asociada. En la tabla 28 se encuentran los valores de dicha curva como su pendiente y los índices de correlación obtenidos.

Tabla 28 Valores de la curva de calibración de MgAl LDHs a distinto pulso diferencial (Concentración de BPA =10 ppm)

Intercepción (b) µA	27.72
Pendiente (a) µA/mV	0.7429
R-Pearson	0.959
R-Cuadrada (COD)	0.920

8.4.4.3 NiAl

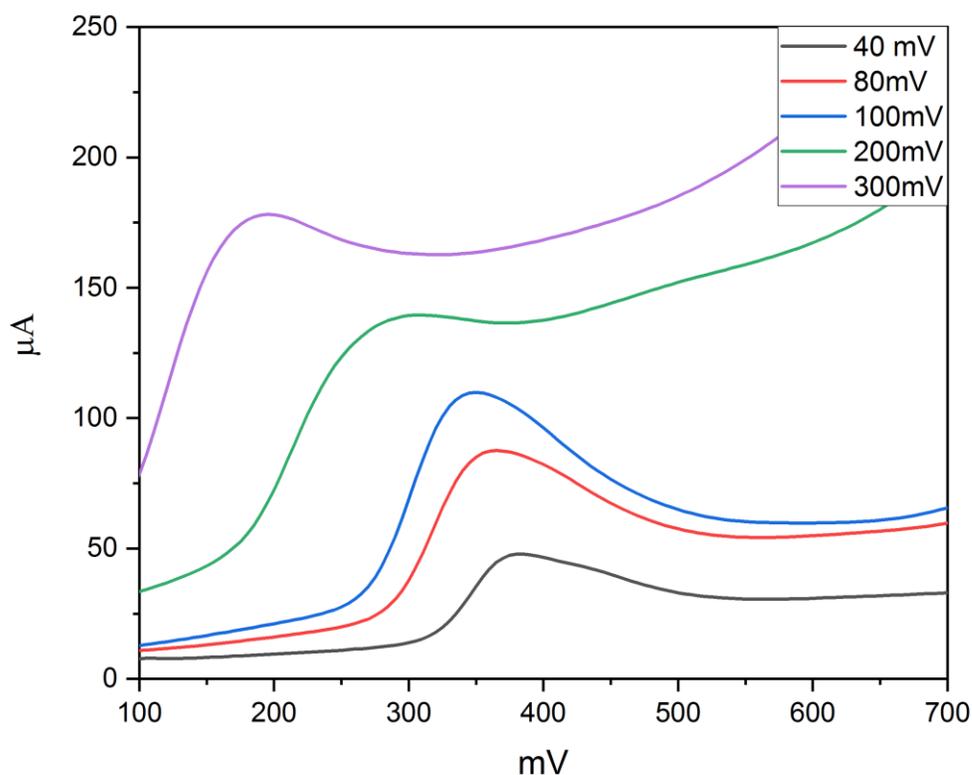


Figura 51 Voltametría de pulso diferencial (DPV) obtenidas con distinto pulso diferencial de NiAl LDHs (Concentración de BPA 10 ppm)

Finalmente también se realizaron las mismas pruebas de DPV variando el pulso con la tinta de NiAl LDH a un pH de 7. Al igual que los materiales pasados el tipo de respuesta fue bastante similar. Se obtuvieron diferentes curvas de oxidación con diferentes puntos máximos y diferentes potenciales al cambiar el pulso diferencial. En donde a un menor pulso diferencial la respuesta de la prueba de DPV es menor.

La tabla 29 muestra los datos de los puntos máximos de las curvas de oxidación obtenidos como su potencial y su corriente en microamperios. Así como su pulso diferencial asociado. El mismo fenómeno que se obtuvo con las dos tintas catalíticas de LDH de este trabajo, en donde las curvas de oxidación parecen verse desplazadas hacia la izquierda se hace presente y se le atribuye la misma explicación en donde un mayor pulso diferencial en las pruebas de DPV además de lograr obtener mayores corrientes también provoca que el potencial disminuya al poder llevar a cabo la reacción electroquímica de una manera más rápida alcanzado el punto máximo a un potencial menor. (Madej et al., 2019) .

Igualmente que las curvas de oxidación presentan una señal mucho más amplia al incrementar el pulso diferencial, esto de alguna manera podría ser un problema para la detección de Bisfenol A si hay presencia de otras sustancias al disminuir la especificidad de la prueba. Este resultado de manera satisfactoria en la teoría de la técnica de DPV. (Bard & Faulkner, 2002)

Tabla 29 Valores obtenidas con distinto pulso diferencial de NiAl LDHs (Concentración de BPA 10 ppm)

Pulse(mV)	mV	μA
40	382.31	47.93
80	364.36	87.91
100	349.52	110.04
200	306.74	139.92
300	195.87	178.09

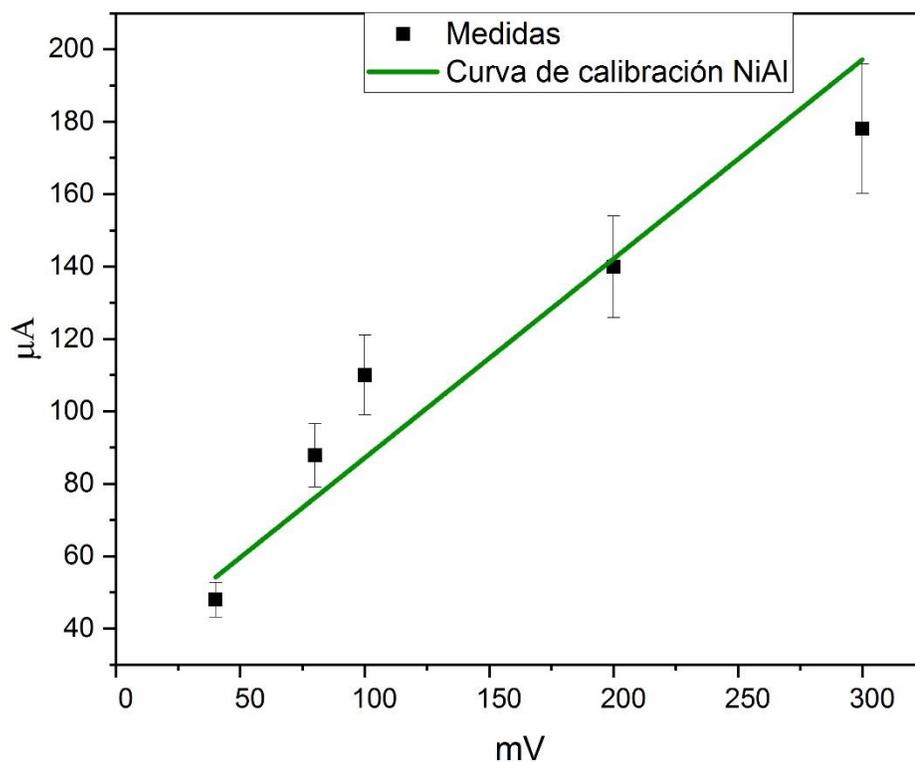


Figura 52 Curva de calibración de NiAl LDHs usando distinto pulso diferencial (Concentración de BPA igual a 10 ppm)

La figura 52 muestra la curva de regresión lineal para los datos de la tabla 29. Como se puede apreciar la relación lineal es relativamente buena y demuestra que es posible establecer una correlación lineal entre el pulso diferencial utilizado y el punto máximo de respuesta. La tabla 30 muestra la información obtenida de la curva de regresión obtenida mediante el software de OriginLab.

Tabla 30 Valores de la curva de calibración de NiAl LDHs a distinto pulso diferencial (Concentración de BPA =10 ppm)

Intercepción (b) µA	32.131
Pendiente (a) µA/mV	0.55
R-Pearson	0.953
R-Cuadrada (COD)	0.909

8.4.5 DPV con el uso de interferentes

8.4.5.1 FeAl

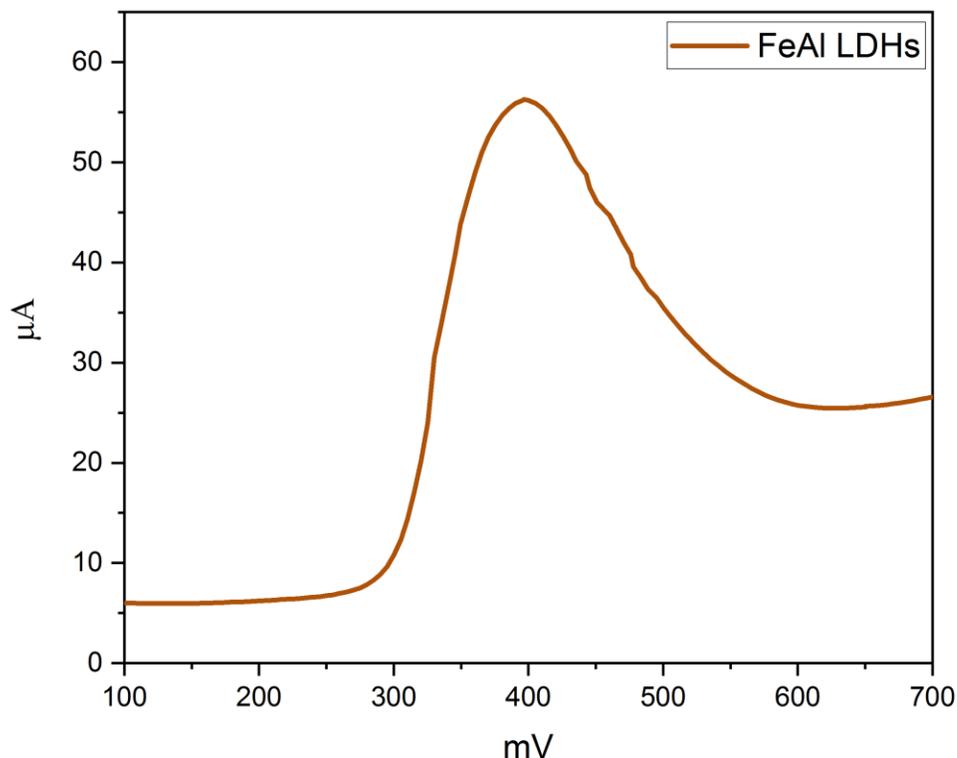


Figura 53 Prueba DPV con interferentes usando FeAl LDHs

Se realizaron pruebas de DPV utilizando interferentes especialmente dos tipos de bisfenoles que usualmente son utilizados como sustituyentes del Bisfenol A. Las pruebas de la detección con interferentes se realizaron con los mismos parámetros de las demás pruebas DPV de este trabajo. La concentración de Bisfenol A utilizada fue de 10 ppm mientras que la concentración de Bisfenol B y Bisfenol S fue de 5 ppm con la intención de poder identificar con más facilidad al BPA. Como se puede apreciar en la figura 53 la curva obtenida mediante el uso de la tinta catalítica de FeAl LDH mostró una respuesta similar a la obtenida en otras pruebas para la detección de BPA en este mismo estudio. Así que este pico es atribuido al proceso de oxidación del Bisfenol A sin embargo en la misma figura no logra apreciarse algún otro proceso electroquímico para el BPB y el BPS., aun cuando la literatura deja en claro que

el comportamiento electroquímico de los Bisfenoles es similar, (una oxidación irreversible) (Pang et al., 2020) (Xing et al., 2019).

