

**Estudio de factibilidad técnica de utilización de una microbalanza de cristal de cuarzo  
para la determinación en tiempo real de la concentración de fenoles en agua de producción  
con flujo continuo**

**Magda Lorena Serrano Barrera**

**Universidad Industrial de Santander  
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas  
Escuela de Ingeniería Química  
Bucaramanga  
2018**

**Estudio de factibilidad técnica de utilización de una microbalanza de cristal de cuarzo  
para la determinación en tiempo real de la concentración de fenoles en agua de producción  
con flujo continuo**

**Magda Lorena Serrano Barrera**

**Trabajo de investigación para optar por el título de Magíster en Ingeniería Química**

**Director:**

**Dr. Julio Andrés Pedraza Avella**

**Co-director:**

**PhD. Fabián Alirio Ríos Angarita**

**Universidad Industrial de Santander**

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas**

**Escuela de Ingeniería Química**

**Bucaramanga**

**2018**

### **Dedicatoria**

*A Dios, por permitirme culminar esta etapa satisfactoriamente.*

*A mi madre Rubiela Barrera y a mi hermana Sonia Serrano, las personas que siempre me han motivado para lograr mis objetivos.*

*A Juan P. por su apoyo incondicional.*

*“Pasión para hacer las cosas, paciencia para alcanzarlas”*

### **Agradecimientos**

A Dios, quien llena mi alma con su amor.

A Julieth Suesca y Ricardo Grandas por el apoyo recibido.

A los doctores Julio Andrés Pedraza y Fabián Ríos por su colaboración y asesoría en el desarrollo de la investigación.

A los profesores Ángel Meléndez, Severino Muñoz y Víctor Altuzar, por su asesoría disposición y comprensión.

A Jaime Becerra, lo difícil es difícil hasta que dejas de ignorarlo.

A Yuri, Alejandra, Jessica, Nelson, Isaías, Paolita y todas las personas que contribuyeron de alguna manera en el desarrollo de mi trabajo de investigación.

A los laboratorios del GIMBA, Electroquímica (304), LEAM, Microscopia Electrónica GIC, por su acogida y disposición de equipos que permitieron el desarrollo de la investigación.

A la Universidad Industrial de Santander por el apoyo económico recibido.

Especialmente, a mi madre, la mujer que llena mi vida de amor; a mi hermana y a Juan P., por su apoyo incondicional, paciencia y motivación.

## Contenido

	<b>Pág.</b>
Introducción _____	15
1. Planteamiento del problema y justificación _____	18
2. Marco teórico y estado del arte _____	20
2.1 Agua de producción _____	20
2.2 Técnica QCM _____	22
3. Hipótesis _____	28
4. Objetivos _____	29
5. Selección de un recubrimiento de PMMA sobre el electrodo de la QCM _____	30
5.1 Introducción _____	30
5.2 Desarrollo experimental _____	34
5.2.1 Selección de un solvente para disolver el PMMA _____	34
5.2.2 Selección de un método de aplicación del recubrimiento _____	35
5.2.3 Selección de la concentración de PMMA _____	36
5.3 Resultados y discusión _____	38
5.3.1 Selección de un solvente para disolver el PMMA _____	38

---

5.3.2 Selección de un método para aplicar el recubrimiento sobre el electrodo de la QCM	41
5.3.3 Selección de la concentración de PMMA	44
5.4 Conclusiones	49
6. Efecto de la concentración de fenoles, el pH, la salinidad y la razón de flujo en la determinación de fenoles en soluciones sintéticas preparadas a semejanza de agua de producción	50
6.1 Introducción	50
6.2 Desarrollo experimental	52
6.2.1 Determinación del cambio de frecuencia que experimenta el cristal de cuarzo al variar la concentración de fenoles	53
6.3 Resultados y discusión	56
6.4 Conclusiones	67
7. Determinación de la sensibilidad, exactitud y precisión de QCM para la determinación de la concentración de fenoles en soluciones acuosas sintéticas y agua de producción de un campo colombiano	68
7.1 Introducción	68
7.2 Desarrollo experimental	70
7.2.1 Evaluación de la sensibilidad de la QCM en la determinación de la concentración de fenoles en aguas sintéticas de producción con diferente salinidad	70
7.2.2 Determinación de la concentración de fenoles y de la salinidad en agua de producción de un campo colombiano, por métodos estándar.	71

---

7.2.3 Determinación de la exactitud y precisión de la QCM en la determinación de la concentración de fenoles en aguas de producción de un campo colombiano	74
7.3 Resultados y discusión	75
7.3.1 Evaluación de la sensibilidad de la QCM en la determinación de la concentración de fenoles en aguas sintéticas de producción con diferente salinidad.	75
7.3.2 Determinación de la concentración de fenoles y la salinidad en agua de producción de un campo colombiano, por métodos estándar	78
7.3.3 Determinación de la exactitud y precisión de la QCM, en la determinación de la concentración de fenoles en aguas de producción de un campo colombiano	80
7.4 Conclusiones	82
8. Conclusiones generales	82
9 Recomendaciones	82
Bibliografía	86

**Lista de Tablas**

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Características del fenol, o-cresol, m-cresol y p-cresol.....	22
Tabla 2. Método de spin coating para aplicar el recubrimiento.....	36
Tabla 3. Características de los solventes más utilizados para disolver el PMMA.....	40
Tabla 4 Niveles del DCC .....	54
Tabla 5. Parámetros estadísticos de la regresión lineal.....	59
Tabla 6. Cambio de frecuencia de la QCM para el DCC.....	61
Tabla 7. Análisis de varianza ANOVA -diseño de experimentos central compuesto .....	62
Tabla 8. Parámetros de regresión lineal de las curvas de calibración en el rango de 0,0 a 1,0 ppm .....	76
Tabla 9. Parámetros de regresión lineal de las curvas de calibración en el rango de 0,0 a 0,7 ppm .....	77
Tabla 10. Parámetros de la regresión lineal múltiple.....	78
Tabla 11. Resultados de la determinación de la concentración de fenoles en agua de producción de un campo colombiano .....	79
Tabla 12. Cambios de frecuencia de la QCM para diferentes concentraciones de fenoles en el agua de producción de un campo colombiano .....	81
Tabla 13. Resultados de la precisión y exactitud de la QCM para la determinación de fenoles en agua de producción .....	81

**Lista de Figuras**

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Composición de fenoles en el agua de producción de la industria del petróleo.....	21
Figura 2. Microbalanza de cristal de cuarzo. ....	22
Figura 3. Método de aplicación del recubrimiento por drop casting. ....	31
Figura 4. Método de aplicación del recubrimiento por spray coating. ....	31
Figura 5. Método de aplicación del recubrimiento por spin coating. ....	32
Figura 6. Método de aplicación por atomización.....	32
Figura 7. Método de aplicación sputtering. ....	33
Figura 8. Micrografías tomadas de un Microscopio óptico OLYMPUS BX41, 10X. Recubrimientos de PMMA preparados con diferentes solventes y aplicados sobre la superficie de oro de la QCM. ....	39
Figura 9. Imágenes de la superficie de los recubrimientos de PMMA (0,2% m/v) aplicados por diferentes métodos sobre el electrodo de oro de la QCM. ....	42
Figura 10. Imagen SEM del recubrimiento de PMMA aplicado por el método de drop casting .	42
Figura 11. Imagen SEM del recubrimiento de PMMA aplicado por el método de spray casting.	43
Figura 12. Imagen SEM del recubrimiento de PMMA aplicado por el método de spin coating..	43
Figura 13. Montaje experimental del sistema de medición QCM en flujo continuo.....	45
Figura 14. Efecto de la concentración de la solución de PMMA/1,2 dicloroetano en el cambio de frecuencia y el tiempo de respuesta para una concentración fenólica de 0,47 ppm. ....	46

Figura 15. Determinación por SEM del espesor de la película de PMMA.....	48
Figura 16. Diseño factorial central compuesto; a) corridas factoriales $2^k$ , b) corridas axiales $2k$ , c) punto central.....	52
Figura 17. Estabilidad del sensor QCM (recubrimiento de PMMA 0,41% m/v) haciendo pasar un flujo de agua a una razón de flujo constante de 41,6 $\mu\text{l}/\text{min}$ . ....	57
Figura 18. Cambios de frecuencia del sensor QCM (recubrimiento de PMMA 0,41% m/v) para diferentes concentraciones de fenoles en agua. Razón de flujo constante e igual a 41,6 $\mu\text{l}/\text{min}$ . ....	58
Figura 19. Gráfico de residuos para la regresión lineal entre la concentración de fenoles en el agua y los cambios de frecuencia del sensor QCM.....	60
Figura 20. Diagrama de Pareto - Evaluación de los efectos principales en la determinación de fenoles en aguas de producción sintéticas. ....	63
Figura 21. Diagrama de efectos principales en la determinación de la concentración de fenoles en aguas de producción sintéticas.....	63
Figura 22. Diagrama de superficie de respuesta para los factores con efectos principales en la determinación de la concentración de fenoles en aguas de producción sintéticas.....	64
Figura 23. Efecto de la razón de flujo del sistema QCM. Concentración de fenoles, pH y salinidad contantes e iguales a: 0,25ppm, 7 y 1550 ppm, respectivamente. ....	66
Figura 24. Reacción entre el fenol y la 4-aminoantipirina para formar la imina.....	72
Figura 25. Curvas de calibración para diferentes valores de salinidad en agua de producción sintética variando la concentración de fenoles.....	76

## Resumen

**Título:** \* Estudio de factibilidad técnica de utilización de una microbalanza de cristal de cuarzo para la determinación en tiempo real de la concentración de fenoles en agua de producción con flujo continuo.

**Autor:** Serrano Barrera, Magda Lorena\*\*

**Palabras Claves:** Fenoles, QCM, agua de producción, tiempo real, PMMA

### Descripción:

En el presente trabajo de investigación se estudió la factibilidad técnica de utilización de una microbalanza de cristal de cuarzo (QCM, *Quartz Cristal Microbalance*) con polimetilmetacrilato (PMMA) como recubrimiento para la determinación de la concentración de fenoles (fenol, m-cresol, o-cresol y p-cresol) en agua de producción; dichos compuestos se caracterizan por su toxicidad, bioacumulación y persistencia en el ambiente.

La metodología se estructuró en tres etapas principales: a) Selección de un recubrimiento de PMMA para utilizar sobre la superficie del electrodo del sensor QCM, b) Evaluación del efecto de la concentración de fenoles, la salinidad y la razón de flujo del sistema QCM en la determinación de la concentración de fenoles en aguas de producción sintéticas, y c) Determinación de la sensibilidad, exactitud y precisión de la QCM en la determinación de la concentración de fenoles en agua de producción real.

El análisis de la superficie de los recubrimientos mostró que las películas de PMMA resultaron más uniformes al emplear 1,2 dicloroetano como solvente y spin coating como método de aplicación. La concentración de PMMA que permitió un mayor cambio de frecuencia en el sensor en un menor tiempo de respuesta fue de 0,41% (m/v) PMMA/dicloroetano.

Los resultados mostraron que la concentración de fenoles y la salinidad presentaron un efecto significativo en la determinación de fenoles usando la QCM, la adición de sal decrece la solubilidad de los fenoles en el agua e incrementa su adsorción en el recubrimiento “efecto salting out”; el pH, no presentó un efecto significativo en el intervalo de valores evaluado: 6 a 8.

Finalmente, se determinó la sensibilidad, exactitud y precisión de la QCM a fin de la factibilidad técnica de su utilización para la determinación de la concentración de fenoles en agua de producción real.

---

\* Trabajo de Investigación

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas: Escuela de Ingeniería Química. Director: Pedraza Avella, Julio Andrés, Codirector: Ríos Angarita, Fabián Alirio±

## Abstract

**Title:** Feasibility study of using a QCM to determine in real time the concentration of phenolic compounds in oil and gas produced water with continuous flow \*.

**Author:** Serrano Barrera, Magda Lorena \*\*

**Key Words:** Phenols, QCM, produced water, real time, PMMA.

### Description:

This document presents the feasibility study of a quartz crystal microbalance (QCM) coated with polymethyl methacrylate (PMMA) for determine the concentration of phenols (phenol, m-cresol, o-cresol y p-cresol) in produced water; these compounds are characterized by their toxicity, bioaccumulation and persistence in the environment.

The methodology was structured in three main stages: a) Selection of a PMMA coating to be used on the surface of the QCM sensor electrode, b) Evaluation of the effect of the concentration of phenols, salinity and the flow rate of the QCM system in the determination of the concentration of phenols in synthetic produced waters, and c) Determination of the sensitivity, accuracy and precision of the QCM in the determination of the concentration of phenols in real produced water.

The analysis of the surface of the coatings showed that the PMMA films were more uniform when 1,2 dichloroethane is used as solvent and spin coating as the application method. The concentration of PMMA that allowed a greater change of frequency in the sensor in a shorter response time was 0,41% (w/v) PMMA /1,2 dichloroethane.

The results showed that the concentration of phenols and salinity had a significant effect in the determination of phenols using the QCM, the addition of salt decreases the solubility of the phenols in the water and increases its adsorption in the coating "salting out effect"; the pH did not show a significant effect in the evaluated range of values: 6 to 8.

Finally, the sensitivity, accuracy and precision of the QCM was determined in order to the technical feasibility of its use for the determination of the concentration of phenols in real produced water.

---

\* Master Thesis

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas: Escuela de Ingeniería Química. Director: Pedraza Avella, Julio Andrés, Codirector: Ríos Angarita, Fabián Alirio±

## Introducción

Los fenoles son compuestos orgánicos derivados del benceno que se caracterizan por tener un grupo hidroxilo (-OH) unido al anillo aromático (Beyer y Walter, 1987). Estos compuestos normalmente se encuentran disueltos en el agua de producción de la industria del petróleo (principalmente fenol, m-cresol, o-cresol y p-cresol) y debido a sus características de toxicidad, bioacumulación y persistencia en el ambiente (Mirmohseni y Oladegaragoze, 2003), (Osorio y Sandino, 2012), (Xiaug-Gang, Qing-Sheng, y Ya-Phing, 2008) su concentración en el agua es regulada por las autoridades ambientales competentes de cada país. En Colombia, el límite máximo permisible es de 0,2 ppm y es regulado por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2015).

Existen varias técnicas para determinar la concentración de los fenoles en agua, entre ellas: la espectrofotometría ultravioleta visible (UV-VIS), la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, *High Performance Liquid Chromatography*) y la cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas (GC-MS, *Gas Chromatography and Mass Spectrometry*) (Adamski, Nowak, y Kochana, 2009), (Mirmohseni y Oladegaragoze, 2003), (Sánchez y López, 2008), (Yongnian, Zhenzhen, y Serge, 2011). El método estándar de determinación de fenoles es el método colorimétrico de 4-aminoantipirina, estandarizado en Colombia por la norma técnica NTC 4582 (ICONTEC, 1999), este método se caracteriza por su precisión pero requiere de una previa

preparación de las muestras, consume largos tiempos de análisis, utiliza equipos de alto costo y no permite la detección de compuestos para-sustituidos como el p-cresol (Adamski, Nowak, y Kochana, 2009), (Llamas, 2014), (Mirmohseni y Oladegaragoze, 2003), (Silva, 2000).

En los últimos años los sistemas que utilizan sensores basados en la adsorción de un analito de interés sobre la superficie de un material adsorbente, han venido cobrando importancia en la determinación de fenoles en agua (Mirmohseni y Oladegaragoze, 2003); uno de estos sensores es la microbalanza de cristal de cuarzo (QCM, *Quartz Crystal Mycrobalance*) (Mirmohseni y Oladegaragoze, 2003), (Xiaug-Gang *et al.*, 2008).

Una QCM consiste en un disco delgado de cristal de cuarzo en medio de dos electrodos metálicos que permiten su estimulación y sensado (Zalazar y Guarnieri, 2009); estos sensores experimentan un cambio de frecuencia proporcional a la cantidad de masa que detectan en su superficie; debido a su bajo costo de la implementación y a la posibilidad de realizar mediciones en tiempo real (Mirmohseni y Oladegaragoze, 2003), (Tsuru, Kikuchi, Kawaguchi, y Shitatori, 2006), en el presente trabajo de investigación se estudió la factibilidad técnica de utilizar una QCM para determinar la concentración de fenoles en aguas de producción de la industria del petróleo.

Con el fin de mejorar la sensibilidad y selectividad de la técnica, se han desarrollado diferentes estudios para recubrir la superficie de los electrodos de la QCM con materiales a fin con el analito de interés (Adamski, Nowak, y Kochana, 2009) que permiten la adsorción y desorción de éste. En este sentido, debido a la afinidad polar con los compuestos fenólicos (Mirmohseni y Oladegaragoze, 2003) y a su alta eficiencia como adsorbente (producto de su área superficial) en

procesos de remoción de fenoles en aguas industriales (Al-Muhtaseba, Ibrahima, Albadarinb, Ali-Khashmanc, y Walker, 2011), en el presente trabajo de investigación se utilizó polimetilmetacrilato (PMMA) como recubrimiento para la determinación de fenoles en agua.

Una de las características principales del recubrimiento sobre el electrodo de la QCM es que sea uniforme (Brown y Gallegher, 2007), (Rezania, 2010), lo cual, se obtiene a partir del solvente con el que se prepara el recubrimiento y el método de deposición que se utilice (Mohajerani, Farajollahi, Mahzoon, y Baghery, 2007); en este sentido, en el Capítulo 5., se presenta la metodología que se estructuró para seleccionar un solvente para diluir el PMMA y la evaluación de tres métodos de aplicación del recubrimiento: drop casting, spray coating y spin coating (Mohamad, Nehal, y Islam, 2014).

Al igual que en las técnicas convencionales, existen diferentes factores que pueden afectar las mediciones en la QCM, es por esto que en el Capítulo 6., mediante un diseño de experimentos, se evaluó el efecto de la concentración fenólica de las soluciones, del pH, la salinidad y razón de flujo del sistema QCM, los cuales, de acuerdo con la literatura, son factores que modifican la sensibilidad y el tiempo de respuesta de la técnica (Arnau, Montagut, García, y Jiménez, 2009).

Finalmente, se determinó la concentración de fenoles en agua de producción de la industria del petróleo de un campo colombiano y a fin de evaluar la factibilidad técnica de implementación de la QCM con el correspondiente recubrimiento de PMMA, se determinó la sensibilidad, exactitud y precisión de la QCM. La metodología se detalla en el Capítulo 7.

## 1. Planteamiento del problema y justificación

Los fenoles (fenol, o-cresol, m-cresol y p-cresol) son compuestos orgánicos que normalmente se encuentran disueltos en el agua de producción de la industria del petróleo (Neff y Lee, 2011), (Reddy, 2000) y debido a sus características de toxicidad, bioacumulación y persistencia en el ambiente se registran en la lista de sustancias peligrosas de la Agencia de Protección Ambiental (Mirmohseni y Oladegaragoze, 2003), (Osorio y Sandino, 2012), (Xiaug-Gang *et al.*, 2008).

En Colombia, el límite permisible de concentración de fenoles en el agua residual industrial es 0,2 ppm y está regulado por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible bajo la resolución 0631 del 2015 (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2015). El incumplimiento de la normativa además de la imposición de sanciones, implica un impacto negativo en los ecosistemas acuáticos sobre los cuales es vertida el agua y daños en la salud de terceros que habitan en sitios aledaños a los puntos de vertimiento.

Por lo anterior, se hace necesario que las fuentes generadoras de este tipo de aguas contemplen en sus sistemas de tratamiento la medición continua y en tiempo real de la concentración de fenoles, principalmente aquellas que generen grandes volúmenes de agua; en el caso de la industria del petróleo, por cada barril de crudo extraído se producen en promedio de tres (3) a cinco (5) barriles de agua (Ecopetrol-Unired, 2016), (Mancilla y Mesa, 2012).

Existen varias técnicas para determinar la concentración de los fenoles en el agua; entre ellas: la espectrofotometría ultravioleta visible (UV-VIS), HPCL y GC-MS (Adamski, Nowak, y Kochana, 2009), (Mirmohseni y Oladegaragoze, 2003), (Sánchez y López, 2008), el método estándar, es el método colorimétrico de 4-aminoantipirina (ICONTEC, 1999), el cual, permite determinar el fenol y los compuestos sustituidos orto y meta, pero no hace posible la detección de compuestos para-sustituidos como el p-cresol y al igual que las técnicas convencionales se caracteriza por su precisión, pero consume largos tiempos de análisis, requiere de un pretratamiento de la muestra y del uso de equipos de alto costo (Llamas, 2014), (Mirmohseni y Oladegaragoze, 2003), (Silva, 2000).

En los últimos años el uso de la QCM como sensor ha venido cobrando importancia para determinar compuestos orgánicos en el agua, lo que se debe principalmente a que se utilizan equipos de bajo costo, presenta buena reproducibilidad y permite realizar mediciones en tiempo real y con flujo continuo del compuesto a medir (Giancane, Guascito, Malitesta, Mazzota, y Picca, 2009), (Mirmohseni y Oladegaragoze, 2003), por tal motivo, en el presente trabajo de investigación se evaluó la factibilidad técnica de utilizar una microbalanza de cristal de cuarzo para determinar en tiempo real y en flujo continuo la concentración de compuestos fenólicos presentes en agua de producción de la industria del petróleo, lo cual, facilitaría a las fuentes generadoras mantener un monitoreo y control permanente de estos compuestos contaminantes.

Es importante mencionar que este tipo de agua además de fenoles contiene otras sustancias orgánicas e inorgánicas que se encuentran disueltas y particuladas (Neff y Lee, 2011) por lo que su interacción con el recubrimiento puede afectar la sensibilidad y el tiempo de respuesta de la

técnica; en este sentido, la implementación en campo de un sistema de medición QCM en modo dinámico, requeriría de un estudio detallado de la composición del agua y de un sistema de control que conectara la celda de flujo con el efluente evitando interferencias o señales de ruido en las mediciones.

