

**EVALUACIÓN DE LA TÉCNICA DE MICROBALANZA DE CRISTAL DE  
CUARZO PARA LA DETERMINACIÓN DE FENOLES EN SOLUCIÓN ACUOSA**

**THALÍA DANEYSA BAUTISTA TIRADO  
KELLY YOHANA SUÁREZ SOTOMONTE**

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

**2018**

**EVALUACIÓN DE LA TÉCNICA DE MICROBALANZA DE CRISTAL DE  
CUARZO PARA LA DETERMINACIÓN DE FENOLES EN SOLUCIÓN ACUOSA**

**THALÍA DANEYSA BAUTISTA TIRADO  
KELLY YOHANA SUÁREZ SOTOMONTE**

**Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniero Químico**

**Director**

**Julio Andrés Pedraza Avella  
Ingeniero químico, Ph.D.**

**Codirectora**

**Magda Lorena Serrano Barrera  
Ingeniera química**

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

**2018**

## DEDICATORIA

*A Dios, mi guía en cada paso que doy, por sus infinitas bendiciones, por darme la sabiduría y fortaleza necesaria para culminar esta etapa satisfactoriamente.*

*A mis padres, Patricia Tirado Suárez y Silvestre Bautista Tangua, lo máspreciado en mi vida, mi ejemplo a seguir y apoyo incondicional, por creer en mí, por ser los promotores de mis sueños y por cada uno de los sacrificios que realizaron durante estos años. Sin duda son los principales protagonistas de esta meta alcanzada.*

*A mi hermanita, Sharoon Salomé Bautista Tirado, quien llena mis días de alegría, mi fuente de motivación e inspiración para superarme cada vez más.*

*A mi familia, por sus consejos y ayuda permanente.*

*A mis amigos y compañeros, por brindarme su apoyo, enseñanzas y por cada una de las experiencias vividas.*

*Al grupo cultural Tuna UIS, por enriquecer mi conocimiento musical, por su carisma en cada ensayo y presentación, por contribuir en mi formación integral.*

**Thalía Daneysa Bautista Tirado**

*A Dios, que representa para mí una energía superior, un todo, luz y pilar fundamental en cada sueño y propósito de emprendimiento en mi vida.*

*A mis padres, Claudia Patricia Sotomonte Sánchez y Helver Suárez Ávila, que con su esfuerzo, dedicación y perseverancia siempre me han dado lo mejor, me han enseñado a no rendirme y me han ayudado a alcanzar muchos de mis sueños, por su eterno amor y entrega inigualable, este logro es de ustedes.*

*A mi hermano, Emerson Dahir Suárez Sotomonte, mi compañerito de vida, amigo incondicional y motivación para salir adelante.*

*A mis amigos, compañeros de carrera y a la agrupación cultural música y Danzas UIS, que hicieron grato este capítulo de mi vida y con los cuales compartí las mejores experiencias, por cada enseñanza y momento que aportaron significativamente a lo que he logrado ser hoy en día.*

**Kelly Yohana Suárez Sotomonte**

## AGRADECIMIENTOS

A Dios, por ser nuestro guía y sustento a través de este proceso.

A la Universidad Industrial de Santander, nuestra *alma máter*, y a la Escuela de Ingeniería Química, por su orientación en nuestra formación profesional.

Al profesor Julio Andrés Pedraza Avella quien depositó su confianza en nosotras y nos orientó con su apoyo y dirección en la ejecución del proyecto.

A nuestra codirectora Magda Lorena Serrano Barrera, por su ejemplo de trabajo constante, por cada consejo brindado, su paciencia, dedicación y excelente guía a lo largo de este trabajo, y por ayudarnos a gestionar la pasantía de investigación.

Al Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes, por permitirnos trabajar en su laboratorio y hacer uso del equipo EQCM Metrohm Autolab, necesario para el desarrollo de la investigación.

Al Dr. Severino Muñoz Aguirre, quien nos acogió amablemente y nos permitió realizar la pasantía en su Laboratorio de Electrónica y Optoelectrónica de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) - México, mediante la cual adquirimos nuevos conocimientos.

Al grupo de investigación GIMBA, por brindarnos los recursos y el apoyo necesario para el desarrollo de este trabajo.

Al Laboratorio de Microscopía LabMic, por el servicio de microscopía suministrado para la adquisición de datos.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN .....	17
2. METODOLOGÍA .....	23
2.1 ETAPA 1. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN DEL PMMA, COMO RECUBRIMIENTO DEL ELECTRODO DE TRABAJO DE LA QCM .....	23
2.1.1 Selección de un solvente para diluir el PMMA. ....	23
2.1.2 Selección de un método de deposición del recubrimiento.....	24
2.1.2.1 Deposición del recubrimiento por drop casting.....	24
2.1.2.2 Deposición del recubrimiento por spin coating.....	24
2.1.2.3 Deposición del recubrimiento por spray coating.....	25
2.1.2.4 Análisis de la superficie y morfología de los recubrimientos. ....	25
2.1.2.5 Mediciones en la QCM con los recubrimientos depositados con cada método. ....	25
2.2 ETAPA 2. EVALUACIÓN DE LA SENSIBILIDAD DE LA QCM CON PMMA COMO RECUBRIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE MEZCLAS FENÓLICAS DE DIFERENTE COMPOSICIÓN RELATIVA EN SOLUCIÓN ACUOSA.....	27
2.2.1 Preparación de las soluciones acuosas de fenoles.....	27
2.2.2 Deposición del recubrimiento de PMMA preparado con el solvente seleccionado, sobre el electrodo de la QCM.....	27
2.2.3 Medición del cambio de frecuencia que experimenta la QCM para las mezclas fenólicas en solución acuosa. ....	27
2.3 ETAPA 3. EVALUACIÓN DE LA SENSIBILIDAD DE LA QCM CON PMMA COMO RECUBRIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE FENOL, O-CRESOL, M-CRESOL Y P-CRESOL EN SOLUCIONES ACUOSAS .....	28
2.3.1 Preparación de las soluciones acuosas de cada fenol: fenol, o-cresol, m-cresol y p-cresol. ....	28

2.3.2 Deposición del recubrimiento de PMMA preparado con el solvente seleccionado, sobre el electrodo de la QCM.....	28
2.3.3 Medición del cambio de frecuencia que experimenta la QCM para los diferentes fenoles en soluciones acuosas.....	28
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	29
3.1 ETAPA 1. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN DEL PMMA, COMO RECUBRIMIENTO DEL ELECTRODO DE LA QCM .....	29
3.1.1 Selección de un solvente para diluir el PMMA. ....	29
3.1.2 Selección de un método de deposición del recubrimiento.....	31
3.2 ETAPA 2. EVALUACIÓN DE LA SENSIBILIDAD DE LA QCM CON PMMA COMO RECUBRIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE MEZCLAS FENÓLICAS DE DIFERENTE COMPOSICIÓN RELATIVA EN SOLUCIÓN ACUOSA.....	36
3.3 ETAPA 3. EVALUACIÓN DE LA SENSIBILIDAD DE LA MICROBALANZA DE CRISTAL DE CUARZO CON PMMA COMO RECUBRIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE FENOL, O-CRESOL, M-CRESOL Y P-CRESOL EN SOLUCIONES ACUOSAS .....	39
4. CONCLUSIONES .....	43
5. RECOMENDACIONES.....	44
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45
ANEXOS .....	56

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Microbalanza de cristal de cuarzo con electrodos metálicos. ....	19
Figura 2. Secuencia de la metodología experimental realizada durante el desarrollo del trabajo de grado. ....	23
Figura 3. Módulo EQCM con oscilador, celda, electrodos y accesorios. ....	26
Figura 4. Fotografías y micrografías por microscopía óptica de los recubrimientos de PMMA/solvente depositados por drop casting sobre el electrodo de oro de la QCM: a) cristal sin recubrimiento, b) PMMA/cloroformo, c) PMMA/etilacetato, d) PMMA/diclorometano, e) PMMA/acetona y f) PMMA/dicloroetano. ....	29
Figura 5. Fotografías y micrografías por microscopía óptica de los recubrimientos de PMMA/dicloroetano depositados por: a) drop casting, b) spin coating, c) spray coating. ....	31
Figura 6. Micrografías SEM del recubrimiento de PMMA/dicloroetano depositado por los métodos de: a) drop casting, b) spin coating, c) spray coating. ....	32
Figura 7. Respuesta de la QCM con el recubrimiento de PMMA depositado por los métodos de drop casting, spin coating y spray coating, en función del tiempo. ....	33
Figura 8. Respuestas de la QCM en función del tiempo con los recubrimientos de PMMA depositados por los métodos de: a) drop casting, b) spin coating, c) spray coating. ....	35
Figura 9. Curva de calibración para la determinación de mezclas fenólicas en solución acuosa: (a) 40% fenol, 20% o-cresol, 20% m-cresol, 20% p-cresol (b) 46% fenol, 18% o-cresol, 18% m-cresol, 18% p-cresol y (c) 52% fenol, 16% o-cresol, 16% m-cresol, 16% p-cresol. ....	36
Figura 10. Curvas de calibración para la determinación de los diferentes fenoles en soluciones acuosas: (a) fenol, (b) o-cresol, (c) m-cresol y (d) p-cresol. ....	40
Figura 11. Respuesta de la QCM al inyectar una solución. ....	57

Figura 12. Diagrama de conexiones para realizar el barrido de frecuencia: a) esquema, b) sistema real.....	59
Figura 13. Comparación de barrido de frecuencia para la QCM sin y con película de PMMA. ....	60
Figura 14. Cambio de frecuencia y tiempo de respuesta que experimenta la QCM para varias concentraciones de fenoles en agua a composición constante (40% fenol, 20% o-cresol, 20% m-cresol, 20% p-cresol). ....	64
Figura 15. Cambio de frecuencia y tiempo de respuesta que experimenta la QCM para varias concentraciones de fenoles en agua a composición constante (46% fenol, 18% o-cresol, 18% m-cresol, 18% p-cresol). ....	64
Figura 16. Cambio de frecuencia y tiempo de respuesta que experimenta la QCM para varias concentraciones de fenoles en agua a composición constante (52% fenol, 16% o-cresol, 16% m-cresol, 16% p-cresol). ....	65
Figura 17. Cambio de frecuencia y tiempo de respuesta que experimenta la QCM para varias concentraciones de fenol en solución acuosa.....	66
Figura 18. Cambio de frecuencia y tiempo de respuesta que experimenta la QCM para varias concentraciones de o-cresol en solución acuosa.....	66
Figura 19. Cambio de frecuencia y tiempo de respuesta que experimenta la QCM para varias concentraciones de m-cresol en solución acuosa.....	67
Figura 20. Cambio de frecuencia y tiempo de respuesta que experimenta la QCM para varias concentraciones de p-cresol en solución acuosa.....	67

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Solubilidad del fenol, o-cresol, m-cresol y p-cresol, en agua. ....	18
Tabla 2. Mezclas fenólicas en solución acuosa en estudio.....	27
Tabla 3. Propiedades de los solventes más empleados para la preparación de recubrimientos de PMMA.....	30
Tabla 4. Cociente entre el cambio de frecuencia experimentado para el tiempo de respuesta de la QCM con los recubrimientos depositados por drop casting, spin coating y spray coating y, las desviaciones estándar de sus réplicas.....	34
Tabla 5. Parámetros característicos para la determinación de mezclas fenólicas en solución acuosa. ....	38
Tabla 6. Parámetros característicos para la determinación de diferentes fenoles en soluciones acuosas.....	41
Tabla 7. Momento dipolar de cada uno de los fenoles.....	42
Tabla 8. Cambio de frecuencia y espesor para la QCM depositada por drop casting. ....	62
Tabla 9. Fotografías y micrografías de los recubrimientos de PMMA/dicloroetano obtenidos por cada método de spin coating. ....	63

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
<b>Anexo A.</b> Procedimiento para efectuar mediciones en la QCM (módulo EQCM Methrom Autolab). .....	56
<b>Anexo B.</b> Cálculo del espesor de la película de PMMA/dicloroetano depositada sobre el electrodo de la QCM. ....	59
<b>Anexo C.</b> Selección del método de spin coating. ....	63
<b>Anexo D.</b> Respuesta de la QCM para la determinación de mezclas fenólicas en solución acuosa. ....	64
<b>Anexo E.</b> Respuesta de la QCM para la determinación de fenol, o-cresol, m-cresol y p-cresol en soluciones acuosas. ....	66

## RESUMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN DE LA TÉCNICA DE MICROBALANZA DE CRISTAL DE CUARZO PARA LA DETERMINACIÓN DE FENOLES EN SOLUCIÓN ACUOSA.\*

**AUTORES:** BAUTISTA TIRADO, Thalía Daneysa\*\*; SUAREZ SOTOMONTE, Kelly Yohana.\*\*

**PALABRAS CLAVE:** fenoles, polimetilmetacrilato, microbalanza de cristal de cuarzo.

### DESCRIPCIÓN:

Los fenoles son contaminantes orgánicos que se encuentran presentes en diversos efluentes industriales, y se caracterizan por su toxicidad y persistencia en el ambiente. Por lo cual, se hace necesaria su determinación para tomar medidas de control e implementar tratamientos adecuados que reduzcan el impacto ambiental. En este trabajo, la técnica de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) fue empleada para medir fenoles (fenol, o-cresol, m-cresol y p-cresol) en solución acuosa, basada en cambios de frecuencia del cristal. Para mejorar la sensibilidad de medición, el electrodo de la QCM fue modificado con un recubrimiento de polimetilmetacrilato (PMMA). Se estudiaron cinco tipos de solventes (cloroformo, etilacetato, diclorometano, acetona y dicloroetano) para disolver el PMMA, de los cuales se seleccionó el dicloroetano por la uniformidad de sus películas. Así mismo, se contemplaron tres métodos de deposición (*drop casting*, *spin coating* y *spray coating*), donde, *spin coating* permitió obtener superficies uniformes y mayor repetitividad en las mediciones. Finalmente, se efectuaron mediciones en solución acuosa para tres mezclas fenólicas a composiciones diferentes y para cada uno de los fenoles. Se observaron desplazamientos de frecuencia lineales, en un intervalo de 0,0-0,7 ppm, para diferentes concentraciones de una mezcla fenólica con composición promedio en aguas de producción (46% fenol, 18% o-cresol, 18% m-cresol y 18% p-cresol) reportada en estudios previos; también, de 0,0-1,0 ppm para fenol y de 0,0-0,3 ppm para cresoles. Igualmente, se encontró una mayor sensibilidad para el m-cresol (216 Hz/ppm), en relación con los demás fenoles.