Por lo tanto la tinta catalítica de FeAl LDHs no fue capaz de detectar las concentraciones de 5 ppm de Bisfenol B y Bisfenol S. Esto puede explicarse por la poca capacidad catalítica de este material debido a subproductos que demostró en este trabajo y que la concentración de 5ppm de estos materiales no fue suficiente para mostrar alguna respuesta.

La tabla 31 muestra los valores de potencial y de corriente que se encontró para los los picos de oxidación de los distintos analitos:

Tabla 31 Valores de los picos de oxidación de BPA, BPB Y BPS (FeAl LDHs)

Bisfenoles	mV	μA
BPA	398.49	56.373
BPB	-	-
BPS	-	-

8.4.5.2 MgAl

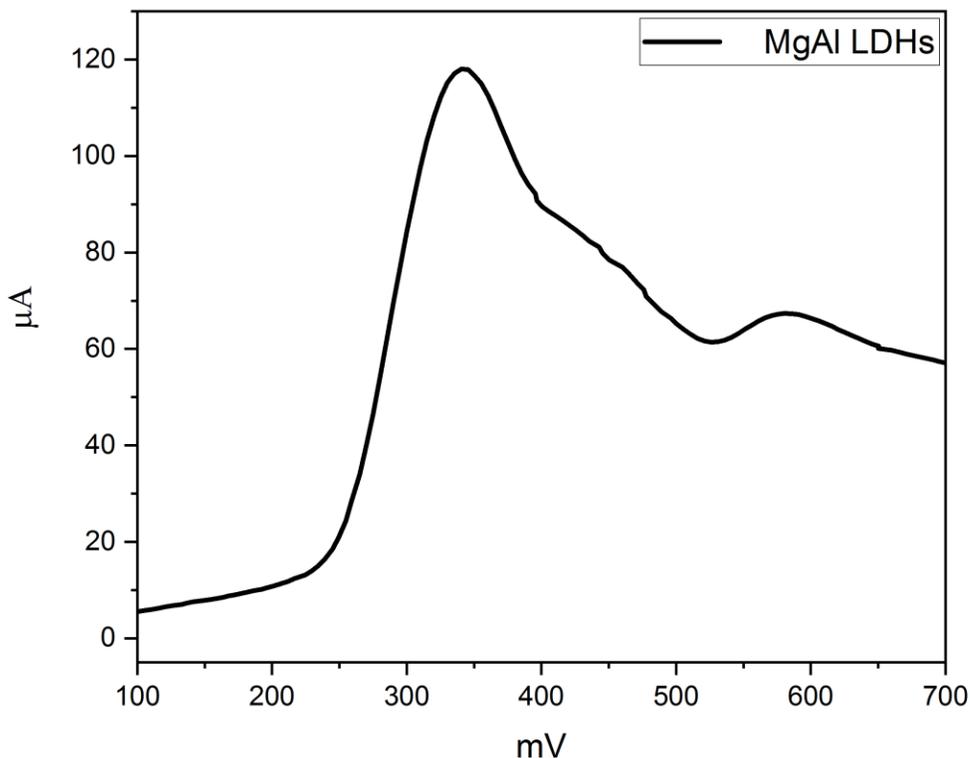


Figura 54 Prueba DPV con interferentes usando MgAl LDHs

El resultado de la prueba de DPV para una solución mezcla del BPA, BPB y BPS puede observarse en la figura 54 realizada. Se mantuvieron los mismos parámetros que se usaron en las otras pruebas de DPV de este trabajo. La concentración de BPA fue de 10 ppm mientras que la concentración de BPB y BPS fue de 5 ppm con el fin de poder diferenciar con más facilidad los dos bisfenoles de interferentes.

En la figura obtenida mediante el uso de la tinta catalítica de MgAl LDH se logra observar la tres distintas curvas detección electroquímica de estos compuestos. Estas curvas y patrones fueron identificados en la literatura y efectivamente corresponden a los 3 distintos bisfenoles, con la señal de mayor intensidad y corriente perteneciente a BPA debido a una mayor concentración seguido de la señal casi traslapada del BPB y finalmente en el extremo derecho

del gráfico la señal correspondiente al BPS. (L. Zhang et al., 2022) (Pang et al., 2020)

La tabla 32 muestra los potenciales y las corrientes obtenidas de los picos de oxidación de gráfico 54. Obteniendo resultados favorables para la detección de distintas especies de bisfenol mediante el uso de MgAl LDHs. Además la presencia de BPS Y BPB no mostró tener una influencia significativa en los picos de corrientes y en el potencial de oxidación del BPA. Dejando en claro que la tinta catalítica de LDHs /GCE mostró un buen comportamiento y respuestas similares aún en la presencia de otras especies electro-activas..

Tabla 32 Valores de los picos de oxidación de BPA, BPB Y BPS (MgAl LDHs)

Bisfenoles	mV	μA
BPA	342.68	118.15
BPB	403.14	89.35
BPS	582.76	68.49

8.4.5.3 NiAl

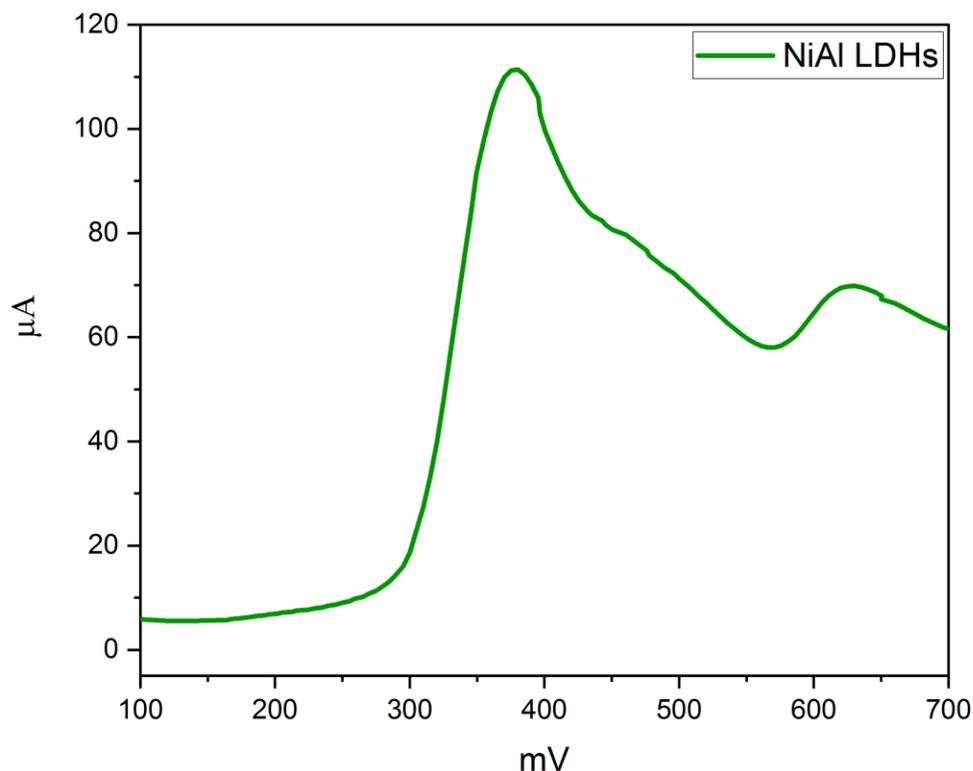


Figura 55 Prueba DPV con interferentes usando NiAl LDHs

Debido a una alta sensibilidad la técnica de DPV es ampliamente utilizada en el análisis cuantitativo de sustancias, aquí la DPV fue elegida para la determinación simultánea de BPA, BPB Y BPS, siendo estos dos compuestos materiales utilizados para reemplazar al bisfenol A en la elaboración de plásticos, y que sin embargo se ha reportado que tienen efectos igual de nocivos. (Z. Ye et al., 2019)

Los resultados de la figura 55 con los reportados en la literatura mediante la detección electroquímica de bisfenoles, las tres señales corresponden a la presencia de BPA, BPB y BPS debido a los procesos de oxidación irreversible para cada una de las especies. Siendo la señal del BPA la de mayor intensidad debido a una mayor concentración; seguida de la señal de oxidación del BPB que parece estar traslapada debido a que el potencial de oxidación es bastante cercano. El pico más alejado se corresponde a la oxidación del BPS, resultados que

están de acuerdo a la literatura. (L. Zhang et al., 2022) (Xing et al., 2019) (Pang et al., 2020)

La tabla 33 muestra los valores de potenciales de oxidación y la corriente máxima alcanzada para para cada uno de los Bisfenoles. Al igual que con la tinta catalítica de MgAl LDHs, la presencia de BPS y BPB no mostró afectar los valores del pico de oxidación. La presencia de BPS Y BPB no mostró tener una influencia significativa en los picos de corrientes y en el potencial de oxidación del BPA Demostrando que la tinta catalítica de NiAl LDHs /GCE posee un buen comportamiento aún en la presencia de otras especies electro-activas. Un fenómeno que no es único de los materiales de LDH y que ya ha sido reportado previamente en la literatura.(Xue Wang et al., 2018)

Tabla 33 Valores de los picos de oxidación de BPA, BPB Y BPS (NiAl LDHs)

Bisfenoles	mV	μA
BPA	377.84	111.33
BPB	442.95	82.75
BPS	627.90	70.34

9 Conclusiones

El método de síntesis por coprecipitación para la síntesis de LDHs resultó ser eficaz en la producción de materiales capaces de detectar Bisfenol A. A pesar de ello de la matriz de LDH obtenida tiene presencia de subproductos y una baja cristalinidad.

Uno de los aspectos más resaltantes es la mayor presencia de impurezas en el LDH de FeAl esto puede ser debido al catión Fe^{+2} no suele favorecer la creación de los LDHs al ser un catión mayor tamaño que el normalmente usado en la síntesis de LDHs. Esto pudo inhibir de alguna manera su correcta formación y a su vez favoreciendo la presencia de hidróxidos simples en mayor cantidad. Esta explicación se ve reforzada al hecho de que en los LDHs de MgAl y NiAl la presencia de otras fases detectadas mediante XRD fue mucho menor.

Este trabajo demostró la capacidad de los hidróxidos dobles laminares (LDHs) sintetizados de poder detectar bisfenol A en agua. La detección electroquímica basado en una tinta catalítica de LDHs en un electrodo de GCE mostró una clara reacción de oxidación irreversible proceso que fue posible detectar mediante pruebas de Voltametría cíclica (VC). En cuanto a las pruebas de Voltametría de Pulso Diferencial (DPV) las tintas catalíticas de LDHs mostraron buena propiedades electro-catalíticas mejorando de manera significativa la respuesta del pico de oxidación del Bisfenol A. Los resultados de las pruebas también mostraron que la respuesta de la tinta catalítica de FeAl LDH mostró resultados inferiores a la de las tintas catalíticas de MgAl y NiAl, esto es atribuido a una menor presencia de la fase de LDH y por lo tanto mostró una menor actividad electro catalítica. Los límites de detección (LOD) obtenidos para los distintos materiales se encuentran dentro de un rango micro-molar que normalmente es el reportado en la literatura. Además de mostrar un buen comportamiento lineal en un amplio rango de concentraciones. En cuanto a la estabilidad los LDH usados demostraron mantener una alta estabilidad química con resultados similares y consistentes en un rango de 1 a 6 meses desde sus síntesis. Lo que los convierte en excelentes candidatos para la medición de presencia de BPA lixiviado en agua o leche de biberones o de otros contenedores plásticos en contacto con líquidos. Para así poder establecer niveles seguros de presencia de este compuesto.

