

**APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE MICROBALANZA DE CRISTAL DE
CUARZO PARA LA DETERMINACIÓN DE FENOL EN SOLUCIONES
ACUOSAS**

GERMÁN ALEXANDER GARZÓN LOSIK

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

**APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE MICROBALANZA DE CRISTAL DE
CUARZO PARA LA DETERMINACIÓN DE FENOL EN SOLUCIONES
ACUOSAS**

GERMÁN ALEXANDER GARZÓN LOSIK

Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniero químico

Director

Julio Andrés Pedraza Avella

Ingeniero Químico, Dr.

Co-directores

Fabián Alirio Ríos Angarita

Químico, Ph.D.

Magda Lorena Serrano Barrera

Ingeniera Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

AGRADECIMIENTOS

A mi director JULIO ANDRÉS PEDRAZA AVELLA por brindarme las bases necesarias para el logro de este proyecto

A mi codirector FABIÁN ALIRIO RÍOS ANGARITA por sus ideas y aportes durante la ejecución de este trabajo-

A mi codirectora MAGDA LORENA SERRANO BARRERA por su apoyo, paciencia y tiempo dedicado en el cumplimiento de este trabajo de grado. Además, por facilitar la realización de la pasantía de investigación.

Al Dr. SEVERINO MUÑOZ AGUIRRE por darme la oportunidad de realizar dicha pasantía en su laboratorio en la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) y guiarme hacia una mejor comprensión de tan novedosa técnica.

Al Dr. ANGEL MANUEL MELENDEZ REYES por permitirme trabajar en su laboratorio con el equipo EQCM Metrohm Autolab, indispensable para el desarrollo de este proyecto.

A todas las personas que contribuyeron con mi formación profesional a lo largo de toda la carrera.

CONTENIDO

| | pág. |
|--|------|
| INTRODUCCIÓN | 13 |
| 2. METODOLOGÍA | 20 |
| 2.1 ETAPA 1. MEDICIONES DEL CAMBIO DE FRECUENCIA Y TIEMPO DE ESTABILIZACIÓN SIN EMPLEAR RECUBRIMIENTO..... | 20 |
| 2.1.1 Preparación de las soluciones fenólicas | 20 |
| 2.1.2 Medición del cambio de frecuencia de la QCM y del tiempo de respuesta para cada concentración fenólica. | 21 |
| 2.2 ETAPA 2. SELECCIÓN DE UN RECUBRIMIENTO DEPOSITADO SOBRE EL ELECTRODO DE ORO DE LA QCM..... | 21 |
| 2.2.1 Preparación de las soluciones de PMMA en CHCl_3 y en $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ | 21 |
| 2.2.2 Aplicación de los recubrimientos: PMMA/ CHCl_3 y PMMA/ $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ | 22 |
| 2.2.3 Preparación de las diferentes soluciones de PMMA en un mismo solvente y selección de la concentración de PMMA a emplear como recubrimiento. | 23 |
| 2.3 ETAPA 3. DETERMINACIÓN DEL CAMBIO DE FRECUENCIA QUE EXPERIMENTA EL CRISTAL AL VARIAR LA CONCENTRACIÓN DE FENOL EN SOLUCIONES ACUOSAS EMPLEANDO PMMA COMO RECUBRIMIENTO SOBRE EL ELECTRODO DEL CRISTAL DE CUARZO..... | 23 |
| 2.3.1 Preparación de las soluciones fenólicas | 23 |
| 2.3.2 Medición el cambio de frecuencia de la QCM al aplicar cada una de las soluciones fenólicas preparadas en la actividad anterior..... | 23 |
| 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS | 25 |

| | |
|---|----|
| 3.1 ETAPA 1. MEDICIONES DEL CAMBIO DE FRECUENCIA Y TIEMPO DE ESTABILIZACIÓN SIN EMPLEAR RECUBRIMIENTO..... | 25 |
| 3.2 ETAPA 2. SELECCIÓN DE UN RECUBRIMIENTO DEPOSITADO SOBRE EL ELECTRODO DE ORO DE LA QCM..... | 27 |
| 3.3 ETAPA 3. DETERMINACIÓN DEL CAMBIO DE FRECUENCIA QUE EXPERIMENTA EL CRISTAL AL VARIAR LA CONCENTRACIÓN DE FENOL EN SOLUCIONES ACUOSAS EMPLEANDO PMMA COMO RECUBRIMIENTO SOBRE EL ELECTRODO DE CRISTAL DE CUARZO..... | 33 |
| 4. CONCLUSIONES | 36 |
| 5. RECOMENDACIONES..... | 37 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 38 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 45 |
| ANEXOS..... | 52 |

LISTA DE TABLAS

| | pág. |
|--|------|
| Tabla 1. Cociente entre el cambio de frecuencia obtenido para el tiempo de estabilización de cada concentración de PMMA..... | 32 |
| Tabla 2. Errores residuales para cada una de las concentraciones mostradas en la Figura 13..... | 34 |
| Tabla 3. Parámetros estadísticos de curvas de calibración con y sin recubrimiento | 35 |

LISTA DE FIGURAS

| | pág. |
|--|------|
| Figura 1. Estructura molecular del fenol | 13 |
| Figura 2. Cristal de cuarzo con electrodos de oro..... | 15 |
| Figura 3. Esquema de un cristal de cuarzo con los diferentes tipos de corte habitualmente realizados [19] | 16 |
| Figura 4. Número de publicaciones relacionadas con el tema de investigación, registradas en la base de datos de Scopus. | 17 |
| Figura 5. Metodología usada durante el desarrollo del trabajo final de grado. | 20 |
| Figura 6. Mediciones mediante QCM de diferentes soluciones de fenol sin emplear recubrimiento. | 25 |
| Figura 7. Curva de calibración sin recubrimiento para la medición de distintas concentraciones de fenol mediante la QCM. | 26 |
| Figura 8. Micrografías del recubrimiento de PMMA/CHCl ₃ 0.3% p/v realizado por: a. <i>Drop casting</i> y b. <i>Spin coating</i> | 28 |
| Figura 9. Micrografía del recubrimiento de PMMA/C ₂ H ₄ Cl ₂ 0.3 %p/v realizado por <i>spin coating</i> | 29 |
| Figura 10. Micrografías de PMMA sobre el electrodo de oro. a. PMMA/CHCl ₃ 0.3% p/v. b. PMMA/C ₂ H ₄ Cl ₂ 0.3% p/v..... | 29 |
| Figura 11. Micrografía del recubrimiento de PMMA/C ₂ H ₄ Cl ₂ 0,2% p/v obtenido por el método seleccionado de <i>spin coating</i> | 31 |
| Figura 12. Medición del cambio de frecuencia aplicando 5 ppm de fenol para diferentes concentraciones de PMMA en dicloroetano. | 32 |
| Figura 13. Curva de calibración con recubrimiento para la medición de distintas concentraciones de fenol mediante la QCM. | 33 |
| Figura 14. Sentido antihorario para atornillar la celda..... | 52 |
| Figura 15. Oscilador del equipo EQCM Metrohm Autolab | 53 |
| Figura 16. Esquema de la microbalanza de cristal de cuarzo [42]..... | 55 |

LISTA DE ANEXOS

| | pág. |
|--|------|
| ANEXO A. Procedimiento para el uso de la microbalanza de cristal de cuarzo EQCM Metrohm Autolab..... | 52 |
| ANEXO B. Esquema de la microbalanza de cristal de cuarzo. | 55 |

RESUMEN

TÍTULO: Aplicación de la técnica de microbalanza de cristal de cuarzo para la determinación de fenol en soluciones acuosas. *

AUTORES: Germán Alexander Garzón Losik **

PALABRAS CLAVE: microbalanza de cristal de cuarzo, fenol, contaminante, polimetilmetacrilato

DESCRIPCIÓN: El fenol (C_6H_5OH), es un compuesto altamente contaminante. Su presencia en el ambiente está asociada con las aguas residuales provenientes de las diferentes industrias donde es usado como insumo u obtenido como subproducto. Esto supone la medición de la concentración de fenol en dichos efluentes con el fin de tomar medidas que disminuyan su impacto ambiental. Uno de los sistemas que ha venido ganado importancia para medir contaminantes en agua es la Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM). Esta técnica comprende un disco delgado de cristal de cuarzo dispuesto entre dos electrodos metálicos, con la capacidad de detectar pequeñas cantidades de masa cuando esta se adhiere a la superficie del electrodo dando como respuesta un cambio en la frecuencia de oscilación del cristal. El presente trabajo partió de un estudio preliminar de la técnica al no emplear ningún recubrimiento sobre el electrodo del cristal. Seguidamente, se recubrió la superficie del electrodo mediante la técnica de *spin coating* con polimetilmetacrilato disuelto en dicloroetano por la uniformidad de las películas obtenidas y con el fin de mejorar la sensibilidad de la QCM hacia el fenol. Con una concentración de 0,2 %P/V de PMMA fue posible desarrollar un sensor capaz de determinar este contaminante en agua a concentraciones inferiores a las de 1 ppm con una sensibilidad de 139,98 Hz/ppm.

* Proyecto de grado

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química. Director: Julio Andrés Pedraza Avella, Dr. Codirectores: Fabián Alirio Ríos Angarita, Ph. D. Magda Lorena Serrano Barrera, Ing. Qca.

ABSTRACT

TITTLE: Application of the quartz crystal microbalance technique for determination of phenol in aqueous solution. *

AUTHOR: Germán Alexander Garzón Losik **

KEYWORDS: quartz crystal microbalance, phenol, pollutant, polymethylmetacrylate.

DESCRIPTION: Phenol (C_6H_5OH), is a highly contaminant compound. Its presence in the environment is associated with the wastewaters of several industries where is used as a raw material or obtained as a by-product. This implies the measurement of its concentration in those effluents in order to take actions that reduce the environmental impact. One of the systmes that has been gaining importance for the measurement of pollutants in water is the Quartz Crystal Microbalance (QCM). This technique consists in a thin disk of quartz crystal between two metalic electrodes, with the capacity to detect small quantities of mass when it adheres to the electrode surface giving as a response a change in the oscilation frequency of the crystal. The present work started from a preliminary study of the technique using no coating. Then, spin coating was used for the modification of the electrode of the QCM with a solution of PMMA in dichloroethane in order to improve the sensibility of the QCM to the detection of phenol. With a concentration of 0.2 % p/v of PMMA it was posible to develop a sensor able to determine this pollutant in water at concentrations below 1 ppm with a sensibility of 139.98 Hz/ppm.