---

\* Trabajo de grado.

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Julio Andrés Pedraza Avella, Ingeniero Químico, Ph.D. Codirector: Magda Lorena Serrano Barrera, Ingeniera química.

## ABSTRACT

**TITLE:** EVALUATION OF THE QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE TECHNIQUE FOR DETERMINATION OF PHENOLS IN AQUEOUS SOLUTION. \*

**AUTHORS:** BAUTISTA TIRADO, Thalía Daneysa\*\*; SUAREZ SOTOMONTE, Kelly Yohana.\*\*

**KEYWORDS:** phenols, polymethylmetacrylate, quartz crystal microbalance.

### DESCRIPTION:

Phenols are organic pollutants present in several industrial effluents, and these are characterized by their toxicity and persistence in the environment. Therefore, their determination is necessary to take control measures and implement appropriate treatments that reduce the environmental impact. In this work, Quartz Crystal Microbalance (QCM) technique was used to measure phenols (phenol, o-cresol, m-cresol and p-cresol) in aqueous solutions, based on crystal frequency changes. To improve the sensitivity of measurement, the QCM electrode was modified with a polymethyl methacrylate (PMMA) coating. Five types of solvents (chloroform, ethylacetate, dichloromethane, acetone and dichloroethane) were studied to dilute the PMMA, dichloroethane was selected for the uniformity of its films. Also, three application methods (drop casting, spin coating y spray coating) were contemplated, spin coating allowed to get uniform surfaces and greater repeatability in measurements. Finally, measurements were made in aqueous solution for three phenolic mixtures with different compositions and for each of the phenols. Linear frequency shifts were observed, in the range 0,0-0,7 ppm, for different concentrations of a phenolic mixture with average composition in produced water (46% phenol, 18% o-cresol, 18% m-cresol and 18% p-cresol), reported in previous studies; 0,0-1,0 ppm for phenol and 0,0-0,3 ppm for cresols, too. Likewise, a higher sensitivity was found for m-cresol (216 Hz/ppm), in relation to other phenols.

---

\* Bachelor thesis

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. Chemical Engineering School. Directors: Julio Andrés Pedraza Avella, Chemical Engineer, Ph.D; Magda Lorena Serrano Barrera, Chemical Engineer.

## INTRODUCCIÓN

Las plantas industriales generan grandes cantidades de agua residuales [12], dentro de las cuales se encuentran las aguas de producción, asociadas con el proceso de extracción de petróleo. Éstas contienen una diversidad de contaminantes, que incluyen hidrocarburos libres y emulsionados, sulfuros, amoníaco, cianuros, xilenos y, en especial, fenoles [7, 12, 20, 42, 49].

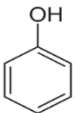
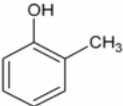
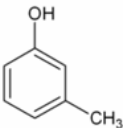
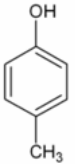
Los fenoles son compuestos derivados del benceno que tienen uno o más grupos hidroxilo (-OH) unidos a su anillo aromático [65]; el fenol es el miembro más simple de esta familia, que comprende, derivados halogenados (ej. clorofenol), nitrados (ej. 2-nitrofenol), alquilados (ej. o-cresol) y éteres fenólicos (ej. metoxifenol) [6].

A nivel mundial, los compuestos fenólicos encontrados en mayor proporción en las aguas de producción de petróleo corresponden al fenol y los alquilfenoles (o-cresol, m-cresol y p-cresol) [56] (ver Tabla 1). Estos contaminantes se caracterizan por su toxicidad y persistencia en el ambiente, por lo que, se encuentran registrados en la lista de sustancias peligrosas de la EPA (*Environmental Protection Agency*) [13, 35, 36, 68]. Como resultado, los niveles máximos permitidos de estos compuestos están regulados por la legislación de cada país [59]. Así, en Colombia, el organismo ambiental competente es el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, y el límite máximo permisible de concentración de fenoles para aguas residuales corresponde a 0,2 mg/L, según la Resolución 0631 del 17 de marzo del 2015 [34].

Dado lo anterior, ha surgido una creciente necesidad de desarrollar métodos y técnicas analíticas para el monitoreo de la concentración de estos fenoles en el agua de producción [59]. El método estándar para determinar estos compuestos en agua es el colorimétrico de la 4-aminoantipirina (4-AAP), el cual se basa en el

acoplamiento oxidativo de fenoles con 4-AAP en medio alcalino [59], y está regulado a nivel nacional por la Norma Técnica Colombiana NTC 4582 [21]. Este método se caracteriza porque permite determinar fenol y los compuestos orto y meta-sustituídos. Sin embargo, requiere de una previa preparación de la muestra, consume largos tiempos de análisis y no permite detectar compuestos para-sustituídos como el para-cresol [21, 64].

Tabla 1. Solubilidad del fenol, o-cresol, m-cresol y p-cresol, en agua.

	Compuesto			
	Fenol	o-cresol (2- metilfenol)	m-cresol (3- metilfenol)	p-cresol (4- metilfenol)
<b>Estructura molecular</b>				
<b>Fórmula molecular</b>	$C_6H_5OH$	$CH_3C_6H_4OH$	$CH_3C_6H_4OH$	$CH_3C_6H_4OH$
<b>Solubilidad en agua [p/p a 25°C]</b>	6,7	3,1	2,5	2,3

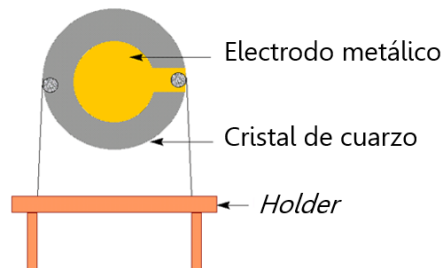
Fuente: [31, 56].

Existen otras técnicas de detección de fenoles en soluciones acuosas, como la espectrofotometría ultravioleta visible (UV-VIS), la cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas (GC-MS, *Gas Chromatography and Mass Spectrometry*), la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, *High Performance Liquid Chromatography*), y la electroforesis capilar [2, 26, 36, 55, 59]. Aunque estas técnicas permiten determinar fenoles a concentraciones en el orden de ng/L, los equipos empleados son de elevado costo [26] y, además, necesitan un pretratamiento que implica etapas adicionales para concentrar la solución de la muestra, bien sea mediante extracción líquido-líquido, extracción en fase sólida, o

destilación [57]. En consecuencia, los tiempos de análisis requeridos son largos e incluyen un arduo pretratamiento de muestras [26, 35, 36].

En las últimas décadas se ha investigado una amplia variedad de sensores físicos y químicos adecuados para el análisis de campo [9], compatibles para varias aplicaciones de monitoreo ambiental [69]. Entre ellos, la microbalanza de cristal de cuarzo (QCM, *Quartz Crystal Microbalance*) ha cobrado importancia al proporcionar mediciones en tiempo real, alta sensibilidad, fácil operación y bajo costo de los equipos utilizados [9, 11, 14]. Este sensor consiste en un disco de cuarzo delgado en medio de un par de electrodos metálicos (oro, plata o platino), sujetos a un *holder*, que permiten registrar las vibraciones eléctricas y conectarlo a un circuito oscilador para su posterior estimación (ver Figura 1) [40, 61].

Figura 1. Microbalanza de cristal de cuarzo con electrodos metálicos.



Fuente: [28].

Su principio de funcionamiento se basa en el fenómeno de la piezoelectricidad del cristal de cuarzo, descubierto por los hermanos Curie en 1880. Específicamente, se fundamenta en el efecto piezoeléctrico inverso, en el que, al aplicar una corriente alterna (AC) a los electrodos, se producen oscilaciones mecánicas en el cristal [70]. Estos sensores se caracterizan porque vibran a una frecuencia determinada y, cuando sobre ellos se deposita alguna masa, la frecuencia de resonancia disminuye en proporción a la masa. Al medir estos cambios de frecuencia, se puede determinar

la cantidad de masa depositada de acuerdo con la relación descrita por Sauerbrey (Ecuación 1) [4]:

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

Donde,  $\Delta f$  es el cambio de frecuencia medido,  $f_0$  la frecuencia de resonancia original del cristal,  $\Delta m$  el cambio de masa,  $A$  el área piezoeléctricamente activa de los electrodos,  $d_q$  la densidad de cuarzo y  $\mu_q$  el módulo de cizallamiento [35].

Las propiedades de este tipo de cristal, en particular, el modo de vibración y estabilidad de la frecuencia ante cambios de temperatura, están determinadas por su tipo de corte, es decir, por el ángulo de corte respecto a los tres ejes: X, Y, Z. El corte AT (ángulo de 35°15' medido a partir del eje Y, paralelo al plano XZ) es el más utilizado en relación con los demás (X, Y, Z, BT, CT, DT, SC) [66], por la estabilidad en su frecuencia ante variaciones de temperatura y al operar a una frecuencia de resonancia fundamental entre 1 y 32 MHz [23]. Un incremento en esta frecuencia de resonancia implica una mayor sensibilidad de la QCM, un decremento del espesor de la lámina de cuarzo y un aumento del ruido en las señales [13]. En este sentido, generalmente se emplean cristales de 6MHz por su balance entre la señal y el ruido [13, 24].

A partir del trabajo desarrollado por Sauerbrey, se empezó a utilizar la técnica QCM únicamente en ambientes gaseosos [13]; luego, en 1982 se demostró que eran aplicables en entornos líquidos gracias a los estudios de Nomura y Okuhara [44, 52]. Esto permitió un uso más generalizado de los QCM, ampliando el número de aplicaciones potenciales, incluidas las de biotecnología, específicamente, en biosensores [8].

Con el objeto de mejorar la sensibilidad y selectividad de la QCM, se han utilizado películas sensibles (recubrimiento sobre el electrodo del cristal de cuarzo) de un material que interactúa con las moléculas del compuesto de interés, y sirve como una superficie de adsorción y desorción de éste [35, 36, 40]. Entre los recubrimientos más empleados se encuentran las ftalocianinas, óxidos metálicos, membranas iónicas, semiconductores y polímeros [1]. Los polímeros ofrecen muchas ventajas en la tecnología de sensores ya que su costo es relativamente bajo, sus técnicas de fabricación son simples, pueden depositarse en varios tipos de sustratos y su estructura molecular permite producir películas con diversas propiedades fisicoquímicas [19].

El polimetilmetacrilato (PMMA) ha sido el polímero más usado para determinar fenoles en soluciones acuosas [13, 16, 35], y ha sido reportado en diferentes estudios como adsorbente para la eliminación de fenol en agua [3], debido a sus características higroscópicas y afinidad con las moléculas polares [13, 29, 35]. En la literatura se reporta que, la interacción entre el polímero y los fenoles se puede atribuir al enlace de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de los fenoles y los grupos funcionales carbonilo y metoxilo sobre la superficie de PMMA [3].

De este modo, para que la adsorción del PMMA sea efectiva, se deben tener en cuenta las características de la película polimérica, principalmente su uniformidad [51]. Ésta depende del solvente con el que se prepara el recubrimiento y su método de deposición sobre el electrodo de la QCM [38, 45, 51], dentro de los cuales, *drop casting*, *spin coating* y *spray coating* son los más comunes. *Drop casting*, es uno de los métodos más sencillos, en el que se deposita una gota del recubrimiento sobre el electrodo con una micropipeta, y ésta se esparce naturalmente a medida que se evapora el solvente [25]. *Spin coating*, consiste en colocar una gota del recubrimiento, como en *drop casting* y, seguidamente, se hace girar el cristal a una velocidad angular determinada permitiendo que la película se extienda sobre la

superficie [51, 63]. En *spray coating*, el recubrimiento a depositar se pulveriza en forma de gotas, desde un *spray* o atomizador, sobre el electrodo [25].

El inicio de la implementación de la técnica QCM para determinar el contenido de fenol en un medio líquido, se remonta al año 2003, con los pioneros Mirmohseni y Oladegaragoze [36], quienes lograron determinar concentraciones de fenol en el rango de 0 a 10 ppm, con un factor de sensibilidad de 37,87 Hz/ppm empleando un cristal de 10 MHz. Posteriormente, en el año 2008, Giancane *et al.* [14] reportaron la determinación de varios compuestos fenólicos en soluciones acuosas (fenoles halogenados del tipo monosustituidos y nitrofenoles), desde una concentración de 1 hasta 20 mM (~120 a 2400 ppm), empleando películas de ftalocianinas y porfirinas como recubrimiento; adicionalmente, estudiaron la respuesta de la QCM para una mezcla fenólica (4-yodofenol, 5-metil-2-nitrofenol y 4-nitrofenol), obteniendo una sensibilidad de ~0,016 Hz/ppm.

Finalmente, Garzón [13] en el 2017, realizó un estudio con el Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA), adscrito a la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander, en el cual logró desarrollar un sensor con recubrimiento de PMMA, con la capacidad de detectar fenol en solución acuosa a concentraciones inferiores a 1 ppm, con una sensibilidad de 139,98 Hz/ppm.