10 Perspectivas a futuro

Esta investigación deja claro que el uso de LDHs para la detección de diversas especies electro activas es una gran oportunidad para una investigación. Para futuros proyectos de naturaleza similar. Algunas de las sugerencias para futuras investigaciones se listan de la manera siguiente:

- Mejorar las nanoestructuras/nanopartículas de LDHs en el momento de síntesis
- Utilizar otros tipos de síntesis en la fabricación de los LDHs como sol-gel. Para ver si es posible obtener fases de LDHs más puras o de mayor cristalinidad o nano estructuras más homogéneas.
- Utilizar métodos post-síntesis especialmente los métodos de exfoliación de los LDHs con el fin de maximizar el área superficial y obtener láminas 2D de LDH individuales. Y así maximizar el área superficial y con ello la respuesta en las pruebas electroquímicas.
- Analizar de posibilidad de mejorar el LOD Y LOQ de las curvas de calibración.
- Realizar investigación de los LDHs para la detección de otros compuestos disruptores endócrinos como: pesticidas, ftalatos, parabenos, bisfenoles, triclosanos y benzofenonas.

Como se puede ver la aplicación de LDHs en la detección electroquímica tiene un gran potencial para el desarrollo de futuros proyectos relacionados a la detección de sustancias nocivas y que se encuentran cada vez más en el ambiente y en contacto con personas haciéndolos un peligro silencioso. Es por eso que es tan importante tener materiales sensibles que permitan cuantificar los niveles de presencia de dichas sustancias. Siendo los LDHs una excelente alternativa gracias a su escalabilidad y flexibilidad, además de los resultados prometedores que se logró en este trabajo de investigación.

11 Referencias

- Abdolmohammad-Zadeh, H., Kohansal, S., & Sadeghi, G. H. (2011). Nickel-aluminum layered double hydroxide as a nanosorbent for selective solid-phase extraction and spectrofluorometric determination of salicylic acid in pharmaceutical and biological samples. *Talanta*, *84*(2), 368–373. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.01.026>
- Abnous, K., Danesh, N. M., Ramezani, M., Alibolandi, M., & Taghdisi, S. M. (2018). A novel electrochemical sensor for bisphenol A detection based on nontarget-induced extension of aptamer length and formation of a physical barrier. *Biosensors and Bioelectronics*, *119*, 204–208. <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2018.08.024>
- Acconcia, F., Pallottini, V., & Marino, M. (2015). Molecular mechanisms of action of BPA. *Dose-Response*, *13*(4), 1–9. <https://doi.org/10.1177/1559325815610582>
- Aids, P. (2015). Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs. *EFSA Journal*, *13*(1). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.3978>
- Ali, M., Jaghbir, M., Salam, M., Al-Kadamany, G., Damsees, R., & Al-Rawashdeh, N. (2019). Testing baby bottles for the presence of residual and migrated bisphenol A. *Environmental Monitoring and Assessment*, *191*(1). <https://doi.org/10.1007/s10661-018-7126-0>
- Amin, M. M., Ebrahim, K., Hashemi, M., Shoshtari-Yeganeh, B., Rafiei, N., Mansourian, M., & Kelishadi, R. (2019). Association of exposure to Bisphenol A with obesity and cardiometabolic risk factors in children and adolescents. *International Journal of Environmental Health Research*, *29*(1), 94–106. <https://doi.org/10.1080/09603123.2018.1515896>
- Andújar, N., Gálvez-Ontiveros, Y., Zafra-Gómez, A., Rodrigo, L., Álvarez-Cubero, M. J., Aguilera, M., Monteagudo, C., & Rivas, A. (2019a). Bisphenol A analogues in food and their hormonal and obesogenic effects: A review. *Nutrients*, *11*(9), 1–18. <https://doi.org/10.3390/nu11092136>
- Andújar, N., Gálvez-Ontiveros, Y., Zafra-Gómez, A., Rodrigo, L., Álvarez-Cubero, M. J., Aguilera, M., Monteagudo, C., & Rivas, A. (2019b). Bisphenol A Analogues in Food and Their Hormonal and Obesogenic Effects: A Review. *Nutrients*, *11*(9).

<https://doi.org/10.3390/NU11092136>

- Anjum, M. J., Zhao, J., Zahedi Asl, V., Yasin, G., Wang, W., Wei, S., Zhao, Z., & Qamar Khan, W. (2019). In-situ intercalation of 8-hydroxyquinoline in Mg-Al LDH coating to improve the corrosion resistance of AZ31. *Corrosion Science*, *157*(December 2018), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.05.022>
- Arnold, S. M., Clark, K. E., Staples, C. A., Klecka, G. M., Dimond, S. S., Caspers, N., & Hentges, S. G. (2013). Relevance of drinking water as a source of human exposure to bisphenol A. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, *23*(2), 137–144. <https://doi.org/10.1038/jes.2012.66>
- Ay, A. N., Zümreoglu-Karan, B., & Mafra, L. (2009). A simple mechanochemical route to layered double hydroxides: synthesis of hydrotalcite-like Mg-Al-NO₃-LDH by Manual Grinding in a Mortar. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, *635*(9–10), 1470–1475. <https://doi.org/10.1002/zaac.200801287>
- Azis, N. A., Isa, I. M., Hashim, N., Ahmad, M. S., Mohd Yazid, S. N. A., Saidin, M. I., Si, S. M., Zainul, R., Ulianas, A., & Mukdasai, S. (2019). Voltammetric determination of bisphenol a in the presence of uric acid using a zn/al-ldh-qm modified MWCNT paste electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, *14*(11), 10607–10621. <https://doi.org/10.20964/2019.11.46>
- Bai, L., Lee, S., & Hu, X. (2021). Spectroscopic and Electrokinetic Evidence for a Bifunctional Mechanism of the Oxygen Evolution Reaction**. *Angewandte Chemie - International Edition*, *60*(6), 3095–3103. <https://doi.org/10.1002/anie.202011388>
- Baig, N., & Sajid, M. (2017). Applications of layered double hydroxides based electrochemical sensors for determination of environmental pollutants: A review. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, *16*(September), 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2017.10.003>
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2002). Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 2001, 2nd ed. *Russian Journal of Electrochemistry* 2002 38:12, 38(12), 1364–1365. <https://doi.org/10.1023/A:1021637209564>
- Benício, L. P. F., Eulálio, D., de Moura Guimarães, L., Pinto, F. G., Da Costa, L. M., & Tronto, J. (2018). Layered double hydroxides as hosting matrices for storage and slow release of phosphate analyzed by stirred-flow method. *Materials Research*, *21*(6).

<https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-1004>

- Bezerra, D. M., Rodrigues, J. E. F. S., & Assaf, E. M. (2017). Structural, vibrational and morphological properties of layered double hydroxides containing Ni²⁺, Zn²⁺, Al³⁺ and Zr⁴⁺ cations. *Materials Characterization*, *125*, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.01.015>
- Biedermann-Brem, S., & Grob, K. (2009a). Release of bisphenol A from polycarbonate baby bottles: Water hardness as the most relevant factor. *European Food Research and Technology*, *228*(5), 679–684. <https://doi.org/10.1007/s00217-008-0978-8>
- Biedermann-Brem, S., & Grob, K. (2009b). Release of bisphenol A from polycarbonate baby bottles: Water hardness as the most relevant factor. *European Food Research and Technology*, *228*(5), 679–684. <https://doi.org/10.1007/s00217-008-0978-8>
- Boumeriamé, H., Da Silva, E. S., Cherevan, A. S., Chafik, T., Faria, J. L., & Eder, D. (2021). Layered double hydroxide (LDH)-based materials: A mini-review on strategies to improve the performance for photocatalytic water splitting. *Journal of Energy Chemistry*, *64*, 406–431. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.04.050>
- Carrasco, J. A., Romero, J., Varela, M., Hauke, F., Abellán, G., Hirsch, A., & Coronado, E. (2016). Alkoxide-intercalated NiFe-layered double hydroxides magnetic nanosheets as efficient water oxidation electrocatalysts. *Inorganic Chemistry Frontiers*, *3*(4), 478–487. <https://doi.org/10.1039/c6qi00009f>
- Chaillot, D., Bennici, S., & Brendlé, J. (2021). Layered double hydroxides and LDH-derived materials in chosen environmental applications: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, *28*(19), 24375–24405. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08498-6>
- Chen, D., Kannan, K., Tan, H., Zheng, Z., Feng, Y. L., Wu, Y., & Widelka, M. (2016). Bisphenol Analogues Other Than BPA: Environmental Occurrence, Human Exposure, and Toxicity-A Review. *Environmental Science & Technology*, *50*(11), 5438–5453. <https://doi.org/10.1021/ACS.EST.5B05387>
- Chen, X., Bao, H. H., Wu, W. K., Yan, S. Q., Sheng, J., Xu, Y. Y., Gu, C. L., Huang, K., Cao, H., Su, P. Y., Tao, F. B., & Hao, J. H. (2018). [Exposure to bisphenol A during maternal pregnancy and the emotional and behavioral impact on their preschool children]. *Zhonghua Liu Xing Bing Xue Za Zhi = Zhonghua Liuxingbingxue Zazhi*, *39*(2), 188–193. <https://doi.org/10.3760/CMA.J.ISSN.0254-6450.2018.02.010>
- Chitrakar, R., Makita, Y., Sonoda, A., & Hirotsu, T. (2011). Fe-Al layered double hydroxides

- in bromate reduction: Synthesis and reactivity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354(2), 798–803. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.11.010>
- Chung, E., Jeon, J., Yu, J., Lee, C., & Choo, J. (2015). Surface-enhanced Raman scattering aptasensor for ultrasensitive trace analysis of bisphenol A. *Biosensors & Bioelectronics*, 64, 560–565. <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2014.09.087>
- Coors, A., Jones, P. D., Giesy, J. P., & Ratte, H. T. (2003). Removal of estrogenic activity from municipal waste landfill leachate assessed with a bioassay based on reporter gene expression. *Environmental Science & Technology*, 37(15), 3430–3434. <https://doi.org/10.1021/ES0300158>
- Córdova, D. I. C., Borges, R. M., Arizaga, G. G. C., Wypych, F., & Krieger, N. (2009). Immobilization of laccase on hybrid layered double hydroxide. *Quimica Nova*, 32(6), 1495–1499. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422009000600025>
- Corrales, J., Kristofco, L. A., Baylor Steele, W., Yates, B. S., Breed, C. S., Spencer Williams, E., & Brooks, B. W. (2015). Global Assessment of Bisphenol A in the Environment: Review and Analysis of Its Occurrence and Bioaccumulation. *Dose-Response: A Publication of International Hormesis Society*, 13(3). <https://doi.org/10.1177/1559325815598308>
- Cosio, M. S., Pellicanò, A., Brunetti, B., & Fuenmayor, C. A. (2017). A simple hydroxylated multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode for rapid amperometric detection of bisphenol A. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 246, 673–679. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2017.02.104>
- Costa, D. G., Rocha, A. B., Diniz, R., Souza, W. F., Chiaro, S. S. X., & Leitão, A. A. (2010). Structural model proposition and thermodynamic and vibrational analysis of hydrotalcite-like compounds by DFT calculations. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(33), 14133–14140. https://doi.org/10.1021/JP1033646/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2010-033646_0004.GIF
- Csaba, G. (2014). Transgenerational Effects of Perinatal Hormonal Imprinting. In *Transgenerational Epigenetics*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-405944-3.00019-2>
- Czub, P. (n.d.). *Bisphenol-A*.
- de Matos, C. S., Nóbrega, M. M., Temperini, M. L. A., & Constantino, V. R. L. (2019). Hybrid