* Bachelor degree Project

** Faculty of Physicochemical Engeneering, Chemical Engeneering School, Directors: Julio Andrés Pedraza Avella, Dr. Fabián Alirio Ríos Angarita, Ph D. Magda Lorena Serrano Barrera, Chemical Engineer.

INTRODUCCIÓN

El fenol (C_6H_5OH , ver Figura 1), es un compuesto derivado del benceno que se caracteriza por tener un grupo hidroxilo (-OH) acoplado al anillo aromático. En estado puro es un sólido cristalino que posee un olor dulce y alquitranado; es moderadamente volátil a temperatura ambiente y es soluble en alcohol, glicerol y petróleo y ligeramente soluble en agua (8.4 g/100 mL a 20°C) [39].

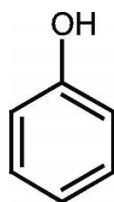


Figura 1. Estructura molecular del fenol

A nivel industrial, es ampliamente usado en la producción de plásticos, pinturas, caucho, papel y jabón [39]. Se genera como subproducto en algunos procesos en la industria del petróleo [33, 36] y de la gasificación del carbón [2] y es introducido al medio ambiente proveniente de los efluentes de las diferentes industrias previamente mencionadas [9]. Por sus características de toxicidad, hacen que su concentración en dichos efluentes esté regulada por organismos ambientales competentes. En Colombia, por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible [26].

La toxicidad del fenol expresada en términos de dosis letal (DL50 oral rat.) es de 317 mg/kg [17], este compuesto provoca diversas secuelas en los organismos acuáticos, como efectos genotóxicos, disfunción endocrina y del hígado y reduce su tasa de crecimiento [9]. Además, debido al anillo bencénico que lo conforma, es un compuesto difícil de biodegradar y su persistencia en el medio ambiente es por largos periodos de tiempo [17], lo cual hace que se encuentre registrado en la lista

de sustancias peligrosas de la Agencia de Protección Ambiental (EPA, *Environmental Protection Agency*) [41].

Por tal motivo, desde años atrás, se han venido desarrollando diferentes métodos y técnicas para determinar la concentración del fenol y de sus derivados en el agua. Dentro de los cuales se encuentra el método estándar, que consiste en la determinación por colorimetría de 4-aminoantipirina y se encuentra regulado en el país por la Norma Técnica Colombiana NTC 4582 [16]. Si bien, este método se caracteriza por ser muy sensible para la detección del fenol, requiere de una previa preparación de la muestra y de largos tiempos de análisis.

Otras técnicas convencionales para la determinación de fenol en soluciones acuosas incluyen: espectrofotometría ultravioleta visible (UV-VIS), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés) y cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas (GC-MS, por sus siglas en inglés) [34,43]. Estas técnicas, aunque son más precisas que el método estándar, al igual que este, requiere de largos tiempos de análisis, de hasta 60 minutos por corrida en el equipo, de un pretratamiento de la muestra y adicionalmente utilizan equipos de alto costo [35, 37].

En los últimos años, los sensores físicos y químicos han venido tomando un papel importante en el monitoreo de la calidad del agua, lo que se debe principalmente a que no requieren de la preparación previa de la muestra, utilizan equipos de bajo costo y permiten obtener resultados en tiempo real [8].

Uno de los sensores ampliamente utilizado es la microbalanza de cristal de cuarzo (QCM, *Quartz Crystal Microbalance*). Este sensor consiste en un cristal de cuarzo cortado en forma de disco de unos cuantos milímetros de diámetro y unos cientos micrómetros de espesor. Cada una de las caras del disco de cuarzo contiene en su

superficie un electrodo metálico, que normalmente es de oro, plata o platino (ver Figura 2), acoplado a un oscilador electrónico.

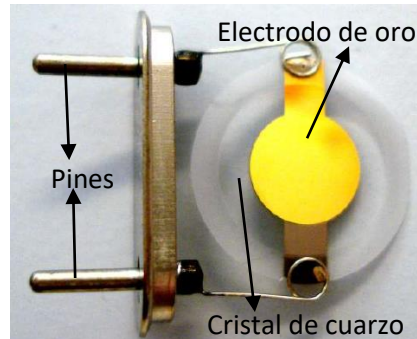


Figura 2. Cristal de cuarzo con electrodos de oro

El principio de funcionamiento de la técnica QCM se basa en el efecto piezoeléctrico, principalmente el inverso, característico de este tipo de cristales, el cual consiste en la aplicación de un voltaje a través del cristal haciendo que este se deforme mecánicamente como respuesta a dicho estímulo. Si se aplica una corriente alterna al cristal, entonces este empezará a oscilar mecánicamente. En la QCM el oscilador electrónico se encarga de transferir la corriente alterna hacia los electrodos y estos la conducen a través del cristal, haciendo que este oscile mecánicamente de manera estable a su frecuencia de resonancia. El fenómeno que se aprovecha en estos sensores se denomina carga de masa, y es similar al que se presenta en un resorte en vibración con un peso en uno de sus extremos, es decir, cuando se cambia el peso sujeto al resorte se produce un cambio en la frecuencia de oscilación. Así, para la microbalanza de cristal de cuarzo una variación en la frecuencia está directamente relacionada con una cantidad de masa que se adhiere sobre la superficie del electrodo, por lo cual opera como una balanza sensible [29]. La relación entre el cambio de frecuencia y la masa depositada está dada por la ecuación de Sauerbrey [27].

$$\Delta F = \frac{-2f_0^2}{A(\mu_q d_q)^{1/2}} \Delta m \quad (1)$$

Donde ΔF es la medida del cambio de frecuencia, f_0 es la frecuencia de resonancia de oscilación del cristal que puede variar entre 5 y 30 MHz (un incremento en la frecuencia de resonancia implica una mayor sensibilidad, supone un decremento del espesor de la lámina de cuarzo y aumenta el ruido en las señales, el balance entre la señal y el ruido corresponde a una frecuencia de oscilación de 6 MHz [20]), Δm es el cambio de masa, A es el área activa de los electrodos excitados, d_q es la densidad del cristal de cuarzo (2.648 g/cm^3) y μ_q es el módulo de corte ($2.947 \times 10^{11} \text{ g/cm} \cdot \text{s}^2$) [23]. Estos valores hacen referencia para un corte AT hecho en el cuarzo (ver Figura 3). Este tipo de corte, se caracteriza principalmente por presentar independencia de la temperatura a valores cercanos a los del ambiente [3], lo cual hace que sea el más usado en aplicaciones de QCM.

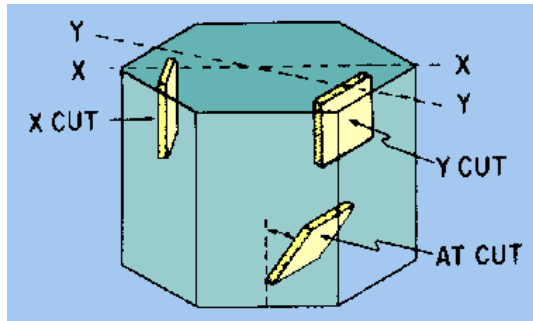


Figura 3. Esquema de un cristal de cuarzo con los diferentes tipos de corte habitualmente realizados [19]

Con el objeto de hacer más sensible la técnica QCM, se han venido desarrollando películas adsorbentes para recubrir la superficie de los electrodos, lo cual resulta bastante útil para el estudio de procesos de adsorción y desorción en la interfase sólido/líquido [42]. Estas películas normalmente son elaboradas con materiales que son químicamente afines con el analito a estudiar, lo cual mejora la sensibilidad y selectividad en las mediciones. Algunos de los recubrimientos comúnmente

empleados corresponden a: ftalocianinas [6,10], óxidos metálicos [15] y polímeros [8,9,11], de estos últimos el polimetilmetacrilato (PMMA) es ampliamente usado debido a sus características mecánicas, estudiadas en reología, que hacen que en este recubrimiento no se generen contribuciones no gravimétricas a la respuesta experimentada por el sensor al momento de realizar mediciones, es decir, no hay pérdida en la energía de oscilación del cristal, que haga que disminuya la frecuencia registrada por el equipo [22]. Particularmente, este polímero puede ser usado como un adsorbente potencial para la remoción de fenol en soluciones acuosas en un amplio rango de concentraciones [1].

Con el fin de conocer los diferentes estudios realizados aplicando la técnica de QCM para la determinación de fenol en agua, se realizó un análisis cuantitativo empleando la base de datos Scopus; para ello se emplearon cinco ecuaciones de búsqueda. En la Figura 4 se muestran los resultados para cada ecuación.

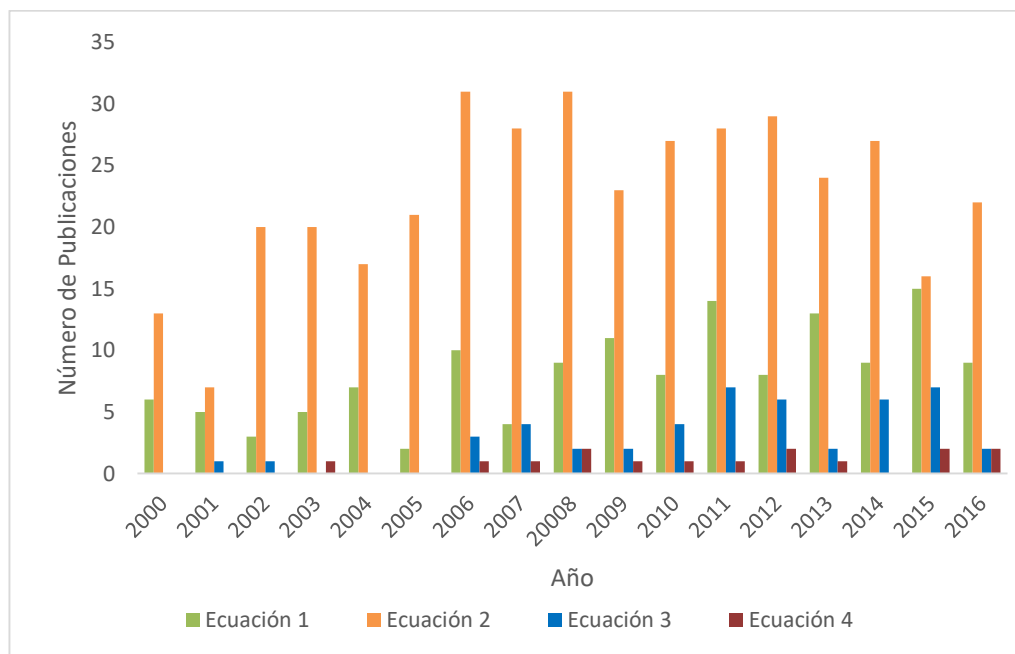


Figura 4. Número de publicaciones relacionadas con el tema de investigación, registradas en la base de datos de Scopus.