Teniendo en cuenta lo anterior, son pocos los estudios reportados para la determinación de fenoles en agua aplicando la técnica QCM, así como, el contenido de la mezcla de estos compuestos contaminantes en soluciones acuosas. Por esto, en el presente estudio se tuvo como objetivo principal evaluar la factibilidad técnica de utilización de una microbalanza de cristal de cuarzo con polimetilmetacrilato como recubrimiento, para la determinación de fenoles (fenol, o-cresol, m-cresol y p-cresol) en fase líquida.

## 2. METODOLOGÍA

El desarrollo experimental de la investigación fue estructurado en tres etapas, para la determinación de fenoles en soluciones acuosas, como se aprecia en la Figura 2. Cada una de éstas hace referencia a un objetivo específico planteado para el cumplimiento del objetivo general.

Figura 2. Secuencia de la metodología experimental realizada durante el desarrollo del trabajo de grado.



### 2.1 ETAPA 1. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN DEL PMMA, COMO RECUBRIMIENTO DEL ELECTRODO DE TRABAJO DE LA QCM

**2.1.1 Selección de un solvente para diluir el PMMA.** Se prepararon soluciones de PMMA (recubrimientos) empleando diferentes solventes, reportados en la literatura: cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) [36, 47], etilacetato ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ) [37, 43], diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [43, 50], acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) [27], y dicloroetano ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ) [30, 43], cada una con una concentración de 0,2%p/v [13]. El PMMA fue obtenido de la marca comercial Sigma Aldrich (peso molecular promedio  $\sim 996,000$ ). Luego, fueron llevadas a un equipo de baño ultrasónico (Branson Ultrasonic Cleaner. Model 1510) durante 2 horas [37, 48] para su homogenización.

Preparadas las soluciones de PMMA, se depositaron cada uno de los recubrimientos sobre la superficie del electrodo de oro del cristal de cuarzo, *por drop casting*. Obtenidos los recubrimientos, se analizó su superficie utilizando un microscopio óptico (OLYMPUS BX41, 10X) y se seleccionó la película más uniforme.

**2.1.2 Selección de un método de deposición del recubrimiento.** Una vez seleccionado el solvente, se estudiaron algunos métodos de deposición de recubrimientos para obtener una película de PMMA más uniforme (*drop casting*, *spin coating* y *spray coating*). Éstos fueron seleccionados debido a la disponibilidad de equipos y a la practicidad en su depósito. Los métodos *drop casting* y *spin coating* fueron utilizados con anterioridad por Garzón [13]; mientras que, el método de *spray coating* no ha sido reportado para la deposición del recubrimiento de PMMA en la determinación de fenoles.

**2.1.2.1 Deposición del recubrimiento por drop casting.** En este método se tomaron 3  $\mu\text{L}$  de una solución de PMMA/solvente y se depositó manualmente con una micropipeta sobre la superficie del electrodo del cristal de cuarzo. A fin de lograr la evaporación del solvente y mejorar la adhesión del PMMA [14, 15, 67], el cristal se llevó a un horno (MEMMERT U 10) durante una hora a la temperatura de ebullición del solvente (ver Tabla 3). La rampa de calentamiento del horno correspondió a aproximadamente de  $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , hasta llegar al valor deseado de temperatura.

**2.1.2.2 Deposición del recubrimiento por spin coating.** Se empleó un equipo de *spin coating* (Spin Coater: Laurell Technologies. WS-650HZB-23NPPB). Como punto de partida, se tomó el método de *spin coating* propuesto por Garzón [13] (paso 1: 150 rpm durante 60 s; paso 2: 200 rpm durante 60s). Luego, se estudiaron

distintos valores de velocidad angular superiores e inferiores a éste; con cada uno de los recubrimientos obtenidos se evaluó su superficie por microscopía óptica, con la finalidad de seleccionar el método de *spin coating* que permitiera películas más uniformes.

**2.1.2.3 Deposición del recubrimiento por spray coating.** El depósito de la solución se realizó de manera directa sobre el electrodo del cristal, utilizando un aerógrafo de alimentación por gravedad a 207 kPa (30 psi) aproximados de presión [60].

**2.1.2.4 Análisis de la superficie y morfología de los recubrimientos.** Esta actividad se llevó a cabo mediante un microscopio óptico (OLYMPUS BX41, 10X) y microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) para cada uno de los recubrimientos depositados por *drop casting*, *spray coating* y *spin coating*.

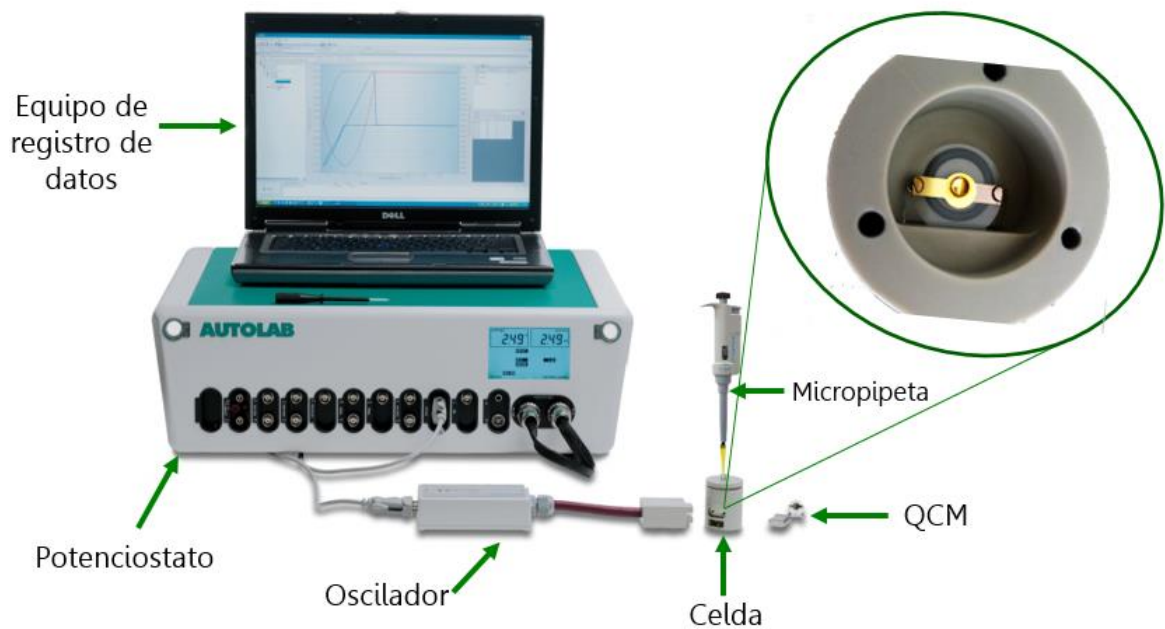
**2.1.2.5 Mediciones en la QCM con los recubrimientos depositados con cada método.** Se preparó una mezcla fenólica en solución acuosa con composición: 46% fenol, 18% o-cresol, 18% m-cresol, 18% p-cresol [5] a una concentración de 0,5 ppm [36]. Según el estudio realizado por Boitsov *et al.* [5], esta composición corresponde al porcentaje promedio de fenol y cresoles encontrado en aguas de producción para diversos campos petroleros [5, 42].

La concentración (0,5 ppm) fue obtenida a partir de una solución madre de fenoles, a esa composición, la cual se preparó disolviendo dichos compuestos en agua destilada; posteriormente, se agitó durante 1 hora a 600 rpm con el fin de garantizar su homogenización [13].

Después, se determinó el cambio de frecuencia y tiempo de respuesta de la QCM para la mezcla fenólica en solución acuosa, una vez se estabilizó el sistema. De esta manera, se seleccionó el método que permitió obtener un mayor cambio de frecuencia con un menor tiempo de respuesta y mayor repetitividad en las mediciones.

El sistema de medición consta de una QCM, la cual se introduce en la celda, en la que se inyecta una muestra de la solución fenólica mediante una micropipeta. La celda se conecta a un oscilador, y éste a su vez al potencioestado (ver Figura 3). Todas las mediciones efectuadas en la QCM siguieron el procedimiento presentado en el Anexo A.

Figura 3. Módulo EQCM con oscilador, celda, electrodos y accesorios.



Fuente: [32].

## **2.2 ETAPA 2. EVALUACIÓN DE LA SENSIBILIDAD DE LA QCM CON PMMA COMO RECUBRIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE MEZCLAS FENÓLICAS DE DIFERENTE COMPOSICIÓN RELATIVA EN SOLUCIÓN ACUOSA**

**2.2.1 Preparación de las soluciones acuosas de fenoles.** Se prepararon mezclas fenólicas en solución acuosa con tres composiciones diferentes, como se muestra en la Tabla 2. Las composiciones de las mezclas 1 y 3 fueron derivadas de la mezcla base 2, en la que se disminuyó y aumentó el porcentaje de fenol, respectivamente, y se mantuvo una composición total de 100% en la mezcla fenólica. Cada mezcla se preparó con concentraciones de: 0,0, 0,3, 0,5, 0,7, 1,0, y 1,5 ppm.

Tabla 2. Mezclas fenólicas en solución acuosa en estudio.

<b>Mezcla</b>	<b>Composición constante de fenoles (%)</b>
1	40% fenol, 20% o-cresol, 20% m-cresol, 20% p-cresol
2	46% fenol, 18% o-cresol, 18% m-cresol, 18% p-cresol
3	52% fenol, 16% o-cresol, 16% m-cresol, 16% p-cresol

**2.2.2 Deposición del recubrimiento de PMMA preparado con el solvente seleccionado, sobre el electrodo de la QCM.** Se depositó la solución de PMMA sobre el cristal de cuarzo con el solvente y método seleccionado en la Etapa 1.

**2.2.3 Medición del cambio de frecuencia que experimenta la QCM para las mezclas fenólicas en solución acuosa.** Para finalizar, se midió el cambio de frecuencia de la QCM al aplicar cada una de las mezclas fenólicas en solución acuosa preparadas en la Actividad 2.2.1.

## **2.3 ETAPA 3. EVALUACIÓN DE LA SENSIBILIDAD DE LA QCM CON PMMA COMO RECUBRIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE FENOL, O-CRESOL, M-CRESOL Y P-CRESOL EN SOLUCIONES ACUOSAS**

**2.3.1 Preparación de las soluciones acuosas de cada fenol: fenol, o-cresol, m-cresol y p-cresol.** Se prepararon soluciones acuosas de fenol, o-cresol, m-cresol y p-cresol, cada una con concentraciones de: 0,0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1,0 y 1,5 ppm.

**2.3.2 Deposición del recubrimiento de PMMA preparado con el solvente seleccionado, sobre el electrodo de la QCM.** Se depositó la solución de PMMA sobre el cristal de cuarzo con el solvente y método previamente seleccionado en la Etapa 1.

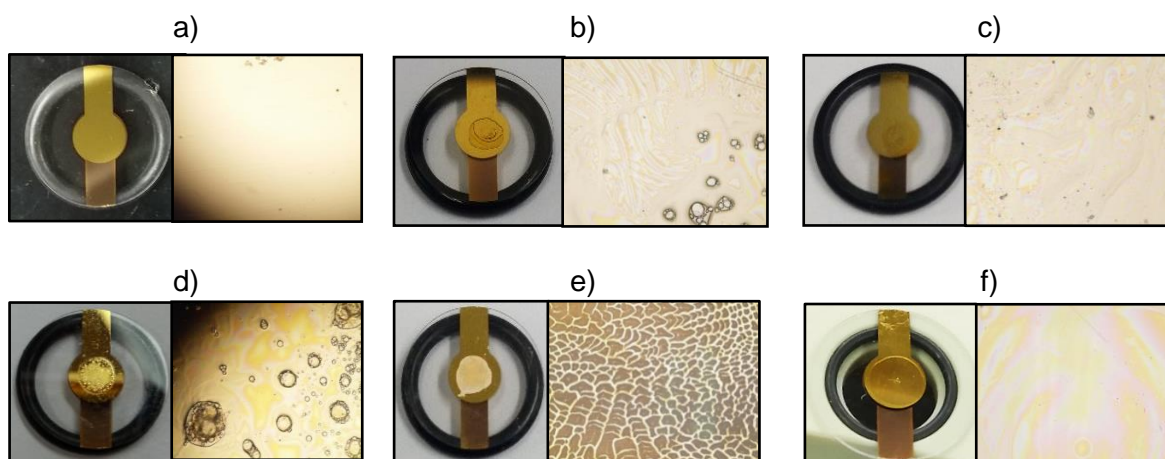
**2.3.3 Medición del cambio de frecuencia que experimenta la QCM para los diferentes fenoles en soluciones acuosas.** En esta actividad se midió el cambio de frecuencia de la QCM al aplicar cada una de las soluciones acuosas de fenol, p-cresol, m-cresol y o-cresol preparadas en la Actividad 2.3.1. Para cada uno de los fenoles se utilizó un cristal de cuarzo diferente, bajo las mismas condiciones de preparación y deposición del recubrimiento.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

#### 3.1 ETAPA 1. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN DEL PMMA, COMO RECUBRIMIENTO DEL ELECTRODO DE LA QCM

**3.1.1 Selección de un solvente para diluir el PMMA.** La Figura 4, muestra las micrografías obtenidas por un microscopio óptico (OLYMPUS BX41, 10X) de los recubrimientos de PMMA preparados con cada solvente (cloroformo, etilacetato, diclorometano, acetona y dicloroetano).

Figura 4. Fotografías y micrografías por microscopía óptica de los recubrimientos de PMMA/solvente depositados por *drop casting* sobre el electrodo de oro de la QCM: a) cristal sin recubrimiento, b) PMMA/cloroformo, c) PMMA/etilacetato, d) PMMA/diclorometano, e) PMMA/acetona y f) PMMA/dicloroetano.