- Ni–Al layered double hydroxide: Characterization and in situ synchrotron XRD and vibrational spectroscopic studies under high-pressure. *Applied Clay Science*, 174(September 2018), 152–158. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.031>
- Deceuninck, Y., Bichon, E., Marchand, P., Boquien, C. Y., Legrand, A., Boscher, C., Antignac, J. P., & Le Bizec, B. (2015). Determination of bisphenol A and related substitutes/analogues in human breast milk using gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407(9), 2485–2497. <https://doi.org/10.1007/S00216-015-8469-9>
- Dong, J., Fang, Q., He, H., Zhang, Y., Xu, J., & Sun, Y. (2015). Electrochemical sensor based on EDTA intercalated into layered double hydroxides of magnesium and aluminum for ultra trace level detection of lead (II). *Microchimica Acta*, 182(3–4), 653–659. <https://doi.org/10.1007/S00604-014-1369-4/TABLES/2>
- Donohue, K. M., Miller, R. L., Perzanowski, M. S., Just, A. C., Hoepner, L. A., Arunajadai, S., Canfield, S., Resnick, D., Calafat, A. M., Perera, F. P., & Whyatt, R. M. (2013). Prenatal and postnatal bisphenol A exposure and asthma development among inner-city children. *The Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 131(3). <https://doi.org/10.1016/J.JACI.2012.12.1573>
- Electrochemistry. Principles, methods and applications. (1994). *Electrochimica Acta*, 39(6), 853. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)80035-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)80035-9)
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206. https://doi.org/10.1021/ACS.JCHEMED.7B00361/SUPPL_FILE/ED7B00361_SI_002.DOCX
- Epa, U., & of Inspector General, O. (2021). *OFFICE OF INSPECTOR GENERAL EPA’s Endocrine Disruptor Screening Program Has Made Limited Progress in Assessing Pesticides*. www.epa.gov/oig
- Ezoji, H., Rahimnejad, M., & Najafpour-Darzi, G. (2020). Advanced sensing platform for electrochemical monitoring of the environmental toxin; bisphenol A. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 190(December 2019), 110088. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.110088>
- Fahrenkopf, A., & Wagner, C. K. (2020). Bisphenol A (BPA) induces progesterone receptor

- expression in an estrogen receptor α -dependent manner in perinatal brain. *Neurotoxicology and Teratology*, 78(January), 106864. <https://doi.org/10.1016/j.ntt.2020.106864>
- Ferguson, K. K., Peterson, K. E., Lee, J. M., Mercado-García, A., Blank-Goldenberg, C., Téllez-Rojo, M. M., & Meeker, J. D. (2014). Prenatal and Peripubertal Phthalates and Bisphenol-A in Relation to Sex Hormones and Puberty in Boys. *Reproductive Toxicology (Elmsford, N.Y.)*, 0, 70. <https://doi.org/10.1016/J.REPROTOX.2014.06.002>
- Goh, K. H., Lim, T. T., & Dong, Z. (2008). Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*, 42(6–7), 1343–1368. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2007.10.043>
- Goulart, L. A., & Mascaro, L. H. (2016). GC electrode modified with carbon nanotubes and NiO for the simultaneous determination of bisphenol A, hydroquinone and catechol. *Electrochimica Acta*, 196, 48–55. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2016.02.174>
- Greenwell, H. C., Jones, W., Rugen-Hankey, S. L., Holliman, P. J., & Thompson, R. L. (2010). Efficient synthesis of ordered organo-layered double hydroxides. *Green Chemistry*, 12(4), 688–69. <https://doi.org/10.1039/b916301h>
- Grohs, M. N., Reynolds, J. E., Liu, J., Martin, J. W., Pollock, T., Lebel, C., Dewey, D., Kaplan, B. J., Field, C. J., Bell, R. C., Bernier, F. P., Cantell, M., Casey, L. M., Eliasziw, M., Farmer, A., Gagnon, L., Giesbrecht, G. F., Goonewardene, L., Johnston, D. W., ... Singhal, N. (2019). Prenatal maternal and childhood bisphenol a exposure and brain structure and behavior of young children. *Environmental Health : A Global Access Science Source*, 18(1). <https://doi.org/10.1186/S12940-019-0528-9>
- HASEGAWA, H., HIRAO, S., & SUZUKI, S. (2016). Liquid Chromatography-mass Spectrometric Analysis of p-cumylphenol and Bisphenol A in Environmental Waters in Nagoya City. *Journal of Environmental Chemistry*, 26(1), 21–26. <https://doi.org/10.5985/JEC.26.21>
- He, S., An, Z., Wei, M., Evans, D. G., & Duan, X. (2013). Layered double hydroxide-based catalysts: nanostructure design and catalytic performance. *Chemical Communications*, 49(53), 5912–5920. <https://doi.org/10.1039/C3CC42137F>
- Hegnerová, K., & Homola, J. (2010). Surface plasmon resonance sensor for detection of bisphenol A in drinking water. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 151(1), 177–179. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.09.025>

- Heli, H., Pishahang, J., & Amiri, H. B. (2016). Synthesis of hexagonal CoAl-layered double hydroxide nanosheets/carbon nanotubes composite for the non-enzymatic detection of hydrogen peroxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 768, 134–144. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2016.01.042>
- Hou, C., Tang, W., Zhang, C., Wang, Y., & Zhu, N. (2014). A novel and sensitive electrochemical sensor for bisphenol A determination based on carbon black supporting ferrocene oxide nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 144, 324–331. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2014.08.053>
- Huang, J., Zhang, X., Lin, Q., He, X., Xing, X., Huai, H., Lian, W., & Zhu, H. (2011). Electrochemical sensor based on imprinted sol-gel and nanomaterials for sensitive determination of bisphenol A. *Food Control*, 22(5), 786–791. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCONT.2010.11.017>
- Huang, J., Zhang, X., Liu, S., Lin, Q., He, X., Xing, X., & Lian, W. (2011). Electrochemical sensor for bisphenol A detection based on molecularly imprinted polymers and gold nanoparticles. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(11), 1323–1328. <https://doi.org/10.1007/S10800-011-0350-8/FIGURES/8>
- Huang, K. J., Liu, Y. J., Liu, Y. M., & Wang, L. L. (2014). Molybdenum disulfide nanoflower-chitosan-Au nanoparticles composites based electrochemical sensing platform for bisphenol A determination. *Journal of Hazardous Materials*, 276, 207–215. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2014.05.037>
- Huang, L., Wang, J., Gao, Y., Qiao, Y., Zheng, Q., Guo, Z., Zhao, Y., O'Hare, D., & Wang, Q. (2014). Synthesis of LiAl₂-layered double hydroxides for CO₂ capture over a wide temperature range. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(43), 18454–18462. <https://doi.org/10.1039/c4ta04065a>
- Huang, N., Liu, M., Li, H., Zhang, Y., & Yao, S. (2015). Synergetic signal amplification based on electrochemical reduced graphene oxide-ferrocene derivative hybrid and gold nanoparticles as an ultra-sensitive detection platform for bisphenol A. *Analytica Chimica Acta*, 853(1), 249–257. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2014.10.016>
- Huang, W., & Yang, C. (2008). Voltammetric Determination of Bisphenol A Using an Acetylene Black-Dihexadecyl Hydrogen Phosphate Composite Film-Modified Electrode. [Http://Dx.Doi.Org/10.1080/00032710701672608](http://dx.doi.org/10.1080/00032710701672608), 40(17), 3280–3289. <https://doi.org/10.1080/00032710701672608>

- Huang, Y., Li, X., & Zheng, S. (2016). A novel and label-free immunosensor for bisphenol A using rutin as the redox probe. *Talanta*, *160*, 241–246. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2016.07.017>
- Huang, Z., Zhao, J. L., Zhang, C. Y., Rao, W. L., Liang, G. H., Zhang, H., Liu, Y. H., Guan, Y. F., Zhang, H. Y., & Ying, G. G. (2021). Profile and removal of bisphenol analogues in hospital wastewater, landfill leachate, and municipal wastewater in South China. *Science of The Total Environment*, *790*, 148269. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.148269>
- Im, J., & Löffler, F. E. (2016). Fate of Bisphenol A in Terrestrial and Aquatic Environments. *Environmental Science and Technology*, *50*(16), 8403–8416. https://doi.org/10.1021/ACS.EST.6B00877/ASSET/IMAGES/MEDIUM/ES-2016-00877B_0004.GIF
- Inayat, A., Klumpp, M., & Schwieger, W. (2011). The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion. *Applied Clay Science*, *51*(4), 452–459. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2011.01.008>
- Isa, I. M., Sharif, S. N. M., Hashim, N., & Ghani, S. A. (2015). Amperometric determination of nanomolar mercury(II) by layered double nanocomposite of zinc/aluminium hydroxide-3(4-methoxyphenyl)propionate modified single-walled carbon nanotube paste electrode. *Ionics* *21:10*, *21*(10), 2949–2958. <https://doi.org/10.1007/S11581-015-1466-3>
- Iyi, N., Yamada, H., & Sasaki, T. (2011). Deintercalation of carbonate ions from carbonate-type layered double hydroxides (LDHs) using acid-alcohol mixed solutions. *Applied Clay Science*, *54*(2), 132–137. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.07.017>
- Jalal, N., Surendranath, A. R., Pathak, J. L., Yu, S., & Chung, C. Y. (2018). Bisphenol A (BPA) the mighty and the mutagenic. *Toxicology Reports*, *5*(June 2017), 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2017.12.013>
- Jensen, T. K., Mustieles, V., Bleses, D., Frederiksen, H., Trecca, F., Schoeters, G., Andersen, H. R., Grandjean, P., Kyhl, H. B., Juul, A., Bilenberg, N., & Andersson, A. M. (2019). Prenatal bisphenol A exposure is associated with language development but not with ADHD-related behavior in toddlers from the Odense Child Cohort. *Environmental Research*, *170*, 398–405. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2018.12.055>
- Ji, H., Miao, M., Liang, H., Shi, H., Ruan, D., Li, Y., Wang, J., & Yuan, W. (2018). Exposure

