

**DESENVOLUPAMENT DE SENSORS POTENCIOMÈTRICS
D'ESTAT SÒLID PER A USOS MEDIAMBIENTALS I
AGROALIMENTARIS**

MEMÒRIA PRESENTADA PER
JUDIT ARTIGAS PURSALS
PER OPTAR AL GRAU DE DOCTOR EN CIÈNCIES QUÍMIQUES



Bellaterra, maig de 2003

Aquesta tesi doctoral, que porta per títol “Desenvolupament de sensors potenciomètrics d’estat sòlid per usos mediambientals i agroalimentaris”, ha estat realitzada als laboratoris del Grup de Sensors i Biosensors del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona per Na Judit Artigas Pursals, sota la direcció del Dr. Julián Alonso Chamarro i la Dra. Cecília Jiménez Jorquera.

Bellaterra, maig de 2003

Julián Alonso Chamarro
Professor Titular UAB

Cecília Jiménez Jorquera
Científic Titular IMB-CNM

Aquest treball d’investigació s’ha dut a terme gràcies a les següents ajudes institucionals:

Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT), Madrid.

- *Deposición selectiva de membranas fotocurables asistidas y encapsulación automatizada de microsensors integrados. Utilización en sistemas analíticos automatizados* (MAT94-0668-CO3-03).
- *Desarrollo de un analizador multiparamétrico industrial en base a sensores tipo ISFETs aplicado en procesos de vinificación* (PTR 95-0326-OP).

Convenios y Actividades de Transferencia Tecnológica con Empresas, Madrid.

- *Sensores tipo ISFET para análisis de suelos. Microsistema integrado a la red Fieldbus IEC 65C* (Proyecto SENIEC)
Semiconductores, Investigación y Diseño, S.A.

Beques d’accions integrades (ACI)-Generalitat de Catalunya, Barcelona.

- *Desenvolupament de sensors per l’anàlisi in situ de sòls* (ACI-98-3249; ACI-99-4512)

Grup de Sensors i Biosensors
Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona
Edifici Cn. 08193 Bellaterra
Telf: +34 93 581 21 18. Fax: +34 93 581 23 79

Al Toni
Als meus pares

AGRAÏMENTS

Sembla ser un costum començar els agraïments dient que aquesta és la última part que s'escriu però, sense dubte, la més difícil. I és tant cert!. No us ho podeu imaginar, doncs no trobes el moment per fer-ho ni les paraules per agrair el que cal a tothom, en especial aquelles persones que estan tant a prop que mai els dius el que cal.

Són tantes les persones que han format part de la meva vida, durant tot aquest temps, que és difícil de fer una llista. El GSB és ja una gran família. En tenim que ja són fora, en tenim d'adoptats, en tenim que estan començant, en tenim que estan a punt d'acabar ... Són tantes les hores que hem estat junts, les paranoies que hem superat al fer tesines, informes, preparant docència, les transfrontereres que hem viscut plegats, les calçotades que hem fet any rera any. Fixeu-vos si comencem a acumular història que hem viscuts, fins i tot, deu naixements! Arribat a aquest punt, què més puc dir?

M'agradaria recordar-vos una frase d'uns agraïments que ja s'han escrit al GSB: *us vull agrair que hagueu estat fins ara el meu costat i demanar-vos, que més a prop o més lluny, no em deixeu mai sola.* Per això i per molt més que vindrà, gràcies a tots els que formeu part del GSB. Per que sense vosaltres aquests anys no haurien estat tant bons.

Judit Artigas Pursals

El treball descrit en la present Memòria s'ha pogut dur a terme gràcies a la col·laboració dels següents grups d'investigació i institucions:

Institut de Microelectrònica de Barcelona (IMB-CNM) CSIC, Bellaterra, Espanya

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) do Sudeste, São Carlos, Brasil

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) Instrumentação Agropecuária, São Carlos, Brasil

Institut Català de la Vinya i el Vi (INCAVI), Vilafranca del Penedès, Espanya

Institut de Recerca i Tecnologia Agroalimentària (IRTA), Estació Experimental Fundació Mas Badia, La Tallada, Espanya

ÍNDEX

ÍNDIX

ABREUVIATURES I SÍMBOLS	I
INTRODUCCIÓ GENERAL	
1.1 ELS SENSORS DINS L'ACTUAL MÓN DE LA QUÍMICA ANALÍTICA	8
1.1.1 CAMPS D'APLICACIÓ GENERAL	10
1.1.2 SENSORS POTENCIOMÈTRICS D'ESTAT SÒLID	12
1.1.2.1 Elèctrodes selectius d'ions	13
1.1.2.2 Elèctrodes de capa gruixuda (Thick Film Sensor)	14
1.1.2.3 Transistors d'efecte de camp sensibles a ions (ISFETs)	16
<i>1.1.2.3.1 Característiques dels ISFETs</i>	16
<i>1.1.2.3.2 Comportament dels semiconductor – Efecte de camp</i>	18
<i>1.1.2.3.3 Funcionament dels ISFETs</i>	19
1.1.3 MEMBRANES SELECTIVES A IONS	21
1.2 SENSORS QUÍMICS EN AGRICULTURA	25
1.2.1 AGRICULTURA EXTENSIVA	27
1.2.1.1 El sòl	30
<i>1.2.1.1.1 Nutrició: ús de fertilitzants</i>	32
1.2.2 AGRICULTURA INTENSIVA	35
1.2.2.1 Cultius hidropònics	35
1.2.2.2 Rec per demanda: paràmetres de control	37
1.2.3 ANÀLISI DE PARÀMETRES CLAU	38
1.2.3.1 Mètodes analítics de referència	39
<i>1.2.3.1.1 Integració de sensors en sistemes de flux continu</i>	42
<i>1.2.3.1.2 Automatització de la presa de mostra</i>	44
1.2.3.2 Kits d'anàlisi	45
1.2.3.3 Sensors de camp	46
1.2.3.4 Comparació entre els mètodes exposats	47
1.3 SENSORS QUÍMICS A LA INDÚSTRIA AGROALIMENTÀRIA	49
1.3.1 INDÚSTRIA VINÍCOLA	49
1.3.2 INDÚSTRIA AGROALIMENTÀRIA DE FRUITS	52