Ecuación 1: TITTLE-ABS-KEY (qcm gas phase) Ecuación 2: TITTLE-ABS-KEY (qcm aqueous solution) Ecuación 3: TITTLE-ABS-KEY (qcm water pollutant OR pollution) Ecuación 4: TITTLE-ABS-KEY (qcm water phenol)

Inicialmente, a partir de 1959, la técnica QCM era utilizada únicamente en ambientes gaseosos, solo hasta 1980 fue usado en medio líquido [7], demostrando que, al igual que con gases, se puede alcanzar una oscilación estable luego de ser excitado [14]. De acuerdo con la búsqueda realizada, esto ha tenido un gran impacto haciendo que se emplee más la técnica en medio líquido que en ambientes gaseosos durante los últimos años. De manera más detallada, varios estudios de la aplicación de la técnica QCM se han enfocado en la determinación de diversos contaminantes, más específicamente del tipo BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) tanto en medio líquido como en estado de vapor [13, 31, 40]. Específicamente para la determinación de fenol, son pocos los estudios que se han publicado aplicando la técnica QCM, y estos se han enfocado en la determinación de sus derivados. En este sentido, Guifeng *et al.* en el año 2004 reportaron la determinación del polímero bisfenol A con películas de poliacrilatos (PEA, PMEA, PBMA, PMMA) [11]; Giancane *et al.* en el año 2008 reportaron el uso de ftalocianicas como recubrimiento, para determinar fenoles halogenados del tipo monosustituidos y nitrofenoles desde una concentración de 1 hasta 20 mM [10]; Dilek *et al.* en el año 2015 también reportaron el uso de ftalocianinas como recubrimiento para la determinación de pentaclorofenol desde 0,02 hasta 0,2 ppm [6]. Mientras que para la determinación de fenol con PMMA tan solo se conoce un estudio, el cual fue realizado en el año 2004 por Mirmohseni y Oladegaragoze [27]. Los autores lograron determinar concentraciones de fenol en el rango de 0,05 a 9,98 ppm con un factor de sensibilidad de 37,87 Hz/ppm y un límite de detección de 0,09 ppm para una microbalanza con un cristal de 10 MHz.

En relación a lo anterior, el presente trabajo de investigación tuvo como objetivo principal evaluar el uso de PMMA como recubrimiento sobre la superficie del electrodo de oro de un cristal de cuarzo con frecuencia de resonancia de 6 MHz en

la determinación de fenol en agua con concentraciones alrededor de los 0,2 ppm, que corresponde al valor de concentración máximo permitido en efluentes industriales según lo estipulado por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible [26]. Así mismo, se propone usar dicloroetano en lugar de cloroformo (empleado por varios autores en la preparación de películas de PMMA [27, 40]) como solvente para preparar los recubrimientos y la aplicación de estos por el método de *spin coating*, permitiendo de esta manera obtener respuestas precisas dada la uniformidad del recubrimiento [33].

2. METODOLOGÍA

Con el fin de alcanzar el objetivo general del presente trabajo final de grado, se formuló la metodología presentada en la Figura 4. Las actividades se desarrollaron tomando como referencia diferentes estudios de aplicación de la técnica QCM para determinación de compuestos orgánicos, principalmente derivados del benceno.

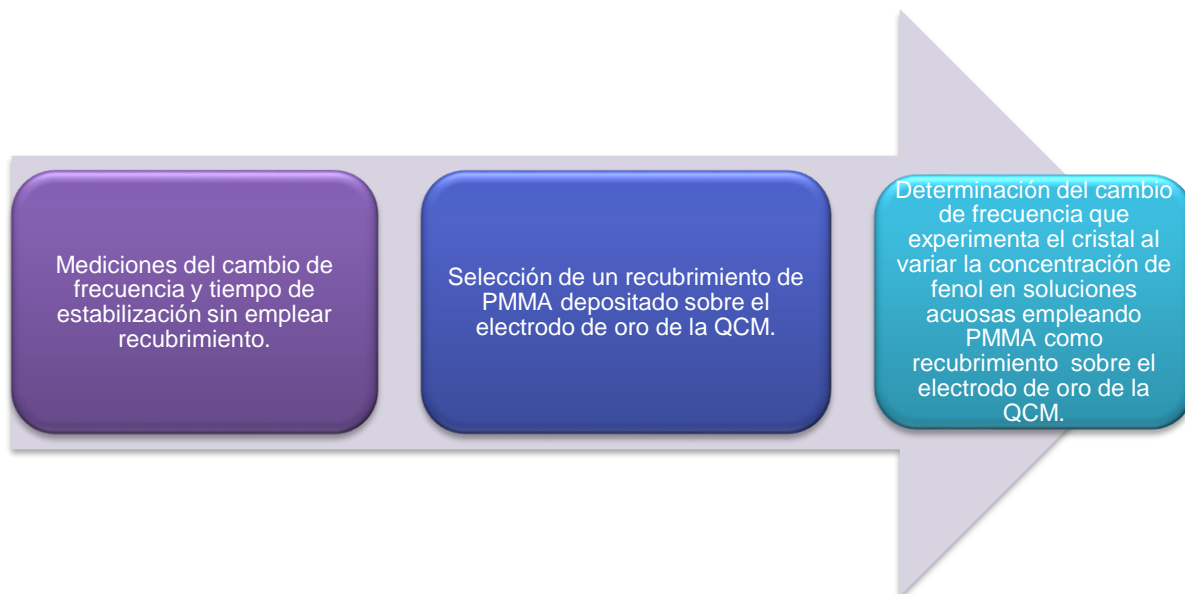


Figura 5. Metodología usada durante el desarrollo del trabajo final de grado.

Todas las mediciones llevadas a cabo en la microbalanza de cristal de cuarzo se hicieron siguiendo el procedimiento mostrado en el Anexo A.

2.1 ETAPA 1. MEDICIONES DEL CAMBIO DE FRECUENCIA Y TIEMPO DE ESTABILIZACIÓN SIN EMPLEAR RECUBRIMIENTO.

Las actividades que se desarrollaron durante esta etapa consistieron en:

2.1.1 Preparación de las soluciones fenólicas

Se prepararon soluciones fenólicas con concentraciones de: 0,0, 0,2, 0,5, 1,0 y 3,0 ppm. Estas concentraciones fueron obtenidas a partir de una solución madre de fenol, la cual se preparó disolviendo dicho compuesto en agua destilada y agitando durante 1 hora a 600 rpm con el fin de garantizar su homogenización [40]. El motivo principal de trabajar con 0,0 ppm, es decir, solo agua, fue establecer que existe una diferencia en las mediciones de este valor y las hechas para concentraciones tan bajas como 0,2 ppm.

2.1.2 Medición del cambio de frecuencia de la QCM y del tiempo de respuesta para cada concentración fenólica.

El desarrollo de esta actividad consistió en medir el cambio de frecuencia de la QCM al aplicar por separado cada una de las soluciones fenólicas: 0, 0.2, 0.5, 1 y 3 ppm. El tiempo de respuesta se registró una vez se estabilizó la frecuencia en cada una de las mediciones [27].

2.2 ETAPA 2. SELECCIÓN DE UN RECUBRIMIENTO DEPOSITADO SOBRE EL ELECTRODO DE ORO DE LA QCM.

2.2.1 Preparación de las soluciones de PMMA en CHCl_3 y en $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

El desarrollo de esta actividad consistió en preparar dos soluciones de PMMA (recubrimiento), cada una de 0.3 %p/v [27], empleando en una, cloroformo (CHCl_3), y en la otra dicloroetano ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) como solventes. El cloroformo es ampliamente usado para disolver el PMMA de acuerdo a lo trabajado por Mirmohseni et al. [27] y White et al. [40]; mientras que el dicloroetano, si bien no ha sido reportado en estudios con QCM, por sus propiedades de volatilidad y su buena capacidad de disolver PMMA, hacen ideal para la formación de películas más uniformes [28], lo cual puede resultar útil para trabajar con esta técnica.

Preparadas las soluciones de PMMA/CHCl₃ y PMMA/C₂H₄Cl₂, se procedió a su homogenización utilizando un baño de ultrasonido (Branson Ultrasonic Cleaner. Model 1510) durante 1 hora según lo recomendado por White et al. [40].

2.2.2 Aplicación de los recubrimientos: PMMA/CHCl₃ y PMMA/C₂H₄Cl₂

Con el objeto de obtener una película de PMMA uniforme sobre la superficie de los electrodos de oro de los cristales de cuarzo, se buscaron diferentes técnicas de aplicación de recubrimientos poliméricos en QCM. Se encontró que las técnicas más empleadas corresponden a: *drop casting* y *spin coating*. Las cuales fueron empleadas para aplicar los recubrimientos.

En la técnica *drop casting* se aplica manualmente una gota de la solución (4 µL) sobre la superficie del electrodo del cristal de cuarzo y se deja en reposo hasta que el solvente se evapore, quedando así solamente el polímero depositado. Por *spin coating* se dispone el cristal de cuarzo sobre un rotor, tan pronto la gota es aplicada manualmente, se hace rotar el cristal de cuarzo a una velocidad angular determinada para distribuir uniformemente el recubrimiento conforme se evapora el solvente [28].

Al utilizar el equipo de *spin coating* (Spin Coater: Laurell Technologies Corporation. Model WS-650HQB-23NPPB) se tomó como punto de partida el método propuesto por KIM *et al.* [21] para programar dicho equipo (Paso 1: 50 rpm durante 10 s; Paso 2: 100 rpm durante 30s)

Una vez obtenidos los recubrimientos, se analizó la superficie de los mismos empleando un microscopio óptico (Olympus BX41). De esta actividad se seleccionó el solvente más adecuado a emplear y el método para formar la película.

2.2.3 Preparación de las diferentes soluciones de PMMA en un mismo solvente y selección de la concentración de PMMA a emplear como recubrimiento.

Se prepararon soluciones de PMMA con concentraciones de 0,1, 0,2, 0,3 y 0,5 %p/v. Una vez preparadas, fueron sometidas a un baño de ultrasonido durante una hora con el fin de homogenizarlas [40].

Cada recubrimiento fue aplicado por separado sobre el electrodo de oro de acuerdo al método previamente seleccionado. Para cada uno se aplicó la solución fenólica de 5 ppm y se determinó el cambio de frecuencia que experimenta el cristal. El recubrimiento que reportó las más altas frecuencias en tiempos de respuesta cortos, fue escogido como el más adecuado. Cada prueba fue realizada dos veces con el fin de comprobar la reproducibilidad de la técnica.