- of environmental Bisphenol A in relation to routine sperm parameters and sperm movement characteristics among fertile men. *Scientific Reports* 2018 8:1, 8(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-35787-5>
- Jing, P., Zhang, X., Wu, Z., Bao, L., Xu, Y., Liang, C., & Cao, W. (2015). Electrochemical sensing of bisphenol A by graphene-1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate modified electrode. *Talanta*, 141, 41–46. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2015.03.042>
- Juan-García, A., Gallego, C., & Font, G. (2015). Toxicidad del Bisfenol A: Revisión. *Revista de Toxicologia*, 32(2), 144–160.
- Kalali, E. N., Wang, X., & Wang, D. Y. (2015). Functionalized layered double hydroxide-based epoxy nanocomposites with improved flame retardancy and mechanical properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(13), 6819–6826. <https://doi.org/10.1039/C5TA00010F>
- Kanagavalli, P., & Senthil Kumar, S. (2018). Stable and Sensitive Amperometric Determination of Endocrine Disruptor Bisphenol A at Residual Metal Impurities Within SWCNT. *Electroanalysis*, 30(3), 445–452. <https://doi.org/10.1002/elan.201700596>
- Karnam, S. S., Ghosh, R. C., Mondal, S., & Mondal, M. (2015). Evaluation of subacute bisphenol - A toxicity on male reproductive system. *Veterinary World*, 8(6), 738–744. <https://doi.org/10.14202/VETWORLD.2015.738-744>
- 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. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2021.130287>
- Kaykhahi, M., Yavari, E., Sargazi, G., & Ebrahimi, A. K. (2020). Highly Sensitive Determination of Bisphenol A in Bottled Water Samples by HPLC after Its Extraction by a Novel Th-MOF Pipette-Tip Micro-SPE. *Journal of Chromatographic Science*, 58(4), 373–382. <https://doi.org/10.1093/CHROMSCI/BMZ111>
- Khan, D., & Ansar Ahmed, S. (2015). Epigenetic regulation of non-lymphoid cells by bisphenol a, a model endocrine disruptor: Potential implications for immunoregulation. *Frontiers in Endocrinology*, 6(JUN), 1–7. <https://doi.org/10.3389/fendo.2015.00091>
- Khan, M. R., Alammari, A. M., Aqel, A., & Azam, M. (2021). Trace analysis of environmental endocrine disrupting contaminant bisphenol a in canned, glass and polyethylene

- terephthalate plastic carbonated beverages of diverse flavors and origin. *Food Science and Technology (Brazil)*, *41*(1), 210–217. <https://doi.org/10.1590/fst.03420>
- Kim, A., Varga, I., Adhikari, A., & Patel, R. (2021). Recent Advances in Layered Double Hydroxide-Based Electrochemical and Optical Sensors. *Nanomaterials*, *11*(11). <https://doi.org/10.3390/NANO11112809>
- Kubwabo, C., Kosarac, I., Stewart, B., Gauthier, B. R., Lalonde, K., & Lalonde, P. J. (2009). Migration of bisphenol A from plastic baby bottles, baby bottle liners and reusable polycarbonate drinking bottles. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, *26*(6), 928–937. <https://doi.org/10.1080/02652030802706725>
- Kunene, K., Sabela, M., Kanchi, S., & Bisetty, K. (2018). High Performance Electrochemical Biosensor for Bisphenol A Using Screen Printed Electrodes Modified with Multiwalled Carbon Nanotubes Functionalized with Silver-Doped Zinc Oxide. *Waste and Biomass Valorization 2018 11:3*, *11*(3), 1085–1096. <https://doi.org/10.1007/S12649-018-0505-5>
- Lavín, Á., de Vicente, J., Holgado, M., Laguna, M. F., Casquel, R., Santamaría, B., Maigler, M. V., Hernández, A. L., & Ramírez, Y. (2018). On the determination of uncertainty and limit of detection in label-free biosensors. *Sensors (Switzerland)*, *18*(7). <https://doi.org/10.3390/s18072038>
- Lee, I., Kim, S., Kim, K. T., Kim, S., Park, S., Lee, H., Jeong, Y., Lim, J. E., Moon, H. B., & Choi, K. (2018). Bisphenol A exposure through receipt handling and its association with insulin resistance among female cashiers. *Environment International*, *117*, 268–275. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2018.05.013>
- Lee, M. R., Park, H., Bae, S., Lim, Y. H., Kim, J. H., Cho, S. H., & Hong, Y. C. (2014). Urinary bisphenol A concentrations are associated with abnormal liver function in the elderly: a repeated panel study. *Journal of Epidemiology and Community Health*, *68*(4), 312–317. <https://doi.org/10.1136/JECH-2013-202548>
- Leung, Y. K., Govindarajah, V., Cheong, A., Veevers, J., Song, D., Gear, R., Zhu, X., Ying, J., Kendler, A., Medvedovic, M., Belcher, S., & Ho, S. M. (2017). Gestational high-fat diet and bisphenol A exposure heightens mammary cancer risk. *Endocrine-Related Cancer*, *24*(7), 345. <https://doi.org/10.1530/ERC-17-0006>
- Li, J., Kuang, D., Feng, Y., Zhang, F., & Liu, M. (2011). Voltammetric determination of bisphenol A in food package by a glassy carbon electrode modified with carboxylated

- multi-walled carbon nanotubes. *Microchimica Acta*, 172(3–4), 379–386.
<https://doi.org/10.1007/S00604-010-0512-0/TABLES/2>
- Li, Lei, Hui, K. S., Hui, K. N., Xia, Q., Fu, J., & Cho, Y. R. (2017). Facile synthesis of NiAl layered double hydroxide nanoplates for high-performance asymmetric supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 721, 803–812.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.062>
- Li, Li, Gu, W., Chen, J., Chen, W., & Xu, Z. P. (2014). Co-delivery of siRNAs and anti-cancer drugs using layered double hydroxide nanoparticles. *Biomaterials*, 35(10), 3331–3339.
<https://doi.org/10.1016/J.BIOMATERIALS.2013.12.095>
- Li, M., Zhu, J. E., Zhang, L., Chen, X., Zhang, H., Zhang, F., Xu, S., & Evans, D. G. (2011). Facile synthesis of NiAl-layered double hydroxide/graphene hybrid with enhanced electrochemical properties for detection of dopamine. *Nanoscale*, 3(10), 4240–4246.
<https://doi.org/10.1039/c1nr10592b>
- Li, S. S., Jiang, M., Jiang, T. J., Liu, J. H., Guo, Z., & Huang, X. J. (2017). Competitive adsorption behavior toward metal ions on nano-Fe/Mg/Ni ternary layered double hydroxide proved by XPS: Evidence of selective and sensitive detection of Pb(II). *Journal of Hazardous Materials*, 338, 1–10.
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2017.05.017>
- Li, Y., Zhang, H., Kuang, H., Fan, R., Cha, C., Li, G., Luo, Z., & Pang, Q. (2018). Relationship between bisphenol A exposure and attention-deficit/hyperactivity disorder: A case-control study for primary school children in Guangzhou, China. *Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987)*, 235, 141–149. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2017.12.056>
- Li, Z., Zeng, H. Y., Cao, X. J., Li, H. B., Long, Y. W., Feng, B., & Lv, S. B. (2021). High-sensitive sensor for the simultaneous determination of phenolics based on multi-walled carbon nanotube/NiCoAl hydrotalcite electrode material. *Microchimica Acta*, 188(9).
<https://doi.org/10.1007/s00604-021-04948-1>
- Liang, H., Miao, X., & Gong, J. (2012). One-step fabrication of layered double hydroxides/graphene hybrid as solid-phase extraction for stripping voltammetric detection of methyl parathion. *Electrochemistry Communications*, 20(1), 149–152.
<https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2012.04.010>
- Liu, X., Matsushima, A., Shimohigashi, M., & Shimohigashi, Y. (2014). A characteristic back support structure in the bisphenol A-binding pocket in the human nuclear receptor ERR γ .

PloS One, 9(6). <https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0101252>

- Liu, Yang, Yao, L., He, L., Liu, N., & Piao, Y. (2019). Electrochemical Enzyme Biosensor Bearing Biochar Nanoparticle as Signal Enhancer for Bisphenol A Detection in Water. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 19(7). <https://doi.org/10.3390/S19071619>
- Liu, Yujie, Liu, Y., & Liu, B. (2016). A dual-signaling strategy for ultrasensitive detection of bisphenol A by aptamer-based electrochemical biosensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 781, 265–271. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2016.06.048>
- Lu, B., Liu, M., Shi, H., Huang, X., & Zhao, G. (2013). A Novel Photoelectrochemical Sensor for Bisphenol A with High Sensitivity and Selectivity Based on Surface Molecularly Imprinted Polypyrrole Modified TiO₂ Nanotubes. *Electroanalysis*, 25(3), 771–779. <https://doi.org/10.1002/elan.201200585>
- Lu, L., Zhang, L., Zhang, X., Huan, S., Shen, G., & Yu, R. (2010). A novel tyrosinase biosensor based on hydroxyapatite–chitosan nanocomposite for the detection of phenolic compounds. *Analytica Chimica Acta*, 665(2), 146–151. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2010.03.033>
- Lu, Y., Li, M., Ding, M., Liu, G., Zhang, Y., & Wang, S. (2016). Detection of bisphenol-A using electrochemical immunosensor: Comparison between competition and displacement format assay. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 779, 34–38. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2016.05.039>
- Lu, Z., Xu, W., Zhu, W., Yang, Q., Lei, X., Liu, J., Li, Y., Sun, X., & Duan, X. (2014). Three-dimensional NiFe layered double hydroxide film for high-efficiency oxygen evolution reaction. *Chemical Communications*, 50(49), 6479–6482. <https://doi.org/10.1039/c4cc01625d>
- Ma, Y., Liu, H., Wu, J., Yuan, L., Wang, Y., Du, X., Wang, R., Marwa, P. W., Petlulu, P., Chen, X., & Zhang, H. (2019). The adverse health effects of bisphenol A and related toxicity mechanisms. *Environmental Research*, 176(June). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108575>
- Madej, M., Kochana, J., & Baś, B. (2019). Determination of viloxazine by differential pulse voltammetry with boron-doped diamond electrode. *Monatshefte Fur Chemie*, 150(9), 1655–1665. <https://doi.org/10.1007/s00706-019-2380-6>
- Magesa, F., Wu, Y., Tian, Y., Vianney, J. M., Buza, J., He, Q., & Tan, Y. (2019). Graphene and graphene like 2D graphitic carbon nitride: Electrochemical detection of food