1.3.3 PERSPECTIVA DE FUTUR: ANÀLISI SENSORIAL EMPRANT NASSOS I LLENGUES ELECTRÒNIQUES	56
1.4 BIBLIOGRAFIA	59
OBJECTIUS DE LA PRESENT TESI	
<hr/>	
EXPERIMENTAL	
<hr/>	
2.1 DISSOLUCIONS I REACTIUS	73
2.1.1 DISSOLUCIONS	73
2.1.2 REACTIUS PER A PREPARAR MEMBRANES	73
2.1.3 RESINA CONDUCTORA DE GRAFIT-EPOXY	74
2.2 CONSTRUCCIÓ DELS ELÈCTRODES	75
2.2.1 ELÈCTRODES SELECTIUS D'IONS	75
2.2.1.1 Construcció dels elèctrodes	75
2.2.1.2 Preparació i deposició de la membrana	76
2.2.2 ELÈCTRODES DE CAPA GRUIXUDA	77
2.2.2.1 Construcció dels elèctrodes	77
2.2.2.2 Preparació i deposició de la membrana	81
2.2.3 TRANSISTOR D'EFECTE DE CAMP SENSIBLE A IONS (ISFET)	81
2.2.3.1 Preparació i deposició de la membrana	82
2.3 INSTRUMENTACIÓ	82
2.3.1 ELÈCTRODES SELECTIUS D'IONS I DE CAPA GRUIXUDA	82
2.3.1.1 Mesures discretes (batch) en el laboratori	82
2.3.1.2 Mesures contínues en camp	83
2.3.2 TRANSISTOR D'EFECTE DE CAMP SENSIBLE A IONS (ISFET)	84
2.4 MATERIAL EMPRAT PER A L'APLICACIÓ D'ISFETS EN SÒLS I EN SUBSTRATS INERTS	85
2.5 MATERIAL EMPRAT PER A L'APLICACIÓ D'ISFETS A L'ANÀLISI I TRACTAMENT DE VINS	86
2.5.1 DISSENY I CONSTRUCCIÓ DE COLUMNES DE BESCANVI	86
2.5.2 SISTEMES DE FLUX	88
2.6 DISSENY I CONSTRUCCIÓ DE SONDES PER A L'APLICACIÓ EN SÒLS	89

2.7 MATERIAL EMPRAT PER A L'ANÀLISI DE MOSTRES DE SÒLS EMPRANT ELÈCTRODES TUBULARS	90
2.7.1 TRAMPES DE GASOS DE CAMP	90
2.7.2 SISTEMA DE FLUX	91
2.8 METODOLOGIA D'AVAUACIÓ	92
2.8.1 FONAMENTS DE LA TÈCNICA POTENCIOMÈTRICA	92
2.8.2 CARACTERÍSTIQUES DE RESPOSTA D'ELÈCTRODES POTENCIOMÈTRICS	93
2.8.3 METODOLOGIA DE TREBALL EMPRANT SENSORS POTENCIOMÈTRICS	96
2.8.4 METODOLOGIA DE TREBALL PER L'ANÀLISI D'IDENTIFICADORS DEL GRAU DE MADURESA DE FRUITES	97
2.8.5 MÈTODE KJELDAHL	98
2.9 BIBLIOGRAFIA	99
 DISCUSSIÓ GLOBAL DELS RESULTATS	
<hr/>	
3.1 DESENVOLUPAMENT DE SENORS POTENCIOMÈTRICS D'ESTAT SÒLID DE CALCI EMPRANT MEMBRANES FOTOCURABLES	106
3.1.1 OPTIMITZACIÓ DE LA MEMBRANA EMPRANT SENSORS TIPUS ISES	107
3.1.1.1 Influència del pH	110
3.1.1.2 Estudi d'interferències	110
3.1.1.3 Temps de resposta dels sensors	112
3.1.1.4 Estudi del temps de vida	112
3.1.2 CARACTERITZACIÓ DELS SENSORS TIPUS ISFETS DE CALCI	113
3.2 APLICACIÓ DE SENSORS TIPUS ISFETS PEL CONTROL DE PROCESSOS DE PRODUCCIÓ I PROCESSAMENT AGROALIMENTARI I EL SEU IMPACTE MEDIAMBIENTAL	114
3.2.1 APLICACIÓ D'ISFETS EN SÒLS I MEDIS INERTS	115
3.2.1.1 Característiques de resposta dels sensors emprats	115
3.2.1.2 Elèctrode de referència	116
3.2.1.3 Avaluació de la resposta dels sensors en el sòl	117
3.2.1.4 Estudi de la deriva del senyal dels ISFETs	119
3.2.1.5 Estudi del temps de vida de les membranes en el sòl	120
3.2.1.6 Anàlisi de mostres reals	121
3.2.2 APLICACIÓ D'ISFETS EN LA MONITORITZACIÓ DE PROCESSOS DE VINIFICACIÓ	125
3.2.2.1 Estudi de l'efecte de la matriu	126
3.2.2.2 Analitzadors de potassi, calci i pH en mostres discretes de vi	126
3.2.2.3 Detecció del punt de saturació de la resina	129

3.2.3 APLICACIÓ D'ISFETS EN L'ESTUDI I IDENTIFICACIÓ DE DIFERENTS VARIETATS DE FRUITES	133
3.3 APLICACIÓ DE SENSORS TIPUS ISES I DE CAPA GRUIXUDA EN L'ESTUDI DE L'IMPACTE AMBIENTAL DE L'AGRICULTURA	137
3.3.1 DESENVOLUPAMENT DE SONDES DE NITRAT	138
3.3.1.1 Ús d'elèctrodes selectius d'ions	138
3.3.1.1.1 <i>Característiques de resposta dels sensors emprats</i>	139
3.3.1.1.2 <i>Resposta a l'addició de fertilitzant</i>	139
3.3.1.1.3 <i>Temps de vida dels sensors.</i>	141
3.3.1.1.4 <i>Influència de la temperatura.</i>	142
3.3.1.2 Ús d'elèctrodes de capa gruixuda	145
3.3.2 MESURA DE LA PÈRDUA D'UREA EN CAMP	148
3.3.2.1 Trampes de gasos per al camp	148
3.3.2.2 Característiques de resposta del sensor emprat	148
3.3.2.3 Anàlisi de mostres	149
3.4 BIBLIOGRAFIA	151

CONCLUSIONS GENERALS

ANNEX I

Development of a photopolymerisable membrane for calcium ion sensors. Applications to soil drainage waters.

Analytica Chimica Acta 426 (2001) 3-10

J. Artigas, A. Beltran, C. Jiménez, J. Bartrolí, J. Alonso

ANNEX II

Application of Ion Sensitive Field Effect Transistors based sensors to soil analysis.