2.3 ETAPA 3. DETERMINACIÓN DEL CAMBIO DE FRECUENCIA QUE EXPERIMENTA EL CRISTAL AL VARIAR LA CONCENTRACIÓN DE FENOL EN SOLUCIONES ACUOSAS EMPLEANDO PMMA COMO RECUBRIMIENTO SOBRE EL ELECTRODO DEL CRISTAL DE CUARZO.

Las actividades realizadas en esta etapa consistieron en:

2.3.1 Preparación de las soluciones fenólicas

Se prepararon soluciones fenólicas con concentraciones de: 0,0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5 y 1,0 ppm.

2.3.2 Medición el cambio de frecuencia de la QCM al aplicar cada una de las soluciones fenólicas preparadas en la actividad anterior.

Las mediciones de fenol se realizaron de igual forma que las realizadas en la actividad 2.1.2. Cada medición se repitió tres veces con el fin de comprobar la reproducibilidad de la técnica.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 ETAPA 1. MEDICIONES DEL CAMBIO DE FRECUENCIA Y TIEMPO DE ESTABILIZACIÓN SIN EMPLEAR RECUBRIMIENTO.

La Figura 5 muestra los resultados del cambio de frecuencia que experimentó la QCM al aplicar sobre la superficie del electrodo de oro concentraciones fenólicas de 0,0, 0,2, 0,5, 1,0 y 3,0 ppm. Estas mediciones fueron realizadas sin ningún tipo de recubrimiento sobre la superficie del electrodo de oro.

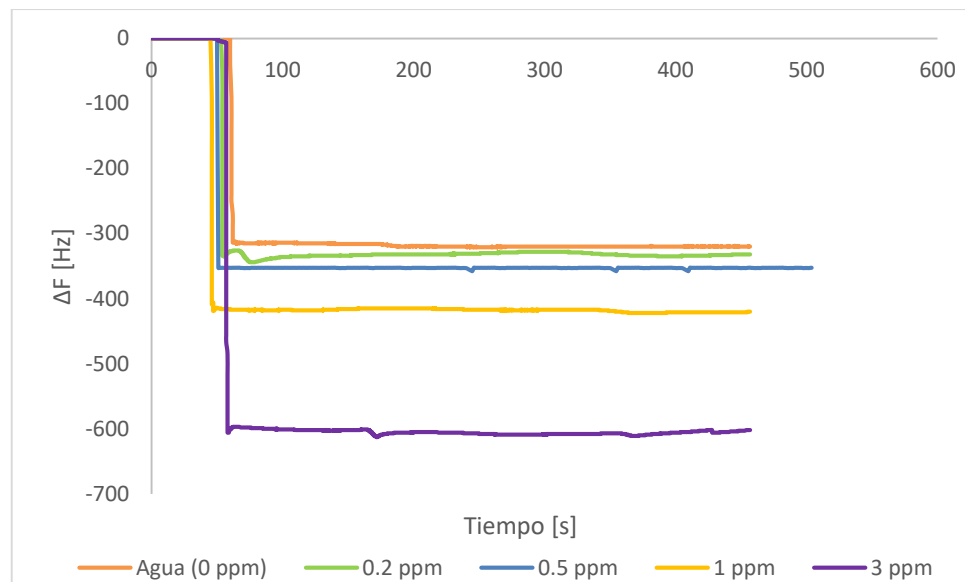


Figura 6. Mediciones mediante QCM de diferentes soluciones de fenol sin emplear recubrimiento.

En la anterior figura se aprecia que, al aumentar la concentración de fenol, el cambio en frecuencia del cristal también lo hace de manera proporcional de acuerdo a la Ecuación 2. El punto que corresponde a un cambio abrupto en la frecuencia se debe al momento en que la muestra fue inyectada sobre el electrodo de oro del cristal. La respuesta del sensor a la aplicación de cada

una de las muestras se da de manera instantánea, sin embargo, la medición se dejó correr aproximadamente 400 segundos más para garantizar que la frecuencia se mantuviera dentro de su valor de estabilización. Es decir, dicho valor se mantiene dentro del rango de ± 1 Hz, que corresponde a la resolución del equipo

El cambio de frecuencia con respecto a la concentración de las diferentes soluciones de fenol resultó lineal como se aprecia en la Figura 7. La sensibilidad que presenta el sensor hacia las soluciones de fenol está dada por un factor de 96.85 Hz/ppm. Es decir, por cada ppm de concentración de fenol que se aumente, habrá un cambio en frecuencia de 96.85 Hz.

$$\Delta F = 96.85[\text{Fenol}] + 315.36 \quad (2)$$

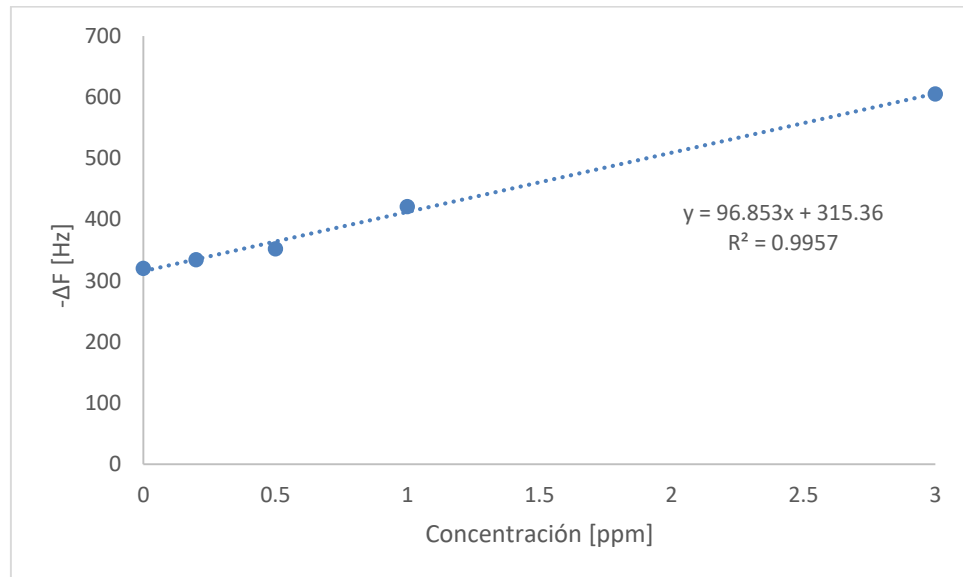


Figura 7. Curva de calibración sin recubrimiento para la medición de distintas concentraciones de fenol mediante la QCM.

Se deseó corroborar los resultados obtenidos anteriormente al evaluar la linealidad de la curva aplicando la prueba t de Student en función de la

pendiente para un estimado de error de $p=0.05$ [37]. Esta prueba establece que si la t calculada es mayor a la t tabulada dentro intervalo de confianza escogido (en este caso del 95%), entonces existiría una correlación significativa entre la variable dependiente y la independiente que se vaya a estudiar [25]. En la Tabla 3 se observa que la t calculada es mayor a la t tabulada, por lo tanto, se comprueba que existe una correlación lineal significativa entre la concentración de fenol y el cambio en frecuencia dentro del rango de 0 y 3 ppm. En dicha tabla, también se muestra que el límite de detección fue de 0,33 ppm, lo que significa que no resulta confiable medir fenol en soluciones acuosas por debajo de este rango cuando no se emplea un recubrimiento sobre el electrodo de oro. Cabe resaltar que para esta etapa se realizó también la medición de 5 ppm la cual no tuvo una tendencia como la mostrada en la Figura 7, ya que su valor (-450 Hz aproximadamente) fue mayor al obtenido para una concentración de 3 ppm. Por tal motivo, se hizo necesaria la búsqueda de un recubrimiento, que permitiera aumentar la sensibilidad en las mediciones como un primer paso para el desarrollo de un sensor que permita obtener resultados en tiempo real, a un bajo costo y sin una previa preparación de las muestras.

3.2 ETAPA 2. SELECCIÓN DE UN RECUBRIMIENTO DEPOSITADO SOBRE EL ELECTRODO DE ORO DE LA QCM.

Para obtener respuestas precisas a la hora de realizar las mediciones, fue importante considerar la homogeneidad del recubrimiento de acuerdo a lo recomendado por Rezanian [33].

Como primera instancia, y con el fin de seleccionar el solvente adecuado para diluir el PMMA, los recubrimientos fueron dispuestos sobre vidrio, de esta forma se podría observar cómo se formaban las películas sin llegar a comprometer el cristal de cuarzo y así, dar una idea de cuál sería el solvente

más conveniente para aplicar sobre el electrodo del cristal de cuarzo, el cual dará lugar a la formación del recubrimiento.

Como punto de partida, se usó el cloroformo como solvente para preparar una solución de 0.3 %p/v de PMMA y se aplicó mediante la técnica de *drop casting* de acuerdo a lo trabajado por Mirmohseni *et al.* [27].

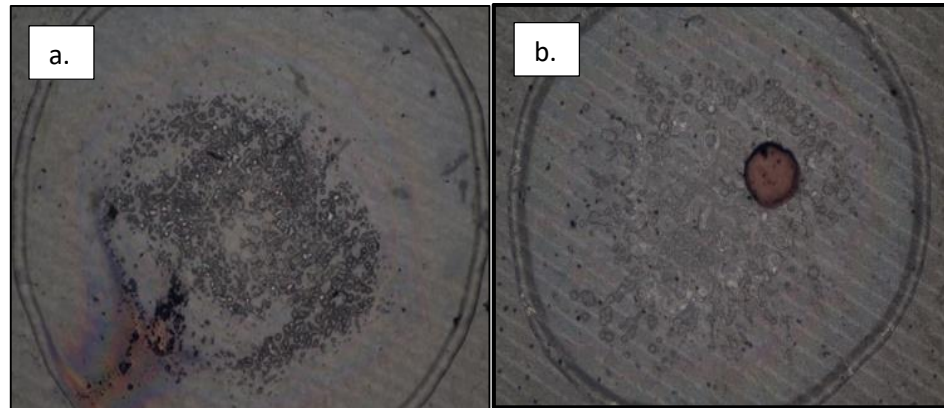


Figura 8. Micrografías del recubrimiento de PMMA/ CHCl_3 0.3% p/v realizado por: a. *Drop casting* y b. *Spin coating*.