- colorants and toxic substances in environment. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 23, e00064. <https://doi.org/10.1016/J.TEAC.2019.E00064>
- Maiolini, E., Ferri, E., Pitasi, A. L., Montoya, A., Di Giovanni, M., Errani, E., & Girotti, S. (2014). Bisphenol A determination in baby bottles by chemiluminescence enzyme-linked immunosorbent assay, lateral flow immunoassay and liquid chromatography tandem mass spectrometry. *The Analyst*, 139(1), 318–324. <https://doi.org/10.1039/C3AN00552F>
- Manfo, F. P. T., Jubendradass, R., Nantia, E. A., Moundipa, P. F., & Mathur, P. (2014). Adverse effects of bisphenol A on male reproductive function. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 228, 57–82. https://doi.org/10.1007/978-3-319-01619-1_3
- Mart, A., Daniel, L., Ricardo, E., Mart, N., Flores-ram, R., Garc, E., & Marisol, L. (2019). *Ibarra2019.Pdf*.
- Martínez-Peña, A. A., Rivera-Baños, J., Méndez-Carrillo, L. L., Ramírez-Solano, M. I., Galindo-Bustamante, A., Páez-Franco, J. C., Morimoto, S., González-Mariscal, L., Cruz, M. E., & Mendoza-Rodríguez, C. A. (2017). Perinatal administration of bisphenol A alters the expression of tight junction proteins in the uterus and reduces the implantation rate. *Reproductive Toxicology (Elmsford, N.Y.)*, 69, 106–120. <https://doi.org/10.1016/J.REPROTOX.2017.02.009>
- Masoner, J. R., Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Cozzarelli, I. M., Gray, J. L., & Schwab, E. A. (2014). Contaminants of emerging concern in fresh leachate from landfills in the conterminous United States. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16(10), 2335–2354. <https://doi.org/10.1039/C4EM00124A>
- Menale, C., Mita, D. G., Diano, N., & Diano, S. (2016). Adverse Effects of Bisphenol A Exposure on Glucose Metabolism Regulation. *The Open Biotechnology Journal*, 10(1), 122–130. <https://doi.org/10.2174/1874070701610010122>
- Metwally, F. M., Rashad, H., Zeidan, H. M., Kilany, A., & Abdol Raouf, E. R. (2018). Study of the Effect of Bisphenol A on Oxidative Stress in Children with Autism Spectrum Disorders. *Indian Journal of Clinical Biochemistry*, 33(2), 196. <https://doi.org/10.1007/S12291-017-0667-0>
- 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>
- Miyagawa, S., Sato, T., & Iguchi, T. (2016). Bisphenol A, Part 2. Recommendations for risk management. In *Handbook of Hormones*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801028-0.00492-X>
- Mo, R., Liu, H., Lai, R., Deng, G., Zhang, Z., Pei, Z., Li, H., & Xia, E. (2016). Ultrasound-Assisted Upper Liquid Microextraction Coupled to Molecular Fluorescence for Detection of Bisphenol A in Commercial Beverages. *Food Analytical Methods* 2016 10:5, 10(5), 1575–1581. <https://doi.org/10.1007/S12161-016-0714-0>
- Moczko, E., Istamboulie, G., Calas-Blanchard, C., Rouillon, R., & Noguier, T. (2012). Biosensor employing screen-printed PEDOT:PSS for sensitive detection of phenolic compounds in water. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50(11), 2286–2292. <https://doi.org/10.1002/POLA.26009>
- Moghadam, Z. A., Mirlohi, M., Pourzamani, H., Malekpour, A., Amininoor, Z., & Merasi, M. R. (2015). Exposure assessment of Bisphenol A intake from polymeric baby bottles in formula-fed infants aged less than one year. *Toxicology Reports*, 2, 1273–1280. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2015.09.002>
- Moreno, M. J., D'Arienzo, P., Manclús, J. J., & Montoya, Á. (2011). Development of monoclonal antibody-based immunoassays for the analysis of bisphenol A in canned vegetables. *Journal of Environmental Science and Health. Part. B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 46(6), 509–517. <https://doi.org/10.1080/03601234.2011.583871>
- Narevski, A. C., Novaković, M. I., Petrović, M. Z., Mihajlović, I. J., Maoduš, N. B., & Vujić, G. V. (2021). Occurrence of bisphenol A and microplastics in landfill leachate: lessons from South East Europe. *Environmental Science and Pollution Research* 2021 28:31, 28(31), 42196–42203. <https://doi.org/10.1007/S11356-021-13705-Z>
- Naseem, S., Gevers, B., Boldt, R., Labuschagné, F. J. W. J., & Leuteritz, A. (2019). Comparison of transition metal (Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) containing tri-metal layered double hydroxides (LDHs) prepared by urea hydrolysis. *RSC Advances*, 9(6), 3030–3040. <https://doi.org/10.1039/c8ra10165e>
- Ndlovu, T., Arotiba, O. A., Sampath, S., Krause, R. W., & Mamba, B. B. (2012). An Exfoliated Graphite-Based Bisphenol A Electrochemical Sensor. *Sensors* 2012, Vol. 12, Pages 11601-11611, 12(9), 11601–11611. <https://doi.org/10.3390/S120911601>

- Nicotera, I., Angjeli, K., Coppola, L., Enotiadis, A., Pedicini, R., Carbone, A., & Gournis, D. (2015). Composite polymer electrolyte membranes based on Mg–Al layered double hydroxide (LDH) platelets for H₂/air-fed fuel cells. *Solid State Ionics*, *276*, 40–46. <https://doi.org/10.1016/J.SSI.2015.03.037>
- Nika, M. C., Ntaiou, K., Elytis, K., Thomaidi, V. S., Gatidou, G., Kalantzi, O. I., Thomaidis, N. S., & Stasinakis, A. S. (2020). Wide-scope target analysis of emerging contaminants in landfill leachates and risk assessment using Risk Quotient methodology. *Journal of Hazardous Materials*, *394*, 122493. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.122493>
- Niu, X., Yang, W., Wang, G., Ren, J., Guo, H., & Gao, J. (2013). A novel electrochemical sensor of bisphenol A based on stacked graphene nanofibers/gold nanoparticles composite modified glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, *98*, 167–175. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2013.03.064>
- Ntsendwana, B., Mamba, B. B., Sampath, S., & Arotiba, O. A. (2012). Electrochemical Detection of Bisphenol A Using Graphene-Modified Glassy Carbon Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci*, *7*, 3501–3512. www.electrochemsci.org
- Nyambo, C., Songtipya, P., Manias, E., Jimenez-Gasco, M. M., & Wilkie, C. A. (2008). Effect of MgAl-layered double hydroxide exchanged with linear alkyl carboxylates on fire-retardancy of PMMA and PS. *Journal of Materials Chemistry*, *18*(40), 4827–4838. <https://doi.org/10.1039/b806531d>
- Palanza, P., Gioiosa, L., vom Saal, F. S., & Parmigiani, S. (2008). Effects of developmental exposure to bisphenol A on brain and behavior in mice. *Environmental Research*, *108*(2), 150–157. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2008.07.023>
- Panda, H. S., Srivastava, R., & Bahadur, D. (2008). Shape and size control of nano dispersed Mg/Al layered double hydroxide. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *8*(8), 4218–4223. <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.AN22>
- Pang, Y. H., Huang, Y. Y., Wang, L., Shen, X. F., & Wang, Y. Y. (2020). Determination of bisphenol A and bisphenol S by a covalent organic framework electrochemical sensor. *Environmental Pollution*, *263*, 114616. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114616>
- Pant, M. K., Ahmad, A. H., Naithani, M., Pandey, H. S., Pandey, M., & Pant, J. (2020). Effect of exposure of plastic infant feeding bottle leached water on biochemical, morphological and oxidative stress parameters in rats. *Toxics*, *8*(2), 1–13. <https://doi.org/10.3390/TOXICS8020034>

- Patisaul, H. B. (2020). Achieving CLARITY on bisphenol A, brain and behaviour. *Journal of Neuroendocrinology*, 32(1), e12730. <https://doi.org/10.1111/JNE.12730>
- Peña-Álvarez, A., & Castillo-Alanís, A. (2015). Identificación y cuantificación de contaminantes emergentes en aguas residuales por microextracción en fase sólida-cromatografía de gases-espectrometría de masas (MEFS-CG-EM). *Tip*, 18(1), 29–42. <https://doi.org/10.1016/j.recqb.2015.05.003>
- Peng, C., Ran, N., Wan, G., Zhao, W., Kuang, Z., Lu, Z., Sun, C., Liu, J., Wang, L., & Chen, H. (2020). Engineering Active Fe Sites on Nickel–Iron Layered Double Hydroxide through Component Segregation for Oxygen Evolution Reaction. *ChemSusChem*, 13(4), 811–818. <https://doi.org/10.1002/cssc.201902841>
- Pinney, S. E., Mesaros, C. A., Snyder, N. W., Busch, C. M., Xiao, R., Aijaz, S., Ijaz, N., Blair, I. A., & Manson, J. M. (2017). Second trimester amniotic fluid bisphenol A concentration is associated with decreased birth weight in term infants. *Reproductive Toxicology (Elmsford, N.Y.)*, 67, 1–9. <https://doi.org/10.1016/J.REPROTOX.2016.11.007>
- Poorahong, S., Thammakhet, C., Thavarungkul, P., Limbut, W., Numnuam, A., & Kanatharana, P. (2012). Amperometric sensor for detection of bisphenol A using a pencil graphite electrode modified with polyaniline nanorods and multiwalled carbon nanotubes. *Microchimica Acta*, 176(1–2), 91–99. <https://doi.org/10.1007/S00604-011-0698-9/TABLES/2>
- Pourfaraj, R., Fatemi, S. J., Kazemi, S. Y., & Biparva, P. (2017). Synthesis of hexagonal mesoporous MgAl LDH nanoplatelets adsorbent for the effective adsorption of Brilliant Yellow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 508, 65–74. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.101>
- Prevot, V., & Tokudome, Y. (2017). 3D hierarchical and porous layered double hydroxide structures: an overview of synthesis methods and applications. *Journal of Materials Science*, 52(19), 11229–11250. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1067-9>
- PROPOSED RISK MANAGEMENT APPROACH for.* (n.d.).
- Qu, Y., Ma, M., Wang, Z., Zhan, G., Li, B., Wang, X., Fang, H., Zhang, H., & Li, C. (2013). Sensitive amperometric biosensor for phenolic compounds based on graphene–silk peptide/tyrosinase composite nanointerface. *Biosensors and Bioelectronics*, 44(1), 85–88. <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2013.01.011>
- Ragavan, K. V., Rastogi, N. K., & Thakur, M. S. (2013). Sensors and biosensors for analysis

- of bisphenol-A. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 52, 248–260. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.09.006>
- Rahman, M. A., Shiddiky, M. J. A., Park, J. S., & Shim, Y. B. (2007). An impedimetric immunosensor for the label-free detection of bisphenol A. *Biosensors and Bioelectronics*, 22(11), 2464–2470. <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2006.09.010>
- Rais, N. S. M., Isa, I. M., Hashim, N., Saidin, M. I., Yazid, S. N. A. M., Ahmad, M. S., Zainul, R., Suyanta, & Mukdasai, S. (2019). Simultaneously determination of bisphenol A and uric acid by zinc/aluminum-layered double hydroxide-2-(2,4-dichlorophenoxy) propionate paste electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 14(8), 7911–7924. <https://doi.org/10.20964/2019.08.75>
- Rajasärkkä, J., & Virta, M. (2013). Characterization of a bisphenol A specific yeast bioreporter utilizing the bisphenol A-targeted receptor. *Analytical Chemistry*, 85(21), 10067–10074. <https://doi.org/10.1021/AC401614C>
- Rather, J. A., & De Wael, K. (2013). Fullerene-C60 sensor for ultra-high sensitive detection of bisphenol-A and its treatment by green technology. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176, 110–117. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2012.08.081>
- Ravuru, S. S., Jana, A., & De, S. (2019). Synthesis of NiAl- layered double hydroxide with nitrate intercalation: Application in cyanide removal from steel industry effluent. *Journal of Hazardous Materials*, 373(January), 791–800. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.122>
- Rodríguez-Carrillo, A., Mustieles, V., Pérez-Lobato, R., Molina-Molina, J. M., Reina-Pérez, I., Vela-Soria, F., Rubio, S., Olea, N., & Fernández, M. F. (2019). Bisphenol A and cognitive function in school-age boys: Is BPA predominantly related to behavior? *Neurotoxicology*, 74, 162–171. <https://doi.org/10.1016/J.NEURO.2019.06.006>
- Saha, K., Agasti, S. S., Kim, C., Li, X., & Rotello, V. M. (2012). Gold Nanoparticles in Chemical and Biological Sensing. *Chemical Reviews*, 112(5), 2739. <https://doi.org/10.1021/CR2001178>
- Sajid, M. (2017). Porous membrane protected micro-solid-phase extraction: A review of features, advancements and applications. In *Analytica Chimica Acta* (Vol. 965, pp. 36–53). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.02.023>
- Sajid, M., Basheer, C., Daud, M., & Alsharaa, A. (2017). Evaluation of layered double hydroxide/graphene hybrid as a sorbent in membrane-protected stir-bar supported micro-