Computers and Electronics in Agriculture 31 (2001) 281-293

J. Artigas, A. Beltran, C. Jiménez, A. Baldi, R. Mas, C. Domínguez, J. Alonso

ANNEX III

Development of a multiparametric analyser based on ISFET sensors applied to process control in the wine industry.

Sensors and Actuators B89 (2003) 199-204

J. Artigas, C. Jiménez, C. Domínguez, S. Mínguez, A. Gonzalo, J. Alonso

ANNEX IV

Analysis and identification of several apple varieties using ISFETs sensors.

Talanta 59/6 (2003) 1245-1252

J. Artigas, C. Jiménez, J. Alonso

ANNEX V

Development of a screen-printed thick-film nitrate sensor based on a graphite-epoxy composite for agricultural applications.

Sensors and Actuators B88 (2003) 337-344

J. Artigas, C. Jiménez, S.G. Lemos, A.R.A. Nogueira, A. Torre-Neto, J. Alonso

ANNEX VI

Anàlisi de la pèrdua de urea en sòl mitjançant la integració de sensors tubulars d'amoni en un sistema d'injecció en flux.

J. Artigas, A.R.A. Nogueira, J. Alonso

ABREVIATURES

ABREVIATURES I SÍMBOLS

A	Unitat de mesura de la intensitat (amper)	E	Potencial elèctric
A/D	Analògic/Digital	E ₀	Potencial estàndard de l'elèctrode
AAS	Absorció atòmica d'emissió	EDTA	Àcid etilendiamintetracètic
ADN	Àcid desoxirribonuclèic	EMBRAPA	Empresa brasilera de pesquisa agropecuària
AM	Analitzador multiparamètric	FES	Espectroscopia d'emissió per plasma
a _x	Activitat ió principal	FET	Field Effect Transistor
a _y	Activitat ió interferent	FIA	Flow Injection Analysis
B	Bomba	g	Grams
BBPA	Adipat de bis(1-butilpentil)	GIS	Geographic Information Systems
C _i	Concentració de l'ió	GPS	Global Position System
CNM	Centre Nacional de Microelectrònica	GSB	Grup de Sensors i Biosensors
CG	Cromatografia de gasos	h	Hores
CWE	Coated Wire Electrodes	HDDA	Hexanodiol diacrilat
DBP	Ftalat de dibutil	HPLC	Cromatografia líquida d'alta resolució
Dec.	Unitat de dècada	I	Força iònica de la dissolució
DOPP	Di-n-octilfenilfosfonat		
DOS	Diocilsebacat		

ICP	Espectroscopia de plasma acoplat inductivament	pLD	Menys logaritme del límit de detecció
I _D	Intensitat del drenatge	ppm	Parts per milió (mg/l)
INCAVI	Institut català de la vinya i el vi	PVC	Clorur de polivinil
ISE	Ion-Selective Electrode	q	Càrrega de l'ió
ISFETs	Ion-Selective Field Effect Transistor	r	Coefficient de regressió de l'ajust lineal per mínims quadrats
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	R	Element de reconeixement
K _{i,j} ^{Pot}	Coefficient de selectivitat potenciomètrica de l'espècie j (ió interferent) sobre i (ió principal)	RIC	Resina d'intercanvi catiònic
KTpClPhB	Borat de tetraquis (4-clorofenil) de potassi	rpm	Revolucions per minut
		s	Segons
l	Litre	SIA	Sequential Injection Analysis
		T°	Temperatura absoluta
LD	Límit de detecció	t	Temps
LIRL	Límit inferior de resposta lineal	T	Transductor
LSRL	Límit superior de resposta lineal	THF	Tetrahidrofurà
		TMBPhPP	Fosfonat de bis-di (4-1,1,3,3-(tetra-metilbutil)fenil)
M	Molaritat	TOA	Tetraoctil-amonia
MOSFET	Metal-Oxide Semiconductor FET	TOP	Trioctilfosfonat
		TRIS	Tris(hidroximetil)-aminometà
n _x	Càrrega ió principal	UAB	Universitat Autònoma de Barcelona
n _y	Càrrega ió interferent		
°Brix	Mesura de l'índex de refracció del sucre	UV/V	Espectroscopia d'absorció en l'ultraviolat/visible
o-NPOE	o-nitrofeniloctil èter	V	Unitat de mesura del voltatge (volts)
PC	Personal Computer		
PCA	Principal component analysis	VE	Vi estabilitzat
pH	Menys logaritme de la concentració de protons	V _G	Potencial de porta

V_{LL}	Potencial llindar
V_{NE}	V_i no estabilitzat
Z_i	Càrrega de l'ió principal
β	Constant característica de l'òxid de la porta de l'ISFET
γ_{\pm}	Coefficient d'activitat
ψ_0	Potencial d'interfície òxid-electrolit
$\mu\text{s/cm}$	Unitat de mesura de la conductivitat
§	Apartat

INTRODUCCIÓ GENERAL

Capítol 1

INTRODUCCIÓ GENERAL

La constant evolució de les tecnologies i de la mateixa societat ha provocat i està provocant l'augment de la demanda de la informació de tot allò que ens envolta. Dins d'aquest context, el químic analític actual no es desvincula, i no pot desvincular-se, d'aquesta evolució constant, que li demana progressivament *més i millor informació* analítica [1].

Si abans la informació s'obtenia de forma discreta, les necessitats actuals de monitorització de paràmetres estan fent créixer procediments analítics capaços d'obtenir informació contínua i en temps real. D'altra banda, i cada vegada més, l'objectiu de l'anàlisi no és conèixer el contingut en concret d'un analit sinó que es tendeix a obtenir informació global d'un problema, fent en molts casos necessari l'anàlisi de multicomponents. L'evolució de la demanda d'informació implica que el químic analític actual es trobi davant de nous problemes i que, per resoldre'ls, li calgui informació addicional d'àmbits aliens als de la seva formació. Per aquest motiu, és més freqüent la necessitat de treballar d'una manera més multidisciplinària emprant coneixements científics i tecnològics d'altres àrees del coneixement diferents a les químiques.



Figura 1.1. Evolució de les necessitats de la química analítica actual.

Aquest caràcter multidisciplinari implica que l'analista ha de substituir o complementar les eines metodològiques i conceptuals que té al seu abast (Figura 1.1) per altres que tinguin en compte, a part de la química, la física, les matemàtiques, la biologia, l'enginyeria o l'electrònica. El resultat és la generació d'una informació analítica més completa i obtinguda amb temps menors.