La Figura 8 a. presenta la superficie del recubrimiento de PMMA obtenido por el método de *drop casting* a partir de la solución descrita previamente. Esta fotografía fue tomada en un microscopio óptico, en donde se aprecia la no uniformidad del recubrimiento, por tal motivo se decidió utilizar la técnica de *spin coating* con el método mostrado en la metodología para recubrir la superficie del vidrio y percibir si había algún cambio en la superficie del recubrimiento. Esta película obtenida (Figura 8 b.) muestra un comportamiento similar a la obtenida por *drop casting*, en el cual se observa la formación de burbujas o pequeñas cavidades, lo que podría deberse a la alta volatilidad del cloroformo (presión de vapor: 21.3 kPa a 20°C [4]), que no permite que el polímero se extienda de manera uniforme.

Al diluir el polímero en dicloroetano, cuya volatilidad es inferior a la del cloroformo (presión de vapor: 8.6 kPa a 20°C [5]), y posteriormente aplicarlo sobre el electrodo de oro de la QCM por la técnica de *spin coating*, se observó una mayor uniformidad en el recubrimiento. Los resultados se aprecian en la Figura 9.



Figura 9. Micrografía del recubrimiento de PMMA/C₂H₄CL₂ 0.3 %p/v realizado por *spin coating*.

En conformidad con los resultados obtenidos al aplicar los recubrimientos sobre vidrio, se procedió a su aplicación por *spin coating* sobre la superficie del electrodo del cristal de cuarzo con el fin de comparar la homogeneidad de los mismos. Los resultados se presentan en la Figura 10.

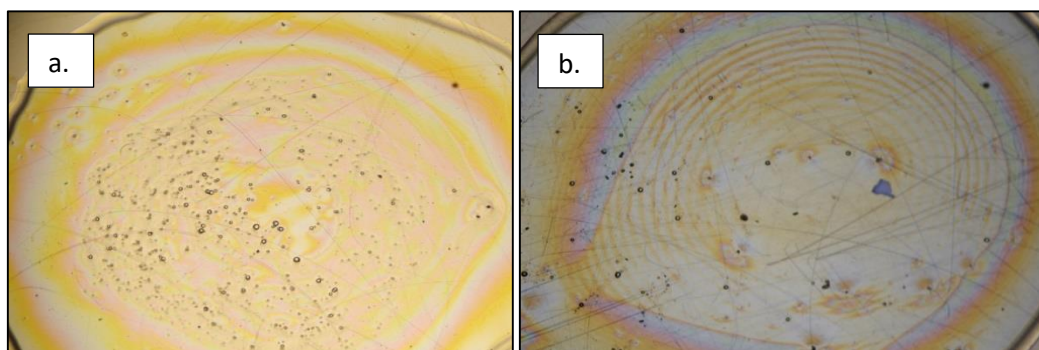


Figura 10. Micrografías de PMMA sobre el electrodo de oro. a. PMMA/CHCL₃ 0.3% p/v. b. PMMA/C₂H₄CL₂ 0.3% p/v.

En la Figura 10 se observa que, para el caso en el que se utilizó la solución con cloroformo, continúa la aparición en gran medida de las burbujas o pequeñas cavidades sobre la superficie del recubrimiento. Mientras que, usando dicloroetano como solvente, la presencia de estas cavidades es inferior. Además, en ambas micrografías se aprecia la aparición de anillos concéntricos de colores o anillos de Newton, este fenómeno es un patrón de interferencia causado por la reflexión de la luz entre dos superficies una plana y otra curva [30], donde la superficie curva corresponde al recubrimiento que se ve reflejada a modo de ondulaciones. Con el propósito de eliminar estas ondulaciones y hacer una superficie más plana, se cambió el método ingresado en el software del equipo de *spin coating*. Esto se hizo aumentando la velocidad angular del equipo de *spin coating* teniendo en cuenta el trabajo de Mohajerani *et al.* [28], adicionalmente, se decidió aumentar el tiempo de rotación para garantizar en mayor medida la evaporación del solvente. Varias pruebas fueron realizadas hasta que se encontró que el método por el cual se obtenían mejores superficies fue: Paso 1: 150 rpm durante 60 s; Paso 2: 200 rpm durante 60 s. Cabe mencionar que al trabajar con velocidades superiores a las mostradas anteriormente el recubrimiento pierde su forma circular y no se expande de manera uniforme.

En la Figura 11 se presenta el recubrimiento obtenido mediante el método de *spin coating* seleccionado. Se observa una superficie más plana, sin ondulaciones y una disminución de las burbujas o pequeñas cavidades, lo que supondría obtener mediciones precisas por QCM. De esta forma, se seleccionó el dicloroetano como solvente para la formación de películas de PMMA.

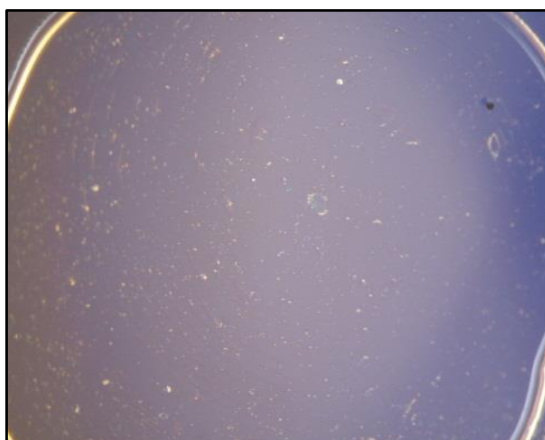


Figura 11. Micrografía del recubrimiento de PMMA/C₂H₄Cl₂ 0,2% p/v obtenido por el método seleccionado de *spin coating*.

Seleccionado el solvente para preparar las películas de PMMA, se continuó con la preparación de las soluciones de este polímero de 0,1, 0,2, 0,3 y 0,5 %p/v. Posteriormente, se aplicó cada recubrimiento por *spin coating* sobre los electrodos del cristal de cuarzo y para cada concentración de PMMA en dicloroetano se midió el cambio de frecuencia que experimentaba el cristal al inyectar una cantidad de 5 μ L con una concentración de 5 ppm de fenol.

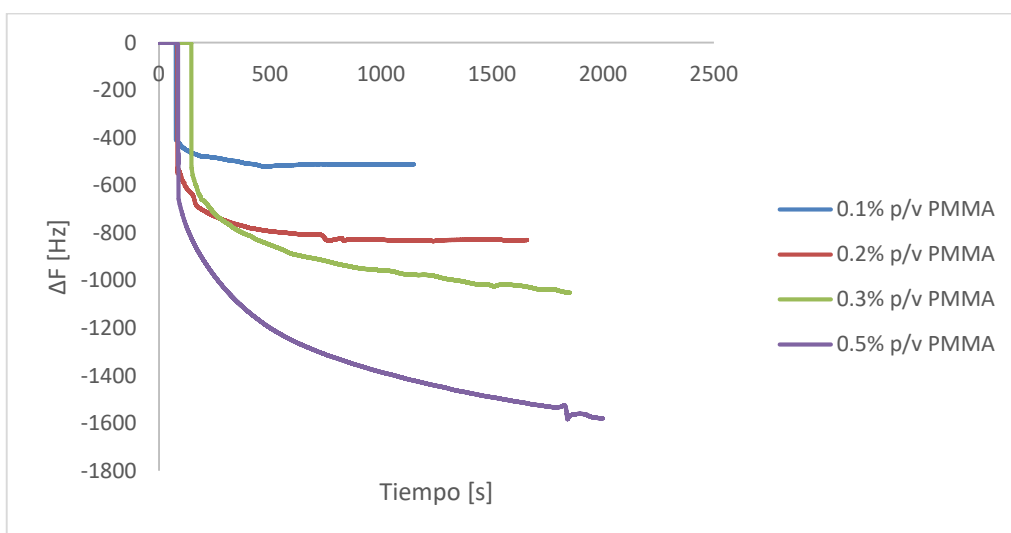


Figura 12. Medición del cambio de frecuencia aplicando 5 ppm de fenol para diferentes concentraciones de PMMA en dicloroetano.

De acuerdo con los resultados presentados en la Figura 12, se estableció cuál sería la concentración más apropiada de PMMA en dicloroetano para continuar con la Etapa 3 de este trabajo. Si tan solo se tiene en cuenta el tiempo de respuesta, la concentración de 0,1 %p/v sería la ideal, ya que responde más rápidamente que el resto de concentraciones (ver Tabla 1). Sin embargo, su cambio en frecuencia es el más bajo. Por lo tanto, es necesario considerar tanto el tiempo de respuesta como la sensibilidad de acuerdo a lo recomendado por Mirmohseni *et al.* [27]. Para facilitar esta selección se realizó el cociente entre el cambio de frecuencia obtenida y su tiempo de estabilización (ver Tabla 1). Aquel cociente con el valor más alto, será el más adecuado. En este caso, el cociente correspondiente a una concentración de PMMA de 0,2 % p/v es el más alto, es decir, este es el recubrimiento más apropiado para continuar con la siguiente etapa.

Tabla 1. Cociente entre el cambio de frecuencia obtenido para el tiempo de estabilización de cada concentración de PMMA.

| Concentración PMMA [%p/v] | Valores de estabilización | | Cociente [Hz/s] |
|------------------------------|---|----------------|--------------------|
| | Disminución en el cambio de frecuencia [Hz] | Tiempo* [s] | |
| 0,1 | 511 | 500 | 1,02 |
| 0,2 | 830 | 750 | 1,11 |
| 0,3 | 1051 | 1850 | 0,57 |
| 0,5 | 1580 | 2000 | 0,79 |

* Se estableció el tiempo de estabilización cuando el cambio en frecuencia permanecía en un valor dado dentro del intervalo ± 1 Hz, que corresponde a la resolución del equipo [22].

3.3 ETAPA 3. DETERMINACIÓN DEL CAMBIO DE FRECUENCIA QUE EXPERIMENTA EL CRISTAL AL VARIAR LA CONCENTRACIÓN DE FENOL EN SOLUCIONES ACUOSAS EMPLEANDO PMMA COMO RECUBRIMIENTO SOBRE EL ELECTRODO DE CRISTAL DE CUARZO.