## **2. Marco teórico y estado del arte**

### **2.1 Agua de producción**

El agua de producción es comúnmente el agua asociada a la producción de petróleo cuyas características físicas y químicas varían ampliamente y dependen entre otros factores, de la edad geológica, profundidad y geometría de la formación del hidrocarburo y de la composición química del crudo y del gas en el yacimiento (Jaramillo, 2014), (Neff y Lee, 2011), (Veil, Puder, Elcock, y Redweik, 2004).

La composición química del agua de producción consiste en una mezcla de sustancias orgánicas e inorgánicas que se encuentran disueltas y particuladas (Neff y Lee, 2011), (Ray y Engelhar, 1992), uno de los principales compuestos presentes en este tipo de agua son los fenoles. A nivel mundial, los compuestos fenólicos más abundantes en el agua de producción son el fenol y los alquifenoles (Jaramillo, Rivero, Cruz, Niño, y Pedraza, 2016), (Neff y Lee, 2011), (Reed y Johnsen, 1995).

En la Figura 1., se presenta para diferentes plataformas petroleras, la proporción en que se encuentra el fenol y los alquilfenoles respecto al total de compuestos fenólicos presentes en el agua de producción (Boitsov, Svein, y Sonnich, 2007).

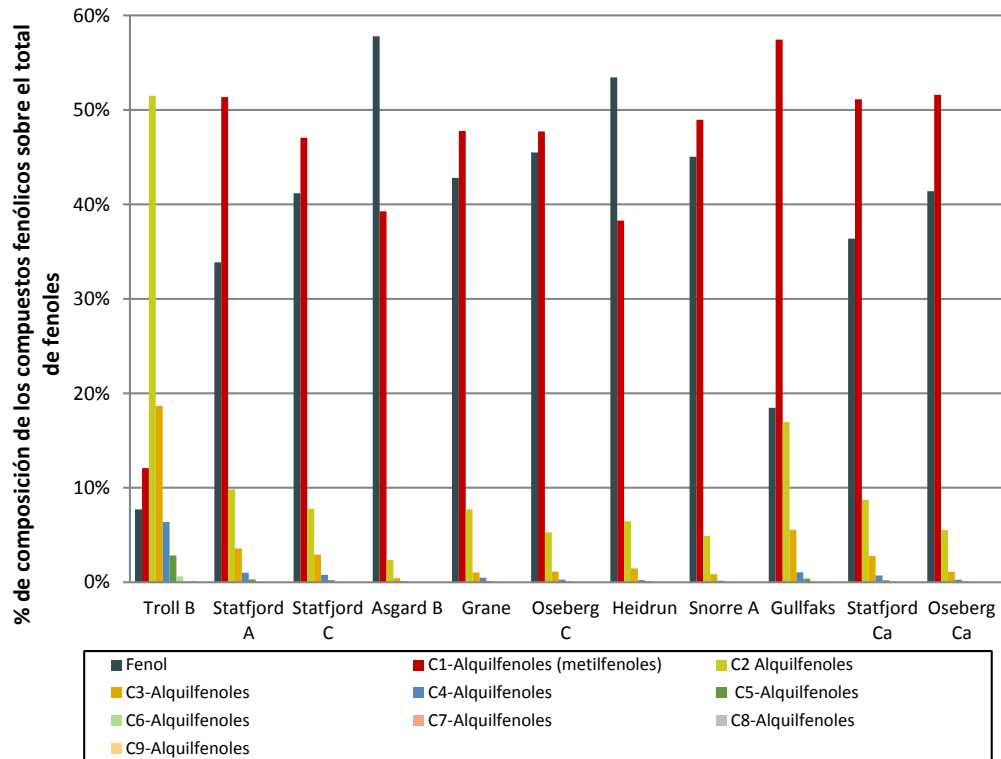






Figura 1. Composición de fenoles en el agua de producción de la industria del petróleo. Fuente: Boitsov et al. (Boitsov, Svein, y Sonnich, 2007).

De acuerdo con la Figura 1., los compuestos fenólicos en mayor proporción corresponden al fenol y a los C1-alquilfenoles (metilfenoles): m-cresol, o-cresol y p-cresol, estos fenoles se caracterizan por su toxicidad, bioacumulación y persistencia en el ambiente, por lo cual se registran en la lista de sustancias peligrosas de la Agencia de Protección Ambiental (EPA, *Environmental Protection Agency*) (Mirmohseni y Oladegaragoze, 2003). En la Tabla 1., se presenta la estructura molecular y la solubilidad de estos compuestos en el agua.

Tabla 1.

Características del fenol, *o*-cresol, *m*-cresol y *p*-cresol.

Estructura y fórmula molecular	Compuesto			
	Fenol	<i>o</i> -cresol	<i>m</i> -cresol	<i>p</i> -cresol
				
	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	(CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH)	(CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH)	(CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH)
Solubilidad en agua [p/p a 25°C]	6,6	S	Ps	Ps

Nota: Ps: poco soluble; S: soluble. Adaptado de: (García, 2016).

## 2.2 Técnica QCM

Una microbalanza de cristal de cuarzo consiste en un disco delgado de cristal de cuarzo en medio de dos electrodos metálicos que permiten su estimulación y sensado (Zalazar y Guarnieri, 2009) (ver Figura 2); el metal de los electrodos que más se utiliza es el oro, debido a su facilidad de deposición (Hernández, 2011), (Pinón, 2014). En cuanto al corte del cristal de cuarzo, el más utilizado es el corte AT (paralelo al plano XZ, ángulo aproximado de 35° 25' medido a partir del eje óptico eje Z), el cual a diferencia de los cortes X (paralelo al plano XZ) y Y (paralelo al plano YZ) no presenta desplazamientos de la frecuencia del cristal con cambios en la temperatura (Pinón, 2014).

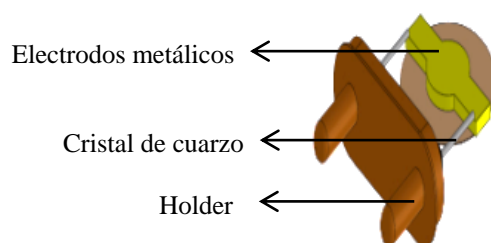


Figura 2. Microbalanza de cristal de cuarzo.

El principio de funcionamiento de la QCM, tiene sus orígenes en 1880, año en el cual Pierre y Jacques Curie descubrieron que, al aplicar una tensión mecánica sobre la superficie de diferentes cristales, entre ellos el cuarzo, se origina un diferencial de potencial eléctrico a través del cristal, cuya magnitud es proporcional a la tensión aplicada. El efecto es reversible, es decir, al aplicar una diferencia de potencial al cristal se producen en él tensiones mecánicas que dan lugar al desplazamiento de partículas y a la aparición de ondas acústicas (Hernández, 2011), (Lorenzo, 2004), (Jiménez, 2004). Este comportamiento se conoce como el efecto piezoeléctrico (Zalazar y Guarnieri, 2009).

La ecuación que relaciona la variación de la frecuencia de resonancia con el grosor de la lámina de cuarzo y con la especie que se adsorbe o desorbe es la establecida en 1959 por Sauerbrey (Mirmohseni y Oladegaragoze, 2003) y está dada por:

$$\Delta f = \frac{-2f_o^2 \Delta m}{A \sqrt{\mu_p \rho_p}} \quad (1)$$

donde,  $\Delta f$  es el cambio de frecuencia,  $f_o$  la frecuencia de oscilación original del cristal,  $\Delta m$  es el cambio de masa,  $A$  es el área piezoeléctricamente activa,  $\mu_p$  es el módulo de corte y  $\rho_p$  es la densidad del material piezoeléctrico.

Los primeros usos que se le dieron a los sensores QCM fueron para detección de humedad y de compuestos orgánicos volátiles en fase gaseosa, el uso en medio líquido fue descartado debido a que los investigadores consideraban que la adición de un líquido en una de las caras del sensor provocaría el cese de la oscilación del cristal debido al efecto viscoso del fluido (Fernández, 2007). Años después, con los estudios realizados por Konash y Bastiaans y Nomura y Okuara (Tjärnhage, 1996), se demostró que la amplitud de la onda de cizalla transmitida hacia el líquido se reduce

exponencialmente con la distancia, y por tanto la profundidad de penetración finita de dicha onda limita el efecto de carga, lo cual hace posible mantener la estabilidad de un oscilador controlado por cuarzo en un medio líquido.

En 1985, Kanasawa y Gordon obtuvieron a partir de un modelo físico, la relación entre la variación de frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo y las propiedades viscosas del medio líquido en contacto (Fernández, 2007), la cual está dada por:

$$\Delta f = f_q \sqrt{\frac{\eta_l * \rho_l}{\pi * \mu_q * \rho_q}} \quad (2)$$

donde,  $\Delta f$  es el cambio de frecuencia,  $f_q$  es la frecuencia de resonancia del cristal,  $\eta_l$  es la viscosidad del líquido en contacto con el electrodo,  $\rho_l$  es la densidad del líquido en contacto con el electrodo,  $\rho_q$  es la densidad del cuarzo,  $\mu_q$  es el módulo de esfuerzo del cuarzo (Metrohm, 2011).

A partir del descubrimiento anterior, varios autores empezaron a estudiar los sistemas de medición con flujo continuo en fase líquida; en estos sistemas, normalmente se utilizan celdas de flujo, en las cuales, una de las caras del cristal de cuarzo es expuesta al aire y la otra a una cámara o cavidad líquida que además de permitirle el contacto del cristal con el fluido, reduce el potencial de burbujas de aire que puedan formarse y facilita su paso a través de la celda evitando su atrapamiento (Biao y Tan, 2008).

Con el fin de perfeccionar la técnica QCM, se han venido realizando diferentes estudios con objeto de recubrir la superficie de los electrodos de la QCM y de esta forma mejorar la selectividad con el analito de interés y la sensibilidad del sensor, esta última definida como la capacidad del

sensor para producir una señal a bajas concentraciones (Mohammed, Fadhel, y Atheer, 2014) del analito de interés y corresponde a la pendiente de la curva de calibración (Mirmohseni y Oladegaragoze, 2003), (Lin, 2000).

De acuerdo con la literatura, la capacidad de adsorción/desorción del recubrimiento depende de la estructura química, composición y propiedades físicas de éste (Huang, 2013) además del tiempo de vida útil de la QCM, el cual, de acuerdo con la literatura depende entre otros factores del material del recubrimiento, impactos, activación y desactivación de la QCM y condiciones de almacenamiento (Murrieta, 2017), (Yan y Zhou, 1998).

Entre los recubrimientos comúnmente estudiados se encuentran: plastificantes, enzimas, zeolitas, nanotubos de carbón, óxidos metálicos y polímeros, estos últimos son los más utilizados debido a que su composición les permite acondicionarse fácilmente logrando propiedades físicas y químicas deseadas (Huang, 2013).

La adsorción de las moléculas del analito en la superficie del recubrimiento puede darse de dos formas: mediante adsorción física y mediante adsorción química; en la adsorción química, ocurren reacciones químicas entre el analito de interés y la superficie del recubrimiento ocurriendo transferencia de electrones, por lo que los requerimientos de energía son mayores que en la adsorción física. En el caso de la adsorción física las moléculas se adsorben por medio de enlaces físicos débiles, tales como: fuerzas de van der Waals, interacciones dipolo-dipolo, entre otros (Sadullah *et al.*, 2016).

A raíz de la mejora en la sensibilidad de la técnica con los recubrimientos, se ha venido desarrollando un importante número de estudios para la determinación de diferentes compuestos orgánicos e inorgánicos en soluciones acuosas, para el caso de los compuestos fenólicos, objetivo del presente trabajo de investigación, se han reportado los siguientes:

El primer estudio fue realizado en el 2003 por Mirmohseni y Oladegaragoze (Mirmohseni y Oladegaragoze, 2003), quienes al utilizar polimetilmetacrilato como recubrimiento sobre la superficie de los electrodos de una QCM, lograron determinar concentraciones de fenol en soluciones acuosas en el rango de 0,0 a 10 ppm, así mismo, encontraron que la acidez (pH~3) y la salinidad causan un incremento en la sensibilidad del cristal; si bien los autores lograron un factor de sensibilidad de 37,87 Hz/ppm, el sensor fue usado en modo discontinuo, lo cual limita su uso en temas de monitoreo ambiental permanente.

También en el 2003, Malitesta y colaboradores (Malitesta, Valli, y Rella, 2003) reportaron un estudio en el que por medio de un sistema de inyección de flujo QCM en fase líquida y utilizando ftalocianinas tetrakis (3,3,3-trimetilbutoxicarboxil) Cu(II) como recubrimiento sobre la superficie del electrodo de una QCM, lograron detectar fenol y otros compuestos fenólicos (3-nitrofenol, 5-metil-2-nitrofenol, 4-iodofenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2-clorofenol) en concentraciones del orden mM; en dicho estudio los autores no reportan la evaluación del efecto de la variación del pH, la salinidad y la razón de flujo, factores que pueden interferir en las mediciones.

En el 2009, Giancane y colaboradores (Giancane *et al.*, 2009) utilizaron ftalocianinas y porfirinas como recubrimiento sobre la superficie del electrodo de una QCM para la detección de

fenol, nitrofenoles, clorofenoles y mezcla de estos compuestos en agua en concentraciones del orden mM; si bien, los autores obtuvieron una sensibilidad de  $\sim 2,25$  Hz/mM, no se reporta el efecto de factores como el pH, la salinidad y la razón de flujo que pueden interferir en las mediciones.

Estudios recientes realizados en el 2016 por Erbahar y colaboradores (Erbahar, Gümüs, Pamir, Musluoglu, y Ahsen, 2016) reportaron el uso de ftalocianinas poli alcoxi sustituidas como recubrimiento sobre la superficie del electrodo del cristal de cuarzo, para la detección de: fenol, pentaclorofenol y otros compuestos orgánicos (cloroformo, tolueno, clorobenceno, tetracloroetileno) en soluciones acuosas; si bien, lo autores lograron medir rangos de concentración de 0,0 a 2,0 ppm, no se reporta el valor de sensibilidad de la técnica para el fenol y no se toman en consideración interferencias que pudiesen presentarse en las mediciones.

De acuerdo con la revisión bibliográfica, los estudios para la detección de fenoles en fase acuosa se han centrado principalmente en la determinación de fenol, así mismo, sólo se reporta un estudio en el que se utiliza polimetilmetacrilato como recubrimiento en la superficie del electrodo de la QCM y tres en los que se utilizan ftalocianinas y porfirinas, difiriendo entre sí, los factores de sensibilidad y rangos de detección.

En primera instancia, se debería continuar con la línea de investigación del uso de ftalocianinas y porfirinas como recubrimientos, sin embargo, la obtención de películas uniformes de estos compuestos requiere del uso de técnicas de aplicación complejas que implican largos tiempos de preparación de las películas y equipos de alto costo comparados con las técnicas convencionales (drop casting, spray coating y spin coating).

Por lo anterior y debido a que en la literatura se reporta el PMMA como el material de mayor uso en los procesos de remoción de fenoles en agua y en los procesos de microextracción en fase sólida (*Solid-Phase Microextraction, SPME*) de fenoles por sus propiedades adsorbentes y afinidad polar con los compuestos fenólicos, en el presente trabajo de investigación se evaluó el uso de este polímero como el recubrimiento sobre los electrodos de la QCM.

Ahora bien, el PMMA es un polímero amorfo que pertenece a la familia de los acrilatos, es incoloro, tiene una temperatura de transición vítrea en el rango de 100 a 130°C y una densidad de 1,2 g/cm<sup>3</sup>, se caracteriza por su alta resistencia a productos químicos y soluciones acuosas (Umar, Khairil, y Nor, 2015); en cuanto a la interacción con los fenoles, en la literatura se menciona que ésta puede darse a través de puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de los fenoles y los grupos funcionales carbonilo y metoxilo sobre la superficie del PMMA, además de otros grupos que pueden adherirse al anillo de los fenoles, como los electrones  $\pi$  del átomo de oxígeno que dan densidad electrónica al anillo (Al-Muhtaseb, Ibrahim, Albadarin, Ali-Klashman, y Walker, 2011).

### 3. Hipótesis

Aplicando la técnica QCM y empleando PMMA como recubrimiento sobre la superficie del electrodo de oro de la QCM, se puede determinar en tiempo real la concentración global de compuestos fenólicos en corrientes de agua de producción de la industria del petróleo con una precisión (expresada en términos de desviación estándar relativa) inferior al 10% y una exactitud (expresada en términos de porcentaje de recuperación) en el intervalo de 80 a 100%.

## 4. Objetivos

### Objetivo general

Evaluar la factibilidad de utilización de la técnica de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM, *Quartz Crystal Microbalance*), empleando polimetilmetacrilato (PMMA) como recubrimiento del electrodo de oro, para la determinación en tiempo real de la concentración de fenoles (fenol, o-cresol, m-cresol y p-cresol) en agua usando una celda de flujo continuo.

### Objetivos específicos

- ❖ Determinar las condiciones de preparación del PMMA, que se utilizará como recubrimiento del electrodo de oro de la QCM para la determinación de fenoles en agua de producción.
- ❖ Evaluar el efecto de la concentración, el pH, la salinidad y la razón de flujo en la determinación de fenoles por la técnica QCM en soluciones acuosas sintéticas preparadas a semejanza de aguas de producción de petróleo de campos colombianos.
- ❖ Determinar la sensibilidad, exactitud y precisión de la QCM con un electrodo de oro recubierto con PMMA para la determinación de la concentración de fenoles en agua de producción sintética y agua de producción real.

## 5. Selección de un recubrimiento de PMMA sobre el electrodo de la QCM

### 5.1 Introducción

La uniformidad del recubrimiento sobre la superficie de la microbalanza de cristal de cuarzo juega un papel importante en la capacidad de detección de los sensores QCM; en este sentido, el tipo de solvente con el cual se prepare el recubrimiento (Mohajerani, Farajollahi, Mahzoon, y Baghery, 2007), (Pejcic, y otros, 2009) y el método de aplicación sobre la superficie del electrodo de la QCM son fundamentales (Kwong, 2006).

De acuerdo con la literatura, es posible obtener recubrimientos uniformes de PMMA utilizando como solventes: acetona (Byoung, Takuji, y Young, 2015), etilacetato (Akiko, Satoshi, Yutaka, y Joji, 2015), dicloroetano (Lalova y Todorov, 2015), (You, y otros, 2011), diclorometano (Mills, Chai, y Milgrew, 2005), (Regmi, 2015) y cloroformo (Mirmohseni y Oladegaragoze, 2003), (Pejcic, y otros, 2012), (White, Pejcic, y Myers, 2013).

**5.1.1 Métodos de aplicación del recubrimiento.** A continuación se presentan los principales métodos para la aplicación de recubrimientos sobre la superficie de los sensores QCM, drop casting, spin coating y spray coating, son los métodos que más han sido utilizados en la deposición de películas poliméricas (Mohamad, Nehal, y Islam, 2014), (Pejcic, y otros, 2009), y por disponibilidad de equipos y practicidad en la aplicación del recubrimiento son utilizados en el presente trabajo de investigación.

**5.1.1.1 Drop casting.** Se caracteriza por ser un método bastante sencillo para la aplicación de los recubrimientos. Su proceso de depósito consiste en la inyección directa del recubrimiento sobre el electrodo de la QCM, mediante una jeringa o pipeta.

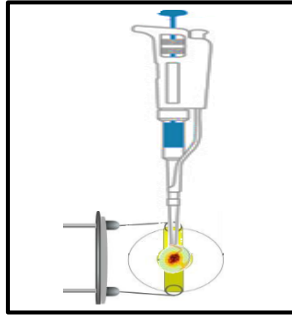


Figura 3. Método de aplicación del recubrimiento por drop casting.

**5.1.1.2 Spray coating.** Este método es común para la obtención de películas delgadas, el proceso consiste en introducir una cantidad determinada de solución dentro de un atomizador y aplicarla sobre el electrodo de la QCM.

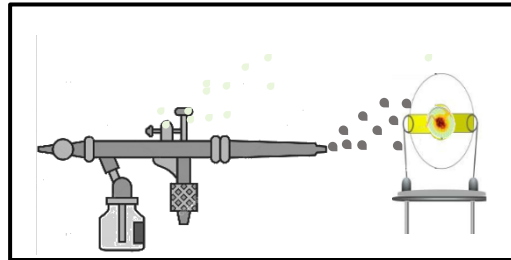


Figura 4. Método de aplicación del recubrimiento por spray coating.

**5.1.1.3 Spin coating.** Este método consiste en depositar el recubrimiento sobre la superficie del electrodo de la QCM, posteriormente se hace girar el cristal a una determinada velocidad con el fin obtener un esparcimiento del recubrimiento por la fuerza centrífuga; este método permite

obtener una alta reproducibilidad en la fabricación de las películas y uniformidad en las mismas (Huang, 2013), (Akiko, Satoshi, Yutaka, y Joji, 2015), (Pérez, 2005).

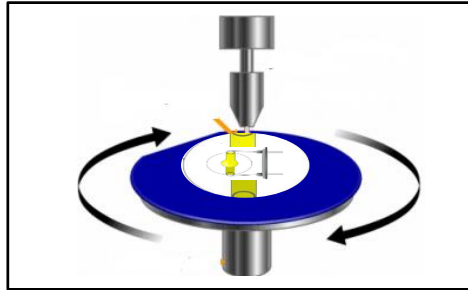


Figura 5. Método de aplicación del recubrimiento por spin coating.

**5.1.1.4 Atomización.** Este método consta de un transductor piezoeléctrico, el cual, al aplicarle un voltaje crea vibraciones ultrasónicas por medio de un oscilador piezoeléctrico, dando como resultado la aparición de una nube muy fina de burbujas las cuales son producidas en la solución polimérica. Dicha nube es transportada por aire a través de un conducto hasta llegar a chocar sobre el electrodo del cristal de cuarzo (Rodríguez, 2015) (Osorio, 2009).