Per l'obtenció d'informació qualitativa i quantitativa d'una mostra, el químic analític té al seu abast el procediment analític que engloba els diferents passos a seguir (Figura 1.2). Després d'una presa de mostra i del seu trasllat a un laboratori especialitzat, aquesta pot sofrir un pretractament (per tal d'eliminar les possibles interferències, per concentrar-la, per dissoldre-la o per realitzar l'extracció de l'analit). La necessitat d'una etapa de pretractament ve determinada pel mètode analític, el que té en compte la tècnica de mesura escollida. En funció de la resolució i el límit de detecció de la tècnica emprada, el químic analític podrà resoldre les preguntes que se li formulen amb més o menys exactitud.

Per respondre les demandes actuals es fa necessari modificar, millorar i/o buscar alternatives al procés analític convencional. L'evolució d'aquest ha d'anar acompanyada d'una eficàcia general en les diferents etapes del procés, millores que es poden aconseguir si s'enfoquen cap a alguns dels següents punts:

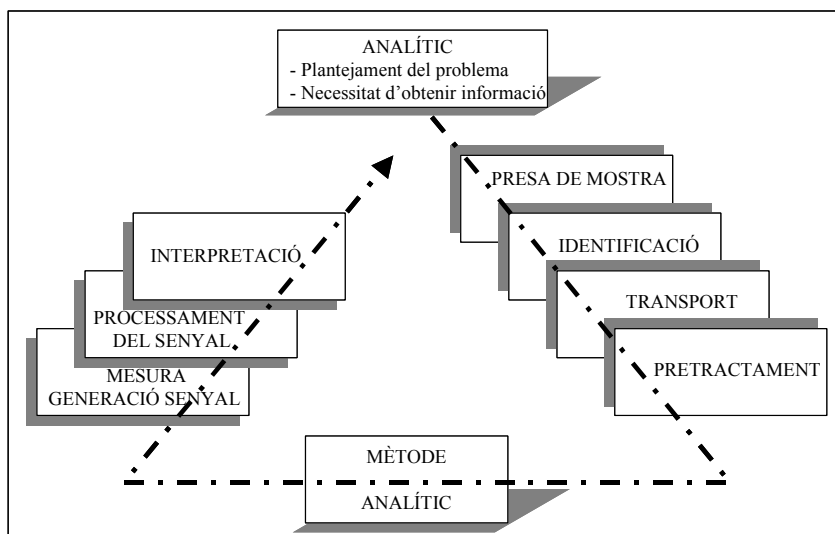


Figura 1.2. Esquema general del procés analític.

- **Eliminació de l'etapa de transport de la mostra**
 En particular en aquelles mostres que tinguin concentracions molt baixes de l'analít o bé que siguin inestables. Aquesta necessitat implicarà que el químic analític desenvolupi mètodes alternatius que permetin generar informació *on-line*, *in-line* i per suposat *in situ*.
- **Reducció de la etapa de tractament de la mostra**
 Necessitat que implica treballar utilitzant mètodes més específics i selectius, on la influència de la matriu sigui menyspreable. L'anàlisi de multicomponents també sembla ser una opció per a reduir el tractament de la mostra, fent possible l'anàlisi de l'analít en presència d'interferències.
- **Minimització del temps d'anàlisi**
 L'obtenció d'informació més ràpida genera la possibilitat de resoldre problemes a temps real, essent les decisions a prendre més útils i eficaces.
- **Desenvolupament d'equips robustos, portàtils i de baix cost**
 La necessitat d'analitzar allò que ens envolta ens du a desenvolupar equips d'anàlisi que puguin sortir de l'entorn del laboratori. Per aquest motiu, aquests aparells han de ser de dimensions reduïdes, robustos i "de camp". Han de tenir un manteniment senzill i han de ser de maneig simple.

És dins d'aquest context de millora del procediment analític on els sensors tenen un potencial intrínsec important [1,2]. En molts casos, i cada vegada amb més expansió, l'ús de sensors com a dispositius petits, robustos, portàtils i fàcils d'utilitzar (com a generadors de informació qualitativa i quantitativa) ens permet obtenir mesures en temps real, a peu o bé dins dels

mateix procés. La introducció dels sensors, a més, implicaria l'eliminació i/o reducció d'algunes de les etapes del procediment analític convencional, com la presa i el transport de mostra, tal i com es pot veure a la Figura 1.3. Això ens permetria fer anàlisis directes en el camp, al costat d'un reactor industrial o bé durant una visita domiciliaria del metge.

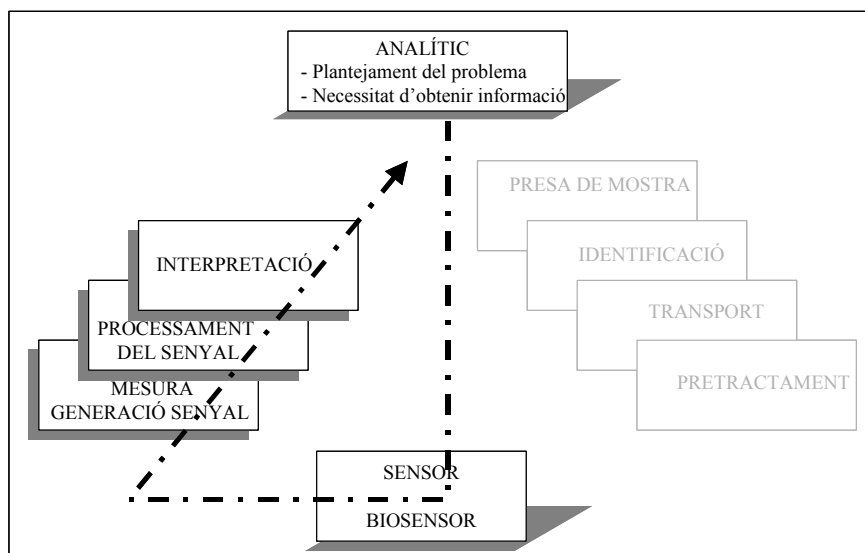


Figura 1.3. Modificació de l'esquema del procediment analític emprant sensors com a generadors de la informació química útil.

Un sensor químic és un dispositiu que respon de forma selectiva a un analit generant un senyal físic quantificable. Aquest dispositiu incorpora un element de reconeixement i un transductor. La interacció de la mostra amb l'element de reconeixement químic provoca la variació del senyal primari (elèctric, màssic, tèrmic o òptic) que es transforma en un senyal secundari del domini elèctric mitjançant el transductor (Figura 1.4). Aquest senyal elèctric pot ser amplificat i processat mitjançant la instrumentació adient.