De acuerdo con la figura anterior, se observa una superficie más plana y sin presencia de aglomerados, en el recubrimiento preparado con dicloroetano (ver Figura 4f), en relación con los demás solventes. Este resultado puede ser explicado si se considera la solubilidad y la presión de vapor de cada solvente, los cuales se presentan en la Tabla 3. La solubilidad fue expresada mediante el parámetro de solubilidad de Hansen ( $\delta$ ), el cual involucra fuerzas de dispersión ( $\delta_D$ ), interacciones

polares ( $\delta_P$ ) y enlaces de hidrógeno ( $\delta_H$ ) [18], donde, existe mayor solubilidad del polímero en el solvente, entre más cercano sea el parámetro de estos dos compuestos [56].

Tabla 3. Propiedades de los solventes más empleados para la preparación de recubrimientos de PMMA.

Compuesto	Presión de vapor @21°C [mmHg]	Temperatura de ebullición [°C]	Parámetro de solubilidad de Hansen $\delta$ [MPa <sup>1/2</sup> ]
Cloroformo	169	61	18,9
Etilacetato	78	77	18,2
Diclorometano	376	40	20,2
Acetona	194	56	19,9
Dicloroetano	71	83,5	21,5

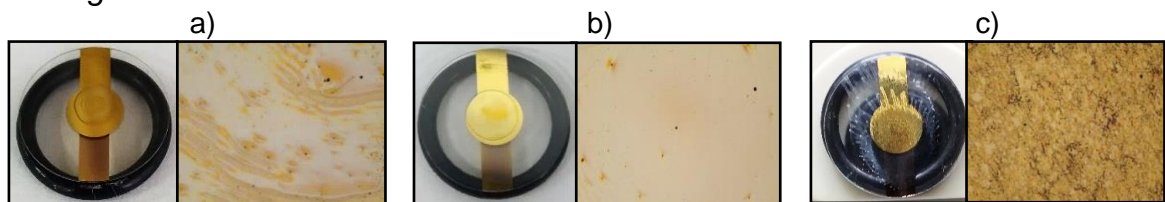
Fuente: [18, 58].

Con relación a esto, el dicloroetano es el solvente con el parámetro de Hansen ( $\delta=21,5 \text{ MPa}^{1/2}$ ) más cercano al del PMMA ( $\delta=22,7 \text{ MPa}^{1/2}$  [18]), lo cual indica que, el polímero se solubiliza mejor en él. Así mismo, presenta la presión de vapor (71 mmHg) más baja comparada con la de los demás solventes y, por ende, al ser menos volátil, permite que el polímero se extienda sobre el electrodo del cristal de cuarzo generando una película más uniforme [38]. De esta forma, considerando las superficies de recubrimiento y teniendo en cuenta los parámetros de solubilidad y la presión de vapor, el solvente que se seleccionó para la preparación de recubrimientos de PMMA fue el dicloroetano.

Finalmente, se hizo un estudio en el Laboratorio de Electrónica y Optoelectrónica de la BUAP, para tener una noción del espesor de la película PMMA/dicloroetano, depositada por *drop casting*, el cual resultó de  $\sim 0,274 \mu\text{m}$  (ver Anexo B).

**3.1.2 Selección de un método de deposición del recubrimiento.** Como se puede apreciar en la Figura 5, el método de deposición del recubrimiento influye en la morfología de su superficie. En las películas depositadas por *drop casting* y *spray coating*, se percibe una mayor cantidad de aglomeraciones en comparación con el recubrimiento depositado por *spin coating*.

Figura 5. Fotografías y micrografías por microscopía óptica de los recubrimientos de PMMA/dicloroetano depositados por: a) *drop casting*, b) *spin coating*, c) *spray coating*.

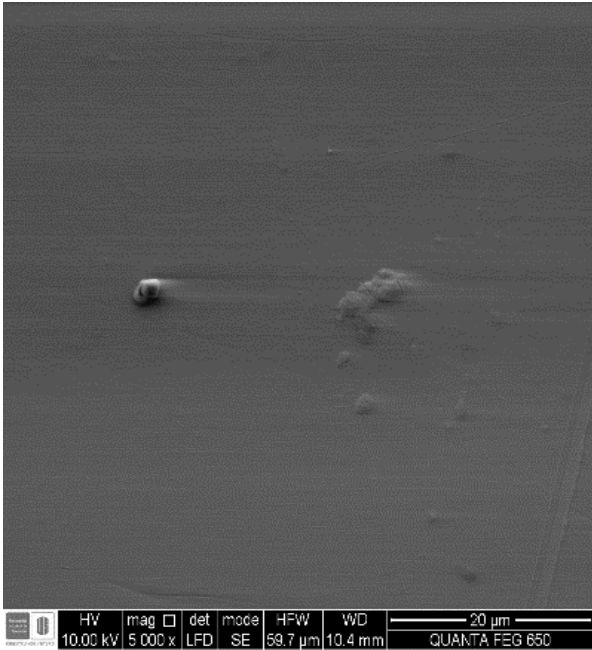


Igualmente, se puede observar un comportamiento semejante en la morfología de las superficies de las películas mediante las micrografías SEM, a mayor resolución (ver Figura 6). Es importante mencionar que, se hizo un estudio adicional del método de *spin coating*; se lograron los mejores resultados de uniformidad en las películas de PMMA/dicloroetano cuando se utilizó el método: paso 1, 600 rpm durante 60 s; y paso 2, 800 rpm durante 60 s, de los 6 métodos experimentados (ver Anexo C). Las micrografías del recubrimiento depositado por este método se presentan en la Figura 5c y 6c.

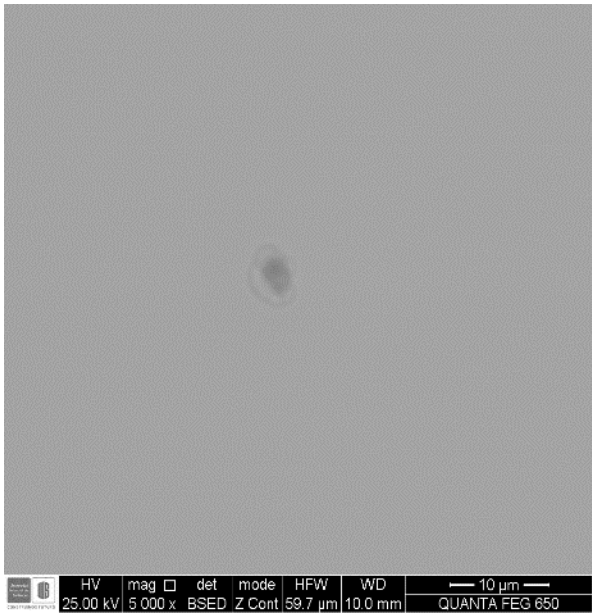
Estos resultados pueden atribuirse al control que permite *spin coating* en la formación de la película, ya que extiende uniformemente el recubrimiento sobre el cristal, que gira a una velocidad angular constante a medida que se evapora el solvente [22]. Caso contrario sucede con *drop casting* y *spray coating*, donde la evaporación del solvente está sujeta a las condiciones ambiente; además, no es posible controlar el tamaño de las gotas del *spray*, lo cual contribuye en la uniformidad de la película polimérica [45].

Figura 6. Micrografías SEM del recubrimiento de PMMA/dicloroetano depositado por los métodos de: a) *drop casting*, b) *spin coating*, c) *spray coating*.

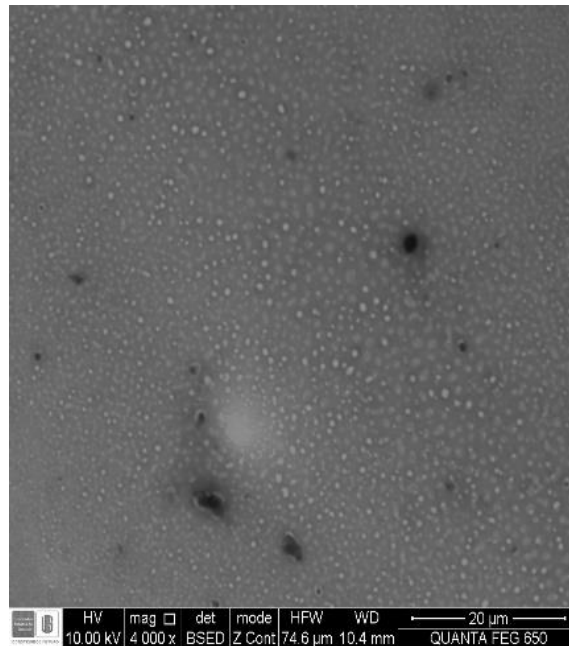
a)



b)

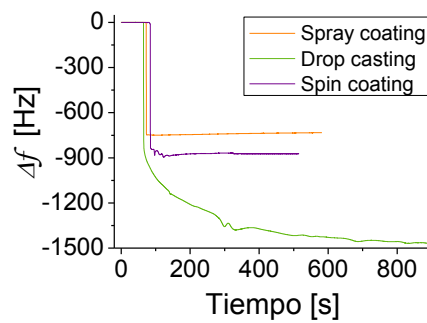


c)



Dado lo anterior, con las películas depositadas por cada método de deposición, se efectuaron mediciones en la QCM para la mezcla fenólica en solución acuosa preparada (46% fenol, 18% o-cresol, 18% m-cresol, 18% p-cresol), como se muestra en la Figura 7. Esto se hizo con el objetivo de establecer el método más adecuado, teniendo en cuenta el tiempo de respuesta, el cambio de frecuencia y la repetitividad en las mediciones [13].

Figura 7. Respuesta de la QCM con el recubrimiento de PMMA depositado por los métodos de *drop casting*, *spin coating* y *spray coating*, en función del tiempo.



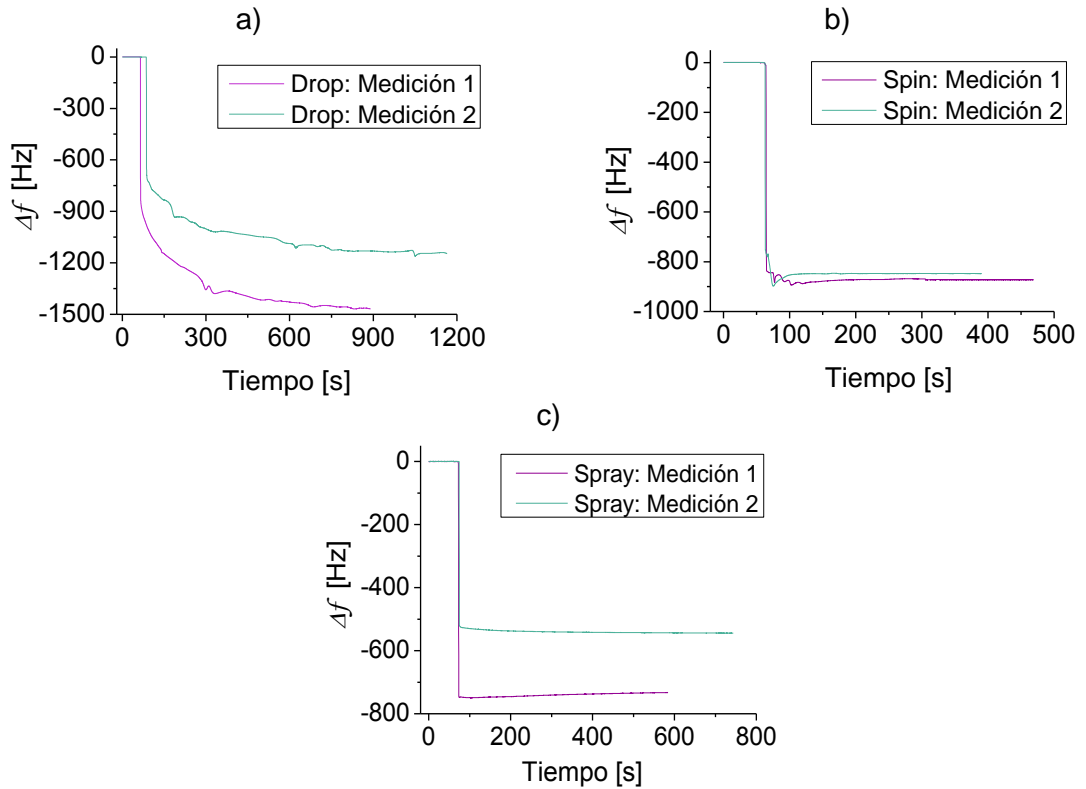
Si tan sólo se considera el tiempo de respuesta, se seleccionaría el método de *spray coating*, ya que, con la película depositada por este método, la QCM respondió en un menor tiempo comparado con el uso de las otras películas; sin embargo, el cristal experimentó menor cambio de frecuencia (ver Tabla 4). Tomando como referencia el estudio realizado por Mirmohseni y Oladegaragoze [36], se utilizó el cociente entre el tiempo de respuesta y el cambio de frecuencia para seleccionar el método de deposición del recubrimiento que permitiera un mayor cambio de frecuencia en un menor tiempo de respuesta.

Tabla 4. Cociente entre el cambio de frecuencia experimentado para el tiempo de respuesta de la QCM con los recubrimientos depositados por *drop casting*, *spin coating* y *spray coating* y, las desviaciones estándar de sus réplicas.

<b>Método de deposición</b>	<b>- <math>\Delta f</math> [Hz]</b>	<b>Tiempo [s]</b>	<b>Cociente [Hz/s]</b>	<b>Desviación estándar [Hz]</b>
<i>Drop casting</i>	1465,0	820	1,79	166,93
<i>Spin coating</i>	871,5	220	3,96	12,10
<i>Spray coating</i>	748,0	145	5,15	106,65

Finalmente, se hizo necesario verificar la repetitividad de las mediciones en la QCM (ver Figura 8). Con tal fin, se determinó la desviación estándar entre los cambios de frecuencia que experimenta la QCM para la mezcla fenólica (0,5 ppm) en solución acuosa, que fue de 166,93, 12,10 y 106,65 Hz, en presencia de las películas depositadas por *drop casting*, *spin coating* y *spray coating*, respectivamente (ver Tabla 4). Los resultados mostraron que, las mediciones efectuadas con recubrimiento de PMMA depositado por *drop casting* y *spray coating* no presentan repetitividad.