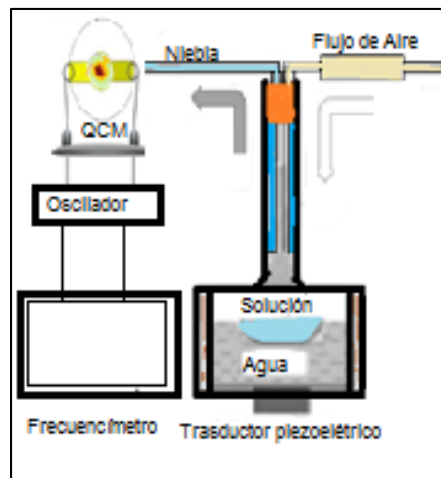


Figura 6. Método de aplicación del recubrimiento por atomización, fuente: adaptado de Osorio (Osorio, 2009).

**5.1.1.5 Sputtering.** Este método se utiliza para el depósito de películas en fase vapor y consiste principalmente en un bombardeo iónico formado en un plasma que es acelerado hacia el recubrimiento a depositar por medio de un campo eléctrico. El proceso implica un costo superior en la aplicación de los recubrimientos en cuanto se refiere a la energía necesaria para llevar a cabo la deposición y uso de equipos tecnológicos complejos (Ainzua y Fernández, 2013), (Pérez, 2005).

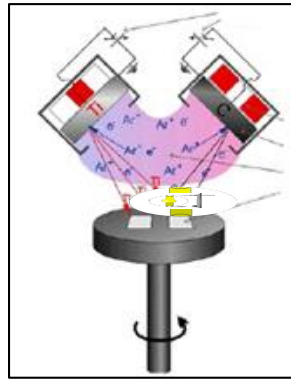


Figura 7. Método de aplicación del recubrimiento por sputtering. Adaptado de Ainzua (Ainzua y Fernández, 2013).

**5.1.1.6 Método de Langmuir – Blodgett.** Consiste en colocar un soporte sólido perpendicular a la interfase aire- agua cubierta por la monocapa que se va a transferir (en la cual las moléculas que las constituyen deben ser de naturaleza anfífilica) y mediante inmersión y/o emersión de dicho soporte, las moléculas se van depositando sobre el sustrato, de forma que las moléculas hidrofílicas queden inmersas en la subfase y las colas hidrofóbicas fuera de ella, o en sentido contrario (Giner, 2009), (Pérez, 2005). Uno de los inconvenientes de esta técnica es que las condiciones experimentales son muy exigentes como el control de la presión de la superficie del líquido y es muy común la aparición de defectos durante el proceso de fabricación, por estas razones, no es un proceso de fabricación comercial a gran escala (Ainzua y Fernández, 2013).

A continuación se presenta la selección de un recubrimiento de PMMA sobre la superficie del electrodo de la QCM para determinar la concentración de fenoles en agua; la metodología se estructuró en 3 actividades principales: a) Selección de un solvente para diluir el PMMA, b) Selección de un método de aplicación del recubrimiento a fin de obtener una mayor uniformidad en las películas de PMMA, c) Determinación de la concentración de PMMA en el solvente para alcanzar un mayor cambio de frecuencia del cristal de cuarzo en un menor tiempo de respuesta.

## 5.2 Desarrollo experimental

### 5.2.1 Selección de un solvente para disolver el PMMA

#### *5.2.1.1 Preparación, aplicación y análisis de la superficie de los recubrimientos de PMMA.*

Esta actividad consistió en preparar soluciones de PMMA una concentración, 0,2% m/v (Garzón, 2017) con cada uno de los siguientes solventes: diclorometano, acetona, etilacetato, cloroformo y 1,2 dicloroetano; a fin de mejorar la homogeneidad en las soluciones, éstos se llevaron a ultrasonido por 2 h de acuerdo con lo recomendado en la literatura (Pejcic, y otros, 2012), (White, Pejcic, y Myers, 2013).

La aplicación de cada uno de los recubrimientos se realizó preliminarmente por el método de drop casting (Mirmohseni y Oladegaragoze, 2003); es importante mencionar que sólo se recubrió la superficie del electrodo de una de las caras del cristal con el fin de eliminar el efecto de la conductividad y reducir el amortiguamiento del líquido (Biao y Tan, 2008); para eliminar el solvente residual y mejorar la adhesión del PMMA, cada cristal recubierto se secó en un horno

durante 1 h a la temperatura de evaporación del solvente (Pejcic, y otros, 2012), (White, Pejcic, y Myers, 2013).

Finalmente, mediante micrografías ópticas se analizó de forma preliminar la uniformidad de la superficie de los recubrimientos preparados con cada uno de los solventes.

**5.2.2 Selección de un método de aplicación del recubrimiento sobre el electrodo de la QCM.** Una vez se eligió el solvente para diluir el PMMA, se procedió a seleccionar el método de aplicación del recubrimiento (drop casting, spray coating o spin coating) buscando obtener la mayor uniformidad del mismo sobre la superficie del electrodo de la QCM.

**5.2.2.1 Drop casting.** La aplicación por este método consistió en tomar con una micropipeta 3  $\mu$ l del recubrimiento (PMMA/solvente) y dejarlo caer sobre la superficie del electrodo de oro de la QCM.

**5.2.2.2 Spray coating.** Para aplicar el recubrimiento por este método, se utilizó un aerógrafo de acción doble con depósito de succión; 3  $\mu$ l de la solución PMMA/solvente fueron rociados en forma de pequeñas gotas desde la boquilla del aerógrafo hasta superficie del electrodo de la QCM.

**5.2.2.3 Spin coating.** La deposición del recubrimiento por este método, se realizó empleando un equipo de spin coating (Laurell Technologies Corporation WS-650HZB-23NPPB) y siguiendo el procedimiento presentado en la Tabla 2.

Tabla 2.

*Método de spin coating para aplicar el recubrimiento. Adaptado de: (Garzón, 2017).*

	Velocidad angular [rpm]	Tiempo [s]	Aceleración [rpm/s]
Paso 1	150	60	20
Paso 2	200	60	20

Finalmente, la superficie de cada uno de los recubrimientos fue evaluada por microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) a fin de seleccionar el método de aplicación que permitiera mayor uniformidad en las películas.

**5.2.3 Selección de la concentración de PMMA.** Una vez seleccionado el solvente y el método de aplicación del recubrimiento, se prepararon soluciones con concentraciones de: 0,1; 0,23; 0,31; 0,41; 0,50 y 0,92% m/v, posteriormente, se llevaron a ultrasonido durante 2 h a fin de mejorar la homogenización de la mezcla de acuerdo con el estudio realizado por Pjecic y colaboradores (Pjecic, y otros, 2012).

La aplicación de cada uno de los recubrimientos de PMMA sobre el electrodo de oro del cristal de cuarzo se realizó por el método seleccionado en la actividad anterior; a fin de remover el solvente remanente y mejorar la adhesión del recubrimiento (Pjecic, y otros, 2012), (White, Pjecic, y Myers, 2013), se introdujo en cada caso el cristal a un horno durante una hora a la temperatura de ebullición del solvente seleccionado.

Posteriormente, se realizaron las mediciones del cambio de frecuencia del cristal de cuarzo y tiempo de respuesta empleando cada uno de los recubrimientos preparados con concentración diferente, para ello se llevaron a cabo las siguientes actividades:

a) Preparación de la solución fenólica

Se preparó una solución fenólica con concentración de 0,47 ppm con composición total de fenoles: 46% de fenol, 18 % de o-cresol, 18% de m-cresol y 18% de p-cresol (Boitsov, Svein, y Sonnich, 2007); la solución fenólica se sometió a agitación continua durante 30 min a 600 rpm a fin de mejorar su homogenización. Los fenoles fueron adquiridos de Sigma Aldrich (pureza  $\geq 99\%$ ).

b) Puesta en marcha del sistema de medición QCM

La configuración experimental del sistema de medición QCM se construyó tomando de referencia la presentada por Joseph y colaboradores (Shiba, Thomas, Marc, Carsten, y Eckhard, 2005), Giancane y colaboradores (Giancane, Basova, y Hassan, 2012), Phan y colaboradores (Phan, Sussitz, y Lieberzeit, 2014) y Wang y colaboradores (Wang, Shen, Weng, Lin, y Yang, 2010) en sus trabajos; la selección del diseño de la celda de flujo QCM fue tal que permitiera minimizar interferencias, por ejemplo, aquellas ocasionadas por la formación de burbujas atrapadas en la celda QCM o directamente en la superficie del cristal de cuarzo (Jaruwongrunsee, Maturos, Sritongkum, y Wisitsora, 2010), (Shneider, Frye, Martin, y Korrenstette, 1997).

Las microbalanzas de cristal de cuarzo con las cuales se desarrolló la investigación fueron de frecuencia 6 MHz, de acuerdo con la literatura, esta frecuencia de resonancia de la QCM permite

un mayor balance entre la señal y el ruido (Jiménez, 2004); el corte de los cristales correspondió a un corte AT (paralelo al plano XZ, ángulo aproximado de  $35^{\circ} 25'$  medido a partir del eje óptico eje Z), el cual, de acuerdo con la literatura no presenta desplazamientos de la frecuencia del cristal con cambios en la temperatura (Pinón, 2014).

c) Mediciones del cambio de frecuencia y señales de ruido

Una vez se implementó el montaje experimental del sistema de medición QCM, se procedió a determinar el cambio en la frecuencia del cristal de cuarzo con cada uno de los recubrimientos a diferente concentración, para ello, una vez se conectaron los equipos, se dio un tiempo de estabilización al cristal de cuarzo de 30 min de acuerdo con lo recomendado por Kyeong y colaboradores (Kyeong, Reghavan, y Varughese, 2008); posteriormente, se inyectaron 100  $\mu\text{l}$  del analito (solución fenólica con concentración de 0,47ppm) y se proporcionó el tiempo suficiente para que la QCM detectara la adsorción/desorción del mismo; la razón de flujo de la bomba peristáltica se mantuvo constante e igual a 41,6  $\mu\text{l}/\text{min}$ .

## 5.3 Resultados y discusión

### 5.3.1 Selección de un solvente para disolver el PMMA

#### 5.3.1.1 Preparación, aplicación y análisis de la superficie de los recubrimientos de PMMA.

Con cada uno de los solventes (acetona, diclorometano, cloroformo, etilacetato y diclorometano), se prepararon las soluciones de PMMA (sigma Aldrich, ~996.000)/solvente con concentración de

0,2% m/v (Garzón, 2017); la aplicación de los recubrimientos sobre la superficie del electrodo de oro del cristal de cuarzo se hizo por el método de drop casting; a continuación, se presentan las imágenes obtenidas por medio de un microscopio óptico OLYMPUS BX41, 10X.

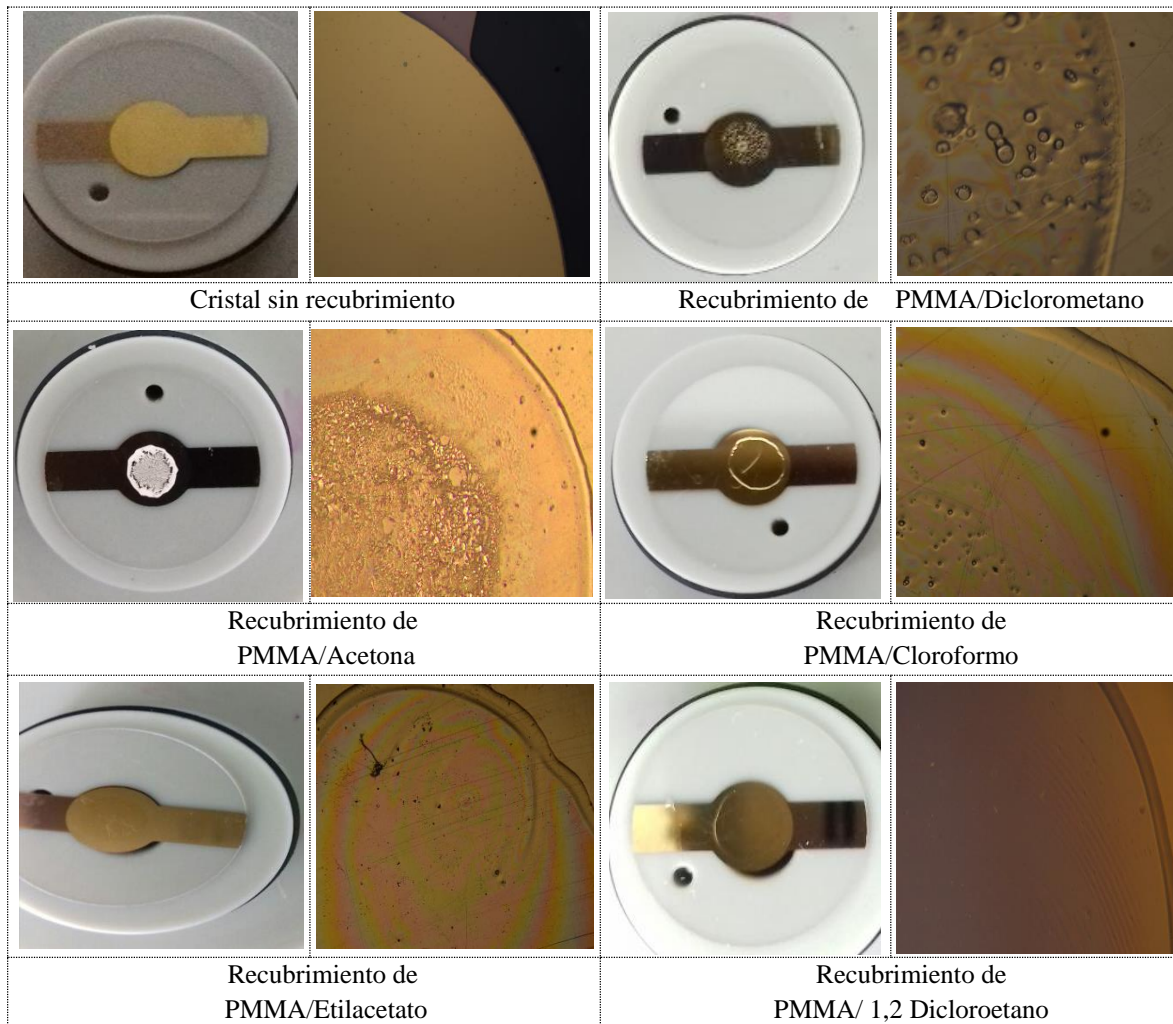



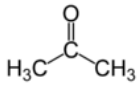
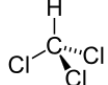
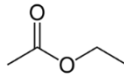
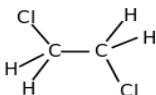
Figura 8. Micrografías tomadas de un Microscopio óptico OLYMPUS BX41, 10X. Recubrimientos de PMMA preparados con diferentes solventes y aplicados sobre la superficie de oro de la QCM.

De acuerdo con la Figura 8, a nivel superficial, las películas de PMMA preparadas con acetona, diclorometano y cloroformo, presentaron mayor formación de aglomerados y consecuentemente

menos uniformidad que las preparadas con etilacetato y 1,2dicloroetano, lo que se debe principalmente a la presión de vapor del solvente y a la solubilidad del polímero y del solvente (ver Tabla 3) (Galagan y Andriessen, 2012), (Mohajerani, Farajollahi, Mahzoon, y Bagheri, 2007), (Norrman, Ghanbari - Siahkali, y Larsen, 2005); la solubilidad se expresó en términos del parámetro de Hansen, el cual relaciona las interacciones débiles o de dispersión ( $\delta d$ ), interacciones polares ( $\delta p$ ) y los enlaces de hidrógeno ( $\delta h$ ) de la sustancia a estudiar.

Tabla 3.

*Características de los solventes más utilizados para disolver el PMMA. Adaptado de: (Hansen, 2007), (Smallwood, 1996).*

<i>Solvente</i>	<i>Fórmula estructural</i>	<i>Parámetro de solubilidad de Hansen</i>	<i>Presión de vapor [mm Hg a 21°C]</i>	<i>Temp. de ebullición [°C]</i>
<b>Diclorometano</b> <b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>		20,202	376	40
<b>Acetona</b> <b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O</b>		19,935	194	56
<b>Cloroformo</b> <b>CHCl<sub>3</sub></b>		18,945	169	61
<b>Etilacetato</b> <b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub></b>		18,154	78	77
<b>1,2 Dicloroetano</b> <b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub></b>		21,537	71	83,3

De acuerdo con la tabla anterior, los solventes presentan diferencias significativas en los valores de la presión de vapor y de la temperatura de ebullición, lo cual influye en la volatilidad y tiempo

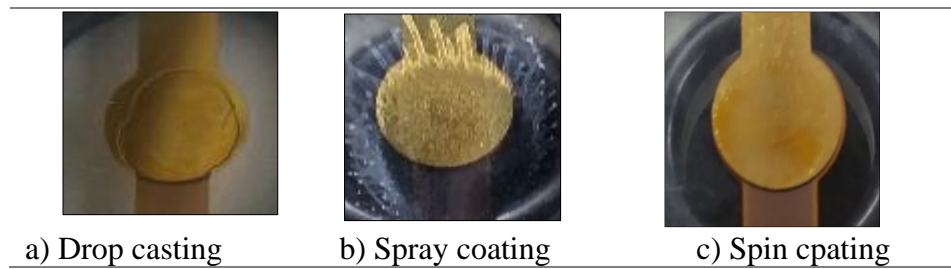
de esparcimiento del PMMA. Entre menor es la presión de vapor del solvente, el polímero tarda más en extenderse sobre la superficie del electrodo de la QCM antes de que se volatilice el solvente, creando una película más delgada y uniforme.

Al analizar el parámetro de Hansen de los solventes, se observa que éstos presentan valores muy cercanos, en este sentido, al comparar dicho parámetro (de cada solvente) con el del PMMA (cuyo valor es de 22,683), los resultados no difieren significativamente, indicando así, solubilidades muy similares. La literatura reporta que entre más cercanos estén los valores del parámetro de Hansen entre el polímero y el solvente, mayor es la solubilidad (Yamatoto, Abbott, y Hansen, 2017).

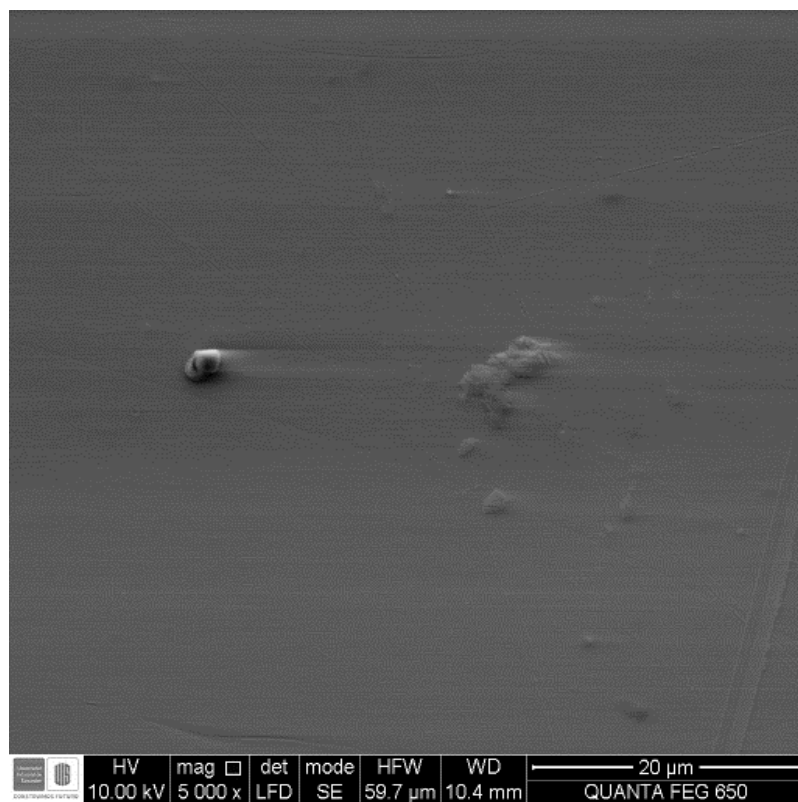
A partir de los criterios anteriores, se seleccionó el 1,2 dicloroetano para preparar los recubrimientos de PMMA, esto debido a que además de ser el solvente con la menor presión de vapor (71 mm Hg a 21°C), es el que presenta el valor del parámetro de Hansen más próximo al del PMMA.

### **5.3.2 Selección de un método para aplicar el recubrimiento sobre el electrodo de la QCM.**

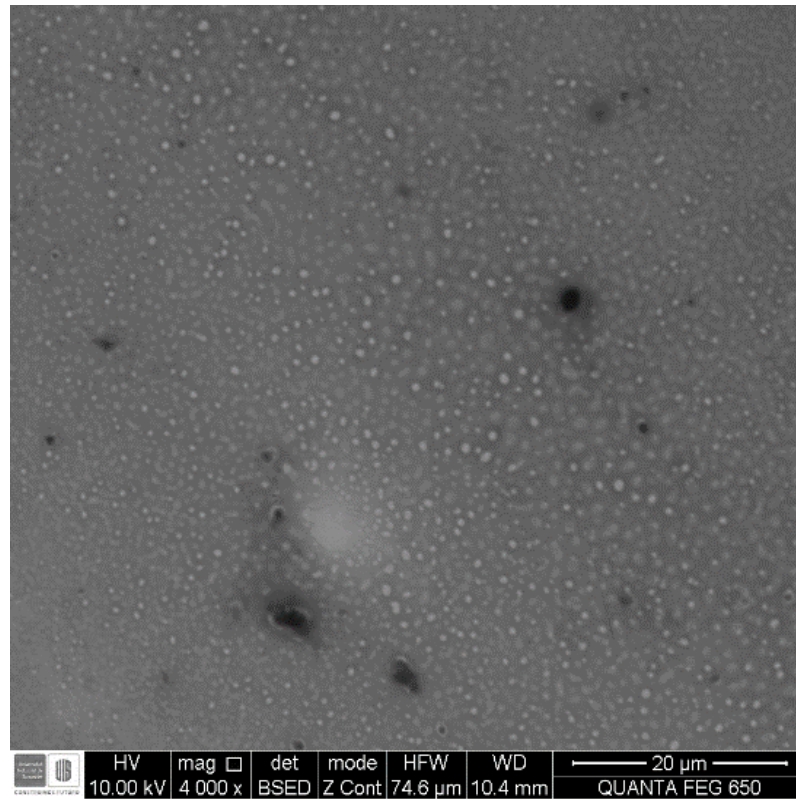
El desarrollo experimental de esta actividad consistió en preparar los recubrimientos de PMMA con el solvente seleccionado en la actividad anterior (1,2 dicloroetano) y aplicar 3µl sobre la superficie del electrodo de la QCM utilizando tres métodos de aplicación: drop casting, spray coating y spin coating, posteriormente analizar la superficie y morfología de los mismos por SEM. Los resultados se presentan en las Figuras 9, 10, 11 y 12.