Finalmente, se llevaron a cabo las actividades referentes al cumplimiento de la Etapa 3 para la determinación del cambio de frecuencia que experimenta el cristal de cuarzo, empleando el recubrimiento seleccionado de la Etapa 2, hacia las diferentes soluciones de fenol (0,1, 0,2, 0,3, 0,5 y 1,0 ppm). En la ecuación 3 se muestra la expresión que mejor describe el comportamiento entre el cambio de frecuencia y la concentración de las soluciones de fenol.

$$\Delta F = 139,98[Fe\text{no}l] + 504,42 \quad (3)$$

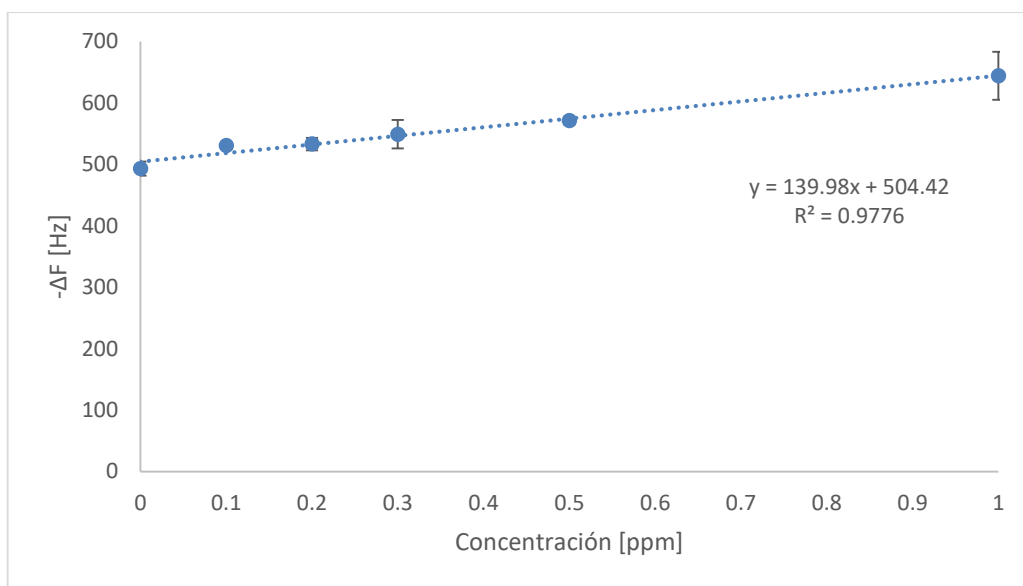


Figura 13. Curva de calibración con recubrimiento para la medición de distintas concentraciones de fenol mediante la QCM.

Tabla 2. Errores residuales para cada una de las concentraciones mostradas en la Figura 13

| Concentración [ppm] | Error residual $ y_{\text{obtenido}} - y_{\text{calculado}} $ |
|---------------------|---|
| 0 | 11,46 |
| 0,1 | 12,03 |
| 0,2 | 0,51 |
| 0,3 | 2,60 |
| 0,5 | 3,49 |
| 1 | 0,54 |

En la Figura 13 se aprecia que el valor del cambio de frecuencia para concentraciones fenólicas de 0,0 y 0,1 ppm se encuentran más alejados de la curva de la regresión lineal que el resto de valores, a su vez, estos puntos presentan un mayor error residual (ver Tabla 2). Por lo que se decidió determinar si se trataba de valores atípicos en la curva de calibración, esto se logró mediante el parámetro estadístico conocido como: distancia de Cook, el cual permite identificar qué puntos afectan negativamente la regresión lineal [25]. Para que un número sea considerado como atípico la distancia de Cook debe ser mayor a 1 ($CD > 1$); los valores calculados para 0 y 0,1 ppm fueron de 0,93 y 0,59, respectivamente, es decir, ambas concentraciones no afectan negativamente la regresión lineal. Se confirmaron los resultados obtenidos anteriormente al evaluar nuevamente la linealidad de la curva aplicando la prueba t de Student. En la Tabla 3 se aprecia que la t calculada es mayor a la t tabulada, por lo tanto, se comprueba que existe una correlación lineal significativa entre la concentración de fenol y el cambio en frecuencia dentro del rango de 0 y 1 ppm. La figura 13 no incluye el valor de 3 ppm, ya que al ser tenido en cuenta la linealidad de la curva de calibración disminuía significativamente, esto se vio reflejado en el coeficiente de determinación el cual fue de 0.886.

Tabla 3. Parámetros estadísticos de curvas de calibración con y sin recubrimiento

| Parámetro | | Con recubrimiento | Sin recubrimiento |
|------------------------------|------------------|--------------------------|--------------------------|
| Pendiente | m | 139,98 | 96,85 |
| Corte con el eje Y | b | 504,42 | 315,36 |
| Coeficiente de determinación | R ² | 0,9776 | 0,9957 |
| Distancia de Cook | CD (0 ppm) | 0,93 | - |
| | CD (0,1 ppm) | 0,59 | - |
| Linealidad | t tabulado (95%) | 2,78 | 4,3 |
| | t calculado | 13,21 | 26,36 |
| Límite de detección | LOD | 0,18 | 0,33 |

Teniendo en cuenta la Figura 13, se determinó el límite de detección para esta técnica cuando se emplea PMMA como recubrimiento según lo estipulado en [25] y se obtuvo el valor mostrado en la Tabla 3. Para este caso, el límite de detección se encuentra cercano al valor límite de concentración permisible en efluentes industriales [26]: 0,2 ppm, por lo que se pueden realizar mediciones por esta técnica, bajo las condiciones previamente presentadas, que cumplan con las regulaciones ambientales nacionales. Sin embargo, conforme se disminuye la concentración de la solución fenólica a medir, más difícil resulta su detección dado que la diferencia entre los cambios de frecuencia se hace mínima.

4. CONCLUSIONES

El dicloroetano, utilizado como solvente para diluir el PMMA, permitió obtener recubrimientos con superficies más uniformes que las obtenidas al emplear cloroformo. Así mismo, la homogeneidad de la película se mejoró al usar *spin coating* en lugar de *drop casting*. El método de *spin coating* seleccionado correspondió a: paso 1: 150 rpm durante 60 s; paso 2: 200 rpm durante 60 s.

La concentración de polimetilmetacrilato en dicloroetano que permitió obtener un mayor cambio en la frecuencia de los cristales en un menor tiempo de respuesta correspondió a la de 0.2 %p/v.

El uso de polimetilmetacrilato como recubrimiento sobre la superficie del electrodo de oro de la microbalanza de cristal de cuarzo de 6 MHz mejora la sensibilidad 1,45 veces. Sin embargo, el rango de linealidad en la curva de calibración se reduce de 0 a 1 ppm comparado con el uso de la técnica sin emplear recubrimiento, el cual fue de 0 a 3 ppm.

La aplicación de este sobre el electrodo de oro del cristal de cuarzo, disminuyó el límite de detección pasando de 0,33, obtenido sin recubrimiento, a 0,18 ppm. Estos resultados muestran que es posible aplicar la técnica para determinar concentraciones de fenol en aguas cercanas al límite máximo permisible establecido por la normativa colombiana (0,2 ppm) [26], empleando PMMA como recubrimiento.

5. RECOMENDACIONES

Inyectar las soluciones en la superficie del recubrimiento del electrodo de cristal de cuarzo en la misma posición, preferiblemente en el centro. Con esto, se reduce la desviación estándar del cambio en la frecuencia que experimenta el cristal y se evita un efecto similar presentado en las balanzas analíticas conocido como: carga excéntrica, que agrega una desviación a la medición realizada [23].

Usar otro tipo de solvente o mezcla de solventes con volatilidad similar a la del dicloroetano, que garanticen la remoción completa de burbujas o pequeñas cavidades en la superficie que puedan generarse en el recubrimiento, y visualizar su homogeneidad con mayor detalle mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) o un microscopio confocal.

Emplear otros recubrimientos como ftalocianinas [6] o polímeros molecularmente impresos [12] (MIP, por sus siglas en inglés), que permitan aumentar la sensibilidad de la técnica y obtener límites de detección inferiores a 0,2 ppm de concentración de solución de fenol.

Evaluar el efecto que tiene la presencia de otros compuestos presentes en las soluciones acuosas (sales, compuestos aromáticos), en la determinación de fenol aplicando la técnica QCM y empleando PMMA como recubrimiento.

Aplicar la técnica de QCM en medio continuo a través de una celda de flujo. De esta forma, se evitaría realizar la inyección de la muestra de manera manual, lo cual permitiría obtener resultados más precisos. Además, no sería necesario el tiempo requerido de estabilización del cristal (20 minutos) antes de la aplicación de cada muestra a analizar, sino que se podrían hacer mediciones en tiempo real sin llegar a desconectar la celda del oscilador.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AL-MUHTASEB, Ala'a, et al. Remediation of phenol-contaminated water by adsorption using poly (methyl methacrylate) (PMMA). Chemical Engineering Journal. 2011. Vol. 168. p. 691-699.
2. BEYCHOK, Milton. Coal gasification and the phenosolvan process. Irvine, California. p. 85.
3. CARTRIGHT, Jeff. Choosing an AT or SC cut for OCXOS. The Connor-Winfield Corporation. October, 2008. p. 1-4.
4. Chloroform safety data sheet, Sigma-Aldrich. [En Línea] <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=CO&language=en&productNumber=C7559&brand=SIGMA&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3Dchloroform%26interface%3DAI%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialmax%26lang%3Den%26region%3DCO%26focus%3Dproduct> [Consultado el 14 de diciembre del 2016].
5. Dichloroethane safety data sheet. Sigma-Aldrich. [En Línea] <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=CO&language=en&productNumber=34872&brand=SIGALD&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3Ddichloroethane%26interface%3DAI%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialmax%26lang%3Den%26region%3DCO%26focus%3Dproduct> [Consultado el 14 de diciembre del 2016].

6. DILEK, Erbahar et al. Polyalkoxy substituted phthalocyanines sensitive to phenolic compounds in water. 2015. *Sensors and Actuators B: Chemical*. Vol. 227, p. 277-282.
7. DIXON, M. Quartz crystal microbalance with dissipation monitoring: enabling real-time characterization of biological materials and their interactions.
8. FU, Yi; FINKLEA, Harry. Quartz crystal microbalance sensor for organic vapor detection based on molecularly imprinted polymers. 2003. *Analytical Chemistry*. The American Chemical Society. Vol. 75, p. 5387-5393.
9. GAD, Nahed; SAAD, Amal. Effect of environmental pollution by phenol on some physiological parameters of *Oreochromis niloticus*. 2008. *Global Veterinaria* 2. Vol. 6, p. 312-319.
10. GIANCANE, Gabriele et al. QCM sensors for aqueous phenols based on active layers constituted by tetrapyrrolic macrocycle Langmuir films. 2008. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. Vol. 13, p. 1129-1139.
11. GUIFENG, Li et al. Quartz Crystal Microbalance and Infrared Reflection Adsorption Spectroscopy characterization of Bisphenol A adsorption in the poly(acrylate) thin films. 2004. *Analytical Chemistry*. The American Chemical Society. Vol. 76 (3), p. 788-795.
12. GÜLTEKIN, A.; et al. Development of a highly sensitive based-QCM nanosensor for selective determination of cholic acid level in body fluids. 2014. *Materials science and engineering C*. Vol. 42, p. 436-442.
13. HARBECK, M. et al. Phthalocyanines as sensitive coatings for QCM sensors operating in liquids for the detection of organic compounds. 2010. *Sensors and Actuators B: Chemical*. Vol. 150, p. 346-354.