Figura 8. Respuestas de la QCM en función del tiempo con los recubrimientos de PMMA depositados por los métodos de: a) *drop casting*, b) *spin coating*, c) *spray coating*.

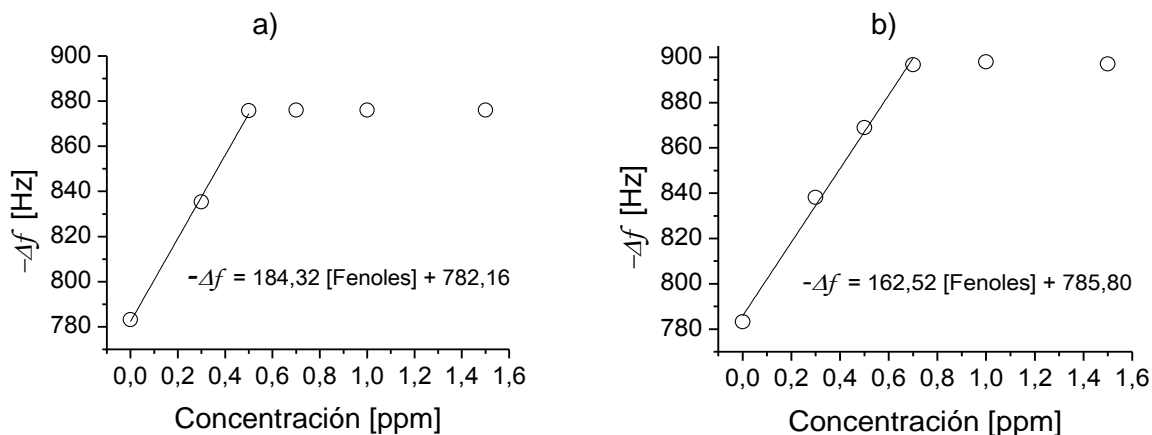


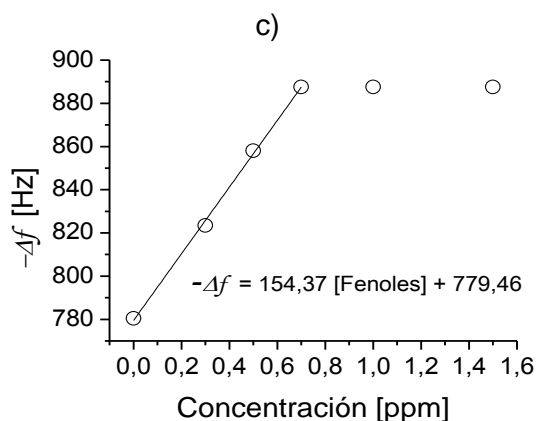
Teniendo en cuenta lo anterior, la deposición del recubrimiento por el método de *spin coating*, resultó ser la mejor alternativa para el presente estudio, puesto que, permitió obtener una superficie uniforme, repetitividad en las mediciones, y un balance entre el cambio de frecuencia que experimenta la QCM y el tiempo de respuesta.

### 3.2 ETAPA 2. EVALUACIÓN DE LA SENSIBILIDAD DE LA QCM CON PMMA COMO RECUBRIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE MEZCLAS FENÓLICAS DE DIFERENTE COMPOSICIÓN RELATIVA EN SOLUCIÓN ACUOSA

De acuerdo con la revisión bibliográfica, a la fecha no se reportan estudios e investigaciones para determinar la concentración total de la mezcla fenólica (fenol, o-cresol, m-cresol y p-cresol) en solución acuosa, mediante la técnica QCM. Dado lo anterior, en esta etapa se determinó la sensibilidad de la QCM al variar la concentración de mezclas fenólicas. Para cada mezcla, se construyó una curva de calibración con los datos de cambios de frecuencia obtenidos (ver Anexo D) frente a la concentración de la mezcla fenólica en solución acuosa (ver Figura 9).

Figura 9. Curva de calibración para la determinación de mezclas fenólicas en solución acuosa: (a) 40% fenol, 20% o-cresol, 20% m-cresol, 20% p-cresol (b) 46% fenol, 18% o-cresol, 18% m-cresol, 18% p-cresol y (c) 52% fenol, 16% o-cresol, 16% m-cresol, 16% p-cresol.





Teniendo en cuenta la Figura 9, las curvas de calibración de las mezclas fenólicas presentan un comportamiento lineal; a medida que incrementa la concentración de la mezcla fenólica en solución acuosa, también aumenta la magnitud del cambio de frecuencia del cristal, proporcionalmente.

En las Figuras 9b y 9c se observa que, para el caso de las mezclas fenólicas 2 (46% fenol, 18 % o-cresol, 18% m-cresol, 18% p-cresol) y 3 (52% fenol, 16% o-cresol, 16% m-cresol, 16% p-cresol), se pueden determinar en un rango de concentración lineal de 0,0-0,7 ppm. Para la mezcla 1 (40% fenol, 20 % o-cresol, 20% m-cresol, 20% p-cresol) (ver Figura 9a), se obtuvo un rango de concentración lineal de 0,0-0,5 ppm. Esta reducción del rango de detección puede presentarse por una saturación en el recubrimiento de PMMA y no presenta cambios significativos de frecuencia.

Los parámetros característicos para la determinación de compuestos fenólicos, que incluyen coeficientes de determinación, factores de sensibilidad y límites de detección, se presentan en la Tabla 5. Para cada curva de calibración, se estimó el coeficiente de determinación ( $R^2$ ), obteniéndose 0,997, 0,994 y 0,997 para las mediciones de la mezcla fenólica 1, 2, y 3, respectivamente. Los valores de estos coeficientes son cercanos a 1, lo cual infiere que, se presenta un buen ajuste del

modelo estimado, en este caso lineal, al conjunto de datos obtenido mediante las mediciones.

Tabla 5. Parámetros característicos para la determinación de mezclas fenólicas en solución acuosa.

<b>Mezcla</b>	<b>Composición constante fenólica</b>	<b>Factor de sensibilidad [Hz/ppm]</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>LOD [ppm]</b>
1	40% fenol, 20% o-cresol, 20% m-cresol, 20% p-cresol	184,32	0,997	0,087
2	46% fenol, 18% o-cresol, 18% m-cresol, 18% p-cresol	162,52	0,994	0,091
3	52% fenol, 16% o-cresol, 16% m-cresol, 16% p-cresol	154,37	0,997	0,094

El factor de sensibilidad hace referencia a la variación en la frecuencia por unidad de masa depositada sobre el sensor [39], la cual corresponde a la pendiente de la curva de calibración [36]. En otras palabras, se define como la habilidad del sensor para producir una señal a bajas concentraciones del analito de interés [17]. Teniendo en cuenta la Tabla 5, los factores de sensibilidad corresponden a 184,32, 162, 52 y 154, 37 Hz/ppm, para la mezcla fenólica 1, 2, y 3, respectivamente. Con esto se determina que, a medida que aumenta el porcentaje de cresoles y disminuye el porcentaje de fenol en la mezcla fenólica en solución acuosa, el factor de sensibilidad tiende a aumentar.

Así mismo, el límite de detección (LOD) para cada mezcla fenólica, el cual se define como aquella concentración que proporciona una señal en el instrumento significativamente diferente a la señal del “blanco” [33], se aprecia en la Tabla 5. En cada caso, el LOD de la QCM presentó valores inferiores al límite máximo permisible de concentración de fenoles en efluentes industriales (0,2 ppm) [34]. Esto indica la confiabilidad en las mediciones sobre este nivel máximo permisible de fenoles,

mediante esta técnica, permitiendo satisfacer la necesidad de control del contaminante en los vertederos colombianos.

### **3.3 ETAPA 3. EVALUACIÓN DE LA SENSIBILIDAD DE LA MICROBALANZA DE CRISTAL DE CUARZO CON PMMA COMO RECUBRIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE FENOL, O-CRESOL, M-CRESOL Y P-CRESOL EN SOLUCIONES ACUOSAS**

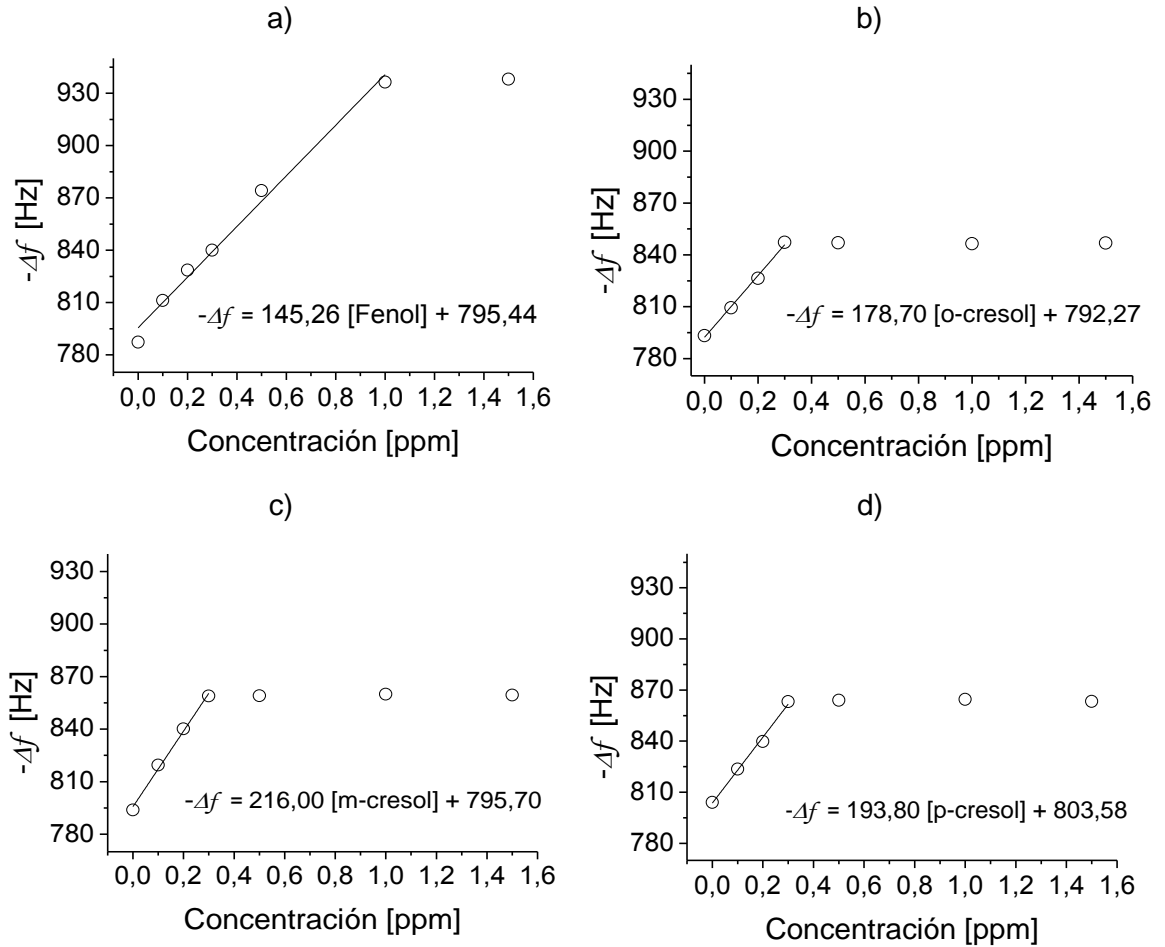
De acuerdo con los resultados de la etapa anterior, la composición de la mezcla fenólica afecta la sensibilidad y el rango de detección de la QCM. Por ello, en esta etapa se determinó la sensibilidad de la QCM para cada uno de los fenoles: fenol, o-cresol, m-cresol y p-cresol en solución acuosa, y de esta forma, examinar la influencia de cada uno de éstos en la mezcla. Cabe resaltar que, a la fecha no se han reportado investigaciones para determinar cresoles en solución acuosa empleando la técnica QCM, con recubrimiento de PMMA.

A partir de la Figura 10, se analizó la respuesta de la QCM, en la cual se logra apreciar un comportamiento lineal en las curvas de calibración para cada compuesto en solución acuosa con cierto rango de detección (los cambios de frecuencia experimentados por la QCM se muestran en el Anexo E).

La Figura 10a, indica que la detección de fenol en el rango de 0,0 a 1,0 ppm es posible por la técnica QCM. Por su parte, el rango de detección de o-cresol, m-cresol y p-cresol correspondió entre 0,0 y 0,3 ppm (ver Figura 10b, 10c y 10d). La disminución en el rango de detección puede estar determinada por la limitación de los sitios activos de adsorción debido al mayor tamaño molecular de los cresoles. Esto explica el comportamiento en las curvas de calibración con cada mezcla fenólica, donde se presentaron rangos de detección hasta 0,5 y 0,7 ppm. Así mismo,

este resultado puede estar influenciado por cambios en el mecanismo de respuesta del sensor y degradación del recubrimiento [47,56].

Figura 10. Curvas de calibración para la determinación de los diferentes fenoles en soluciones acuosas: (a) fenol, (b) o-cresol, (c) m-cresol y (d) p-cresol.



El factor de sensibilidad, el coeficiente de determinación y el límite de detección para estas mezclas se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros característicos para la determinación de diferentes fenoles en soluciones acuosas.

<b>Compuesto</b>	<b>Factor de sensibilidad [Hz/ppm]</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>LOD [ppm]</b>
Fenol	145,26	0,987	0,176
o-cresol	178,70	0,994	0,081
m-cresol	216,00	0,992	0,074
p-cresol	193,80	0,992	0,077

Teniendo en cuenta la Tabla 6, los factores de sensibilidad en orden decreciente son: 216,00, 193,80, 178,70 y 145,26 Hz/ppm, para el m-cresol, p-cresol, o-cresol y fenol, respectivamente. Este comportamiento puede ser explicado mediante la adsorción de los fenoles sobre la superficie de PMMA. Esta adsorción obedece a la naturaleza polar de los diferentes fenoles y el PMMA [10] y, por tanto, a la intensidad de las fuerzas intermoleculares, la cual puede cuantificarse mediante el momento dipolar.