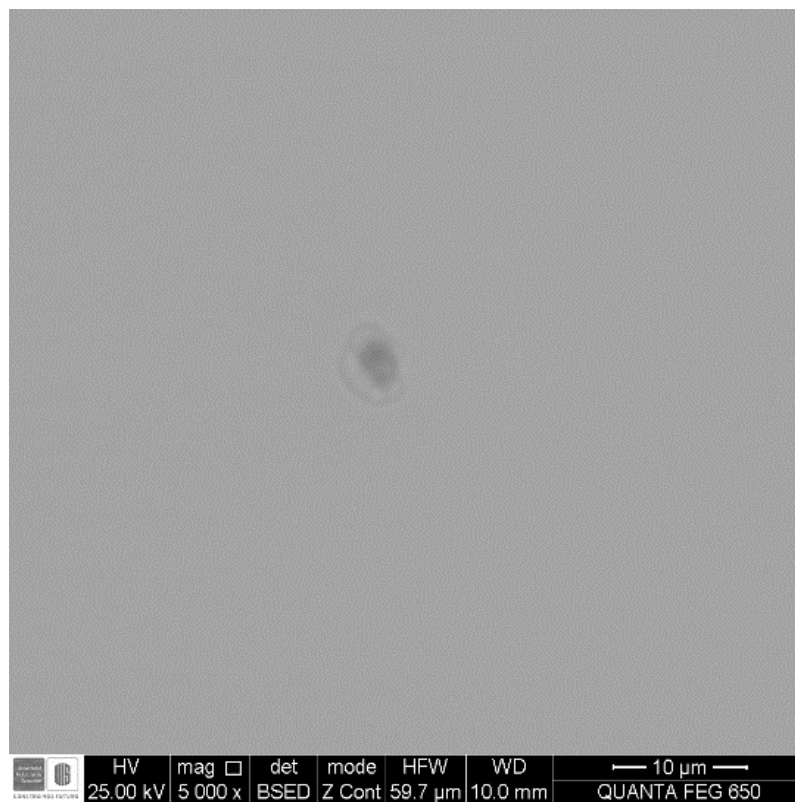
*Figura 9.* Imágenes de la superficie de los recubrimientos de PMMA (0,2% m/v) aplicados por diferentes métodos sobre el electrodo de oro de la QCM.



*Figura 10.* Imagen SEM del recubrimiento de PMMA aplicado por el método de drop casting.



*Figura 11.* Imagen SEM del recubrimiento de PMMA aplicado por el método de spray casting.



*Figura 12.* Imagen SEM del recubrimiento de PMMA aplicado por el método de spin coating.

De acuerdo con las imágenes anteriores, el método de aplicación influye en la forma y dispersión del recubrimiento en la superficie del cristal; en la aplicación de los recubrimientos por los métodos de drop casting y spray coating, se presentó la mayor formación de aglomerados indicando menor uniformidad en las películas. Para el caso de drop casting, al ser un método manual de aplicación, no resulta fácil tener recubrimientos uniformes ya que depende de la experiencia y experticia de la persona quien realiza el depósito. Para spray coating, se hace difícil conseguir un control específico del tamaño de gota que cae en la superficie de la QCM, lo cual, dificulta la uniformidad en los recubrimientos (Rodríguez, 2015), (Takamichi, 2016).

La aplicación del recubrimiento por el método de spin coating presentó la mayor uniformidad del recubrimiento de PMMA, lo que se debe principalmente a que, en dicho método, la dispersión del recubrimiento sobre la superficie de la QCM depende del control de la velocidad angular y el tiempo de evaporación del solvente suministrado al equipo.

**5.3.3 Selección de la concentración de PMMA.** Una vez se seleccionó el solvente para diluir el PMMA y el método de aplicación del recubrimiento, se procedió a determinar la concentración de PMMA que permitiera un mayor cambio de frecuencia en el cristal de cuarzo en un menor tiempo de respuesta; para ello, se prepararon los recubrimientos con concentraciones de: 0,10; 0,23; 0,31; 0,41; 0,50 y 0,92% m/v; para la homogenización de los recubrimientos se utilizó un equipo de ultrasonido (Branson Ultrasonic Cleaner Model 1510).

Preparados los recubrimientos, se implementó la configuración experimental del sistema QCM, la cual consistió de: una bomba peristáltica (Masterflex C/L) que direcciona el flujo de agua (línea

base) hacia la celda de flujo, un porta inyección de muestra, una celda de flujo QCM en la cual se introduce la microbalanza de cristal de cuarzo, un oscilador o contador de frecuencia (Metrohm Autolab), un potenciostato (Metrohm Autolab PGSTAT302N) y una computadora con el software Nova versión 1.11 de Autolab; en la Figura 13., se presenta el montaje experimental.

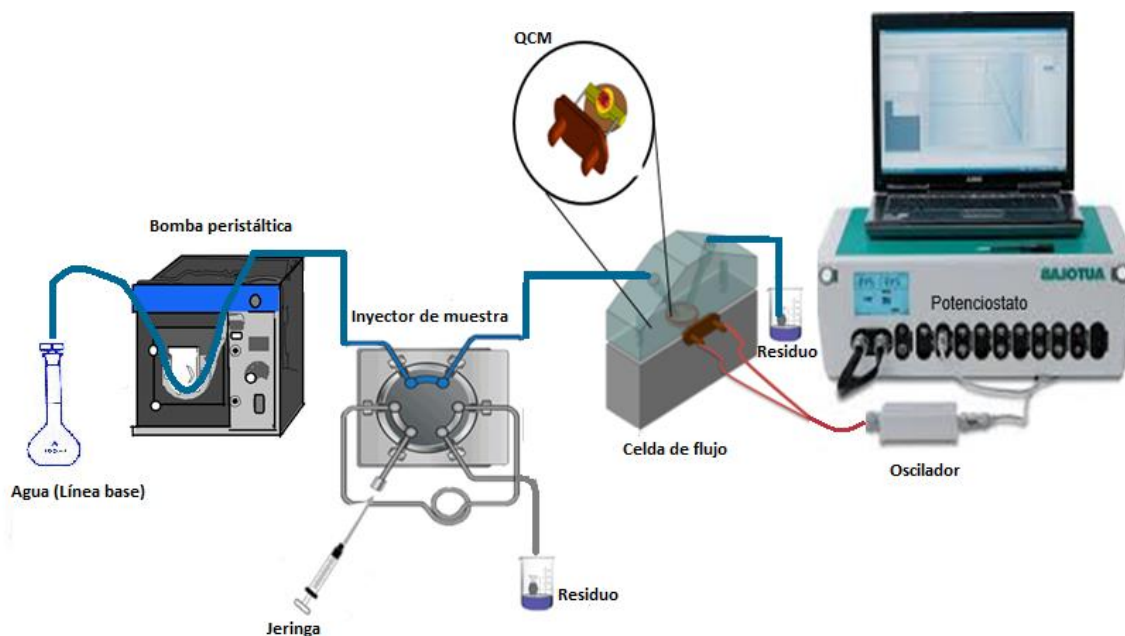


Figura 13. Montaje experimental del sistema de medición QCM en flujo continuo.

A continuación, se presenta la respuesta del sensor QCM expresada en términos del cambio de frecuencia y tiempo de respuesta al variar la concentración de PMMA/1,2 dicloroetano de los recubrimientos.

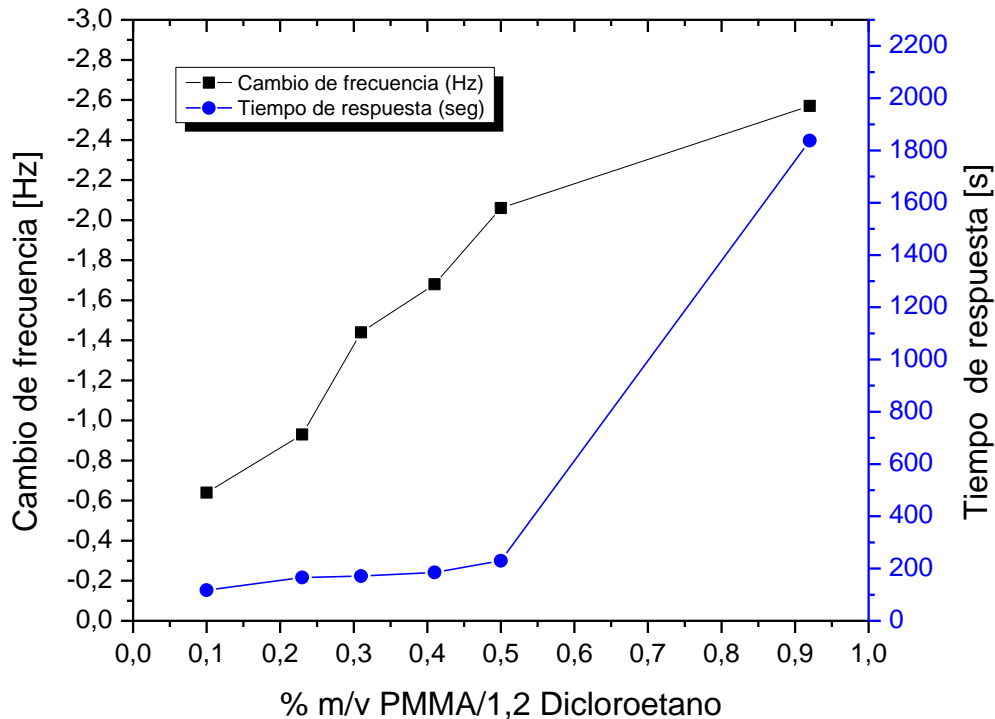


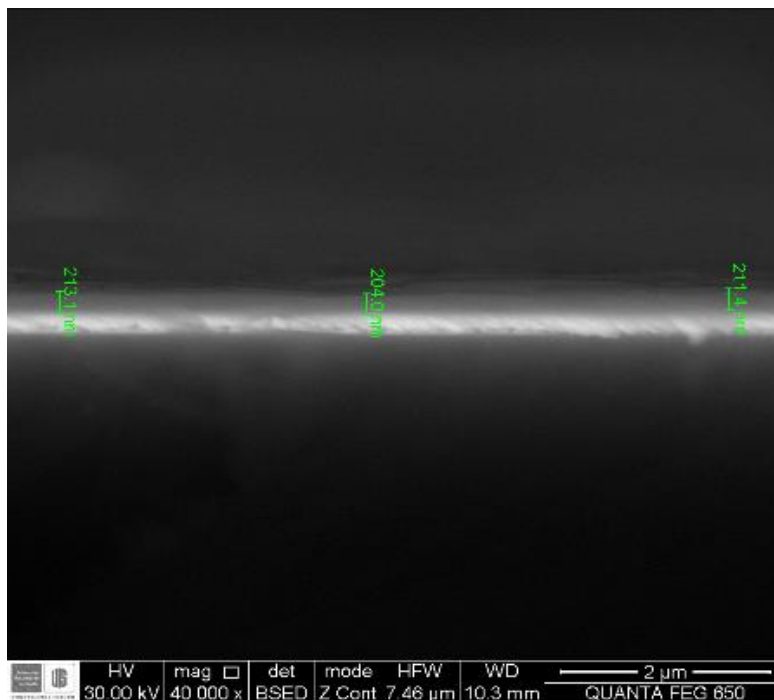
Figura 14. Efecto de la concentración de la solución de PMMA/1,2 dicloroetano en el cambio de frecuencia del sensor QCM y en el tiempo de respuesta para una concentración fenólica de 0,47 ppm.

De acuerdo con la Figura 14., la concentración del recubrimiento PMMA/1,2 dicloroetano es un factor determinante en el cambio de frecuencia del sensor y en el tiempo de respuesta del sensor, definido como el tiempo durante el cual se presenta el cambio de frecuencia de la QCM cuando ésta detecta una variación en su superficie (Schlereth, Mahabalagiri, Khadeer, y McLoed, 2015) y depende de las propiedades del recubrimiento, el diseño del sensor y la interacción entre el analito y el recubrimiento (Lin, 2000).

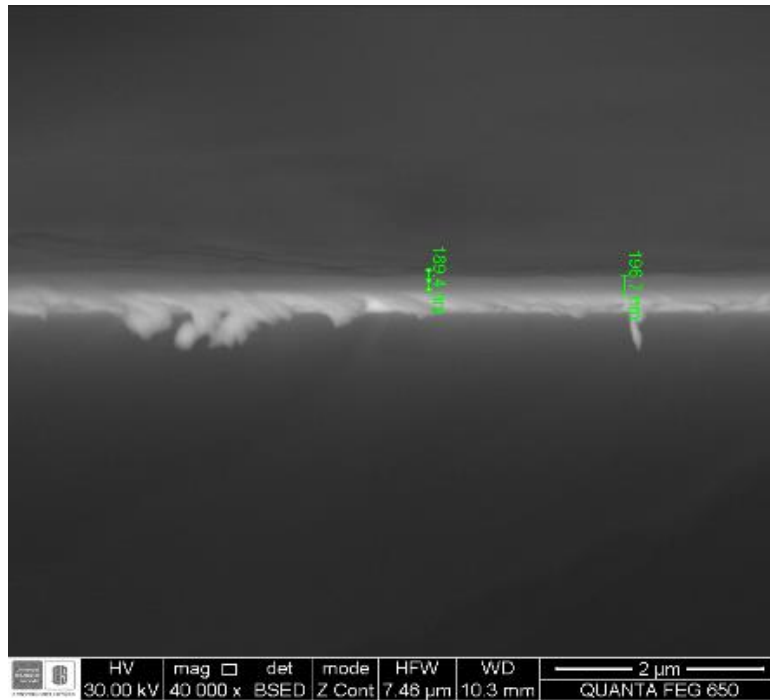
Los resultados mostraron que un incremento en la concentración de PMMA en el recubrimiento, causa un mayor cambio de frecuencia en el cristal de cuarzo pero a la vez supone un mayor tiempo

de respuesta, lo cual obedece a que el proceso de difusión de los fenoles a través de los poros del polímero se hace más lento, estos resultados coincidieron con los estudios realizados por Mohammed (Mohammed, Fadhel, y Atheer, 2014) y Mirmohseni (Mirmohseni y Oladegaragoze, 2003) quienes reportan que un aumento del espesor de la película supone un incremento en los sitios de adsorción activos y a la vez un mayor tiempo estabilización del cristal.

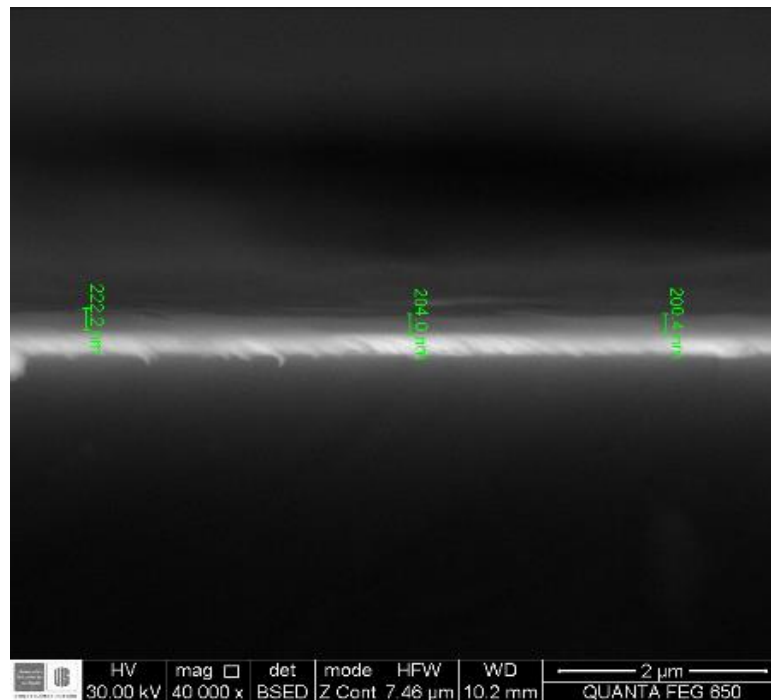
La concentración del recubrimiento que permitió un mayor cambio de frecuencia del cristal de cuarzo en un menor tiempo de respuesta, es decir, la relación más grande entre esas dos respuestas, fue la concentración de 0,41% m/v. El espesor de la película se determinó en diferentes secciones del recubrimiento (ver Figura 15) y se calculó como un valor promedio, el cual correspondió a  $205 \pm 19,7$  nm. La concentración del PMMA 0,41% m/v se seleccionó para recubrir la superficie del electrodo de la QCM de aquí en adelante.



a) Sección 1 del recubrimiento



b) Sección 2 del recubrimiento



c) Sección 3 del recubrimiento

*Figura 15.* Determinación por SEM del espesor de la película de PMMA, equipo QUANTA FEG

## 5.4 Conclusiones

La presión de vapor y la solubilidad del solvente son dos factores que influyen en la uniformidad del recubrimiento de PMMA sobre la superficie del electrodo de la QCM. De los solventes estudiados (diclorometano, acetona, cloroformo, etilacetato y 1,2dicloroetano) para diluir el PMMA, el 1,2dicloroetano permitió obtener las películas más uniformes, lo que se debe principalmente a que es el solvente con el menor valor de presión de vapor (71 mm Hg a 21°C) y adicionalmente presenta el parámetro de Hansen (21,537) más próximo al del PMMA (22,683), lo cual permite mayor solubilidad del polímero.

De los métodos de aplicación del recubrimiento estudiados (drop casting, spray coating y spin coating), el método de spin coating permitió obtener mayor uniformidad en las películas, lo que obedece principalmente a que a diferencia de los métodos de drop casting y spray coating, es posible tener un control en el depósito de la película de PMMA, esto es, en la evaporación del solvente y esparcimiento del recubrimiento.

La concentración de PMMA en el recubrimiento que permitió un mayor cambio de frecuencia en el sensor QCM en un menor tiempo de respuesta fue de 0,41 % m/v (PMMA / 1,2 dicloroetano); el espesor promedio de la película de PMMA correspondió a  $205 \pm 19,7$  nm.

## **6. Efecto de la concentración de fenoles, el pH, la salinidad y la razón de flujo en la determinación de fenoles en soluciones sintéticas preparadas a semejanza de agua de producción**

### **6.1 Introducción**

La QCM es un dispositivo que se caracteriza por su sensibilidad, selectividad, reversibilidad y tiempo de respuesta (Reithmaier, Paunovic, Kulisch, Popov, y Petkov, 2010), (Lin, 2000); la respuesta de los sensores QCM expresada en términos del cambio de frecuencia y estabilidad, puede verse afectada por factores como: la concentración del analito de interés, el pH, la salinidad, la razón de flujo del sistema de medición QCM (Arnau, Montagut, García, y Jiménez, 2009), (Kwon, Bradfield, Dodge, y Agoki, 2009), efectos electromagnéticos, impactos o golpes en la QCM, activación y desactivación de la QCM, tiempo de vida media, entre otros (Murrieta, 2017).

#### **6.1.1 Factores que afectan la sensibilidad de la QCM**

**6.1.1.1 Concentración del analito de interés.** En diferentes estudios que se han realizado con los sistemas de detección QCM, los autores coinciden en que un aumento en la concentración del analito de interés genera un mayor cambio de frecuencia en la microbalanza de cristal de cuarzo (Mirmohseni y Oladegaragoze, 2003) (Mohammed, Fadhel, y Atheer, 2014), (Pejcic, y otros, 2011). Sin embargo, la respuesta del sensor puede resultar lineal en una corta región, producto de sitios de adsorción limitados, cambio en el mecanismo de respuesta del sensor, degradación del recubrimiento, entre otros (Pejcic, y otros, 2011).

**6.1.1.2 pH.** De acuerdo con la literatura, el pH del medio puede modificar la solubilidad de los compuestos fenólicos y los sitios de adsorción del recubrimiento (Yang, y otros, 2015). En este sentido, la capacidad de adsorción del recubrimiento depende de la acidez o basicidad del medio.

**6.1.1.3 Salinidad.** La adición de sales puede tener una importante influencia en el equilibrio de los componentes por el cambio que se produce en la fuerza iónica del medio, la cual afecta la solubilidad de los componentes de interés (Wuilloud, De Wuilloud, Vonderheide, y Caruso, 2003). En este sentido, un incremento en la fuerza iónica cambia el equilibrio de la protonación del analito generando más componentes hidrofóbicos que se adsorben más fácilmente en la superficie del recubrimiento.

**6.1.1.4 Razón de flujo del sistema QCM.** De acuerdo con el estudio realizado por (Chu, Lin, Chen, Chen, y Wen, 2012), la razón de flujo en el sistema QCM y el tiempo de interacción de las moléculas con el sensor afecta críticamente la sensibilidad del sensor QCM; la variación de la razón de flujo indica una variación en el diferencial de presión lo cual afecta la respuesta del sensor (Ikhsani y Sakti, 2016).

**6.1.2 Diseño de experimentos.** Un diseño de experimentos es una herramienta que proporciona un procedimiento eficiente para planificar experimentos y con el cual se obtienen resultados que permiten alcanzar conclusiones y objetivos válidos (Torres, 2011); la elección de un determinado diseño de experimentos, se debe realizar considerando el objetivo del experimento, el número de factores a estudiar, el número de niveles de prueba, los efectos que se desean investigar y el costo del experimento, tiempo y precisión deseada.