En funció dels materials emprats com a element de reconeixement o bé del principi de funcionament del transductor, es pot obtenir una ampla gamma de sensors amb diferents utilitats i possibles dissenys, tal i com es pot veure a la Taula 1.1. L'element de reconeixement de l'analit pot ser integrat, acoblat o immobilitzat sobre un suport adient i és qui determina les característiques de selectivitat del dispositiu. Així, si s'empra com a material de reconeixement reactius ionòfors, receptors de macromolècules o reactius sintètics selectius es podrà construir quimiosensors. Per altre banda, si els materials fossin enzims, teixits, material genètic o bé immunoglobulines s'estaria parlant de biosensors.

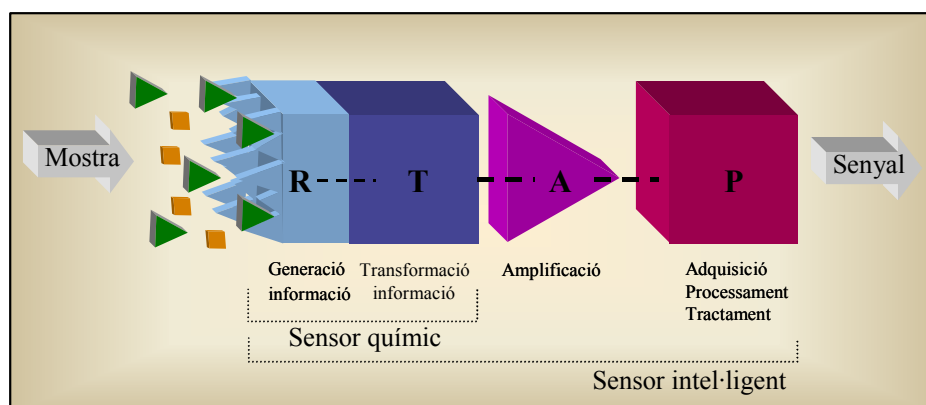


Figura 1.4. Funcionament d'un sensor químic : Generació de la informació química per la interacció de la mostra amb l'element de reconeixement [R] i codificació d'aquesta amb el transductor [T] en informació elèctrica; finalment, el senyal és amplificat [A] i processat [P].

La interacció de l'analit amb algun dels elements de reconeixement mencionats anteriorment donarà lloc a fenòmens com poden ser el canvi del potencial elèctric o de la intensitat de corrent sobre una superfície determinada, la producció de calor o el canvi de massa, l'emissió de llum fluorescent o el canvi d'altres propietats òptiques com poden ser l'absorbància o la longitud d'ona d'absorció. Aquests fenòmens donen lloc al senyal primari que resulta de la interacció selectiva de l'analit i l'element de reconeixement, senyal que es pot englobar de forma general en el domini elèctric, màssic, tèrmic o òptic.

Taula 1.1. Classificació de sensors en funció de l'element de reconeixement i del tipus de transducció.

Element de reconeixement	Transductor
<i>Sensors Químics</i>	<i>Electroquímics</i>
Ionòfors	Potenciomètric
Receptors macromoleculars	Amperomètric
Reactius selectius	<i>Òptics</i>
<i>Biosensors</i>	Fotodiodes
Enzims	<i>Acústics</i>
Teixits	Quars piezoelèctric
Material genètic	<i>Elèctrics</i>
Immunoglobulines	Sondes de conductivitat
	<i>Tèrmics</i>
	<i>Magnètics i radiotèrmics</i>

El senyal primari que s'obté serà transformat en un senyal secundari del domini elèctric mitjançant el transductor. La informació d'aquest senyal secundari serà del domini quantitatiu ja que la magnitud d'aquest senyal podrà ser relacionada amb la concentració de l'analit

reconegut en l'etapa de generació del senyal. Igual que abans, segons el material emprat per construir el transductor i la tecnologia emprada es poden tenir diferents classes de sensors. Més endavant, ens centrarem en aquells denominats d'estat sòlid i que han estat objecte d'estudi en aquesta tesi.

1.1 ELS SENSORS DINS L'ACTUAL MÓN DE LA QUÍMICA ANALÍTICA

És ben conegut que els sensors, per la naturalesa del seu senyal així com pel seu disseny i configuració, presenten (a l'hora d'analitzar mostres) una sèrie d'avantatges respecte les clàssiques tècniques d'anàlisi. S'ha comentat anteriorment que els sensors ens permeten pensar en una integració global del procés analític fins al punt de poder obtenir la informació necessària per resoldre un problema d'una manera més ràpida i de forma més propera a aquest. De forma general, els avantatges que ens ofereixen els sensors químics respecte altres mètodes els podem classificar en:

▪ Integració del sistema

Gràcies a la configuració i selectivitat dels sensors químics, es pot reduir les etapes del procés analític, integrant algunes de les etapes en una sola. A més, gràcies al desenvolupament de la tecnologia que permet avançar en la miniaturització de diferents elements (tant de sensors com d'equips com vàlvules o bombes) i en el desenvolupament d'eines matemàtiques (per tal de realitzar multideterminacions) la integració global del sistema cada vegada és més possible.

- Miniaturització: L'ús de microsensors ens permet analitzar mostres de tamany reduït, fent possible la determinació *in situ* i *in vivo* de paràmetres d'interès en camps tant importants com el biomèdic o el mediambiental. El desenvolupament de tecnologies microelectròniques per a fabricar transistors i circuits integrats ha permès, en les darreres dècades, el desenvolupament de microsensors. Aquesta tecnologia fa possible la integració en un mateix xip de la part generadora del senyal químic (transductor) i de la part d'amplificació, condicionament o processament del senyal, obtenint els anomenats *sensors intel·ligents*. Aquests es caracteritzen per integrar els circuits per processar el senyal (sistemes de compensació, eliminació de deriva, etc) permetent una major autonomia dels sensors.

Alhora, aquestes tecnologies ens permeten pensar no només en el desenvolupament de sistemes detectors sinó també en el desenvolupament de microsistemes (*lab-on-chip*) gràcies a l'ús de microvàlvules, microbombes, etc. que permeten realitzar les funcions pròpies d'un laboratori analític (tractament, mescla, detecció, etc.).