Como se observa en la Tabla 7, el m-cresol presenta un mayor momento dipolar ( $\mu=1,61\text{D}$ ) respecto a los demás fenoles, lo cual indica una mayor sensibilidad para este compuesto. Caso contrario sucede con el fenol, que posee el momento dipolar más bajo ( $\mu =1,22\text{D}$ ). De esta forma, el m-cresol es el compuesto que presenta más influencia en la sensibilidad de la QCM para la determinación de las mezclas fenólicas.

Es importante mencionar que, con este estudio se obtuvo una mayor sensibilidad de la QCM para el fenol (145,26 Hz/ppm), con relación a las investigaciones de Mirmohseni y Oladegaragoze [36] (37,87 Hz/ppm) y Garzón [13] (139,98 Hz/ppm), quienes también modificaron el electrodo del cristal de cuarzo con un recubrimiento de PMMA.

Tabla 7. Momento dipolar de cada uno de los fenoles.

<b>Compuesto</b>	<b>Momento dipolar <math>\mu</math> [D]</b>
Fenol	1,22
o-cresol	1,45
m-cresol	1,61
p-cresol	1,54

Fuente: [11].

Según los resultados de expuestos en la Tabla 6, el LOD de la QCM fue de 0,176, 0,081, 0,074 y 0,077 ppm para el fenol, o-cresol, m-cresol y p-cresol, respectivamente. Así mismo, éstos valores están por debajo del nivel máximo permisible de estos compuestos en aguas residuales industriales.

#### 4. CONCLUSIONES

De los solventes utilizados para diluir el PMMA (diclorometano, acetona, cloroformo, dicloroetano y etilacetato), el dicloroetano propició un recubrimiento más uniforme. Así mismo, el método de *spin coating* seleccionado (paso 1: 600 rpm durante 60 s, paso 2: 800 rpm durante 60s), permitió mayor repetitividad en la mediciones y películas más uniformes en comparación con los métodos de deposición de *drop casting* y *spray coating*.

La QCM presentó una sensibilidad de 145,26, 178,70, 216,00 y 193,80 Hz/ppm para el fenol, o-cresol, m-cresol y p-cresol en solución acuosa, respectivamente. Se exhibió una mayor sensibilidad para el m-cresol, con relación a los demás compuestos fenólicos, con un rango de detección entre 0 y 0,3 ppm.

El factor de sensibilidad para las mezclas fenólicas: 1 (40% fenol, 20% o-cresol, 20% m-cresol, 20% p-cresol), 2 (46% fenol, 18% o-cresol, 18% m-cresol, 18% p-cresol) y 3 (52% fenol, 16% o-cresol, 16% m-cresol, 16% p-cresol) fue de 184,32, 162,52 y 154,37 Hz/ppm, respectivamente. Así mismo, sus límites de detección, 0,087, 0,091 y 0,094 ppm, se encuentran en el rango permisible en las aguas residuales (0-0,2 ppm), lo cual indica la aplicabilidad de la técnica QCM en las mediciones para detectar concentraciones de fenoles bajo la normativa colombiana [34], empleando un recubrimiento de PMMA con las condiciones estudiadas.

## 5. RECOMENDACIONES

Evaluar diferentes concentraciones de PMMA/dicloroetano (recubrimiento), con la finalidad de mejorar el rango de detección y la sensibilidad de la técnica QCM para la determinación de mezclas fenólicas (fenol, o-cresol, m-cresol y p-cresol) y de cresoles en solución acuosa.

Analizar la variación de la rampa de calentamiento del horno (Memmert U 10), que se utiliza en la evaporación del solvente, para determinar su influencia en la adhesión del polímero PMMA al cristal y el efecto de sus sitios activos en la medición con fenoles en solución acuosa.

Automatizar la deposición de la solución con el analito de interés (fenoles) sobre el electrodo de oro de la QCM, de tal manera que, ésta quede siempre en la misma posición, preferiblemente en el centro; la masa cargada en diferentes áreas del electrodo genera diferentes cambios de frecuencia, por tanto, afecta el proceso de medición.

Se recomienda aumentar el tiempo requerido de estabilización de la QCM, de 20 a 30 minutos, antes de aplicar cada muestra de solución fenólica a analizar, con el objeto de disminuir las señales de ruido que puedan interferir en la medición.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ADHIKARI, Basudam y MAJUMDAR, Sarmishtha. Polymers in sensor applications. *Prog. Polym. Sci.*, 2004, vol. 29, p. 699-766.
- [2] ALCARAZ, Mirta; FABIANO, Silvia y CÁMARA, María. Total phenolic content determination in Surface Waters from different points of the province of Santa Fé- Argentina- employing an enzymatic biosensor and partial least squares multivariate calibration. VII CONGRESO DE MEDIO AMBIENTE AUGM. Memorias. La Plata, Argentina: Universidad Nacional de la Plata, 2012, p. 1-22.
- [3] 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.
- [4] ARNAU, Antonio, *et al.* Quartz crystals piezoelectric in application how microbalance QCM. *Revista CES Medicina*, 2002, vol. 16, no. 2, p. 27-37.
- [5] BOITSOV, S.; SVEIN A. y SONNICH, M. Identification of strogen-like alkylphenols in produced water from offshore oil installations. *Marine Environmental Research*, 2007, vol. 64, p. 651-665.
- [6] CENTRAL POLLUTION CONTROL BOARD: MINISTRY OF ENVIRONMENT, FORESTS & CLIMATE CHANGE. Phenols & phenolic compounds. [En línea]. Delhi, 2016. (Recuperado en 10 de enero 2018). Disponible en: [http://cpcb.nic.in/uploads/News\\_Letter\\_Phenols\\_Phenolic\\_Compounds\\_2017.pdf](http://cpcb.nic.in/uploads/News_Letter_Phenols_Phenolic_Compounds_2017.pdf)

- [7] DE SILVA, Chamara; GARLAPALLIB, Ravinder y TREMBLY, Jason. Removal of phenol from oil/gas produced water using supercritical water treatment with TiO<sub>2</sub> supported MnO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, vol. 5, p. 488–493.
- [8] DIXON, Matthew. Quartz crystal microbalance with dissipation monitoring: enabling real-time characterization of biological materials and their interactions, 2008, vol. 19, no. 3, p. 151-158.
- [9] DU, Xiaosong, *et al.* A new polysiloxane coating on QCM sensor for DMMP vapor detection. *J Mater Sci*, 2009, vol. 44, p. 5872-5876.
- [10] FRANK, Michael. High Sensitivity MEMS Biochemical Sensor Using PMN-PT. Master thesis (Degree Master of Science in Bioengineering). San Diego: San Diego State University. Department of Mechanical Engineering, 2009, 104p.
- [11] FU, Yi y FINKLEA, Harry. Quartz crystal microbalance sensor for organic vapor detection based on molecularly imprinted polymers. *Analytical Chemistry*, 2003, vol. 75, no. 20, p. 5387-5393.
- [12] GALIF, Noah y LEVINSKY, Yael. Treatment and reuse of wastewater from a petrochemical complex. En: ANTIZAR-LADISLAO, B. y SHEIKHOESLAMI, R. *Water Production and Wastewater Treatment*. New York: New Science Publishers, Inc., 2011: p.1-10.
- [13] GARZÓN, Germán. Aplicación de la técnica de microbalanza de cristal de cuarzo para la determinación de fenol en soluciones acuosas. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, 2017, 55p.

- [14] GIANCANE, Gabriele, *et al.* QCM sensors for aqueous phenols based on active layers constituted by tetrapyrrolic macrocycle Langmuir films. *Journal of porphyrins and phthalocyanines*, 2009, vol. 13, p. 1129-1139.
- [15] GONZÁLEZ, J. Aplicación de tecnologías combinadas para la remoción de fenoles en las aguas de producción del campo Arauca – Ecopetrol S.A. Trabajo de grado (Especialista en química ambiental). Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias, 2008, p. 15-20.
- [16] GUIFENG, Li, *et al.* Quartz Crystal Microbalance and Infrared Reflection Adsorption Spectroscopy characterization of Bisphenol A adsorption in the poly(acrylate) thin films. *Analytical Chemistry*, 2004, vol. 76, no. 3, p. 788-795.
- [17] HADI, Mohammed; OMRAN, Fadhel y NAJI, Atheer. Study 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 of Materials*, 2014, vol. 6, p. 7-12.
- [18] HANSEN, Charles. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*. 2 ed. New York: CRC Press, 2007. p. 269-192.
- [19] HARSÁNYI, Gábor. Tutorial Polymer films in sensor applications: a review of a present uses and future possibilities. *Sensor Review*, 2000, vol. 20, p. 98-105.
- [20] HAYES, Thomas. *Sampling and Analysis of Water Streams Associated with the Development of Marcellus Shale Gas* [En línea]. Des Plaines: Gas Technology Institute, 2009. (Recuperado en 10 de agosto 2017). Disponible en <http://energyindepth.org/wp-content/uploads/marcellus/2012/11/MCommission-Report.pdf>

- [21] INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN (ICONTEC). NTC 4582 (17, marzo, 1999). Calidad del agua: Método de ensayo para determinar compuestos fenólicos en agua. Bogotá D.C., 1999, 18p.
- [22] IRZAMAN, *et al.* Modified Spin Coating Method for Coating and Fabricating Ferroelectric Thin Films as Sensors and Solar Cells. En: THIRUMALAI, Jagannathan. *Thin Film Processes - Artifacts on Surface Phenomena and Technological Facets*, 2017, cap. 3.
- [23] JAUCH QUARTZ. Quartz Crystal Theory. [En Línea]. (Recuperado en 26 de diciembre 2017). Disponible en: [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](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).
- [24] JIMÉNEZ, David. Modelización de la electrodisolución de cinc en medio ácido. Tesis (Doctor en Químicas). Burjassot: Universitat de Valencia. Departamento de Química y Física, 2004, 113p.
- [25] KALANTAR-ZADEH, Kourosh y FRY, Benjamin. Nanotechnology - Enabled Sensors. New York: Springer Science+Business Media, 2008. p. 182-184.
- [26] KARIM, Fahmida y FAKHRUDDIN, A.N.M. Recent advances in the development of biosensor for phenol: a review. *Rev Environ Sci Biotechnol.*, 2012, vol. 11, no. 3, p. 261–274.
- [27] KIM, Byoung; YAMAMOTO, Takuji y KIM, Young. In-Line Measurement of Water Contents in Ethanol Using a Zeolite-Coated Quartz Crystal Microbalance. *Sensors*, 2015, vol. 15, p. 27273-27282.

- [28] KUMAR, Ashok. Biosensors Based on Piezoelectric Crystal Detectors: Theory and Application. [en línea], The Minerals, Metals & Materials Society, 2010, vol 20, no. 10. (Recuperado en 10 de agosto de 2017). Disponible en: <http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/0010/Kumar/Kumar-0010.html>
- [29] KWON, Su Yong, *et al.* A highly stable Quartz Crystal Microbalance sensor and its application to water vapor measurements. Journal of the Korean Physical Society, 2006, vol. 48, p. 161-165.
- [30] LALOVA, A. y TODOROV, R. Optical properties of thin PMMA films for sensor application. Bulgarian Chemical Communications, 2015, vol. 47, Special Issue B, p. 29–34.
- [31] LIU, Fu-Qiang, *et al.* Adsorption equilibria and kinetics for phenol and cresol onto polymeric adsorbents: Effects of adsorbents/adsorbates structure and interface. Journal of Hazardous Materials, 2007, vol. 152, p. 715-720.
- [32] METROHM AUTOLAB B.V. EQCM User Manual. Utrecht, 2011. 54p.
- [33] MILLER, James y MILLER, Jane. Statistics and chemometrics for analytical chemistry. 6a ed. England: Pearson, 2010. p. 125-150.
- [34] 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., 2015, p. 12.
- [35] MIRMOHSENI, Abdolreza y HASSANZADEH, Vadood. Application of Polymer-Coated Quartz Crystal Microbalance (QCM) as a Sensor for BTEX Compounds Vapors. Journal of Applied Polymer Science, 2001, vol. 79, p. 1062-1066.

- [36] MIRMOHSENI, Abdolreza y OLADEGARAGOZE, Ali. Application of the quartz crystal microbalance for determination of phenol in solution. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2003, vol. 98, no. 1, p. 28-36.
- [37] MIYAKE, Akiko, *et al.* Adsorption of Saliva Related Protein on Denture Materials: An X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Quartz Crystal Microbalance Study. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, vol. 2016, 9p.
- [38] 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.
- [39] MONTAGUT, Yeison. Sistema Oscilador Mejorado para Aplicaciones de Microbalanza (QCM) en Medios Líquidos y Propuesta de un Nuevo Método de Caracterización para Biosensores Piezoeléctricos. Tesis (Doctorado en Ingeniería Electrónica). Valencia: Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Ingeniería Electrónica, 2011, 250p.
- [40] MUÑOZ, Severino. Cristales de cuarzo usados como sensores. [En Línea]. *Saberes y ciencias*. México: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. 2014. (Recuperado en 30 de diciembre 2017) Disponible en: <http://saberesyciencias.com.mx/2014/09/04/cristales-de-cuarzo-usados-como-sensores/>
- [41] MURRIETA, Fabian. Aumento de resolución de sensores en el dominio de la frecuencia construidos con nanomateriales. Tesis (Doctor en Ciencias en Física de Materiales). Baja California: Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, 2017, 103p.