14. HENG, Khu Jia. Quartz Crystal Microbalance: an experimental investigation on liquid properties. Singapore, 2005, 46 p. Bachelor Degree (Mechanical Engineering). National University of Singapore. Department of Mechanical Engineering.
15. HIDAHA, Hisao. et al. Photocatalyzed degradation on a TiO₂-coated quartz crystal microbalance. Adsorption/desorption processes in real time in the degradation of benzoic acid and salicylic acid. Catalysis communications. 2006. Vol. 7 (6), p. 331-335.
16. 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.
17. INSTITUTO DE HIDROLOGÍA, METEOROLOGÍA Y ESTUDIOS AMBIENTALES (IDEAM). Fenol. [En Línea] <http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/018903/Links/Guia14.pdf>. [Consultado el 23 de marzo de 2016].
18. INSTRUCTIONS FOR QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE (QCM). [En Línea] http://mdi.as.nyu.edu/docs/CP/4738/QCM_Instructions.pdf [Consultado el 14 de septiembre del 2016].
19. JAUCH QUARTZ. Quartz Crystal Theory. [En Línea] https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjn-3Zw8TRAhXKPCYKHUL_B4QQFggqMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.jauch.de%2Fdownloadfile%2F5804d138f41b5_c3e35434e616a6a82bd5%2Fquartz_crystal_theory_2007.pdf&usg=AFQjCNHJrJ0EZQLQVwRRpLpklicEH00xsA. [Consultado el 25 de noviembre de 2016].

20. JIMENEZ, D. Modelización de la electrodisolución de cinc en medio ácido. España, 2004. Tesis doctoral. Universitat de Valencia. Departamento de Química y Física.
21. KIM, Byoung; YAMAMOTO, Takuji; KIM, Young. In-line measurement of water contents in ethanol using a zeolite-coated quartz crystal microbalance. *Sensors*. 2015. Vol. 15 (10), p. 27273-27282.
22. LUCKLUM, Ralf. Non gravimetric contributions to QCR sensor response. *The Royal Society of Chemistry Journal. Analyst*, 2005. Vol. 130. p. 1465-1473.
23. METROHM AUTOLAB B.V EQCM User Manual. Netherlands. 2011.
24. METTLER TOLEDO. Weighin the right way. Proper weighing with laboratory balances: guide book. Switzerland. 2012.
25. MILLER, James; MILLER, Jane. *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. 6th ed. England: Pearson. 2010. p. 125, 150. ISBN: 978-0-273-73042-2.
26. MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Resolución 0631 (17, marzo, 2015). Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones. Bogotá D.C. p. 12.
27. MIRMOHSENI, A.; OLADGARAZAGOZE, A. Application of the quartz crystal microbalance for determination of phenol in solution. 2003. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. Vol. 98 (1), p.28- 36.

28. MOHAJERANI, E. et al. Morphological and thickness analysis for PMMA spin coated films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2007. Vol. 9 No. 12, p. 3901-3906.
29. MUÑOZ, Severino. Cristales de cuarzo usados como sensores. [En Línea] <http://saberesciencias.com.mx/2014/09/04/cristales-de-cuarzo-usados-como-sensores/> [Consultado el 5 de noviembre del 2016].
30. OXFORD DICTIONARIES. Newton's Rings. [En Línea] https://en.oxforddictionaries.com/definition/newton's_rings [Consultado el 26 de noviembre del 2016].
31. PEJICIC, B. et al. Using plastizicers to control the hydrocarbon selectivity of a poly(methyl methacrylate)-coated quartz crystal microbalance sensor. 2012. *Analytical Chemistry*. The American Chemical Society. Vol. 84, p. 8564-8570.
32. PRIATNA, Rachmat. Phenol compound in produced water. 1994. *Society of Petroleum Engineers, Inc.* p. 365-371.
33. REZANIA, Yaser. Gas adsorption using conjugated polymers studied by quartz crystal microbalance (QCM). Master dregree (Science for sustainable development). Linköping University. Department of Thematic Studies.
34. SÁNCHEZ, M; LÓPEZ, F. Biosensores amperométricos de tirosinasa para la determinación de fenol en medios acuosos y no acuosos. Madrid, 2008. Memoria para optar al grado de Doctor. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Farmacia.
35. SILVA, M. Preconcentración selectiva de fenoles contaminantes prioritarios y determinación por espectrofotometría ultravioleta-visible, cromatografía líquida de alta eficacia y cromatografía de gases/espectrometría de masas. Madrid,

2000. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas.
36. SPERR, F. W. Disposal of phenol wastes from by-product coke plants. The Koppers Company, Pittsburgh.
37. SUAREZ VARGAS, Nigireth P. Determinación de los parámetros de desempeño analítico necesarios para la validación de los procedimientos de cuantificación de metales pesados y materia orgánica en aguas marinas y/o estuarinas. Bucaramanga, 2011. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas.
38. TSURU, N.; KIKUCHI, M.; KAWAGUCHI, H. SHIRATORI, S. A quartz crystal microbalance sensor coated with MIP for "bisphenol A" and its properties. March, 2006. Thin Solid Films, vol. 499 (1-2), p. 380-385.
39. WEBER, Manfred; WEBER, Markus. Phenols. In: *Phenolic Resins: a century of progress*. USA: Louis Pilato, 2010, p. 9-24.
40. WHITE, C. et al. Development of a plasticizer-poly(methyl methacrylate) membrane for sensing petroleum hydrocarbons in water. 2014. *Sensors and Actuators B: Chemical*. Vol. 193, p. 70-77.
41. WISSIAK, R.; ROSENBERG, E.; GRASSERBAUER, M. Comparison of different sorbent materials for on-line solid phase extraction with liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry of phenols. 2000. *Journal of Chromatography A*. Vol. 896, p. 150-170.
42. YANG, Lietai. *Techniques for corrosion monitoring*. 1st ed. Woodhead. 2008. p. 257.

43. YONGNIAN, N.; ZHENZHEN, X.; SERGE, J. A kinetic spectrophotometric method for simultaneous determination of phenol and its three derivatives with the aid of an artificial neural network. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 192, p. 722-729. Enero, 2011.
44. ZHANG, Yafei; CHEN, Da. *Multilayer integrated film bulk acoustic resonators*. SJTU Press. Springer. 2013.

BIBLIOGRAFÍA

AL-MUHTASEB, Ala'a, et al. Remediation of phenol-contaminated water by adsorption using poly (methyl methacrylate) (PMMA). Chemical Engineering Journal. 2011. Vol. 168. p. 691-699.

BEYCHOK, Milton. Coal gasification and the phenosolvan process. Irvine, California. p. 85.

CARTRIGHT, Jeff. Choosing an AT or SC cut for OCXOS. The Connor-Winfield Corporation. October, 2008. p. 1-4.

Chloroform safety data sheet, Sigma-Aldrich. [En Línea] <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=CO&language=en&productNumber=C7559&brand=SIGMA&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3Dchloroform%26interface%3DAI%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialmax%26lang%3Den%26region%3DCO%26focus%3Dproduct> [Consultado el 14 de diciembre del 2016].

Dichloroethane safety data sheet. Sigma-Aldrich. [En Línea] <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=CO&language=en&productNumber=34872&brand=SIGALD&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3Ddichloroethane%26interface%3DAI%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialmax%26lang%3Den%26region%3DCO%26focus%3Dproduct> [Consultado el 14 de diciembre del 2016].

DILEK, Erbahar et al. Polyalcoxy substituted phtalocyanines sensitive to phenolic compounds in water. 2015. Sensors and Actuators B: Chemical. Vol. 227, p. 277-282.

DIXON, M. Quartz crystal microbalance with dissipation monitoring: enabling real-time characterization of biological materials and their interactions.

FU, Yi; FINKLEA, Harry. Quartz crystal microbalance sensor for organic vapor detection based on molecularly imprinted polymers. 2003. Analytical Chemistry. The American Chemical Society. Vol. 75, p. 5387-5393.

GAD, Nahed; SAAD, Amal. Effect of environmental pollution by phenol on some physiological parameters of *Oreochromis niloticus*. 2008. Global Veterinaria 2. Vol. 6, p. 312-319.

GIANCANE, Gabriele et al. QCM sensors for aqueous phenols based on active layers constituted by tetrapyrrolic macrocycle Langmuir films. 2008. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. Vol. 13, p. 1129-1139.

GUIFENG, Li et al. Quartz Crystal Microbalance and Infrared Reflection Adsorption Spectroscopy characterization of Bisphenol A adsorption in the poly(acrylate) thin films. 2004. Analytical Chemistry. The American Chemical Society. Vol. 76 (3), p. 788-795.

GÜLTEKIN, A.; *et al.* Development of a highly sensitive based-QCM nanosensor for selective determination of cholic acid level in body fluids. 2014. Materials science and engineering C. Vol. 42, p. 436-442.

HARBECK, M. et al. Phthalocyanines as sensitive coatings for QCM sensors operating in liquids for the detection of organic compounds. 2010. Sensors and Actuators B: Chemical. Vol. 150, p. 346-354.

HENG, Khu Jia. Quartz Crystal Microbalance: an experimental investigation on liquid properties. Singapore, 2005, 46 p. Bachelor Degree (Mechanical Engineering). National University of Singapore. Department of Mechanical Engineering.

HIDAKA, Hisao. et al. Photocatalyzed degradation on a TiO₂-coated quartz crystal microbalance. Adsorption/desorption processes in real time in the degradation of benzoic acid and salicylic acid. Catalysis communications. 2006. Vol. 7 (6), p. 331-335.

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.

INSTITUTO DE HIDROLOGÍA, METEOROLOGÍA Y ESTUDIOS AMBIENTALES (IDEAM). Fenol. [En Línea] <http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/018903/Links/Guia14.pdf>. [Consultado el 23 de marzo de 2016].

INSTRUCTIONS FOR QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE (QCM). [En Línea] http://mdi.as.nyu.edu/docs/CP/4738/QCM_Instructions.pdf [Consultado el 14 de septiembre del 2016].