- Multideterminació: La possibilitat de la detecció simultània de diversos analits mitjançant una matriu de sensors i mètodes d'anàlisi multivariants basats en patrons de reconeixement i/o xarxes neuronals permet obtenir una informació més global de la mostra i és capaç de resoldre problemes de selectivitat d'alguns sensors (reduint notablement el procés de tractament de la mostra). El resultat d'aquesta línia recent de desenvolupament, dona lloc a *nassos i llengües electròniques*, basats en sensors de gasos i líquids respectivament. Aquests sistemes sensors s'implementen amb potents programes de tractament de dades per tal d'analitzar aromes o sabors ampliant el camp d'aplicació dels sensors en la indústria alimentària, farmacèutica o de la cosmètica.

- **Simplicitat del detector**
 La majoria de sensors es caracteritzen per ser sistemes detectors de configuració senzilla, que requereixen d'una instrumentació econòmica i disponible (com potenciòmetres, amperímetres o espectrofotòmetres) i construïts emprant tecnologies que estant a l'abast de molts laboratoris. Això permet personalitzar el disseny de construcció del detector en funció de l'aplicació, obtenir-lo de forma ràpida i, en alguns casos, de forma automatitzada (gràcies a l'ús de tecnologies serigràfiques o litogràfiques). L'oferta de configuracions d'elèctrodes que es troben en la literatura és molt variada, essent possible trobar configuracions planars, cilíndriques o tubulars.

- **Robustesa**
 Les necessitats actuals d'utilitzar equips de camp ens duen cap al desenvolupament de dispositius portàtils. En el camp dels sensors, cada vegada més robusts, es prioritza l'ús de materials semisòlids (tipus semiconductors o polímers plàstics), eliminant les parts que requereixin de manteniment freqüent (com poden ser les líquides).

Tot i així, els sensors presenten una sèrie de limitacions que cal tenir en compte en determinades aplicacions. Paràmetres com la histèresi, la relació senyal/soroll o la deriva, sobretot en aplicacions automatitzades i de control, han de ser estudiats per tal de poder garantir resultats analítics fiables. També cal destacar que, així com succeeix en la majoria de les tècniques instrumentals clàssiques, les condicions de treball s'han d'optimitzar en funció de la mostra a analitzar doncs, en alguns casos, la selectivitat no és tant bona com seria de desitjar. Això fa necessari l'ús d'etapes d'eliminació d'interferències o bé de pre-concentració. A la Taula 1.2 es pot observar un llistat dels avantatges i desavantatges que ofereixen els sensors químics.

Taula 1.2. Avantatges i desavantatges principals dels sensors químics.

Avantatges	Desavantatges
<ul style="list-style-type: none">• Dispositius petits i robustos• Resposta força ràpida• Producció massiva i baix cost• Integració del procés analític• Possibilitat d'obtenir multisensors• Apta per la monitorització de paràmetres i aplicacions <i>in situ</i>.	<ul style="list-style-type: none">• Deriva• Fenòmens d'histeresi• Pobre selectivitat (en alguns casos en concret)

1.1.1 CAMPS D'APLICACIÓ GENERAL

Fins el moment, s'han desenvolupat un gran nombre de sensors i biosensors la classificació dels quals es pot dur a terme en funció dels paràmetres mesurats, del tipus de tecnologia emprada en la seva construcció, la seva interacció amb la mostra (invasiva, mini-invasiva o no invasiva), tenint consideracions de marketing o bé tenint en compte el camp d'aplicació.

Així com el nombre de sensors descrits a la literatura és enorme també ho són els possibles camps d'aplicació [3]:

- *Recerca bàsica.* Estudi de processos electroquímics en dissolució i de cinètica de reaccions; determinació de conductivitat de dissolucions, de constants d'estabilitat, de coeficients de difusió d'ions en sòls o de paràmetres cinètics en processos enzimàtics.
- *Control mediambiental.* Anàlisi i determinació de contaminants en aigües residuals, potables, subterrànies i superficials, anàlisi de sòls i fertilitzants, determinació de traces de gasos en l'atmosfera. Un gran nombre de sensors i equips s'han desenvolupat per tal d'oferir al mercat la possibilitat de millorar el control i la monitorització de paràmetres d'interès mediambiental [4-17]. Els treballs existents es poden classificar en dos grans grups en funció de la línia de treball seguida, línies marcades per la diferent visió global del sistema emprat. Així es pot diferenciar entre la monitorització més clàssica, amb l'ús de sistemes automàtics d'anàlisi (equips portàtils que empen tècniques convencionals) i la monitorització més moderna, amb una visió més simplificada del sistema, emprant sondes robustes i senzilles que poden ser aplicades *in situ*.

El desenvolupament d'equips automàtics d'anàlisi ens permet monitoritzar *on-line* paràmetres d'interès, gràcies, en alguns casos, de la proximitat dels equips i la presa de mostra (que sol ser automatitzada). La combinació de tècniques de flux, com el FIA o el SIA, i tècniques analítiques clàssiques com l'absorció atòmica, l'espectrofotometria, la colorimetria o la potenciometria doten als equips d'una elevada versatilitat i exactitud.

Tot i que en aquesta classe d'equips els sensors ocupen un lloc privilegiat (permeten simplificar el disseny dels analitzadors) és en el desenvolupament de sondes (per a mesurar *in situ*) on juguen un paper important. El desenvolupament d'aquests equips implica l'ús d'un sistema detector el més simple possible, amb un manteniment mínim, robust, senzill i econòmic. Dins del món de la química analítica, els sensors s'adapten a aquestes exigències d'aquesta novedosa filosofia de treball. En l'actual estat de desenvolupament es disposa d'un nombre reduït de dispositius però l'ús d'aquests com a indicadors de qualitat ambiental ja ens permet visualitzar els avantatges d'aquesta nova metodologia, tot i que impliqui una inevitable reducció de l'exactitud i precisió de les mesures.

- *Anàlisi clínica.* Desenvolupament de dispositius portàtils per tal de mesurar mostres tant complexes com saliva, teixits, líquid amniòtic, sang, plasma o orina fora dels laboratoris (en centres hospitalaris d'urgències, visites domiciliaries o ambulàncies). Els estudis s'han centrat en la mesura de paràmetres com O₂, CO₂, pH, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Cl⁻, glucosa, creatinina, urea o colesterol entre altres [18-21]. El cas més emblemàtic d'analitzador portàtil per l'anàlisi clínic i per a ús personal és el biosensor de glucosa per a diabètics (MediSense Products, Bayer, Roche o Medical). Basats en biosensors de glucosa d'un sol ús, estan fabricats amb tecnologia serigràfica (*screen printing*) on l'element de reconeixement és l'enzim glucosaoxidasa (deposat sobre un suport litografiat de grafit, on es situarà una gota de sang del pacient). En tots els casos, la tira litogràfica és d'un sol ús i l'analitzador cal calibrar-lo al cap de unes 40-50 determinacions.