- [42] NEFF, Jerry; LEE, Kenneth y DEBLOIS, Elisabeth. Produced water: Environmental risks and advances in mitigation technologies. New York: Springer Science+Business Media, 2011. p. 3-56.
- [43] NGOMA, Nsingi. Study of the mechanisms of thermal despolimerização of the poli(methyl methacrylate): Selection of solvent compatible with PMMA. Tesis (Maestro en Ingeniería Química). Lisboa: Instituto Superior Técnico-Universidade Técnica de Lisboa, 2007, 9p.
- [44] NOMURA, T. y OKUHARA, M. Frequency shifts of piezoelectric quartz crystals immersed in organic liquids. *Analytica Chimica Acta*, 1982, vol. 142, p. 281-284.
- [45] NORRMAN, K.; GHAMBARI-SIAHKALI, A. y LARSEN, N. Studies of spin-coated polymer films. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect C*, 2005, vol. 101, p. 174-201.
- [46] OSORIO, Diana. Estudio de la respuesta transitoria de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo. Tesis (Maestro en Ciencias: Física Aplicada). Puebla de Zaragoza: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, 2013, 50p.
- [47] PEJCIC, B., *et al.* Using plastizicers to control the hydrocarbon selectivity of a poly(methyl methacrylate)-coated quartz crystal microbalance sensor. *Analytical Chemistry*, 2012, vol. 84, p. 8564-8570.
- [48] PIÑÓN, Andrés. Implementación de un nuevo método de caracterización de biosensores basados en balanza de cristal de cuarzo (QCM) mediante instrumentos virtuales multipropósito. Tesis Doctoral. La Coruña: Universidade Da Coruña. Departamento de Ingeniería Naval y Oceánica, 2014, 202p.

- [49] RAY, James y ENGELHARDT, Rainer. Produced water: Technological/Environmental Issues and Solutions. New York: Springer Science+Business Media, 1992, 616p.
- [50] REGMI, Bishnu, *et al.* Molecular weight sensing properties of ionic liquid-polymer composite films: theory and experiment. *Journal of Material Chemistry C.*, 2014, vol.2, p. 4867–4878.
- [51] REZANIA, Yaser. Gas adsorption using conjugated polymers studied by quartz crystal microbalance (QCM). Thesis (Master's Science for sustainable development). Linköping: Linköping University. Department of Thematic Studies, 2010, 33p.
- [52] RODAHL, Michael y KASEMO, Bengt. On the measurement of thin liquid overlayers with the quartz-crystal microbalance. *Sensors and Actuators A.*, 1996, vol. 54, p. 448-456.
- [53] RODRÍGUEZ, Marcos. Caracterización de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo en temperatura. Tesis (Licenciado Física Aplicada). Puebla de Zaragoza: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, 2015, 56p.
- [54] ROTH. Ficha de datos de seguridad: 1,2-dicloroetano ROTIPURAN® ≥99,5 %, p.a. [En Línea]. España, 2017. (Recuperado en 30 de enero 2018). Disponible en: [https://www.carlroth.com/downloads/sdb/es/6/SDB\\_6837\\_ES\\_ES.pdf](https://www.carlroth.com/downloads/sdb/es/6/SDB_6837_ES_ES.pdf)
- [55] SÁNCHEZ, Marta y LÓPEZ, Paniagua. Biosensores amperométricos de tirosinasa para la determinación de fenol en medios acuosos y no acuosos. Tesis doctoral. Madrid: Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Farmacia, 2008, 316p.

- [56] SERRANO, Lorena; PEDRAZA, Julio y RÍOS, Fabián. Estudio de la factibilidad de utilización de la técnica de microbalanza de cristal de cuarzo para la determinación en tiempo real de la concentración de fenoles en agua de producción con flujo continuo. Propuesta de investigación no publicada (Maestría en Ingeniería Química). Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2016, 30p.
- [57] SILVA, María. Preconcentración selectiva de fenoles contaminantes prioritarios y determinación por espectrofotometría ultravioleta-visible, cromatografía líquida de alta eficacia y cromatografía de gases/espectrometría de masas. Tesis doctoral. Madrid: Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas, 2000, 209p.
- [58] SMALLWOOD, Ian. Handbook of organic solvent properties. New York: John Wiley & Sons. Inc., 1996. 326p.
- [59] TORRALBA, Eva; MORALES, Ángel y DE LA GUARDIA, Miguel. Determination of phenols in waters using micro-pumped multicommutation and spectrophotometric detection: an automated alternative to the standard procedure. Anal Bioanal Chem, 2005, vol. 383, p. 138–144.
- [60] TORREY, Jessica; KIRSCHLING, Teresa y GREENLEE, Lauren. Processing and Characterization of Nanoparticle Coatings for Quartz Crystal Microbalance Measurements. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 2015, vol. 120, p. 1–10.
- [61] TSURU, N., *et al.* A quartz crystal microbalance sensor coated with MIP for "bisphenol A" and its properties. Thin Solid Films, 2006, vol. 499, p. 380-385.

- [62] UDDIN, M.; ISLAM, M. y ABEDIN, M. Adsorption of phenol from aqueous solution by water hyacinth ash. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2007, vol. 2, no. 2, 7p.
- [63] UNIVERSITY OF LOUISVILLE. Spin coating theory. [En línea]. Micro/Nano Technology Center. Louisville, 2013. (Recuperado en 04 septiembre 2017). Disponible en: <https://louisville.edu/micronano/files/documents/standard-operating-procedures/SpinCoatingInfo.pdf>.
- [64] VEIL, John, *et al.* A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas and coal bed methane. *Produced Water White Paper*, 2004, vol. 1, p. 1-79.
- [65] WEBER, Manfred y WEBER, Markus. Phenols. En: PILATO, Louis. *Phenolic Resins: a century of progress*. New York: Springer, 2010. p. 9-24.
- [66] WHITAKER, Jerry. *The Electronics Handbook*. 2a ed. Boca Raton: CRC Press- Taylor & Francis Group, 2005. p. 241-247.
- [67] WHITE, Cameron, *et al.* Development of a plasticizer-poly (methyl methacrylate) membrane for sensing petroleum hydrocarbons in water. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, vol. 193, p. 70-77.
- [68] XIAUG-GANG, W.; QING-SHENG, S. y YA-PING, D. Enhancement of surfactants in the electrochemical determination of phenols and the mechanisms research. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, vol. 329, p. 119-124.
- [69] YOO, Ho; JU, Minseon y BRUCKENSTEIN, Stanley. Increasing QCM sensitivity based on high molecular weight porous polymer films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, vol. 254, p. 573-577.

[70] YOON, Jeong-Yeol. Introduction to Biosensors: From Electric Circuits to Inmunosensors. New York: Springer, 2013. p. 181-190.

## ANEXOS

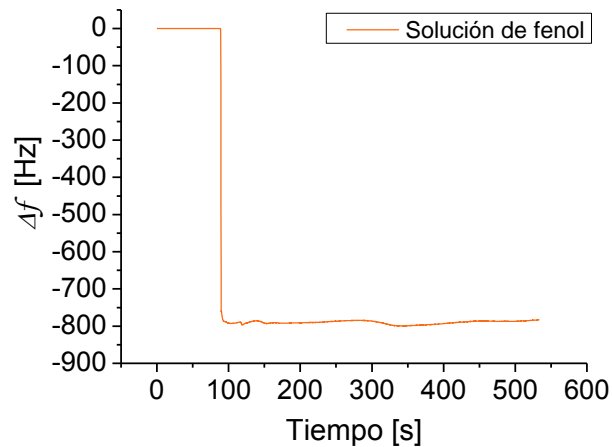
**Anexo A.** Procedimiento para efectuar mediciones en la QCM (módulo EQCM Methrom Autolab).

1. El disco de cuarzo con frecuencia de resonancia de 6 MHz se sujeta a un *holder* (ver Figura 1) y se introduce en la celda de medición (ver Figura 3).
2. Empleando el *software* NOVA® 1.11 se inician las mediciones ajustando el *driving force* del oscilador; éste corresponde al voltaje necesario para hacer oscilar el cristal de cuarzo. El oscilador se encarga de convertir el voltaje regulado de corriente directa en corriente alterna [13].
3. Se permite estabilizar el sistema QCM alrededor de 20 a 30 minutos, es decir, que el cambio de frecuencia que experimente la QCM esté entre 0 y 1 Hz [32]. A continuación, se da clic en “Ok” a la ventana emergente para que el sistema muestre y registre los datos. Estos datos son almacenados en tiempo real y se visualizan en una interfaz gráfica donde se aprecia la frecuencia de respuesta del sensor conforme transcurre el tiempo [53].
4. Luego de aprox. 50 segundos de registro de datos, se inyectan 5 $\mu$ L de solución fenólica sobre el electrodo de oro de la QCM (mediante una micropipeta), verificando que la posición de la gota siempre sea la misma, ya que la distribución de la masa en la QCM afecta el proceso de medición generando diferentes cambios de frecuencia [41].

Una vez se inyecte la solución, se presenta un cambio abrupto en el cambio de frecuencia que experimenta la QCM, en la interfaz gráfica del *software*. Esto es, la QCM presenta una disminución en la frecuencia de oscilación al detectar una

masa sobre su electrodo, hasta presentar un cambio de frecuencia estable (ver Figura 11).

Figura 11. Respuesta de la QCM al inyectar una solución.



5. Se registra el tiempo de respuesta de la medición una vez se estabiliza el cambio en la frecuencia de la QCM. El tiempo de estabilización del sensor es aquel donde el cambio de frecuencia se mantiene en el rango de  $\pm 1$  Hz, resolución de la QCM [32].
6. Al finalizar la medición de la solución fenólica de interés, se realiza la desconexión del sistema QCM y se retira el cristal de la celda para ser lavado. Para esto, según el tipo de medición que se desea realizar, se lleva a cabo de la siguiente manera:
  - a) Remoción de las tazas de fenol sin afectar el recubrimiento: el cristal se lava jugando con agua destilada, seguido de 2 mL de una solución acuosa de acetonitrilo al 0,2 M; luego, se juega nuevamente con agua destilada y finalmente, se seca con Nitrógeno, según lo indicado en [13]. Esto se hace cuando se reutiliza el cristal de cuarzo con el recubrimiento de PMMA, para efectuar más mediciones con el mismo compuesto fenólico.

- b) Remoción de las trazas de fenol y el recubrimiento: el cristal se lava con 1 mL de agua destilada, seguida de 1 mL de cloroformo, 2 mL de acetona y al final, se seca con Nitrógeno [32]. Se realiza cuando se desea determinar un compuesto fenólico diferente en la QCM.

**Anexo B.** Cálculo del espesor de la película de PMMA/dicloroetano depositada sobre el electrodo de la QCM.

El espesor de la película depositada sobre el electrodo de la QCM tiene influencia en la respuesta del sensor. Según los estudios de Rodríguez [53] y Osorio [46], a mayor espesor se dan cambios de frecuencia mayores. A continuación, se describe el procedimiento para estimar el espesor aproximado de una película depositada sobre un electrodo de oro:

- 1) Se hace un barrido de frecuencia, es decir, se determina la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo sin recubrimiento  $f_0$ , empleando un osciloscopio (TDS 3034B), un generador de señales (AFG 3102), *protoboard* y conexiones al computador (ver Figura 12). Este barrido se visualiza mediante una interfaz gráfica elaborada en el *software* Matlab® 7.10.0, en la cual se obtiene una curva de resonancia (Voltaje Vs. Frecuencia de resonancia).

Figura 12. Diagrama de conexiones para realizar el barrido de frecuencia: a) esquema, b) sistema real.

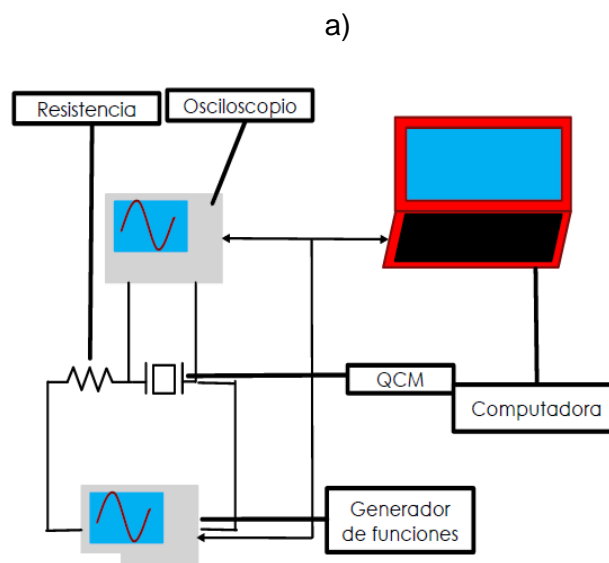
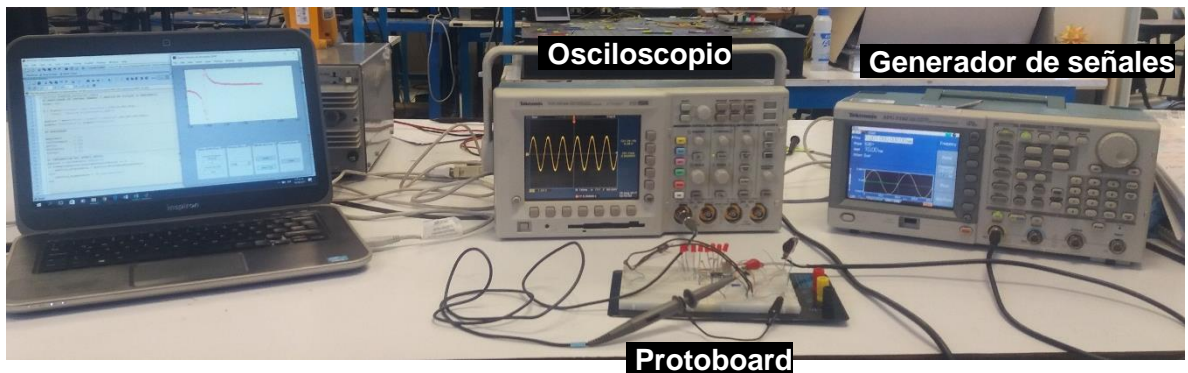


Figura 12. (Continuación)

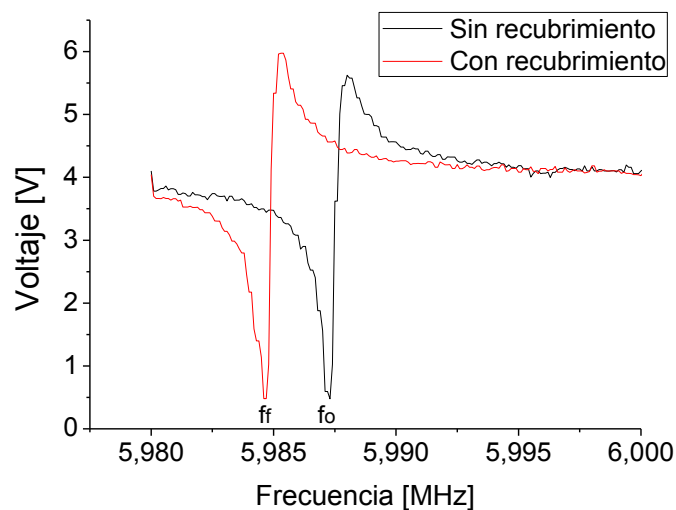
b)



Fuente: [46].