En este sentido, un diseño de experimentos central compuesto se caracteriza porque permite ajustar superficies cuadráticas, optimiza las variables con un número mínimo de experimentos y permite analizar la interacción entre parámetros (Ramírez, 2011). En la Figura 16., se presenta un DCC más estrella, el cual consiste en un diseño factorial con:  $2^k$  corridas factoriales,  $2k$  corridas axiales, al menos un punto central y cuatro puntos axiales a la misma distancia del centro del diseño (Torres, 2011).

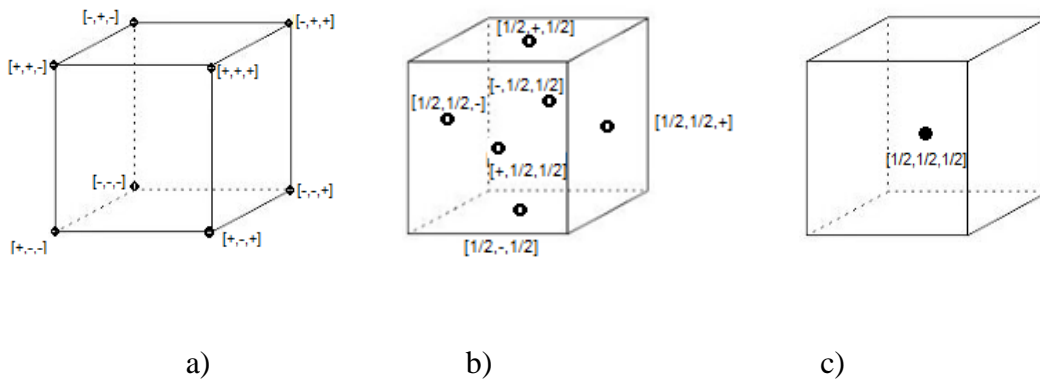


Figura 16. Diseño factorial central compuesto; a) corridas factoriales  $2^k$ , b) corridas axiales  $2k$ , c) punto central. Fuente: Adaptado de Torres (Torres, 2011).

A continuación, se presenta la evaluación del efecto de la concentración de fenoles, el pH y la salinidad (variables químicas) en la determinación de fenoles en soluciones acuosas mediante un diseño de experimentos central compuesto, posteriormente, la evaluación del efecto de la razón de flujo del sistema QCM (variable física).

## 6.2 Desarrollo experimental

**6.2.1 Determinación del cambio de frecuencia que experimenta el cristal de cuarzo al variar la concentración de fenoles.** Para el desarrollo de esta actividad se determinó el cambio de frecuencia del cristal de cuarzo con el recubrimiento de PMMA/1,2 dicloroetano; se realizaron las siguientes actividades:

a) Se preparó una solución madre de fenoles con composición: 46% fenol, 18% o-cresol, 18% m-cresol y 18% p-cresol (Boitsov, Svein, y Sonnich, 2007), posteriormente, se puso en agitación magnética a 600 rpm durante 30 min. A partir de la solución madre, se prepararon soluciones más diluidas con concentraciones en el intervalo de 0,0 a 3,2 ppm de la mezcla fenólica.

b) Se puso en marcha el esquema experimental presentado en la Figura 13 (para lo cual se utilizó el sensor QCM con el recubrimiento seleccionado en el Capítulo 5) y se determinó el cambio de frecuencia del cristal de cuarzo al aplicar cada una de las soluciones fenólicas previamente preparadas. La razón de flujo se mantuvo constante.

**6.2.2 Evaluación del efecto de la concentración de fenoles, el pH y la salinidad en la determinación de fenoles en aguas de producción sintéticas.** Para evaluar el efecto de la concentración de fenoles, el pH y la salinidad en el cambio de frecuencia del cristal de cuarzo recubierto con PMMA, se realizó un diseño de experimentos central compuesto (DCC) que involucró estos tres factores. El DCC se eligió debido a que permite optimizar las variables de respuesta con un número mínimo de experimentos comparado con otros diseños factoriales (Rocha, 2011). En la Tabla 4., se presentan los factores y el intervalo de éstos para llevar a cabo la experimentación.

Tabla 4.

*Niveles del DCC para evaluar el efecto de la concentración de fenoles, el pH y la salinidad\**

<b>Factor</b>	<b>Nivel bajo (-1)</b>	<b>Nivel alto (+1)</b>
Concentración de la mezcla fenólica (ppm)	0	1
pH	6	8
Salinidad (ppm)	100	3000

Nota: \* El intervalo de cada factor se seleccionó, considerando: los parámetros de calidad del agua residual industrial establecidos en la Resolución 0631 de 2015 (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2015), la composición del agua de producción (Ray y Engelhar, 1992), (Jaramillo, 2014), (Stewart, 2011) y los análisis fisicoquímicos del agua de producción en campos colombianos (información confidencial).

Posteriormente, se procedió a determinar el cambio de frecuencia que experimenta el cristal de cuarzo en cada uno de los experimentos y de esta forma analizar el efecto de cada uno de los factores y de sus interacciones, para ello:

- a) Se utilizó un cristal de cuarzo nuevo (a fin de evitar interferencias ocasionadas por impactos o vida útil del cristal) y se aplicó el recubrimiento de PMMA/1,2 dicloroetano (0,41% m/v) sobre la superficie del electrodo de oro del cristal de cuarzo por el método de spin coating, posteriormente, se llevó a un horno a temperatura de 83°C, a fin de evaporar el solvente y mejorar la adhesión del recubrimiento.
- b) Se montó el esquema experimental presentado en la Figura 13., y se determinó el cambio de frecuencia del cristal de cuarzo en cada uno de los experimentos; en cada caso, la línea base

(solución acuosa sin fenoles para estabilizar el sistema QCM antes de inyectar la muestra con concentración de fenoles) consistió de la concentración de sales y al valor de pH del experimento.

El ajuste del pH en medio ácido en cada uno de los experimentos se realizó acidificando la solución fenólica con una solución 0,1 M de ácido clorhídrico (HCl) y para el medio básico se utilizó una solución 0,1 M de hidróxido de sodio (NaOH). Para evaluar el efecto de la salinidad, las soluciones fueron preparadas con cloruro de sodio (NaCl), esta sal se eligió debido a que gran parte de los estudios realizados en el agua de producción coinciden que es la sal en mayor proporción en este tipo de agua (Ray y Engelhar, 1992), (Jaramillo, 2014), (Stewart, 2011).

**6.2.3 Evaluación del efecto de la razón de flujo en la determinación de la concentración de fenoles en aguas de producción sintéticas.** Para determinar el efecto de esta variable en las mediciones, se tomaron los valores de concentración de fenoles, pH y salinidad con los cuales se obtuvo un menor cambio de frecuencia del cristal de cuarzo según el diseño de experimentos presentado en la Tabla 4; la selección de esos valores se realizó teniendo en cuenta la presencia de fenoles en el experimento.

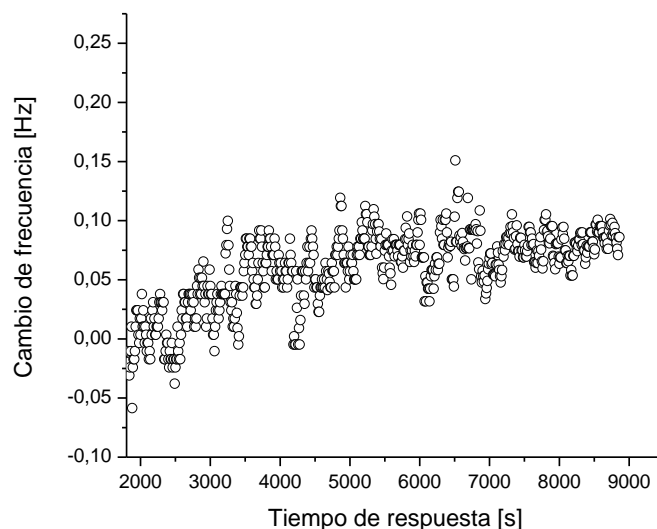
La razón de flujo se varió entre 30 y 300  $\mu\text{l}/\text{min}$ , este rango de valores se seleccionó debido a que en gran parte de los estudios en los que se utiliza la QCM para la determinación de analitos de interés en medio líquido, los autores utilizan razones de flujo comprendidas en ese intervalo (Auge, Hauptmann, Hartmann, Rosler, y Lucklum, 1995), (Ogi, Fukunishi, Omori, Hatanaka, y

Nishiyama, 2008); las actividades que se llevaron a cabo para evaluar el efecto de la razón de flujo, se presentan a continuación.

- a) Se preparó una solución acuosa (línea base) con la salinidad y pH con los cuales se obtuvo el valor más bajo de cambio de frecuencia según el diseño de experimentos presentado en la Actividad 6.2.2 de esta etapa.
- b) Se preparó una solución acuosa con la concentración de fenoles, salinidad y pH con los cuales se obtuvo el valor más bajo de cambio de frecuencia del cristal de cuarzo según el diseño de experimentos presentado en la Actividad 6.2.2 de esta etapa.
- c) Se implementó el sistema de medición QCM presentado en la Figura 13., en el cual se configuró la razón de flujo a evaluar y transcurridos 30 min de estabilización con la solución acuosa (línea base), se inyectó la solución fenólica preparada en la Actividad b).

### **6.3 Resultados y discusión**

**6.3.1 Determinación del cambio de frecuencia que experimenta el cristal de cuarzo al variar la concentración de fenoles.** De acuerdo con lo recomendado por Pejic (Pejic, y otros, 2011) en su trabajo de investigación, previo a determinar los cambios de frecuencia de la QCM al variar la concentración del analito, se evaluó la estabilidad del cristal de cuarzo con el recubrimiento de PMMA 0,41% m/v, para ello, se implementó el montaje experimental presentado en la Figura 13., y se hizo pasar por la celda de flujo una corriente de agua (línea base) a una razón de flujo constante de 41,6  $\mu\text{l}/\text{min}$ ; los resultados son presentados en la Figura 17.



*Figura 17.* Estabilidad del sensor QCM (recubrimiento de PMMA 0,41% m/v) haciendo pasar un flujo de agua a una razón de flujo constante de 41,6  $\mu\text{l}/\text{min}$ .

De acuerdo con los resultados de estabilización del sensor QCM presentados en la figura anterior, el cristal presentó una variación del cambio de frecuencia de 0,209 Hz con una desviación estándar de 3,2% durante el tiempo de exposición al flujo de agua, lo cual de acuerdo con los estudios realizados por Pejcic y colaboradores es un indicativo que el polímero no sufre deslaminación durante la experimentación (Pejcic, y otros, 2009).

Una vez se realizó la actividad anterior, se procedió a determinar el cambio de frecuencia del cristal de cuarzo al variar la concentración de fenoles en las soluciones acuosas, los resultados se presentan en la Figura 18.

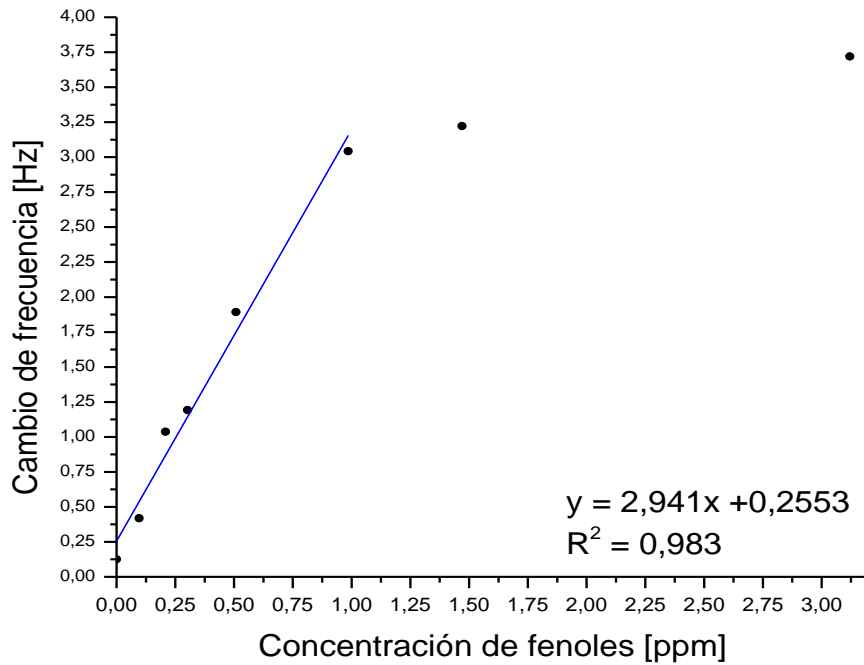


Figura 18. Cambios de frecuencia del sensor QCM (recubrimiento de PMMA 0,41% m/v) para diferentes concentraciones de fenoles en agua. Razón de flujo constante e igual a 41,6  $\mu\text{l}/\text{min}$ .

De acuerdo con la Figura 18., el cambio de frecuencia del sensor QCM presentó una relación lineal con el aumento de concentración de fenoles en el rango de 0,0 a 1,0 ppm, concentraciones superiores a 1,0 ppm no presentaron cambios de frecuencia significativos en el cristal de cuarzo, lo cual pudo obedecer a una posible saturación en el mismo. En la Tabla 5., se presentan los parámetros estadísticos generados a partir de la regresión lineal.

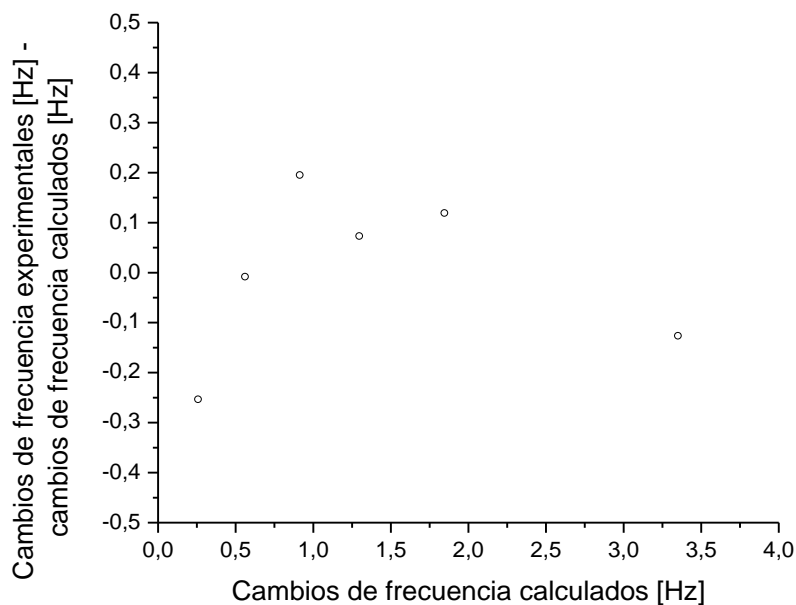
Tabla 5.

*Parámetros estadísticos de la regresión lineal entre la concentración de fenoles y el cambio de frecuencia en el sensor QCM para el rango de 0,0 a 1,0 ppm.*

<i>Parámetro estadístico</i>	<i>Valor</i>
<i>Factor de sensibilidad</i>	2,941 Hz/ppm
<i>Coefficiente de regresión lineal <math>R^2</math></i>	0,983
<i>Límite de detección (LOD)</i>	0,156 ppm
<i>Límite de cuantificación (LOQ)</i>	0,231 ppm

De acuerdo con la Tabla 5., el límite de detección (definido como la concentración que proporciona una señal en el instrumento (en este estudio la QCM) significativamente diferente de la señal blanco (Miller y Miller, 2002)), resultó menor que el límite máximo permisible de concentración de fenoles en agua residual industrial (0,2 ppm); sin embargo, el límite de cuantificación (considerado como el límite inferior para medidas cuantitativas precisas) supera dicho valor limitando la detección de concentraciones de fenoles en el agua inferiores a ese valor. En este sentido, dichas concentraciones requieren mayor rigurosidad en las mediciones puesto que las diferencias entre los cambios de frecuencia del sensor son mínimas.

Con el fin de identificar valores atípicos en la curva de calibración, se realizó el gráfico de residuos presentados en la Figura 19., los resultados mostraron una distribución satisfactoria de los residuos de acuerdo con la literatura (Miller y Miller, 2002), indicando ausencia de datos anómalos.



*Figura 19.* Gráfico de residuos para la regresión lineal entre la concentración de fenoles en el agua y los cambios de frecuencia del sensor QCM.

**6.3.2 Evaluación del efecto de la concentración de fenoles, el pH y la salinidad en la determinación de fenoles en aguas de producción sintéticas.** El diseño experimental central compuesto se elaboró empleando el paquete estadístico Statgraphics Centurion XVII (versión de prueba); en la Tabla 6., se presenta el cambio de frecuencia que experimentó el cristal de cuarzo en cada uno de los experimentos.

Tabla 6.

*Cambios de frecuencia de la QCM según el diseño experimental central compuesto de evaluación del efecto de la concentración de fenoles, el pH y la salinidad en la determinación de fenoles en aguas de producción sintéticas.*

Factores			Cambio de frecuencia [Hz]
Concentración de fenoles [ppm]	pH	Salinidad [ppm]	
1,0	6,0	100	3,486
0,0	6,0	3000	0,125
0,0	6,0	100	0,138
0,5	6,5	1550	2,386
1,0	6,0	3000	4,944
0,5	7,0	2275	2,638
0,5	7,5	1550	2,491
0,25	7,0	1550	1,304
0,5	7,0	825	2,234
0,75	7,0	1550	3,243
0,0	8,0	3000	0,119
0,5	7,0	1550	2,425
1,0	8,0	100	3,478
0,5	7,0	1550	2,398
0,0	8,0	100	0,128
0,5	7,0	1550	2,478
1,0	8,0	3000	4,936

A partir de los resultados presentados en la Tabla 6., se evaluó el efecto de cada uno de los factores mediante un análisis de varianza ANOVA, los resultados son presentados en la Tabla 7.

Tabla 7.

*Análisis de varianza ANOVA - Diseño de experimentos central compuesto para la de evaluación del efecto de la concentración de fenoles, el pH y la salinidad en la determinación de fenoles en aguas de producción sintéticas.*

<b>Fuente</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>Gl</b>	<b>Cuadrado Medio</b>	<b>Razón-F</b>	<b>Valor-P</b>
A:Concentración de fenoles	35,225000	1	35,225	15004,7	0,0000
B:Ph	0,0000494	1	0,0000494	0,0200	0,8887
C:Salinidad	1,1212300	1	1,1212300	477,61	0,0000
AA	0,0477355	1	0,0477355	20,330	0,0028
AB	0,0000000	1	0,0000000	0,0000	1,0000
AC	1,0789800	1	1,0789800	459,61	0,0000
BB	0,0044240	1	0,0044240	1,8800	0,2122
BC	0,0000020	1	0,0000020	0,0000	0,9775
CC	0,0021983	1	0,0021983	0,9400	0,3654
Error total	0,0164331	7	0,0023476		
Total (corr.)	37,712100	16			

Para analizar los resultados presentados en la Tabla 7., se consideró el valor P, el cual, se define como el mínimo nivel de significancia  $\alpha$ , si el valor  $\alpha$  es mayor o igual al valor P de un factor, se considera que dicho factor influye en la variable respuesta. De acuerdo con la Tabla 7., para un nivel de significancia  $\alpha=0,05$ , los factores que presentaron influencia en la respuesta del sensor, correspondieron a: la concentración de fenoles en la muestra, la salinidad y la combinación de estos dos factores.

En las Figuras 20 y 21., se muestra la representación gráfica de la influencia de la concentración de fenoles, el pH, la salinidad y la combinación de estos factores en la determinación de fenoles, de acuerdo con el diseño de experimentos.

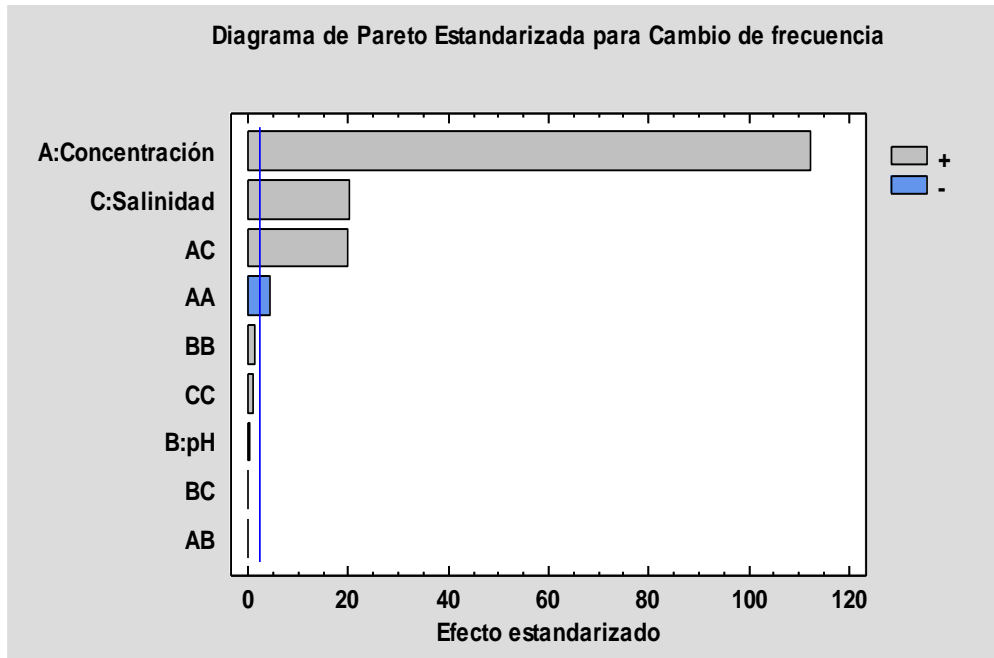


Figura 20. Diagrama de Pareto - Evaluación de los efectos principales en la determinación de fenoles en aguas de producción sintéticas.