- solid-phase extraction for determination of organochlorine pesticides in urine samples. *Journal of Chromatography A*, 1489, 1–8. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2017.01.089>
- Shen, Y., Zheng, Y., Jiang, J., Liu, Y., Luo, X., Shen, Z., Chen, X., Wang, Y., Dai, Y., Zhao, J., Liang, H., Chen, A., & Yuan, W. (2015). Higher Urinary Bisphenol A Concentration Is Associated with Unexplained Recurrent Miscarriage Risk: Evidence from a Case-Control Study in Eastern China. *PLoS ONE*, 10(5). <https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0127886>
- Shu, X., Tang, S., Peng, C., Gao, R., Yang, S., Luo, T., Cheng, Q., Wang, Y., Wang, Z., Zhen, Q., Hu, J., & Li, Q. (2018). Bisphenol A is not associated with a 5-year incidence of type 2 diabetes: a prospective nested case-control study. *Acta Diabetologica*, 55(4), 369–375. <https://doi.org/10.1007/S00592-018-1104-4>
- Simões, F. R., & Xavier, M. G. (2017). Electrochemical Sensors. *Nanoscience and Its Applications*, 155–178. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49780-0.00006-5>
- Smalenskaite, A., Vieira, D. E. L., Salak, A. N., Ferreira, M. G. S., Katelnikovas, A., & Kareiva, A. (2017). A comparative study of co-precipitation and sol-gel synthetic approaches to fabricate cerium-substituted Mg[*sbn*]Al layered double hydroxides with luminescence properties. *Applied Clay Science*, 143(December 2016), 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.036>
- Sokol, D., Vieira, D. E. L., Zarkov, A., Ferreira, M. G. S., Beganskiene, A., Rubanik, V. V., Shilin, A. D., Kareiva, A., & Salak, A. N. (2019). Sonication accelerated formation of Mg-Al-phosphate layered double hydroxide via sol-gel prepared mixed metal oxides. *Scientific Reports*, 9(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46910-5>
- Sriram, B., N. Baby, J., Wang, S. F., Ranjitha M., R., Govindasamy, M., & George, M. (2020). Eutectic Solvent-Mediated Synthesis of NiFe-LDH/Sulfur-Doped Carbon Nitride Arrays: Investigation of Electrocatalytic Activity for the Dimetridazole Sensor in Human Sustenance. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(48), 17772–17782. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06070>
- Suryadi, H., Naja, F., & Harahap, Y. (2018). Detection of bisphenol a contamination in canned carbonated beverages by gas chromatography. *International Journal of Applied Pharmaceutics*, 10(Special Issue 1), 116–119. <https://doi.org/10.22159/ijap.2018.v10s1.24>

- Tajik, S., Beitollahi, H., Nejad, F. G., Zhang, K., Van Le, Q., Jang, H. W., Kim, S. Y., & Shokouhimehr, M. (2020). Recent Advances in Electrochemical Sensors and Biosensors for Detecting Bisphenol A. *Sensors (Basel, Switzerland)*, *20*(12), 1–18. <https://doi.org/10.3390/S20123364>
- Tan, F., Cong, L., Li, X., Zhao, Q., Zhao, H., Quan, X., & Chen, J. (2016). An electrochemical sensor based on molecularly imprinted polypyrrole/graphene quantum dots composite for detection of bisphenol A in water samples. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *233*, 599–606. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2016.04.146>
- Teppala, S., Madhavan, S., & Shankar, A. (2012). Bisphenol A and Metabolic Syndrome: Results from NHANES. *International Journal of Endocrinology*, *2012*. <https://doi.org/10.1155/2012/598180>
- Tonelli, D., Gualandi, I., Musella, E., & Scavetta, E. (2021). Synthesis and characterization of layered double hydroxides as materials for electrocatalytic applications. *Nanomaterials*, *11*(3), 1–20. <https://doi.org/10.3390/nano11030725>
- Tonini, C., Segatto, M., Gagliardi, S., Bertoli, S., Leone, A., Barberio, L., Mandalà, M., & Pallottini, V. (2020). Maternal Dietary Exposure to Low-Dose Bisphenol A Affects Metabolic and Signaling Pathways in the Brain of Rat Fetuses. *Nutrients 2020, Vol. 12, Page 1448*, *12*(5), 1448. <https://doi.org/10.3390/NU12051448>
- Tse, L. A., Lee, P. M. Y., Ho, W. M., Lam, A. T., Lee, M. K., Ng, S. S. M., He, Y., Leung, K. sing, Hartle, J. C., Hu, H., Kan, H., Wang, F., & Ng, C. F. (2017). Bisphenol A and other environmental risk factors for prostate cancer in Hong Kong. *Environment International*, *107*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2017.06.012>
- Tsekeli, T. R., Sebokolodi, T. I., Karimi-Maleh, H., & Arotiba, O. A. (2021). A Silver-Loaded Exfoliated Graphite Nanocomposite Anti-Fouling Electrochemical Sensor for Bisphenol A in Thermal Paper Samples. *ACS Omega*, *6*(14), 9401–9409. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.0C05836/SUPPL_FILE/AO0C05836_SI_001.PDF
- Tu, X., Yan, L., Luo, X., Luo, S., & Xie, Q. (2009). Electroanalysis of bisphenol a at a multiwalled carbon nanotubes-gold nanoparticles modified glassy carbon electrode. *Electroanalysis*, *21*(22), 2491–2494. <https://doi.org/10.1002/ELAN.200900195>
- Vahedi, M., Saeedi, A., Poorbaghi, S. L., Sepehrimanesh, M., & Fattahi, M. (2016). Metabolic and endocrine effects of bisphenol A exposure in market seller women with polycystic

- ovary syndrome. *Environmental Science and Pollution Research International*, 23(23), 23546–23550. <https://doi.org/10.1007/S11356-016-7573-5>
- Valeikiene, L., Paitian, R., Grigoraviciute-Puroniene, I., Ishikawa, K., & Kareiva, A. (2019). Transition metal substitution effects in sol-gel derived Mg_{3-x}M_x/Al₁ (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) layered double hydroxides. *Materials Chemistry and Physics*, 237(April), 121863. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121863>
- 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>
- Vasti, C., Pfaffen, V., Ambroggio, E., Galiano, M. R., Rojas, R., & Giacomelli, C. E. (2017). A systematic approach to the synthesis of LDH nanoparticles by response surface methodology. *Applied Clay Science*, 137, 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.023>
- Velasco, J. I., Ardanuy, M., & Antunes, M. (2012). Layered double hydroxides (LDHs) as functional fillers in polymer nanocomposites. In *Advances in Polymer Nanocomposites: Types and Applications*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9780857096241.1.91>
- Venton, B. J., & DiScenza, D. J. (2020). Voltammetry. *Electrochemistry for Bioanalysis*, 27–50. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821203-5.00004-X>
- Vitku-Kubatova, J., Kolatorova, L., Franekova, L., Blahos, J., Simkova, M., Duskova, M., Skodova, T., & Starka, L. (2018). Endocrine disruptors of the bisphenol and paraben families and bone metabolism. *Physiological Research*, 67(Suppl 3), S455–S464. <https://doi.org/10.33549/PHYSIOLRES.934005>
- Vlamidis, Y., Scavetta, E., Gazzano, M., & Tonelli, D. (2016). Iron vs Aluminum Based Layered Double Hydroxides as Water Splitting Catalysts. *Electrochimica Acta*, 188, 653–660. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.059>
- vom Saal, F. S., & Hughes, C. (2005). An extensive new literature concerning low-dose effects of bisphenol A shows the need for a new risk assessment. *Environmental Health Perspectives*, 113(8), 926–933. <https://doi.org/10.1289/ehp.7713>
- Vuksanović, M. M., Egelja, A., Barudžija, T., Tomić, N., Petrović, M., Marinković, A., Radojević, V., & Heinemann, R. J. (2021). Inorganically modified particles FeAl-

- LDH@SiO₂ as reinforcement in poly (methyl) methacrylate matrix composite. *Royal Society Open Science*, 8(9). <https://doi.org/10.1098/rsos.210835>
- Wang, H., Yang, F., Yang, Z., Yang, H., & Wu, Y. (2020). Synthesis, characterization, and hydrotreating activity of niw presulfurized catalysts prepared via a tetrathiotungstate-intercalated NiAl LDH. *ACS Omega*, 5(37), 23854–23865. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03105>
- Wang, Xue, Li, M., Wu, M., Shi, Y., Yang, J., Shan, J., & Liu, L. (2018). Simultaneous determination of bisphenol A and bisphenol S using multi-walled carbon nanotubes modified electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 13(12), 11906–11922. <https://doi.org/10.20964/2018.12.80>
- Wang, Xuejin, Zhu, X., & Meng, X. (2017). Preparation of a Mg/Al/Fe layered supramolecular compound and application for removal of Cr(VI) from laboratory wastewater. *RSC Advances*, 7(56), 34984–34993. <https://doi.org/10.1039/c7ra04646d>
- Wang, Y., Wang, Z., Rui, Y., & Li, M. (2015). Horseradish peroxidase immobilization on carbon nanodots/CoFe layered double hydroxides: Direct electrochemistry and hydrogen peroxide sensing. *Biosensors and Bioelectronics*, 64, 57–62. <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2014.08.054>
- Wang, Z., Liu, H., & Liu, S. (2017). Low-Dose Bisphenol A Exposure: A Seemingly Instigating Carcinogenic Effect on Breast Cancer. *Advanced Science*, 4(2). <https://doi.org/10.1002/advs.201600248>
- Wijitwongwan, R., Intasa-Ard, S., & Ogawa, M. (2019). Preparation of layered double hydroxides toward precisely designed hierarchical organization. *ChemEngineering*, 3(3), 1–22. <https://doi.org/10.3390/chemengineering3030068>
- Wisniewski, P., Romano, R. M., Kizys, M. M. L., Oliveira, K. C., Kasamatsu, T., Giannocco, G., Chiamolera, M. I., Dias-da-Silva, M. R., & Romano, M. A. (2015). Adult exposure to bisphenol A (BPA) in Wistar rats reduces sperm quality with disruption of the hypothalamic-pituitary-testicular axis. *Toxicology*, 329, 1–9. <https://doi.org/10.1016/J.TOX.2015.01.002>
- Wolstenholme, J. T., Rissman, E. F., & Connelly, J. J. (2011). The role of Bisphenol A in shaping the brain, epigenome and behavior. *Hormones and Behavior*, 59(3), 296–305. <https://doi.org/10.1016/j.yhbeh.2010.10.001>
- Wu, S., Yun, J. M., & Kim, K. H. (2017). Solvothermal Synthesis of Nickel–Aluminum