Altres vies d'investigació són el desenvolupament de sensors i biosensors implantables en éssers vius [21] o bé de bioxips o DNA-xips. En el primer cas, l'estudi encara està en fase de desenvolupament donat al nombre de paràmetres que calen estudiar com la biocompatibilitat dels materials emprats per desenvolupar els sensors, l'estabilitat del senyal o el calibratge del sensor un cop implementat *in vivo* [19-23]. El desenvolupament de sensors amb material genètic immobilitzat o fixat obre un novedós i ampli camp de treball i recerca [24,25] que serà de gran utilitat en l'anàlisi de proteïnes, de DNA, d'aliments transgènics o de material genètic divers.

- *Processos industrials i agroalimentaris.* Aplicació en camps com l'agricultura, l'alimentació/consum, la higiene, l'automòbil, el farmacèutic o la domòtica. L'ús d'equips portàtils, de baix cost i d'ús fàcil permet millorar la monitorització dels processos, incrementant la qualitat del producte, rebaixant el cost de producció i minimitzant l'impacte mediambiental ocasionat per una mala gestió dels reactius i residus generats. Alguns exemples d'aplicació en l'indústria agroalimentària podrien ser el control de processos de fermentació (etanol i sucre) o la determinació d'elements tòxics en aliments frescs com el peix (monofosfats) o la carn (sulfits) [3,26,27]. Igualment,

alguns exemples d'aplicació a l'indústria agrícola seria l'implementació de sensors (pH, ions metàl·lics, pesticides) per tal de millorar la producció agrícola, controlar l'addició de fertilitzants i minimitzar la contaminació de les aigües subterrànies i superficials.

1.1.2 SENSORS POTENCIOMÈTRICS D'ESTAT SÒLID

Dintre dels diferents tipus de sensors existents, el terme sensor químic d'estat sòlid s'empra per a definir aquells sensors formats per materials sòlids o semisòlids (semiconductors, electrolits sòlids, metalls o membranes plàstiques) i que no compten de cap element intern líquid. Cal emfatitzar que les membranes líquides selectives a ions també s'inclouen dins d'aquesta classificació, doncs l'ús d'un suport polimèric o un agent gelatinós els dona una consistència sòlida.

Els grans avantatges dels sensors d'estat sòlid són la seva versatilitat respecte la posició de l'elèctrode, la robustesa mecànica, el seu tamany que pot ser reduït, la fiabilitat i, en el cas de fabricació mitjançant tecnologies microelectròniques o serigràfiques, producció massiva i baix cost. La simplicitat d'aquests dispositius fa que el seu funcionament sigui simple en contrast amb tècniques analítiques com la cromatografia o l'espectroscòpia, entre altres, fent possible l'ús d'aquests dispositius sensors en sistemes portàtils d'anàlisi per mesurar *in situ* [28-30].

Existeixen diferents classes de sensors d'estat sòlid els quals es poden classificar segons els seus principis de transducció. Recentment, la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) [31] ha determinat les pautes per classificar els sensors químic en electroquímics, òptics, acústics, elèctrics, magnètics, termomètrics i radiomètrics [32]. Fins el moment però, el grup de sensors més desenvolupat (del que existeixen més aplicacions i publicacions) correspon al de *sensors electroquímics*. Dins d'aquest grup s'engloben els sensors potenciomètrics, dels quals es pot destacar diferents subclasses de sensors, diferenciades segons la seva tecnologia de fabricació: elèctrodes selectius a ions i de fil recobert (ISEs i CWE), elèctrodes de capa gruixuda (Thick Film Sensor) i transistors d'efecte de camps sensibles a ions (ISFETs).

Els tres primers es poden agrupar com a elèctrodes convencionals respecta els Transistors d'efecte de camps sensibles a ions (ISFETs).

1.1.2.1 Elèctrodes selectius d'ions

Els elèctrodes selectius d'ions són sensors potenciomètrics formats per un element de reconeixement químic i un transductor, essent la membrana la part que genera la informació química (ja en el domini elèctric). La Figura 1.5 mostra els diferents tipus d'elèctrodes selectius d'ions que es poden trobar a la bibliografia [34,35] les diferències dels quals resideixen fonamentalment en la membrana emprada per a obtenir el sensor.

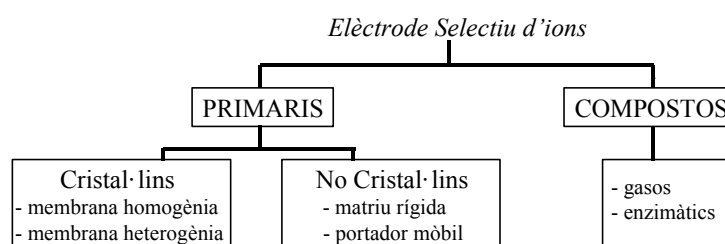


Figura 1.5. Classificació dels elèctrode selectius d'ions en funció de la membrana.

En els *elèctrodes cristal·lins* de membrana homogènia, aquesta és un material cristal·lí preparat a partir d'un únic compost (com LaF_3 o Ag_2S) o bé de la mescla homogènia de compostos com els anomenats anteriorment. Així, per la detecció de Cl^- , Cd^{2+} o Cu^{2+} es poden emprar mescles de $\text{Ag}_2\text{S} / \text{AgCl}$, $\text{Ag}_2\text{S} / \text{CdS}$ i $\text{Ag}_2\text{S} / \text{CuS}$ respectivament. Per altre banda, els elèctrodes cristal·lins de membrana heterogènia estan formats per substàncies com les anteriors mesclades amb alguna matriu inert, com silicona o PVC.

En els *elèctrodes no cristal·lins* la membrana és un suport que conté una espècie iònica (catiònica o aniònica) o neutre responsable de la selectivitat de la resposta. En funció de la naturalesa de la membrana, podem parlar d'elèctrodes de matriu rígida i d'elèctrodes de portador mòbil. En els primers, la membrana és una capa polimèrica o vidre i les característiques intrínseques del polímer (poliestiré sulfonat, politetrafluoretilé sulfonat o policlorur de vinil aminat) o del vidre (silicats o òxids metàl·lics) determinen la selectivitat de la membrana i per tant, la selectivitat de l'elèctrode. En el cas dels elèctrodes de portador mòbil, la membrana conté una espècie responsable de la selectivitat (ionòfor) que es dissol en un solvent orgànic per posteriorment mesclar-ho amb un suport inert (com pot ser el PVC). A la Taula 1.3 es descriuen algunes de les espècies més emprades com a elements de reconeixement així com els dels solvents orgànics més emprats per a la obtenció de membranes.