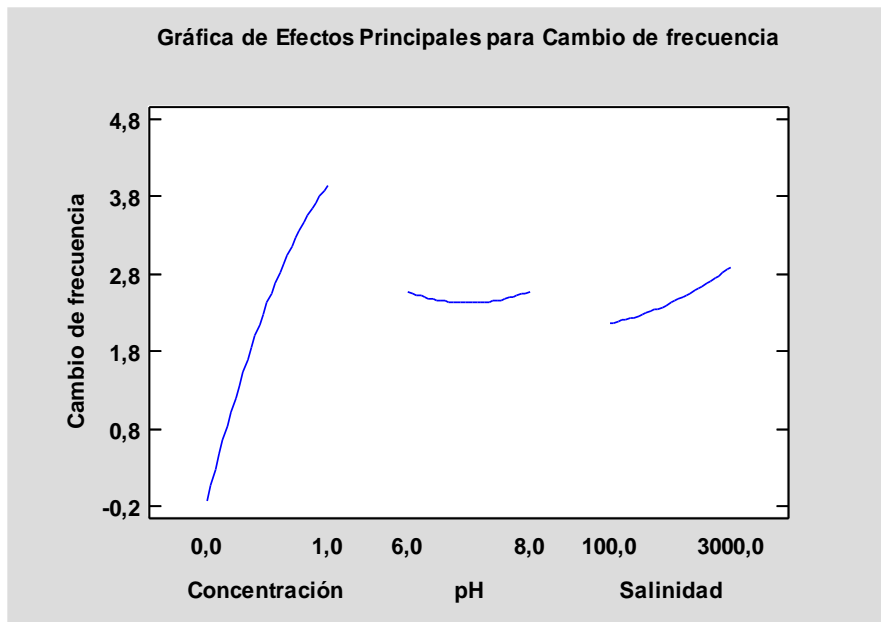


Figura 21. Diagrama de efectos principales en la determinación de la concentración de fenoles en aguas de producción sintéticas.

De acuerdo con las Figuras 20 y 21., la concentración de fenoles, la salinidad y la combinación de estos factores, tuvieron un efecto significativo en el cambio de frecuencia del sensor. La Figura 22., permitió apreciar que los menores cambios de frecuencia en el cristal de cuarzo se presentaron cuando tanto la concentración de fenoles en la mezcla como la salinidad se hicieron mínimas. El cambio de frecuencia del sensor QCM se modifica con la salinidad en un factor  $\sim 0,0003$  Hz/ppm de salinidad, mientras que, por la concentración de fenoles en un factor  $\sim 4,710$  Hz/ppm de concentración de fenoles en la solución.

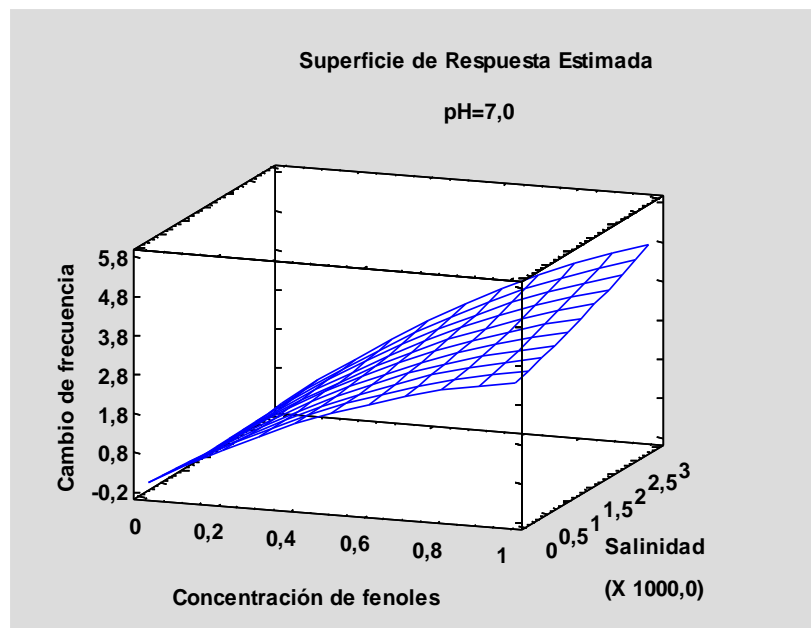


Figura 22. Diagrama de superficie de respuesta para los factores con efectos principales en la determinación de la concentración de fenoles en aguas de producción sintéticas.

Los resultados anteriores resultaron consistentes con el estudio realizado por Guerra, N. y colaboradores (Guerra, Vale, Ferreira, Benoliel, y Almeida, 2007), quienes reportan que la adición de sales incrementa la fuerza iónica de las soluciones *efecto salting out*. Cuando se adiciona sal a las soluciones, ésta se disocia en el agua para producir iones monovalentes (ej  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ), estos iones interactúan con las moléculas del agua a través de enlaces de hidrogeno haciendo que menos

moléculas de agua en su forma libre estén disponibles para interactuar con los fenoles, los cuales forman agregados y se adsorben con más facilidad (Yuan, Gu, Zheng, y Jiang, 2015).

En cuanto al pH, si bien, es un parámetro importante de considerar en los procesos adsorción debido a su efecto sobre la carga superficial del adsorbente y sobre el grado de ionización del adsorbato (Bousba y Meniai, 2014), éste no presentó un efecto significativo en el cambio de frecuencia del sensor QCM en el intervalo de valores evaluado, esto podría obedecer a que, el fenol, o-cresol, m-cresol y p-cresol son ácidos débiles con constantes de disociación  $pK_a$  de 9,99; 10; 10,26 y 10,26 (Liu, y otros, 2008), respectivamente, próximas a los valores de pH estudiados. De acuerdo con la literatura, a valores de  $pH < pK_a$ , los fenoles no se disocian y predominan las interacciones por dispersión por lo que se favorece la adsorción; para valores de  $pH > pK_a$ , los fenoles se disocian con formación del anión fenolato  $C_6H_5O^-$  (Bousba y Meniai, 2014), (Leili, Faradmal, Kosravian, y Heydari, 2015) y el pH de la solución controla las interacciones electrostáticas entre el PMMA y los aniones fenolato y entre los aniones fenolato fenolato, lo cual, también pueden afectar el proceso de adsorción.

**6.3.1 Evaluación del efecto de la razón de flujo en la determinación de la concentración de fenoles en aguas de producción sintéticas.** Para evaluar el efecto de la razón de flujo del sistema QCM en las mediciones, se tomaron los valores de concentración de fenoles ( $\neq 0$  ppm), pH y salinidad con los cuales se presentó el menor cambio de frecuencia del sensor QCM según el diseño de experimentos de la actividad anterior; los cuales se mantuvieron constantes e igual a: 0,25 ppm, 7 y 1550 ppm, respectivamente. La razón de flujo del sistema QCM se evaluó en: 30,4; 41,6; 55,5; 129 y 277  $\mu$ L/min. Los resultados se presentan en la siguiente figura:

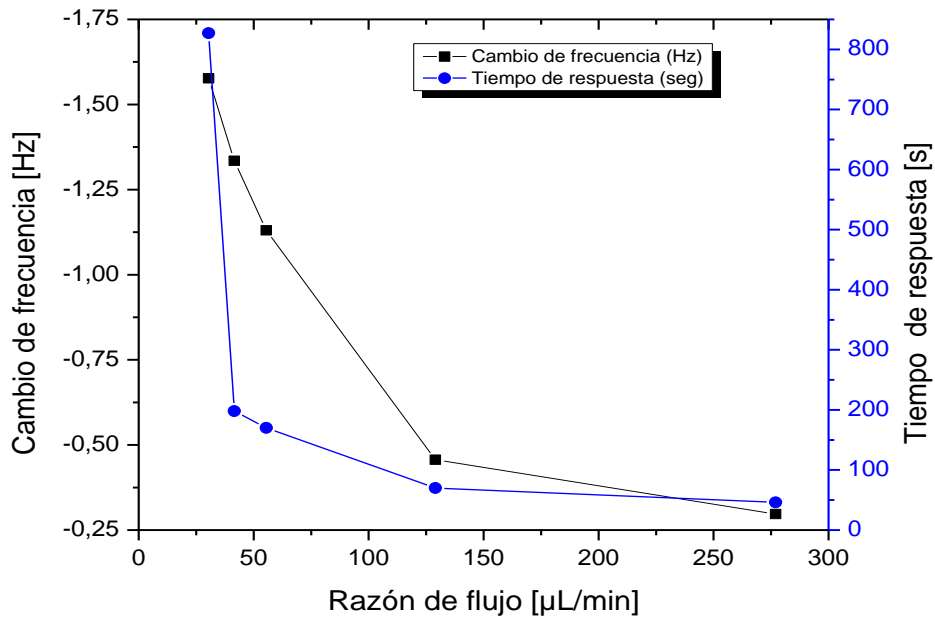


Figura 23. Efecto de la razón de flujo del sistema QCM para una Concentración de fenoles, pH y salinidad constantes e iguales a: 0,25ppm, 7 y 1550 ppm, respectivamente.

La Figura 23., muestra que la razón de flujo del sistema QCM afecta tanto el cambio de frecuencia del sensor QCM como el tiempo de respuesta; entre menor es la razón de flujo, mayor es el cambio de frecuencia de la QCM y el tiempo de respuesta del sensor, lo cual podría obedecer a un mayor tiempo de interacción entre el recubrimiento de PMMA y los fenoles; estos resultados fueron consistentes con los resultados presentados por Chu y colaboradores (Chu, Lince, Chen, Chen, y Wen, 2012) quienes estudiaron el efecto de la razón de flujo en la detección de gliadina utilizando la QCM como biosensor.

La razón de flujo que permitió mayor cambio de frecuencia en un tiempo de respuesta más corto, es decir, la mayor relación entre estas dos respuestas del sensor fue: 41,6  $\mu\text{L}/\text{min}$ .

## 6.4 Conclusiones

La concentración de fenoles, la salinidad y la combinación de estos dos factores presentaron un efecto significativo en la determinación de fenoles usando el sensor QCM con PMMA como recubrimiento. El efecto de la salinidad obedece al efecto *salting out*, esto es, al adicionar sal a las soluciones, se producen iones monovalentes (ej  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) que interactúan con las moléculas del agua a través de enlaces de hidrogeno haciendo que menos moléculas de agua en su forma libre estén disponibles para interactuar con los fenoles, los cuales forman agregados y se adsorben con más facilidad en el recubrimiento.

Para determinar de manera confiable la concentración de fenoles en agua de producción mediante el uso de una QCM con un electrodo de oro recubierto con PMMA, es necesario determinar previamente la salinidad o realizar la medición de la misma en simultáneo con la determinación de la concentración de fenoles en tiempo real.

El pH en el intervalo de valores evaluado: 6 a 8 (característico del agua de producción), no resultó significativo en la determinación de la concentración de fenoles en el agua de producción sintética.

La razón de flujo del sistema QCM afecta considerablemente el cambio de frecuencia y el tiempo de respuesta del sensor QCM, producto de la interacción entre los fenoles y el PMMA. La razón de flujo que permitió mayor cambio de frecuencia en un tiempo de respuesta más corto fue de 41,6  $\mu\text{L}/\text{min}$ .

## **7. Determinación de la sensibilidad, exactitud y precisión de QCM para la determinación de la concentración de fenoles en soluciones acuosas sintéticas y agua de producción de un campo colombiano**

### **7.1 Introducción**

La factibilidad de implementación de un método o una técnica analítica para determinar un compuesto de interés está sujeta a la producción de resultados de alta calidad, lo que implica una correcta calibración y la validación del método.

La calibración se define como el conjunto de operaciones que establecen, en condiciones específicas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por un instrumento de medida o sistema de medida, o los valores representados por una medida materializada o por un material de referencia, y los valores correspondientes de esa magnitud realizados por patrones (Espejo, 2016); por su parte, la validación se puede definir como el proceso de demostración experimental y documentada de que un método analítico realiza lo que se espera de él (Sierra, 2010), es decir, que las características de desempeño del método cumplen con los requisitos para las aplicaciones analíticas previstas y por tanto es confiable (Validación de Métodos Analíticos, 2002).

La confiabilidad de un método puede definirse en términos los parámetros de desempeño analítico: aplicabilidad, exactitud, precisión, sensibilidad y detectabilidad, los cuales se definen a continuación (Calidad de métodos analíticos, 2017).

**Aplicabilidad:** este parámetro contempla el rango en el cual es posible emplear el método, así como las limitantes ocasionadas por interferencias debidas a otros compuestos presentes en el analito (Calidad de métodos analíticos, 2017).

**Exactitud:** se define como el grado de concordancia entre el resultado de un ensayo y el valor de referencia aceptado (Miller y Miller, Estadística y quimiometría para química analítica, 2002), es decir, la proximidad al verdadero valor de una medida individual o un valor promedio.

**Precisión:** indica el grado de concordancia entre los resultados obtenidos para réplicas de una misma muestra, aplicando el mismo procedimiento experimental bajo condiciones prefijadas (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, 2006); la precisión puede expresarse en términos de la repetitividad y reproducibilidad; la repetitividad se aplica a las medidas realizadas en condiciones lo más estables posible, con diferencias pequeñas de tiempo, por un mismo operario y con el mismo equipo; la reproducibilidad, por el contrario, se aplica a medidas hechas en distintas condiciones (distintos operarios, distintos aparatos, distintos laboratorios, o épocas distintas) (Canela y Ponsati, 2002).

**Sensibilidad:** se define como capacidad del sensor para producir una señal a bajas concentraciones (Mohammed, Fadhel, y Atheer, 2014) del analito de interés y corresponde a la pendiente de la curva de calibración. Como valor se puede reportar el promedio para las curvas obtenidas en los ensayos de estandarización y en la medición de muestras, indicando su desviación estándar (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, 2006).

Detectabilidad: se define como la cantidad mínima de una sustancia (definida en término de cantidad absoluta o concentración) que proporciona una respuesta medible para un método descrito (Calidad de métodos analíticos, 2017).

La estrategia experimental que se siguió para determinar la confiabilidad del uso de la QCM con PMMA como recubrimiento para la determinación de la concentración de fenoles en aguas de producción, consistió inicialmente en evaluar la sensibilidad de la técnica en aguas de producción sintéticas con diferente salinidad, posteriormente, determinar en agua de producción de un campo colombiano, la concentración de fenoles y la salinidad por métodos estándar y finalmente, determinar la exactitud y precisión del sensor QCM en la determinación de la concentración de fenoles en agua de producción de un campo colombiano.

## 7.2 Desarrollo experimental

**7.2.1 Evaluación de la sensibilidad de la QCM en la determinación de la concentración de fenoles en aguas sintéticas de producción con diferente salinidad.** A continuación, se presenta la metodología que se siguió para llevar a cabo esta actividad:

a) Preparación de las soluciones de agua de producción sintética.

Esta actividad consistió en preparar una matriz con muestras de agua de producción sintéticas variando la concentración de sales y la concentración de fenoles; las soluciones sintéticas se prepararon valores de salinidad de 100 ppm, 1550 ppm, 2275 ppm y 3000 ppm, a partir de cada una de estas soluciones, se prepararon nuevas soluciones con concentración de fenoles en el

intervalo de 0,0 a 1,0 ppm. En cada caso la composición de la mezcla fenólica se mantuvo constante e igual a 46% fenol, 18% m-cresol, 18% o-cresol y 18% p-cresol, esta composición se tomó de referencia del estudio realizado por Boitsov y colaboradores (Boitsov, Svein, y Sonnich, 2007).

- b) Determinación de la sensibilidad del sensor QCM al variar la concentración de sal en el agua de producción sintética.

Con las soluciones preparadas en la actividad anterior, se realizaron diferentes curvas de calibración variando la salinidad en el agua de producción sintética. La metodología que se llevó a cabo en cada una de las mediciones es la presentada en la Actividad 5.2.3 c) del Capítulo 5.

### **7.2.2 Determinación de la concentración de fenoles y de la salinidad en agua de producción de un campo colombiano, por métodos estándar.**

- a) Determinación de la concentración de fenoles, empleando el método estándar

Esta actividad consistió en determinar la concentración de fenoles en agua de producción de un campo colombiano empleando el método colorimétrico de 4-aminoantipirina 5530 (Rice, Eaton, y Baird, 2012), estandarizado en Colombia por la norma técnica NTC 4582 (ICONTEC, 1999). Dado que el agua de producción suministrada fue extraída antes del tratamiento, se realizó una filtración previa al análisis con el fin de remover sólidos suspendidos y grasas y aceites.

Cabe señalar que el método estándar de determinación de fenoles considera 3 secciones:

Sección I. Procedimiento de limpieza 5530B (Rice, Eaton, y Baird, 2012). De acuerdo con este procedimiento, los fenoles son destilados de las impurezas no volátiles. Debido a que la estabilización de los fenoles es gradual, el volumen destilado debe ser aproximadamente igual que el de la muestra original.

Sección II. Extracción con cloroformo 5530C (Rice, Eaton, y Baird, 2012). De acuerdo con este método, los fenoles destilados reaccionan con 4-aminoantipirina a un pH de  $7,9 \pm 0,1$  en presencia de ferrocianuro de potasio ( $K_3Fe(CN)_6$ ) para formar una imina coloreada (ver Figura 24), la cual se extrae de la solución acuosa con cloroformo  $CHCl_3$  y la adsorbancia se mide a una longitud de onda ( $\lambda$ ) de 460nm.

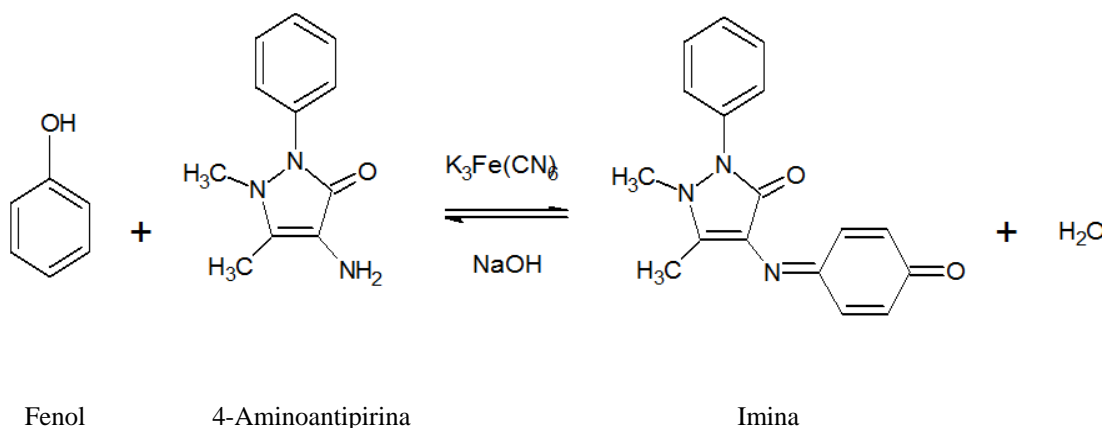


Figura 24. Reacción entre el fenol y la 4-aminoantipirina para formar la imina. Fuente: Adaptado de (Huerta, 2011).

Sección III. Determinación fotométrica directo 5530 D (Rice, Eaton, y Baird, 2012). Este método consiste en la destilación de los fenoles presentes de impurezas no volátiles (Método 5530B), posteriormente se lleva a cabo la reacción con 4- aminoantipirina a un pH de  $7.9 \pm 0.1$  en presencia de ferrocianuro de potasio ( $K_3Fe(CN)_6$ ) para formar una imina coloreada (1,2-dihidro- 1,5-dimetil- 4- [(4-oxo-2,5-ciclohexadien-1-iliden) amino]- 2-fenil), la cual es posible detectar por espectrofotometría UV/VIS a una longitud de onda ( $\lambda$ ) de 500 nm.

b) Determinación de la salinidad, empleando el método estándar

La salinidad en la muestra de agua de producción suministrada se determinó por el método argentométrico 4500-Cl<sup>-</sup> del standar methods (Rice, Eaton, y Baird, 2012); para realizar dicho análisis, la muestra a un pH de 8,2, se tituló con una solución de nitrato de plata ( $AgNO_3$ ) usando como indicador cromato de potasio ( $K_2CrO_4$ ); en el método se establece la precipitación de cloruro de plata  $AgCl$  antes de la formación del cromato de plata  $Ag_2CrO_4$ , el cual se reconoce por el color rojo ladrillo que se torna la muestra.

De acuerdo con el método, el cálculo de la concentración de cloruros corresponde a:

$$mg \frac{Cl^-}{L} = \frac{(A-B)*N*35450}{mL \text{ de muestra}}$$

donde, A= mL titulación por muestra; B=mL titulación por blanco;

N= Normalidad del  $AgNO_3$

**7.2.3 Determinación de la exactitud y precisión de la QCM en la determinación de la concentración de fenoles en aguas de producción de un campo colombiano.** El desarrollo de esta actividad consistió en:

a) Determinar el cambio de frecuencia del sensor QCM en agua de producción de un campo colombiano.

Para el desarrollo de esta actividad se tomaron de referencia los resultados obtenidos por el método estándar de la concentración de fenoles en el agua de producción filtrada y a partir de esos valores, se determinaron los cambios de frecuencia del sensor QCM.

b) Determinar la exactitud y precisión de la QCM para la determinación de fenoles en agua de producción suministrada por un campo colombiano.

Para el desarrollo de esta actividad, la exactitud y la precisión de la QCM se expresaron en términos del porcentaje de recuperación y de la desviación estándar relativa (coeficiente de variación), respectivamente, para ello, se usaron las siguientes expresiones:

$$\%R = \frac{\overline{C}_X - C_{BK}}{C_A} * 100 \quad (3)$$

donde:

$\%R$  = Porcentaje de recuperación;  $\overline{C}_X$  = Concentración promedio de las determinaciones;  $C_{BK}$  = Concentración del blanco;  $C_A$  = Concentración real adicionada

$$CV = \frac{s * 100}{\bar{x}} * 100 \quad (4)$$

donde:

CV = Coeficiente de variación ; s = Desviación estándar;  $\bar{x}$  = Promedio de concentración del analito

### 7.3 Resultados y discusión

**7.3.1 Evaluación de la sensibilidad de la QCM en la determinación de la concentración de fenoles en aguas sintéticas de producción con diferente salinidad.** A continuación, se presentan las curvas de calibración obtenidas en aguas de producción sintéticas con salinidad de: 100, 1550, 2275 y 3000 ppm; en la Tabla 8., se presentan los parámetros estadísticos del ajuste de regresión lineal. En cada caso, la concentración de fenoles se varió en el intervalo de 0,0 a 1,0 ppm.