- Layered Double Hydroxide Nanosheet Arrays on Nickel Foam as Binder-Free Electrodes for Supercapacitors. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 27(6), 1933–1940. <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0664-z>
- Xiaoliang Fan, Cao, Q., Meng, F., Song, B., Bai, Z., Zhao, Y., Chen, D., Zhou, Y., & Song, M. (2021). A Fenton-like system of biochar loading Fe–Al layered double hydroxides (FeAl-LDH@BC) / H₂O₂ for phenol removal. *Chemosphere*, 266, 128992. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128992>
- Xing, Y., Wu, G., Ma, Y., Yu, Y., Yuan, X., & Zhu, X. (2019). Electrochemical detection of bisphenol B based on poly(Prussian blue)/carboxylated multiwalled carbon nanotubes composite modified electrode. *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, 148, 106940. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2019.106940>
- Xu, J., Song, Y., Zhao, Y., Jiang, L., Mei, Y., & Chen, P. (2018). Chloride removal and corrosion inhibitions of nitrate, nitrite-intercalated Mg–Al layered double hydroxides on steel in saturated calcium hydroxide solution. *Applied Clay Science*, 163(June), 129–136. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.07.023>
- Xu, K. L., Chen, G. M., & Shen, J. Q. (2012). Direct decarbonation of micrometer-scale layered double hydroxides without morphology damage. *Chinese Chemical Letters*, 23(7), 805–808. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2012.05.021>
- Xu, Z. P., Stevenson, G., Lu, C. Q., & Lu, G. Q. (2006). Dispersion and size control of layered double hydroxide nanoparticles in aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(34), 16923–16929. https://doi.org/10.1021/JP062281O/SUPPL_FILE/JP062281OSI20060706_124115.PDF
- Yamamoto, T., Yasuhara, A., Shiraishi, H., & Nakasugi, O. (2001). Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. *Chemosphere*, 42(4), 415–418. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00079-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00079-5)
- Yang, L., Zhao, H., Fan, S., Li, B., & Li, C. P. (2014). A highly sensitive electrochemical sensor for simultaneous determination of hydroquinone and bisphenol A based on the ultrafine Pd nanoparticle@TiO₂ functionalized SiC. *Analytica Chimica Acta*, 852, 28–36. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2014.08.037>
- Yanming, S., Dongbin, L., Shifeng, L., Lihui, F., Shuai, C., & Haque, M. A. (2017). Removal of lead from aqueous solution on glutamate intercalated layered double hydroxide.

- Arabian Journal of Chemistry*, 10, S2295–S2301.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.08.005>
- Yarger, M. S., Steinmiller, E. M. P., & Choi, K.-S. (2008). ChemInform Abstract: Electrochemical Synthesis of Zn-Al Layered Double Hydroxide (LDH) Films. *ChemInform*, 39(41), 5859–5865. <https://doi.org/10.1002/chin.200841013>
- Ye, Q., Huang, Z., Wu, P., Wu, J., Ma, J., Liu, C., Yang, S., Rehman, S., Ahmed, Z., Zhu, N., & Dang, Z. (2020). Promoting the photogeneration of hydrochar reactive oxygen species based on FeAl layered double hydroxide for diethyl phthalate degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 388(November 2019), 122120. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122120>
- Ye, X., Guo, X., Cui, X., Zhang, X., Zhang, H., Wang, M. K., Qiu, L., & Chen, S. (2012). Occurrence and removal of endocrine-disrupting chemicals in wastewater treatment plants in the Three Gorges Reservoir area, Chongqing, China. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(8), 2204–2211. <https://doi.org/10.1039/C2EM30258F>
- Ye, Z., Wang, Q., Qiao, J., Ye, B., & Li, G. (2019). Simultaneous detection of bisphenol A and bisphenol S with high sensitivity based on a new electrochemical sensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 854(September), 113541. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113541>
- Yin, H., Cui, L., Ai, S., Fan, H., & Zhu, L. (2010). Electrochemical determination of bisphenol A at Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide modified glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, 55(3), 603–610. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.09.020>
- Yin, H., Cui, L., Chen, Q., Shi, W., Ai, S., Zhu, L., & Lu, L. (2011). Amperometric determination of bisphenol A in milk using PAMAM–Fe₃O₄ modified glassy carbon electrode. *Food Chemistry*, 125(3), 1097–1103. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2010.09.098>
- Yin, H., Zhou, Y., Ai, S., Chen, Q., Zhu, X., Liu, X., & Zhu, L. (2010a). Sensitivity and selectivity determination of BPA in real water samples using PAMAM dendrimer and CoTe quantum dots modified glassy carbon electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1–3), 236–243. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.041>
- Yin, H., Zhou, Y., Ai, S., Chen, Q., Zhu, X., Liu, X., & Zhu, L. (2010b). Sensitivity and selectivity determination of BPA in real water samples using PAMAM dendrimer and CoTe quantum dots modified glassy carbon electrode. *Journal of Hazardous Materials*,

174(1–3), 236–243. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.09.041>

- YU, H., FENG, X., CHEN, X. X., QIAO, J. L., GAO, X. L., XU, N., & GAO, L. J. (2017a). Electrochemical Determination of Bisphenol A on a Glassy Carbon Electrode Modified with Gold Nanoparticles Loaded on Reduced Graphene Oxide-multi Walled Carbon Nanotubes Composite. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 45(5), 713–720. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(17\)61014-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(17)61014-4)
- YU, H., FENG, X., CHEN, X. X., QIAO, J. L., GAO, X. L., XU, N., & GAO, L. J. (2017b). Electrochemical Determination of Bisphenol A on a Glassy Carbon Electrode Modified with Gold Nanoparticles Loaded on Reduced Graphene Oxide-multi Walled Carbon Nanotubes Composite. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 45(5), 713–720. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(17\)61014-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(17)61014-4)
- Yun, W. M., Ho, Y. Bin, Sin, E., Tan, S., & How, V. (2018). Release of Bisphenol A From Polycarbonate and Polyethylene Terephthalate Drinking Water Bottles Under Different Storage Conditions and Its Associated Health Risk. *Malaysian Journal of Medicine and Health Sciences*, 14(SP2), 2636–9346.
- Zainul, R., Azis, N. A., Isa, I. M., Hashim, N., Ahmad, M. S., Saidin, M. I., & Mukdasai, S. (2019). Zinc/aluminium–quinclorac layered nanocomposite modified multi-walled carbon nanotube paste electrode for electrochemical determination of bisphenol A. *Sensors (Switzerland)*, 19(4). <https://doi.org/10.3390/s19040941>
- Zdainal Abidin, S. N., Lee, H. V., Asikin-Mijan, N., Juan, J. C., Rahman, N. A., Mastuli, M. S., Taufiq-Yap, Y. H., & Kong, P. S. (2019). Ni, Zn and Fe hydrotalcite-like catalysts for catalytic biomass compound into green biofuel. *Pure and Applied Chemistry*. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0820>
- Zeng, Y., Zhu, Z., Du, D., & Lin, Y. (2016). Nanomaterial-based electrochemical biosensors for food safety. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 781, 147–154. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2016.10.030>
- Zhan, T., Song, Y., Li, X., & Hou, W. (2016). Electrochemical sensor for bisphenol A based on ionic liquid functionalized Zn-Al layered double hydroxide modified electrode. *Materials Science and Engineering C*, 64, 354–361. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.03.093>
- Zhan, T., Song, Y., Tan, Z., & Hou, W. (2017). Electrochemical bisphenol A sensor based on exfoliated Ni₂Al-layered double hydroxide nanosheets modified electrode. *Sensors and*

- Actuators, B: Chemical*, 238, 962–971. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.151>
- Zhang, K. S., Chen, H. Q., Chen, Y. S., Qiu, K. F., Zheng, X. Bin, Li, G. C., Yang, H. Di, & Wen, C. J. (2014). Bisphenol A stimulates human lung cancer cell migration via upregulation of matrix metalloproteinases by GPER/EGFR/ERK1/2 signal pathway. *Biomedicine and Pharmacotherapy*, 68(8), 1037–1043. <https://doi.org/10.1016/J.BIOPHA.2014.09.003>
- Zhang, L., Tao, H., Ji, C., Wu, Q., Wang, X., & Wu, Y. (2022). Sensitive and direct electrochemical detection of bisphenol S based on 1T&2H-MoS₂/CNTs-NH₂ nanocomposites. *New Journal of Chemistry*, 46(17), 8203–8214. <https://doi.org/10.1039/D2NJ00866A>
- Zhang, M., Gao, B., Yao, Y., & Inyang, M. (2013). Phosphate removal ability of biochar/MgAl-LDH ultra-fine composites prepared by liquid-phase deposition. *Chemosphere*, 92(8), 1042–1047. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.050>
- Zhang, P., Qian, G., Cheng, H., Yang, J., Shi, H., & Frost, R. L. (2011). Near-infrared and mid-infrared investigations of Na-dodecylbenzenesulfate intercalated into hydrocalumite chloride (CaAl-LDH-Cl). *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79(3), 548–553. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.03.031>
- Zhang, Y., Wang, L., Lu, D., Shi, X., Wang, C., & Duan, X. (2012). Sensitive determination of bisphenol A base on arginine functionalized nanocomposite graphene film. *Electrochimica Acta*, 80, 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.117>
- Zhong, P., Yu, Q., Zhao, J., Xu, S., Qiu, X., & Chen, J. (2019). Degradation of bisphenol A by Fe-Al layered double hydroxides: A new synergy of homo- and heterogeneous Fenton systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 552, 122–133. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.05.040>
- Zhou, A., Chang, H., Huo, W., Zhang, B., Hu, J., Xia, W., Chen, Z., Xiong, C., Zhang, Y., Wang, Y., Xu, S., & Li, Y. (2017). Prenatal exposure to bisphenol A and risk of allergic diseases in early life. *Pediatric Research* 2017 81:6, 81(6), 851–856. <https://doi.org/10.1038/pr.2017.20>
- Zhou, D., Li, P., Lin, X., McKinley, A., Kuang, Y., Liu, W., Lin, W. F., Sun, X., & Duan, X. (2021). Layered double hydroxide-based electrocatalysts for the oxygen evolution reaction: Identification and tailoring of active sites, and superaerophobic nanoarray electrode assembly. *Chemical Society Reviews*, 50(15), 8790–8817.

<https://doi.org/10.1039/d1cs00186h>

- Zhou, L., Wang, J., Li, D., & Li, Y. (2014). An electrochemical aptasensor based on gold nanoparticles dotted graphene modified glassy carbon electrode for label-free detection of bisphenol A in milk samples. *Food Chemistry*, *162*, 34–40. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2014.04.058>
- Zhou, W., Sun, C., Zhou, Y., Yang, X., & Yang, W. (2014). A facial electrochemical approach to determinate bisphenol A based on graphene-hypercrosslinked resin MN202 composite. *Food Chemistry*, *158*, 81–87. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2014.02.123>
- Zhu, L., Cao, Y., & Cao, G. (2014). Electrochemical sensor based on magnetic molecularly imprinted nanoparticles at surfactant modified magnetic electrode for determination of bisphenol A. *Biosensors and Bioelectronics*, *54*, 258–261. <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2013.10.072>
- Zielinska, M., Wojnowska-Baryla, I., & Cydzik-Kwiatkowska, A. (2018). Bisphenol A removal from water and wastewater. In *Bisphenol A Removal from Water and Wastewater*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92361-1>
- Zoromba, M. S., Nour, M. A., Eltamimy, H. E., & Abd El-Maksoud, S. A. (2018). Effect of modified layered double hydroxide on the flammability and mechanical properties of polypropylene. *Science and Engineering of Composite Materials*, *25*(1), 101–108. <https://doi.org/10.1515/secm-2016-0050>