JAUCH QUARTZ. Quartz Crystal Theory. [En Línea] https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjn-3Zw8TRAhXKPCYKHUL_B4QQFggqMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.jauch.de%2Fdownloadfile%2F5804d138f41b5_c3e35434e616a6a82bd5%2Fquartz_crystal_theory_2007.pdf&usg=AFQjCNHJrJ0EZQLQVwRRpLpklicEH00xsA. [Consultado el 25 de noviembre de 2016].

JIMENEZ, D. Modelización de la electrodisolución de cinc en medio ácido. España, 2004. Tesis doctoral. Universitat de Valencia. Departamento de Química y Física.

KIM, Byoung; YAMAMOTO, Takuji; KIM, Young. In-line measurement of water contents in etanol using a zeolite-coated quartz crystal microbalance. *Sensors*. 2015. Vol. 15 (10), p. 27273-27282.

LUCKLUM, Ralf. Non gravimetric contributions to QCR sensor response. *The Royal Society of Chemistry Journal. Analyst*, 2005. Vol. 130. p. 1465-1473.

METROHM AUTOLAB B.V EQCM User Manual. Netherlands. 2011.

METTLER TOLEDO. Weighin the right way. Proper weighing with laboratory balances: guide book. Switzerland. 2012.

MILLER, James; MILLER, Jane. *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. 6th ed. England: Pearson. 2010. p. 125, 150. ISBN: 978-0-273-73042-2.

MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Resolución 0631 (17, marzo, 2015). Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones. Bogotá D.C. p. 12.

MIRMOHSENI, A.; OLADEGARAZAGOZE, A. Application of the quartz cristal microbalance for determination of phenol in solution. 2003. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. Vol. 98 (1), p.28- 36.

MOHAJERANI, E. et al. Morphological and thickness analysis for PMMA spin coated films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2007. Vol. 9 No. 12, p. 3901-3906.

MUÑOZ, Severino. Cristales de cuarzo usados como sensores. [En Línea] <http://saberesyciencias.com.mx/2014/09/04/cristales-de-cuarzo-usados-como-sensores/> [Consultado el 5 de noviembre del 2016].

OXFORD DICTIONARIES. Newton's Rings. [En Línea] https://en.oxforddictionaries.com/definition/newton's_rings [Consultado el 26 de noviembre del 2016].

PEJCIC, B. et al. Using plasticizers to control the hydrocarbon selectivity of a poly(methyl methacrylate)-coated quartz crystal microbalance sensor. 2012. Analytical Chemistry. The American Chemical Society. Vol. 84, p. 8564-8570.

PRIATNA, Rachmat. Phenol compound in produced water. 1994. Society of Petroleum Engineers, Inc. p. 365-371.

REZANIA, Yaser. Gas adsorption using conjugated polymers studied by quartz crystal microbalance (QCM). Master degree (Science for sustainable development). Linköping University. Department of Thematic Studies.

SÁNCHEZ, M; LÓPEZ, F. Biosensores amperométricos de tirosinasa para la determinación de fenol en medios acuosos y no acuosos. Madrid, 2008. Memoria para optar al grado de Doctor. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Farmacia.

SILVA, M. Preconcentración selectiva de fenoles contaminantes prioritarios y determinación por espectrofotometría ultravioleta-visible, cromatografía líquida de alta eficacia y cromatografía de gases/espectrometría de masas. Madrid, 2000. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas.

SPERR, F. W. Disposal of phenol wastes from by-product coke plants. The koppers Company, Pittsburgh.

SUAREZ VARGAS, Nigireth P. Determinación de los parámetros de desempeño analítico necesarios para la validación de los procedimientos de cuantificación de metales pesados y materia orgánica en aguas marinas y/o estuarinas. Bucaramanga, 2011. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas.

TSURU, N.; KIKUCHI, M.; KAWAGUCHI, H. SHIRATORI, S. A quartz cristal microbalance sensor coated with MIP for "bisphenol A" and its properties. March, 2006. Thin Solid Films, vol. 499 (1-2), p. 380-385.

WEBER, Manfred; WEBER, Markus. Phenols. In: *Phenolic Resins: a century of progress*. USA: Louis Pilato, 2010, p. 9-24.

WHITE, C. et al. Development of a plasticizer-poly(methyl methacrylate) membrane for sensing petroleum hydrocarbons in water. 2014. Sensors and Actuators B: Chemical. Vol. 193, p. 70-77.

WISSIAK, R.; ROSENBERG, E.; GRASSERBAUER, M. Comparison of diferent sorbent materials for on-line solid phase extraction with liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry of phenols. 2000. Journal of Chromatography A. Vol. 896, p. 150-170.

YANG, Lietai. Techniques for corrosión monitoring. 1st ed. Woodhead. 2008. p. 257.

YONGNIAN, N.; ZHENZHEN, X.; SERGE, J. A kinetic spectrophotometric method for simultaneous determination of phenol and its three derivates with the aid for artificial neural network. Enero, 2011. Journal of Hazardous Materials, Vol. 192, p. 722-729.

ZHANG, Yafei; CHEN, Da. Multilayer integrated film bulk acoustic resonators. SJTU Press. Springer. 2013.

ANEXOS

ANEXO A. Procedimiento para el uso de la microbalanza de cristal de cuarzo EQCM Metrohm Autolab.

- a) Se introduce el cristal de cuarzo a la celda, se atornilla esta en sentido antihorario (ver Figura 14) de manera gradual teniendo en cuenta las recomendaciones dadas en Instructions for Quartz Crystal Microbalance (QCM) [17], a fin de evitar que la presión ejercida por la parte superior de la celda afecte las vibraciones del cristal. Posteriormente, se conectó la celda al oscilador y éste a su vez al potencióstato.

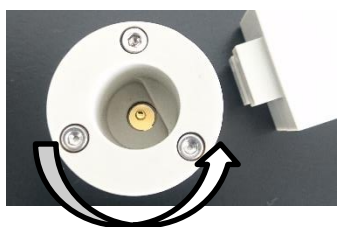


Figura 14. Sentido antihorario para atornillar la celda

- b) Se inician las mediciones ajustando en 0.5 v el driving force del oscilador con ayuda de un trimmer de acuerdo con lo dispuesto en el manual de la celda para mediciones en aire [22] El driving force corresponde al voltaje necesario para hacer oscilar el cristal de cuarzo. El voltaje regulado concierne a corriente directa y el oscilador se encarga de convertirlo en corriente alterna. Simultáneamente se ajustó el cambio de frecuencia de la QCM a cero, es decir, se tara la frecuencia.

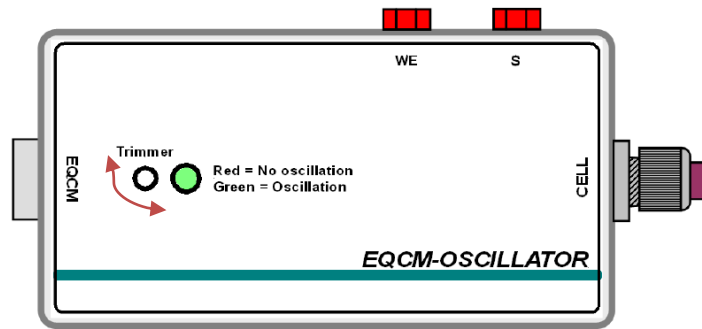


Figura 15. Oscilador del equipo EQCM Metrohm Autolab

- c) Se deja un tiempo de 20 minutos de estabilización de la QCM de acuerdo con lo recomendado por Zhang et al. [42] y por el manual de la celda [22].
- d) Pasado este tiempo, se le da “Ok” a la ventana emergente con el fin que el equipo empiece a registrar los datos. Luego, se inyectan 5 μL de la solución fenólica a la celda QCM asegurando que la posición de la gota siempre fuera la misma, a fin de evitar cambios en la frecuencia de acuerdo con lo recomendado por Heng [13].
- e) Una vez se estabiliza el cambio en la frecuencia de la QCM, es decir, este valor permanece dentro del intervalo $\pm 1\text{Hz}$, que corresponde a la resolución del equipo [22], se registra dicho valor y con éste, el tiempo de estabilización.
- f) Finalmente, se desconecta el sistema QCM y se retira el cristal de la celda para ser lavado (omitir este paso si se están haciendo mediciones sin recubrimiento alguno). El lavado depende del tipo de medición que se desea realizar y se puede clasificar en dos:
 - 1) El cristal se lava aplicando 1mL de agua destilada, seguida de 1ml de cloroformo, 2 mL de acetona y se secó con Nitrógeno. Esto a fin de remover las trazas de fenol y el recubrimiento.

2) El cristal se lava jugando con agua destilada, posteriormente se aplican 2 mL de solución de acetonitrilo al 0.2 M de acuerdo a lo establecido por Mirmohseni et al. [26]. Luego, se juega nuevamente con agua destilada y finalmente, se seca con nitrógeno. Esto garantiza la remoción del fenol previamente analizado sin comprometer el recubrimiento.

ANEXO B. Esquema de la microbalanza de cristal de cuarzo

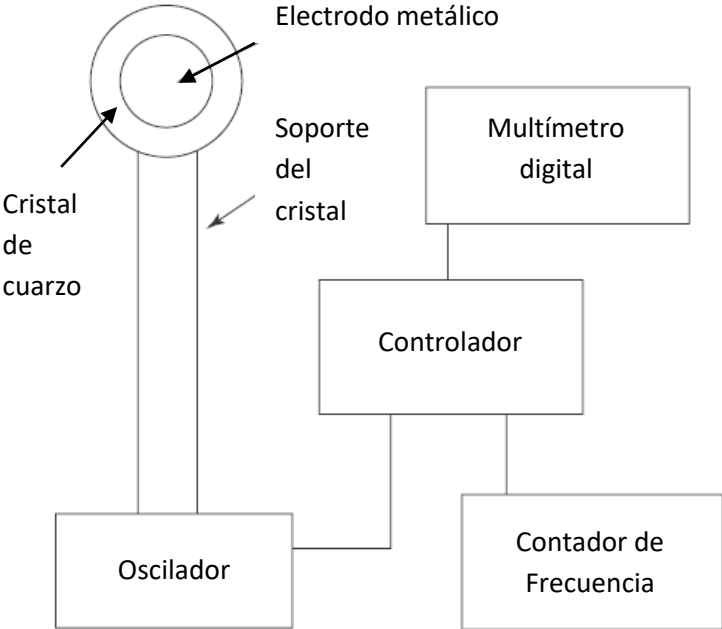


Figura 16. Esquema de la microbalanza de cristal de cuarzo [42].