Dado que la composición de la mezcla fenólica es un factor que podría influir en la sensibilidad de la técnica, se desarrolló el trabajo de grado titulado “Evaluación de la técnica de microbalanza de cristal de cuarzo para la determinación de fenoles en solución acuosa” en el Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Medio Ambiente – GIMBA. Los resultados de dicho trabajo mostraron que la sensibilidad del sensor QCM varía tanto con el tipo de fenol: fenol, m-cresol, o-cresol y p-cresol, como con la composición de la mezcla (Bautista y Sotomonte, 2018). En razón a lo anterior, se mantuvo la composición de la mezcla constante para el desarrollo del presente capítulo.

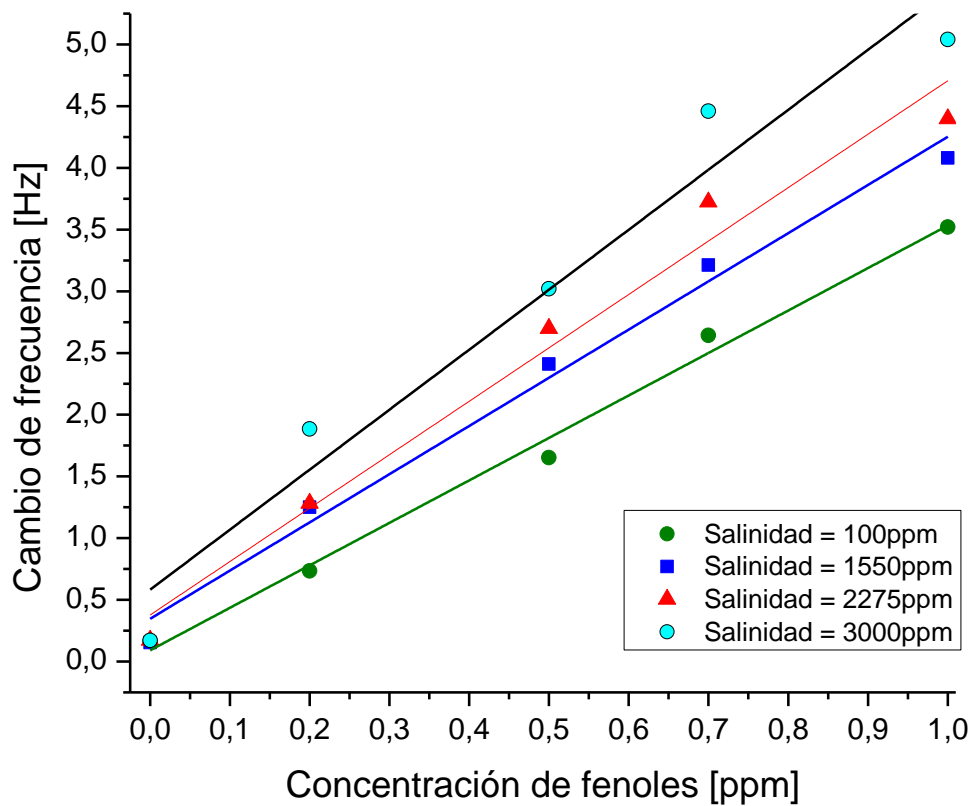


Figura 25. Curvas de calibración para diferentes valores de salinidad en agua de producción sintética variando la concentración de fenoles.

Tabla 8.

Parámetros de regresión lineal de las curvas de calibración en el rango de 0,0 a 1,0 ppm.

Salinidad [ppm]	Sensibilidad [Hz/ppm]	Intersecto	R <sup>2</sup>
100	3,441	0,0909	0,992
1550	3,906	0,3461	0,985
2275	4,329	0,377	0,978
3000	4,789	0,599	0,951

De acuerdo con la figura anterior, un incremento en la salinidad del agua de producción sintética causa un aumento en la sensibilidad del sensor QCM y supone una disminución en el coeficiente de ajuste de regresión  $R^2$ . Para la salinidad de 3000 ppm, el rango de detección disminuyó hasta 0,7 ppm, lo que podría obedecer a saturación de sal en el sensor.

En relación a lo anterior, se realizó un nuevo ajuste lineal de las curvas de calibración presentadas anteriormente, reduciendo el rango de detección de 0,0 a 0,7 ppm. Los parámetros estadísticos se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 9.

*Parámetros de regresión lineal de las curvas de calibración en el rango de 0,0 a 0,7 ppm.*

Concentración de sal en el agua de producción sintética	Sensibilidad (Hz/ppm)	Intersecto	$R^2$	Error relativo
100 ppm	3,467	0,085	0,985	8,877
1550 ppm	4,292	0,254	0,994	5,043
2275 ppm	5,019	0,213	0,999	2,046
3000 ppm	5,763	0,367	0,977	10,006

De acuerdo con los resultados presentados en la Tablas 8 y 9 se presentó un mejor ajuste de regresión lineal en las curvas de calibración evaluadas en el intervalo de 0,0 a 0,7 ppm. En todos los casos la sensibilidad del sensor mejoró y el error relativo fue  $\leq 10\%$ . Dicho intervalo se seleccionó para cálculos posteriores.

Puesto que la salinidad es un factor importante de considerar en la determinación de la concentración de fenoles aplicando la técnica QCM, se realizó un ajuste de datos a fin de incluir

un factor que relacionara la salinidad en el ajuste de regresión entre el cambio de frecuencia del sensor QCM y la concentración de fenoles en el agua de producción; para ello, se realizó una regresión lineal múltiple, con la cual, se obtuvo la siguiente relación:

$$\begin{aligned} \text{Cambio de frecuencia QCM} = & 4,635 * [\text{Concentración de fenoles}] + \\ & 0,00036 * [\text{Salinidad}] - 0,395 \end{aligned} \quad (5)$$

Tabla 10.

*Parámetros de la regresión lineal múltiple para determinar la concentración de fenoles en agua a partir de la salinidad y los cambios de frecuencia del sensor QCM.*

Parámetro	Valor
Coefficiente de correlación múltiple	0,978
Coefficiente de determinación R <sup>2</sup>	0,957
R <sup>2</sup> ajustado	0,951
Error típico	0,305

Como se puede observar en la Tabla 10., se presentó una correlación lineal múltiple aceptable entre la concentración de fenoles, la salinidad y los cambios de frecuencia del sensor QCM.

### **7.3.2 Determinación de la concentración de fenoles y la salinidad en agua de producción de un campo colombiano, por métodos estándar**

- a) Determinación de la concentración de fenoles, empleando el método estándar

A continuación, se presentan los resultados obtenidos del análisis de fenoles por el método estándar, estos análisis fueron realizados por el Laboratorio de Aguas y Suelos del Centro de

Estudios e Investigaciones Ambientales (CEIAM) de la Universidad Industrial de Santander. El informe se presenta en el Anexo A.

Tabla 11.

*Resultados de la determinación de la concentración de fenoles en agua de producción de un campo colombiano. Análisis realizado por el CEIAM usando el Método 5530 B-D.*

<b>Agua de producción</b>	<b>Concentración de fenoles [ppm]</b>
Sin filtrar	26,64
Filtrada	26,92

Los resultados presentados en la tabla anterior mostraron que el agua de producción suministrada presentó una concentración superior a la esperada (0,0 a 0,7 ppm), lo cual podría obedecer principalmente al punto donde se hizo el muestreo o a posibles interferencias asociadas con la preservación de la muestra. Para minimizar cualquier cambio en el contenido fenólico de la muestra, la NTC 4582 indica que las muestras se deben acidificar a un pH entre 0,5 y 2,0 con  $H_3PO_4$ , HCl,  $H_2SO_4$ , o  $NaHSO_4$ , mantenerse frías, preferiblemente entre  $2^{\circ}C$  y  $4^{\circ}C$ , hasta el análisis, preservarse en botellas de vidrio, no en botellas de plástico, y analizarse preferiblemente antes de 28 días después de la recolección (ICONTEC, 1999). Si bien las muestras de agua de producción fueron entregadas al CEIAM a los pocos días de su recolección cabe señalar que éstas fueron suministradas directamente por el campo de producción en botellas de plástico a temperatura ambiente, no se les efectuó ningún procedimiento de preservación con ácido considerando que las determinaciones en la QCM fueron desarrolladas a pH neutro, como si éstas fueran realizadas en tiempo real.

b) Determinación de la salinidad, empleando el método estándar

La salinidad en el agua de producción suministrada se determinó por el método argentométrico  $4500\text{-Cl}^-$  y correspondió a 2182 ppm; dicho valor se encontró dentro del intervalo de salinidad seleccionado en el diseño de experimentos del capítulo anterior (100 a 3000ppm), el cual se encuentra dentro de los valores de composición del agua de producción (Ray y Engelhar, 1992), (Jaramillo, 2014), (Stewart, 2011).

Es importante mencionar que el método reporta posibles interferencias ocasionadas por: sulfidos, tiosulfatos y iones de sulfato, los cuales son posibles de remover con peróxido de hidrógeno; Ortofosfato en concentraciones superiores a 25mg/L interfiere por precipitación como fosfato de plata. Hierro en exceso de 10mg/L interfiere por enmascarar el punto final.

**7.3.3 Determinación de la exactitud y precisión de la QCM, en la determinación de la concentración de fenoles en aguas de producción de un campo colombiano.** En la Tabla 12., se presentan los cambios de frecuencia que experimentó el sensor QCM para el agua de producción con diferente concentración de fenoles. Con base en dichos resultados y en el valor de salinidad en el agua de producción analizada: 2182ppm, se determinó la concentración de fenoles en el agua de producción por la técnica QCM para lo cual se utilizó la ecuación 5.

Tabla 12.

*Cambios de frecuencia de la QCM para diferentes concentraciones de fenoles en el agua de producción de un campo colombiano*

Concentración de fenoles [ppm] Análisis CEIAM	Cambio de frecuencia promedio [Hz]	Concentración de fenoles [ppm] Técnica QCM	Desviación estándar respecto a los Análisis del CEIAM (%)
0,2	1,601	0,281±0,016	5,73
0,5	3,807	0,756 ±0,022	18,10
0,7	5,524	1,127 ±0,035	30,19

De acuerdo con los resultados presentados en la tabla anterior, en la medida que la concentración de fenoles en el agua de producción incrementa, la desviación estándar entre los valores de concentración obtenidos por la técnica QCM y el CEIAM, se hace más significativa, lo cual puede ser producto de interferencias ocasionadas por compuestos como los PHAs, BTEX y grasas y aceites remanentes presentes en el agua de producción cuya concentración también puede aumentar. En la siguiente tabla se presenta la precisión y exactitud de la técnica QCM.

Tabla 13.

*Resultados de la precisión y exactitud de la QCM para la determinación de fenoles en agua de producción*

Concentración de fenoles usando la QCM [ppm]	Precisión CV	Exactitud (%R)
0,281	6,421	140,5
0,756	2,975	151,2
1,127	3,213	161,1

Los resultados presentados en la tabla anterior, mostraron que la QCM presentó un nivel aceptable de precisión. De acuerdo con la literatura las medidas instrumentales pueden tener un coeficiente de variación menor o igual al 2% y en algunos casos de 2-3% (Miller y Miller, 2002). Sin embargo, los porcentajes de recuperación superaron los valores esperados (80 a 100%) y los reportados en la literatura para técnicas instrumentales (98-102%) (Sierra, 2010), dichos aumentos pueden asociarse como se mencionó anteriormente con la adsorción de otros compuestos presentes en el agua de producción (PHAs, BTEX y grasas y aceites remanentes), los cuales al interactuar con el recubrimiento de PMMA podrían incrementar los cambios de frecuencia en el sensor QCM.

#### **7.4 Conclusiones**

El estudio de factibilidad técnica de utilización de la QCM para la determinación de la concentración de fenoles en agua de producción mostró un nivel de precisión aceptable. Sin embargo, los porcentajes de recuperación superaron los valores esperados (80 a 100%), dichos aumentos pueden asociarse con la adsorción de otros compuestos presentes en el agua de producción tales como PHAs, BTEX y grasas y aceites remanentes, los cuales al interactuar con el PMMA pueden incrementar los cambios de frecuencia del sensor.

## 8. Conclusiones generales

De los solventes estudiados (diclorometano, acetona, cloroformo, etilacetato y 1,2dicloroetano) para diluir el PMMA, el 1,2dicloroetano permitió obtener las películas más uniformes, lo que se debe principalmente a que es el solvente con el menor valor de presión de vapor (71 mm Hg a 21°C) y adicionalmente presenta el parámetro de Hansen (21,537) más próximo al del PMMA (22,683), lo cual permite una mejor solubilidad del polímero.

De los métodos de aplicación del recubrimiento estudiados (drop casting, spray coating y spin coating), el método de spin coating permitió obtener mayor uniformidad en las películas, lo que obedece principalmente a que a diferencia de los métodos de drop casting y spray coating, es posible tener un control en el depósito de la película de PMMA, esto es, en la evaporación del solvente y esparcimiento del recubrimiento.

La concentración de PMMA en el recubrimiento que permitió un mayor cambio de frecuencia en el sensor QCM en un menor tiempo de respuesta fue de 0,41 % m/v (PMMA / 1,2 dicloroetano).

La concentración de fenoles, la salinidad y la combinación de estos dos factores presentaron un efecto significativo en la determinación de fenoles usando el sensor QCM con PMMA como recubrimiento. El efecto de la salinidad obedece al efecto *salting out*.

El efecto del pH en el intervalo de valores evaluado: 6 a 8, característico de las aguas de producción, no resultó significativo en la determinación de la concentración de fenoles usando el sensor QCM.

La razón de flujo del sistema QCM afecta considerablemente el cambio de frecuencia y el tiempo de respuesta del sensor QCM; la razón de flujo que permitió un mayor cambio de frecuencia del sensor en un tiempo de respuesta más corto fue de 41,6  $\mu\text{L}/\text{min}$ .

Para determinar de manera confiable la concentración de fenoles en agua de producción mediante el uso de una QCM con un electrodo de oro recubierto con PMMA, es necesario determinar previamente la salinidad o realizar la medición de la misma en simultáneo con la determinación de la concentración de fenoles en tiempo real.

El estudio de factibilidad técnica de utilización de la QCM para la determinación de la concentración de fenoles en agua de producción mostró un nivel de precisión aceptable. Sin embargo, los porcentajes de recuperación superaron los valores esperados (80 a 100%), dichos aumentos pueden asociarse con la adsorción de otros compuestos presentes en el agua de producción tales como PHAs, BTEX y grasas y aceites remanentes, los cuales al interactuar con el PMMA pueden incrementar los cambios de frecuencia del sensor.

## 9. Recomendaciones

Con objeto de complementar los resultados del presente trabajo de investigación y contribuir con la continuación de la línea de investigación se proponen las siguientes recomendaciones:

Estudiar el efecto de otros factores que puedan interferir en las mediciones QCM para la determinación de la concentración de fenoles en aguas de producción., tales como, PHAs, compuestos BTEX y contenido de grasas y aceites.

Evaluar el efecto de la presencia de iones divalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , entre otros) que puedan interferir en la sensibilidad de la QCM.

Evaluar la implementación de polímeros molecularmente impresos (MIP, *Molecularly Imprinted Polymer*) y monocapas autoensambladas (SAM, *Self-Assembled Monolayers*) a fin de mejorar la selectividad de la técnica

Evaluar el tiempo de vida media de la microbalanza de cristal de cuarzo con el recubrimiento de PMMA para la determinación de la concentración de fenoles.

Evaluar el efecto de la presencia de iones divalentes que puedan interferir en la sensibilidad de la QCM.

### Bibliografía

- Adamski, J., Nowak, P., y Kochana, J. (2009). Simple sensor for the determination of phenol and its derivatives in water based on enzyme tyrosinase. *Electrochimica Acta*, 55(7), 2363-2367.
- Ainzua, J., y Fernández, I. (2013). *Deposición de nanorecubrimientos mediante spray con la técnica de autoensamblado electrostático monocapa (layer by layer)*. (Trabajo de grado). Universidad Pública de Navarra, Pamplona, España.
- Akiko, M., Satoshi, K., Yutaka, K., y Joji, O. (2015). Adsorption of saliva related protein on denture materials: an X-Ray photoelectron spectroscopy and quartz crystal microbalance study. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016(1), 1-9.
- Al-Muhtaseb, A., Ibrahim, H., Albadarin, A., Ali-Klashman, O., y Walker, G. (2011). Remediation of phenol-contaminated water by adsorption using poly(methyl methacrylate) (PMMA). *Chemical Engineering Journal*, 168(1), 691-699.
- Arnau, A., Montagut, Y., García, J., y Jiménez, Y. (2009). A different point of view on the sensitivity of quartz crystal microbalance sensors. *Measurements Science and Technology*, 20(1), 1-11.
- Auge, J., Hauptmann, P., Hartmann, J., Rosler, S., y Lucklum, R. (1995). New design for QCM sensors in liquids. *Sensors and actuators B*, 1995(1), 43-48.

- Bautista, T., y Sotomonte, K. (2018). *Evaluación de la técnica de microbalanza de cristal de cuarzo para la determinación de fenoles en aguas de producción sintéticas*. (Trabajo de grado). Universidad Industrial de Santander, Santander, Colombia.
- Beyer, H., y Walter, W. (1987). *Manual de química orgánica*. Barcelona, España: Reverté, S.A.
- Biao, C., y Tan, Z. (2008). Quartz Crystal Microbalance study of DNA. Immobilization and hybridization for DNA Sensor development. *Civil and Environmental Engineering*, 1(1), 1-17.
- Boitsov, S., Svein, A., y Sonnich, M. (2007). Identification of strogen-like alkylphenols in produced water from offshore oil installations. *Marine Environmental Research*, 64(1), 651-665.
- Bousba, S., y Meniai, A. (2014). Removal of phenol from water by adsorption onto sewage sludge based adsorbent. *Chemical engineering transactions*, 40(2014), 235-239.
- Brown, M., y Gallegher, P. (2007). *Handbook of termal analysis and calorimetry* (1 ed.). Hungría: Elsevier.
- Byoung, C., Takuji, Y., y Young, H. (2015). In-line measurement of water contents in ethanol using a zeolite-coated quartz crystal microbalance. *Sensors*, 15(10), 27273–27282.
- Calidad de métodos analíticos. (2017). *Depósito de documentos de la FAO*. Obtenido de <http://www.fao.org/docrep/010/ah833s/ah833s15.htm>
- Canela, M., y Ponsati, E. (2002). *Gestión de la calidad*. Edición UPC.

- Chu, P., Lin, C., Chen, W., Chen, C., y Wen, H. (2012). Detection of gliadin in foods using a quartz crystal microbalance biosensor that incorporates gold nanoparticles. *American Chemical Society, I*, A-J.
- Chu, P., Lince, C., Chen, W., Chen, C., y Wen, H. (2012). Detection of gliadin in foods using a quartz crystal microbalance biosensor that incorporates gold nanoparticles. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 60(26), 6483-6492.
- Ecopetrol-Unired. (2016). Convenio Marco 5220334. Concurso Innovate. ¿Cómo obtener información y monitorear en tiempo real el parámetro de calidad de aguas (fenoles) en líneas en tuberías para vertimiento y en efluentes? Obtenido de <http://www.unired.edu.co/at>
- Erbahar, D., Gümüs, G., Pamir, Ö., Musluoglu, E., y Ahsen, V. (2016). Polyalkoxy substituted phthalocyanines sensitive to phenolic compounds in water. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 227(1), 277-282.
- Espejo, M. (2016). *Importancia de la calibración en los laboratorios de química analítica*. (Trabajo de grado). Universidad de Sevilla, Sevilla, España.
- Fernández, R. (2007). *Estudio y análisis del efecto rugoso sobre la respuesta del sensor de cuarzo AT en medios fluidos*. (Tesis de doctorado). Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- Galagan, Y., y Andriessen, R. (2012). Organic photovoltaics: Technologies and manufacturing. *Third generation photovoltaics*, 61-90.

- García, H. (2016). Fundación educativa Héctor García. Obtenido de <[http://www.salohogar.net/quimica/nomenclatura\\_quimica/Propiedades\\_fenoles.htm](http://www.salohogar.net/quimica/nomenclatura_quimica/Propiedades_fenoles.htm)>
- Garzón, A. (2017). *Aplicación de la técnica de microbalanza de cristal de cuarzo para la determinación de fenol en soluciones acuosas*. (Trabajo de grado). Universidad Industrial de Santander, Santander, Colombia.
- Giancane, G., Basova, T., y Hassan, A. (2012). Investigations and application in piezoelectric phenol sensor of Langmuir–Schäfer films of a copper phthalocyanine derivative functionalized with bulky substituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337(2012), 176–183.
- Giancane, G., Guascito, R., Malitesta, C., Mazzota, E., y Picca, R. (2009). QCM sensors for aqueous phenols based on active layers constituted by tetrapyrrolic macrocycle Langmuir films. *Journal of porphyrins and phthalocyanines*, 13(1), 1129-139.
- Giner, J. (2009). *Organización molecular en películas de Langmuir. Estudios por simulación y aplicación en dispositivos orgánicos electroluminiscentes*. (Tesis de doctorado). Universidad de Córdoba, Córdoba, Colombia.
- Guerra, N., Vale, V., Ferreira, E., Benoliel, M., y Almeida, C. (2007). Experimental and statistical validation of SPME-GC–MS analysis of phenol and chlorophenols in raw and treated water. *Chemosphere*, 68(2007), 501-510.
- Hansen, C. (2007). *Hansen solubility parameters* (2 ed.). CRC Press Taylor and Francis.

Hernández, J. (2011). *Diseño de un arreglo de 8 sensores de microbalanzas de cristal de cuarzo para su aplicación como biosensor de interacciones biomoleculares en líquidos*. (Tesis de maestría). Universidad Veracruzana, Veracruz, México.