- 2) Se depositan 3  $\mu\text{L}$  del recubrimiento de PMMA/Dicloroetano a 0,2%p/v sobre el electrodo del cristal, por *drop casting*. Posteriormente, el cristal con el recubrimiento se lleva a un horno durante una hora a la temperatura de ebullición del dicloroetano,  $\sim 83^\circ\text{C}$  [54], para permitir que se evapore el solvente y mejore la adhesión del polímero.
- 3) Nuevamente se realiza barrido de frecuencia para el cristal con el recubrimiento, para obtener su frecuencia de resonancia  $f_f$ , como se aprecia en la Figura 13.

Figura 13. Comparación de barrido de frecuencia para la QCM sin y con película de PMMA.



- 4) Se determina el cambio de frecuencia que experimenta el cristal al depositar el recubrimiento de PMMA sobre su electrodo ( $\Delta f$ ) mediante la ecuación (1):

$$\Delta f = |f_f - f_0| \quad (1)$$

- 5) Empleando las ecuaciones (2) y (3) y reemplazando en la ecuación (4), se obtiene la expresión para hallar el espesor aproximado de la película (5) en términos del cambio de frecuencia, frecuencia natural de oscilación y propiedades del PMMA:

$$\Delta m = \rho_{PMMA} \cdot V \quad (2)$$

$$V = A \cdot z \quad (3)$$

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2}{A(\mu_q d_q)^{1/2}} \Delta m \quad (4)$$

$$z = \frac{\Delta f}{K_q f_0^2 \rho_{PMMA}} \quad (5)$$

Donde,

$\Delta m$ : cantidad depositada de recubrimiento

$\rho_{PMMA}$ : densidad volumétrica del PMMA (1,17 g/mL)

$V$ : volumen depositado de recubrimiento

$A$ : área de los electrodos [cm<sup>2</sup>]

$z$ : espesor del recubrimiento [cm],

$\Delta f$ : cambio de frecuencia medido [MHz]

$K_q$ : constante asociada a las propiedades del cristal de cuarzo con corte AT  
(2,264\* 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>s/g)

En la Tabla 8 se puede apreciar el cambio de frecuencia y el espesor obtenido para la QCM.



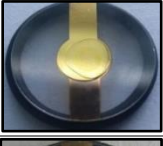









Tabla 8. Cambio de frecuencia y espesor para la QCM depositada por *drop casting*.

<b>Cristal QCM</b>	<b>Depósito [μL]</b>	<b><math>f_0</math> [MHz]</b>	<b><math>f_f</math> [MHz]</b>	<b><math>\Delta f</math> [MHz]</b>	<b><math>z</math> [μm]</b>
1	3	5,9873	5,9847	0,0026	0,274

### Anexo C. Selección del método de *spin coating*.

A continuación, se presentan las fotografías y micrografías obtenidas mediante un microscopio óptico (OLYMPUS BX41, 10X), para cada uno de los métodos de *spin coating* con velocidades angulares diferentes (ver Tabla 9). El método 5 de *spin coating* fue el seleccionado en el presente estudio gracias a que, permite obtener una mejor uniformidad en la superficie de la película de PMMA.

Tabla 9. Fotografías y micrografías de los recubrimientos de PMMA/dicloroetano obtenidos por cada método de *spin coating*.

Método	Paso 1	Paso 2	Fotografía	Micrografía
	(tiempo: 60 s) Velocidad angular [rpm]	(tiempo: 60 s) Velocidad angular [rpm]		
1	37	75		
2	75	150		
3	150	200		
4	300	400		
5	<b>600</b>	<b>800</b>		
6	1000	1000		

**Anexo D.** Respuesta de la QCM para la determinación de mezclas fenólicas en solución acuosa.

Figura 14. Cambio de frecuencia y tiempo de respuesta que experimenta la QCM para varias concentraciones de fenoles en agua a composición constante (40% fenol, 20% o-cresol, 20% m-cresol, 20% p-cresol).

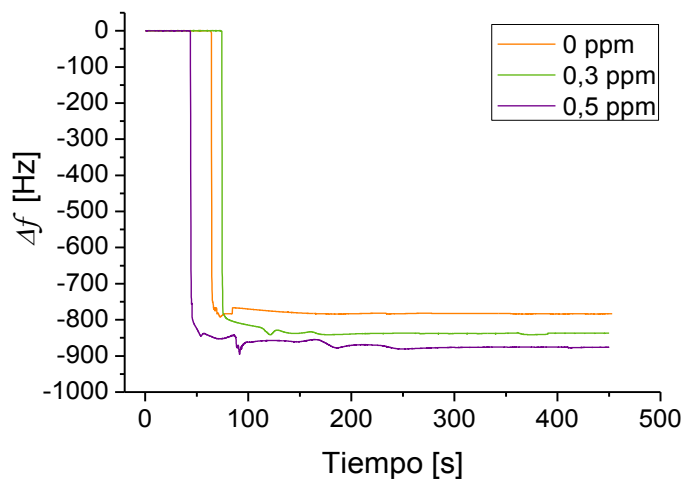


Figura 15. Cambio de frecuencia y tiempo de respuesta que experimenta la QCM para varias concentraciones de fenoles en agua a composición constante (46% fenol, 18% o-cresol, 18% m-cresol, 18% p-cresol).

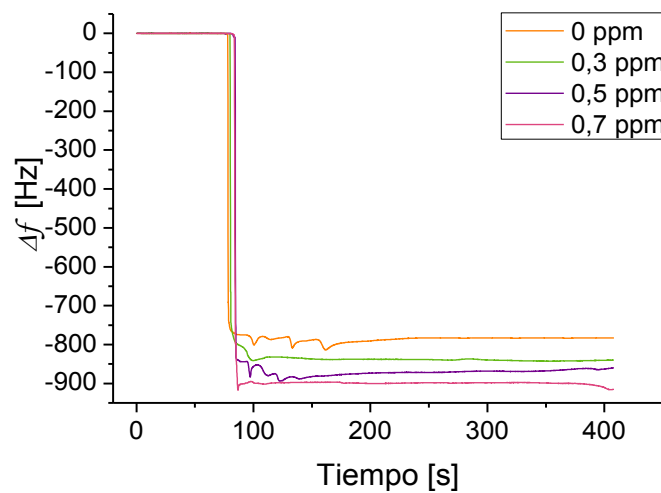
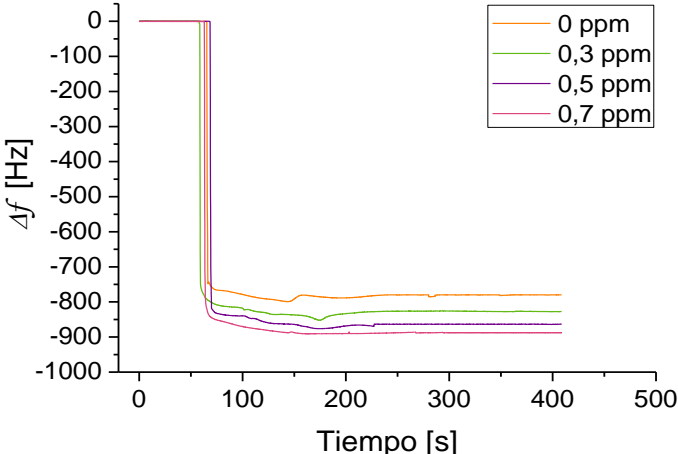


Figura 16. Cambio de frecuencia y tiempo de respuesta que experimenta la QCM para varias concentraciones de fenoles en agua a composición constante (52% fenol, 16% o-cresol, 16% m-cresol, 16% p-cresol).



**Anexo E.** Respuesta de la QCM para la determinación de fenol, o-cresol, m-cresol y p-cresol en soluciones acuosas.

Las Figuras 17, 18, 19 y 20 muestran los resultados del cambio de frecuencia que experimentó la QCM al inyectar sobre la superficie del electrodo diferentes concentraciones de fenol, o-cresol, m-cresol y p-cresol, respectivamente.

Figura 17. Cambio de frecuencia y tiempo de respuesta que experimenta la QCM para varias concentraciones de fenol en solución acuosa.

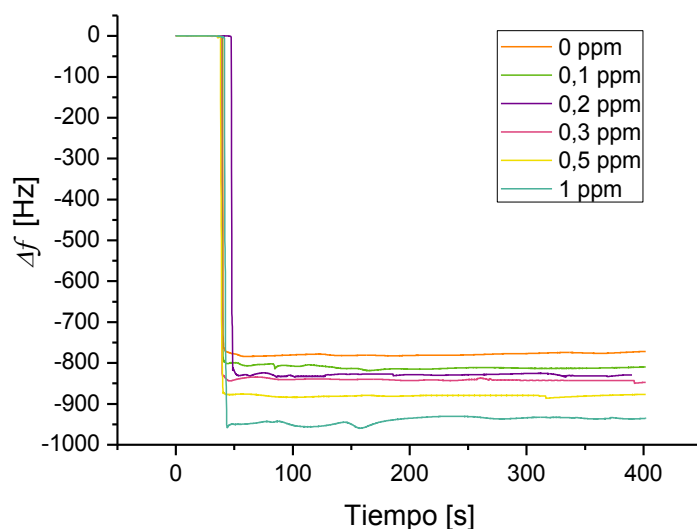


Figura 18. Cambio de frecuencia y tiempo de respuesta que experimenta la QCM para varias concentraciones de o-cresol en solución acuosa.

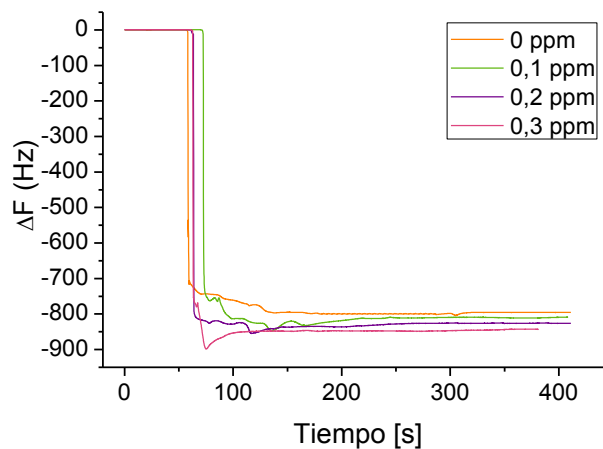


Figura 19. Cambio de frecuencia y tiempo de respuesta que experimenta la QCM para varias concentraciones de m-cresol en solución acuosa.

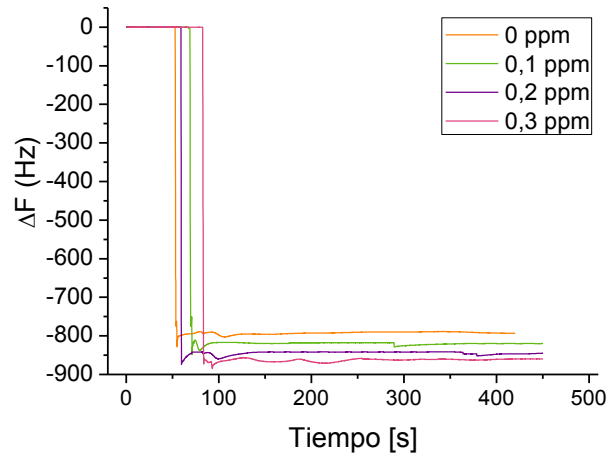
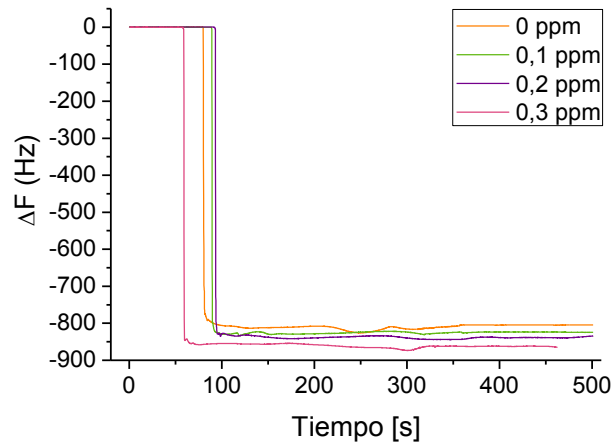


Figura 20. Cambio de frecuencia y tiempo de respuesta que experimenta la QCM para varias concentraciones de p-cresol en solución acuosa.



Con las figuras anteriores se puede observar que, a medida que aumenta la concentración de fenol, o-cresol, m-cresol y p-cresol, también aumenta la magnitud del cambio de frecuencia del cristal.