Huang, X. (2013). *Surface modified polymer thin films with enhanced sensitivity to a naphthenic acid model compound: A quartz crystal microbalance study*. (Tesis de Maestría). Universidad de Alberta, Edmonton, Canadá.

Huerta, C. (2011). *Degradación de compuestos aromáticos por medio de dióxido de cloro y sus análisis comparativos*. (Tesis de Maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.

ICONTEC. (1999). Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación. NTC 4582: 1999. Norma Técnica Colombiana. Calidad del agua. Método de ensayo para determinar compuestos fenólicos en agua. Obtenido de <https://es.scribd.com/document/141164343/NTC-4582-1999-Determinacion-de-fenoles>.

Ikhsani, R., y Sakti, S. (2016). Flow rate effect of syringe pump on quartz crystal microbalance sensor resonance frequency stability. *Conference: Conference: 2016 International Seminar on Sensors, Instrumentation, Measurement and Metrology (ISSIMM)*, 107-110.

*Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales*. (2006). Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial - República de Colombia. Obtenido de [http://www.ideam.gov.co/documents/14691/38152/Estandarizacion\\_metodos\\_analaticos.pdf/934bd941-dd47-4501-8507-d2721ef4f316](http://www.ideam.gov.co/documents/14691/38152/Estandarizacion_metodos_analaticos.pdf/934bd941-dd47-4501-8507-d2721ef4f316)

- Jaramillo, M. (2014). *Estudio de factibilidad de un proceso fotoelectroquímico para la producción de hidrógeno a partir del agua asociada a la producción de hidrógeno*. (Tesis de maestría). Universidad Industrial de Santander, Santander, Colombia.
- Jaramillo, M., Rivero, E., Cruz, D., Niño, M., y Pedraza, J. (2016). Photoelectrocatalytic hydrogen production from oilfield - produced wastewater in a filter-press reactor using TiO<sub>2</sub>-based photoanodes. *Catalysis today*, 266(1), 17-26.
- Jaruwongrungee, K., Maturros, T., Sritongkum, P., y Wisitsora. (2010). Design and simulation of flow cell chamber for Quartz Crystal Microbalance sensor Array. *Electrical Engineering/Electronics Computer Telecommunications and Information Technology (ECTI-CON)*.
- Jiménez, D. (2004). *Modelización de la electrodisolución de cinc en medio ácido*. (Tesis de doctorado). Universitat de Valencia, Valencia, España.
- Kwon, H., Bradfield, C., Dodge, B., y Agoki, G. (2009). Study of simultaneous fluid and mass adsorption model in the QCM-D sensor for characterization of biomolecular interaction. *COMSOL conference 2009 Boston*. Obtenido de <https://www.comsol.co.in/paper/download/44865/Kwon.pdf>
- Kwong, Y. (2006). A highly stable quartz crystal microbalance sensor and its application to water vapor measurements. *Journal of the Korean Physical Society*, 48(1), 161-165.
- Kyeong, T., Reghavan, S., y Varughese, M. (2008). Detection of surfactants in rinse water using a quartz crystal microbalance technique. *Electrochemical society proceedings*, 1(1), 126-132.

- Lalova, A., y Todorov, R. (2015). Optical properties of thin PMMA films for sensor application. *Bulgarian Chemical Communications*, 47(29-34).
- Leili, M., Faradmal, J., Kosravian, F., y Heydari, M. (2015). A Comparison Study on the Removal of Phenol From Aqueous Solution Using Organomodified Bentonite and Commercial Activated Carbon. *Avicenna J Environn Health eng.*, 2(1), 1-6.
- Lin, W. (2000). *Development and application of a predictive model to detect analyte concentration from a Quartz Crystal Microbalance*. (Tesis de doctorado). Universidad de Nanjing, Nanging, China.
- Liu, F., Xia, M., Yao, S., Li, A., Wu, H., y Chen, J. (2008). Adsorption equilibria and kinetics for phenol and cresol onto polymeric adsorbents: Effects of adsorbents/adsorbates structure and interface. *Journal of Hazardous Materials*, 152(2008), 715-720.
- Llamas, S. (2014). *Estudio de interfaces de interés en cosmética*. (Tesis de doctorado). Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.
- Lorenzo, M. (2004). *La Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (EQCM): Una herramienta analítica para estudios interfaciales*. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España. Sociedad Española de Química Analítica. Obtenido de [http://seqa.es/Boletines/SEQA\\_boletin10.pdf](http://seqa.es/Boletines/SEQA_boletin10.pdf)
- Malitesta, C., Valli, L., y Rella, R. (2003). Development of a flow injection QCM system for environmental sensing and preliminary application to determination of phenols. En P. Siliciano, *Sensors for environmental control* (págs. 203-207).

- Mancilla, R., y Mesa, H. (2012). *Metodología para el manejo de agua de producción en un campo petrolero*. (Trabajo de grado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Metrohm. (2011). *Autolab EQCM User Manual*. The Netherlands.
- Miller, J., y Miller, J. (2002). *Estadística y quimiometría para química analítica* (4 ed.). España: Pearson educación, S.A.
- Mills, C., Chai, K., y Milgrew, M. (2005). A multiplexed impedance analyser for characterising polymer-coated QCM sensor arrays. *IEEE Sensors Journal*, 1(1), 1-19.
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2015). Resolución 0631 de 2015. Obtenido de <https://www.minambiente.gov.co/index.php/normativa/resoluciones>.
- Mirmohseni, A., y Oladegaragoze, A. (2003). Application of the quartz crystal microbalance for determination of phenol in solution. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 98(1), 28-36.
- Mohajerani, E., Farajollahi, F., Mahzoon, R., y Baghery, S. (2007). Morphological and thickness analysis for PMMA spin coated films. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 9(12), 3901-3906.
- Mohamad, A., Nehal, S., y Islam, M. (2014). Detection of some volatile organic compounds with chitosan-coated quartz crystal microbalance. *Designed monomers and polymers*, 17(8), 795-802.
- Mohammed, H., Fadhel, O., y Atheer, S. (2014). Study of the sensitivity of Quartz Crystal Microbalance (QCM) sensor coated with different thickness of polyaniline for

- determination vapors of ether, chloroform, carbon tetrachloride and ethyl acetate .  
*Chemistry and Materials Research*, 6(3), 7-12.
- Morata, M. (2004). *Resonadores micromecanizados para su aplicación en la detección de gases*. (Tesis de doctorado ). Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, España.
- Murrieta, F. (2017). *Aumento de resolución de sensores en el dominio de la frecuencia construidos con nanomateriales*. (Tesis de doctorado). Centro de Investigación Científica y de Educación superior de Ensenada, Baja California, México.
- Neff, J., y Lee, K. (2011). *Produced water: Environmental risks and advances in mitigation technologies* (1 ed.). Canadá: Springer.
- Norrman, K., Ghanbari - Siahkali, A., y Larsen, N. (2005). Studies of spin coated polymer films.  
*Annual reports section c (physical chemistry)*., 1(1), 174-201.
- Ogi, H., Fukunishi, Y., Omori, T., Hatanaka, K. H., y Nishiyama, M. (2008). Effects of flow rate on sensitivity and affinity in flow injection biosensor systems studied by 55-MHz wireless quartz crystal microbalance. *American Chemical Society*, 80(2008), 5494–5500.
- Ohlsson, G., Axelsson, P., Henry, P., Petronis, S., Svedhem, S., y Kasemo, B. (2010). A miniaturized flow reaction chamber for use in combination with QC – D sensing. *Microfluid nanofluid*, 9(2010), 705- 716.
- Osorio. (2009). *Desarrollo e implementación de un sistema dinámico de medición de respuesta de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo*. (Trabajo de grado). Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México.

- Osorio, F., y Sandino, D. (2012). *Validación de una metodología analítica para la determinación de fenoles y fosfatos en agua cruda, tratada y residual por el método de espectrofotometría de adsorción para el laboratorio de aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira*. (Tesis de pregrado). Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia.
- Pejčić, B., Barton, C., Crooke, E., Eadington, P., Jee, E., y Ross, A. (2009). Hydrocarbon sensing. Part 1: Some important aspects about sensitivity of a polymer-coated quartz crystal microbalance in the aqueous phase. *Sensors and Actuators B*, 135(2009), 436–443.
- Pejčić, B., Crooke, E., Boyd, L., Doherty, C., Hill, A., Myers, M., y White, C. (2012). Using plasticizers to control the hydrocarbon selectivity of a poly (methyl metacrilate) - coated quartz crystal microbalance sensor. *Analytical Chemistry*, 2012(84), 8564–8570.
- Pejčić, B., Crooke, E., Doherty, C., Hill, A., Myers, M., Qi, X., y Ross, A. (2011). The impact of water and hydrocarbon concentration on the sensitivity of a polymer-based quartz crystal microbalance sensor for organic compounds. *703*(1), 70-79.
- Pérez, M. (2005). *Películas orgánicas delgadas preparadas mediante diversos métodos. Propiedades ópticas, morfológicas y eléctricas*. (Tesis de doctorado). Universidad de Córdoba, Córdoba, Colombia.
- Phan, N., Sussitz, H., y Lieberzeit, P. (2014). Polymerization parameters influencing the QCM response characteristics of BSA MIP. *Biosensors*, 4(2), 161-171.
- Pinón, P. (2014). *Implementación de un nuevo método de caracterización de biosensores basados en balanza de cristal de cuarzo (QCM) mediante instrumentos virtuales multipropósito*. (Tesis de doctorado). Universidade Da Coruña, La Coruña, España.

- Ramírez, R. (2011). *Remoción de materia orgánica natural del agua de la presa Madín mediante procesos físicoquímicos*. (Tesis de maestría). Universidad Autónoma de México, Ciudad de México, México.
- Ray, J., y Engelhar, F. (1992). Produced water: Technological/Environmental issues and solutions. *Springer Science*, 46(1), 1-10.
- Reddy, S. (2000). Detection of phenol in aqueous solution using an AT-cut quartz thickness shear mode sensor. *Materials Science and Engineering C*, 12(1), 23-28.
- Reed, M., y Johnsen, S. (1995). *Produced water 2. Environmental issues and mitigation technologies* (1 ed.). Noruega: Environmental science research.
- Regmi, B. (2015). *GUMBOS and ionic liquid-coated quartz crystal microbalance sensors for detection and molecular weight determination of organic vapors*. (Tesis de doctorado). Louisiana State University, Luisiana, Estados Unidos.
- Reithmaier, J., Paunovic, Kulisch, W., Popov, C., y Petkov, P. (2010). *Nanotechnological basis advanced sensors*. Bulgaria: Springer.
- Rezania, Y. (2010). *Gas adsorption using conjugated polymers studied by quartz crystal microbalance (QCM)*. (Tesis de maestría). Universidad de Linköping, Linköping, Suecia.
- Rice, E., Eaton, A., y Baird, R. (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. (22nd, Ed.) American Public Health Association.
- Rocha, L. (2011). *Remoción de materia orgánica natural del agua de la presa Madín mediante procesos físicoquímicos*. (Tesis de maestría). Universidad Autónoma de México, Ciudad de México, México.

- Rodríguez, M. (2015). *Caracterización de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo en temperatura*. (Trabajo de grado). Benemérita Autónoma Universidad de Puebla, Puebla, México.
- Sadullah, Ö., Arif, K., Zafer, S., Necmettin, K., y Mika, H. (2016). Poly (3-Methylthiophene) thin films deposited electrochemically on QCMs for the sensing of volatile organic compounds. *Sensors*, 16(1), 1-11.
- Sánchez, M., y López, F. (2008). *Biosensores amperométricos de tirosinasa para la determinación de compuestos fenólicos en medios acuosos y no acuosos*. (Tesis de doctorado). Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.
- Schlereth, F., Mahabalagiri, A., Khadeer, A., y McLoed, T. (2015). Frequency measurement for QCM application. 1140-1143. India.
- Shiba, J., Thomas, A., Marc, S., Carsten, O., y Eckhard, Q. (2005). Specific targeting of ultrasound contrast agent (USCA) for diagnostic application: an in vitro feasibility study based on SAW biosensor. *Biosensors y electronics*, 20(2005), 1829–1835.
- Shneider, T., Frye, G., Martin, S., y Korrenstette, R. (1997). *Quartz Crystal Microbalance (QCM) arrays for solution analysis*. Sandia National Laboratories.
- Sierra, I. (2010). *Análisis instrumental : algunas herramientas de enseñanza-aprendizaje adaptadas al espacio europeo de educación superior*. La Coruña : Netbiblo.
- Silva, M. (2000). *Pre concentración selectiva de fenoles contaminantes prioritarios y determinación por espectrofotometría ultravioleta-visible, cromatografía líquida de alta*


- eficacia y cromatografía de gases/espectrometría de masas*. (Tesis de doctorado). Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.
- Smallwood, I. (1996). *Handbook of organic solvent properties* (1 ed.). United States: Gray publishing, Tunbridge Wells, Kent.
- Stewart, M. (2011). *Surface production operations, Volume 1: Design of oil handling systems and facilities* (1 ed.). Gulf Professional Publishing.
- Taguchi, N., Meebayashi, M., y Koda, S. (2011). Evaluation of viscoelasticity of polymer blend thin films in high-temperature region by a QCM-D method. *Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics*, 32, 335-336.
- Takamichi, M. (2016). *Essentials of Machine Olfaction and Taste* (1 ed.). Wiley.
- Tjärnhage, T. (1996). *Thin polymer and phospholipid film for biosensors characterisation with gravimetric, electrochemical and optical methods*. (Tesis de doctorado), Umeå University, Umeå, Suiza.
- Torres, L. (2011). *Estudio de la hidrodestilación del aceite esencial de Lippia alba(Mill.).N.E.Br., en un destilador a escala piloto*. (Trabajo de grado). Universidad Industrial de Santander, Santander, Colombia.
- Tsuru, N., Kikuchi, M., Kawaguchi, H., y Shitatori, S. (2006). A quartz crystal microbalance sensor coated with MIP for "bisphenol A" and its properties. *Thin Solid Films*, 499( (1-2)), 380-385.
- Umar, A., Khairil, J., y Nor, A. (2015). A review of the properties and applications of poly (Methyl methacrylate) (PMMA). *Polymers reviews*, 1(1), 1-28.

- Validación de Métodos Analíticos. (2002). *Buenas Prácticas para Laboratorios Nacionales de Control Farmacéutico*. Obtenido de [http://new.paho.org/hq/dmdocuments/2008/13\\_Modulo\\_VALIDACION\\_de\\_Metodos\\_Fisicoqcos.pdf](http://new.paho.org/hq/dmdocuments/2008/13_Modulo_VALIDACION_de_Metodos_Fisicoqcos.pdf)
- Veil, J., Puder, M., Elcock, D., y Redweik, R. (2004). A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas and coal bed methane. *Produced water paper*, *1*(1), 1-79.
- Wang, S., Shen, C., Weng, T., Lin, P., y Yang, J. (2010). Detection of cartilage oligomeric matrix protein using a quartz crystal microbalance. *Sensors*, *10*(12), 11633-11643.
- White, C., Pejčić, B., y Myers, M. (2013). Development of a plasticizer-poly (Methyl methacrylate) membrane for sensing petroleum hydrocarbons in water. *Sensors and actuators B*, *2013*(193), 70-77.
- Wuilloud, R., De Wuilloud, J., Vonderheide, A., y Caruso, J. (2003). Determination of iodinated phenol species at parts-per-trillion concentration levels in different water samples by solid-phase microextraction/offline GC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom*, *18*(1), 1119–1124.
- Xiaug-Gang, W., Qing-Sheng, S., y Ya-Phing, D. (2008). Enhancement of surfactants in the electrochemical determination of phenols and the mechanisms research. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *319*(1), 119-124.
- Yamatoto, H., Abbott, S., y Hansen, C. (2017). Consideration of Hansen solubility parameters. *Part1. Hansen solubility parameters 50th conference*, 1-13.


- Yan, L., y Zhou, X. (1998). Quartz crystal microbalance sensor deposited with LB Films of functional polymers for the detection of phenols in vapour phase. *Chemical Research in Chinese Universities*, 14(4), 433-437.
- Yang, M., Huang, Y., Yue, Q., Cao, H., Xing, L., y Lin, Y. (2015). Preparation of a novel polymeric adsorbent and its adsorption of phenol in aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 1(2015), 1-12.
- Yongnian, N., Zhenzhen, X., y Serge, J. (2011). A kinetic spectrophotometric method for simultaneous determination of phenol and its three derivatives with the aid for artificial neural network. *Journal of Hazardous Materials*, 192(1), 722-729.
- You, J., Liao, Y., Men, Y., Shi, T., An, L., y Li, X. (2011). Composition effect on interplay between phase separation and dewetting in PMMA/SAN blend ultrathin films. *Macromolecules, American chemical society.*, 44(1), 5318–532.
- Yuan, S., Gu, J., Zheng, Y., y Jiang, W. (2015). Purification of phenol-contaminated water by adsorption with quaternized poly(dimethylaminopropyl methacrylamide) grafted PVBC microspheres. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015(3), 4620-4636.
- Zalazar, M., y Guarnieri, F. (2009). Microbalanza de cristal de cuarzo. Diseño y simulación. *Asociación de Mecánica Computacional*, 28(1), 2123-2136.

## **Anexos**

Anexo A. Informe de análisis de fenoles realizado en el Laboratorio de Aguas y Suelos del Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales (CEIAM).

	<p><b>LABORATORIO DE AGUAS Y SUELOS DEL CENTRO DE ESTUDIOS E INVESTIGACIONES AMBIENTALES CEIAM - UIS</b></p> <p><b>FORMATO INFORME DE RESULTADOS</b></p>	<p><b>CÓDIGO: F-L-23</b>  <b>VERSIÓN: 6</b>  <b>Nº: 0-13</b>  <b>ELABORADO: 2012</b>  <b>APROBADO: 2017</b>  <b>Página 1 de 2</b></p>
Elaborado por: Yaneth Quintero	Revisado por: Patricia Pico	Aprobado por: Yaneth Quintero

INFORME DE RESULTADOS			
TITULO: Análisis de aguas residuales			
FECHA			PLAN DE MUESTREO No.: —
DD	MM	AA	
16	11	2017	
INFORMACION DEL CLIENTE			
NOMBRE		DIRECCION	TELEFONO
Laboratorio de servicios Químicos, Minero – Metalúrgicos y Ambientales		Km 2 Vía Refugio Sede UIS, Guatiguará	634400 ext 3504
MUESTRA			
TIPO DE MUESTRA:		Agua de Producción	
NOMBRE DE LA MUESTRA:		Agua de producción Filtrada, Agua de producción sin filtrar	
FECHA DE RECEPCIÓN		02 de Noviembre del 2017	
PROCEDENCIA:		Agua de producción	
CODIGO:		17-0125, 17-0125	
PROCEDIMIENTO DE MUESTREO		PR-M-01	
COTIZACIÓN No.		130	
FECHA DE ANALISIS		02- 10 de Noviembre de 2017	
TOMA DE MUESTRA			
PROCEDIMIENTO DE MUESTREO		Muestra traída al laboratorio	
PUNTOS DE MUESTREO		—	
FECHA DE MUESTREO		—	
TIPO DE MUESTREO		—	
INTERVALO PARA LA TOMA DE MUESTRA PUNTUAL		—	

	<b>LABORATORIO DE AGUAS Y SUELOS DEL CENTRO DE ESTUDIOS E INVESTIGACIONES AMBIENTALES CIAM - UIS</b>	<b>CÓDIGO: F-L-23</b> <b>VERSIÓN: 6</b> <b>Nº. 013</b> <b>ELABORADO: 2012</b> <b>APROBADO: 2017</b> <b>Página 2 de 2</b>
	<b>FORMATO INFORME DE RESULTADOS</b>	
Elaborado por: Yaneth Quintero	Revisado por: Patricia Pico	Aprobado por: Yaneth Quintero

ANÁLISIS DE RESULTADOS				
Agua de producción filtrada				
CODIGO LAB.	PARÁMETRO	METODO	UNIDADES	RESULTADO
17-0125	*Fenoles totales	Destilación –Fotométrico Directo, Standard Methods 5530 B, D	mg/L Fenol	29,62
Agua de producción sin filtrar				
17-0126	*Fenoles totales	Destilación –Fotométrico Directo, Standard Methods 5530 B, D	mg/L Fenol	26,64

\*Análisis acreditados

*Nota: estos resultados se relacionan únicamente con las muestras analizadas. No se debe reproducir el informe, excepto en su totalidad, sin la aprobación escrita del laboratorio.*



CLAUDIA PATRICIA PICO  
Profesional Químico P.Q.1742



YANETH QUINTERO LOPEZ  
Directora laboratorio P.Q.1744

#### FIN DEL INFORME

\*Laboratorio acreditado por el IDEAM para los parámetros: Alcalinidad total, Acidez, Calcio Disuelto, Cloruros, Dureza total, Dureza Cálcica, DBO, DQO, Fenoles totales, Fósforo reactivo Total, Nitratos, Nitratos, sulfatos, Sólidos suspendidos Totales, Sólidos Totales, Dureza Magnésica, Fósforo Reactivo Soluble (Equivalente a Fósforo Soluble, Fosfato soluble, Ortofosfato Soluble, Ortofosfato), Nitrógeno Amoniacal, Sólidos Disueltos, toma de muestras simple: pH, Temperatura, Conductividad eléctrica, Sólidos sedimentables, Oxígeno Disuelto, Caudal, toma de muestra Compuesta: pH, Temperatura, Conductividad Eléctrica, Sólidos sedimentables, Oxígeno Disuelto, Corrosividad en residuos Sólidos, Corrosividad en residuos líquidos, Corrosividad en residuos Sólidos y líquidos determinación Reserva Acido – Alcali, Corrosividad en residuos Sólidos y líquidos Método de prueba de corrosión al acero, Punto de Inflamación en Residuos Líquidos, Muestreo. Numeral 1.8.1.1 Muestras de suelos recolectadas con espátula, pala o cuchara, Numeral 1.6.14.4. Tubos de descarga o puertos de muestreo, según Resolución Nº 1686\*.