Finalment cal diferenciar els *elèctrodes selectius d'ions compostos*. Aquests, a diferència dels primaris, estan formats per un elèctrode selectiu d'ions cobert per una segona capa o

membrana. La naturalesa d'aquesta segona capa determinarà la resposta final del sensor. Així si la segona membrana és permeable a gasos (com el sensor de CO₂) o conté un enzim (com urea o glucosa), tindrem elèctrodes sensibles a gasos o de substrat enzimàtic, respectivament.

Taula 1.3. Ionòfors i solvents més emprats per la obtenció de membranes de PVC.

Espècie	Ionòfor	Solvent Orgànic
H ⁺	tri-n-dodecilamina	di-n-octilfenilfosfonat
Na ⁺	ETH 157	diocetilsebacat
K ⁺	valinomicina	adipat de bis(1-butilpentil)
NH ₄ ⁺	nonactina	ftalat de dibutil
NO ₃ ⁻	nitrat de tetra (n-dodecil)amoni	trioctilfosfonat
Ca ²⁺	bis-di(4-1,1,3,3-(tetrametilbutil)fenil)fosfonat	orto-nitrofenilfosfonat
Mg ²⁺	ETH 1117	
Tensoac. Aniónic	sal d'amoni quaternàries de detergents aniónics	

La substitució de la referència interna líquida per materials de contacte sòlids constitueix un gran avenç dins del món dels elèctrodes selectius doncs li confereix al sensor una major robustesa i versatilitat mecànica. És dins d'aquest concepte on cal destacar la utilització de la resina conductora de grafit com a material de referència interna sòlida, material àmpliament utilitzat en el Grup de Sensors i Biosensors (GSB). Ofereix com a principals avantatges el seu baix cost, la facilitat d'obtenir altres materials amb característiques diferents (adaptables a cada configuració i característiques del sensor) i la seva mal·leabilitat [35-39]. Gràcies a aquesta última característica, es poden construir sensors amb configuracions tant diferents com les tubulars (per anàlisi en flux) o planes. La deposició de membranes de portador mòbil directament sobre grafit així com la combinació d'aquest material amb elements biològics (obtenint biocomposites per desenvolupar biosensors amb superfícies fàcilment renovables) ha donat lloc a un gran nombre de publicacions en el GSB, fet que el consoliden com a un grup pioner en aquest camp.

1.1.2.2 Elèctrodes de capa gruixuda (*Thick Film Sensors*)

Per tal d'automatitzar el procés de fabricació dels sensors, s'han descrit a la bibliografia diverses alternatives entre les que cal destacar l'ús de tècniques serigràfiques i microelectròniques per tal d'obtenir sensors plans. Els sensors de capa gruixuda (*Thick-Film sensor*) sorgeixen com una alternativa que està a cavall entre l'obtenció manual dels elèctrodes selectius d'ions i la fabricació automàtica dels sensors de capa fina amb tecnologia microelectrònica [40-44].

Un elèctrode de capa gruixuda és una dispositiu format per la deposició de diferents capes (pistes, compòsit conductor i/o membranes) sobre un substrat o suport físic emprant la tècnica serigràfica (*screen printing*). Gràcies a aquesta tècnica es poden construir, de forma automatitzada i quasi massiva, sensors mecànicament robustos i plans. Els gruixos de les capes deposades oscil·len entre 10 i 50 μm . Es pot parlar d'automatització global del procés de fabricació si les diferents capes inclouen la deposició tant de capes de connexions elèctriques com de la pasta conductora, el material de reconeixement i les capes d'encapsulant [40].

En funció tant del disseny del transductor com del material emprat per a obtenir la membrana s'obtidran sensors potenciomètrics o amperomètrics. La utilització de biocomposites permet obtenir, a més, biosensors robustos i de fàcil construcció. El baix cost d'aquest tipus de sensor així com la seva fàcil i ràpida obtenció els fan ideals per aplicacions d'un sol ús. En el cas dels immunosensors es minimitza el problema derivat de la interacció irreversible antígen-anticòs (regeneració de la membrana). Això els fa força atractius sobretot per aplicacions biomèdiques o per a determinats usos en la indústria alimentària. S'han publicat nombrosos treballs on es descriu la mesura de paràmetres tant diversos com glucosa, àcid làctic o màlic, fenols, àcid ascòrbic, amines, urea, colesterol, etanol, pesticides o herbicides [45-56]. La implementació de circuits o capes fines (fetes amb altres tecnologies) sobre el suport emprat pot donar lloc a dispositius híbrids, de gran versatilitat.

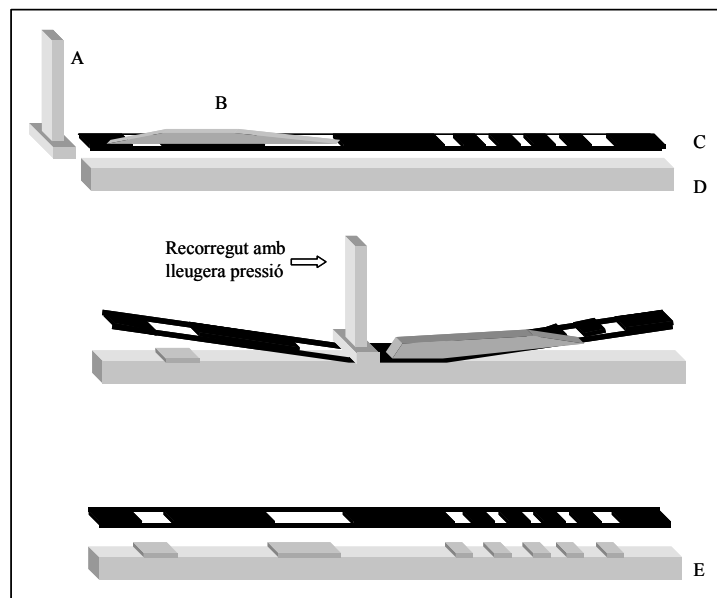


Figura 1.6. Definició d'una capa per serigrafia. A.-Pinzell; B.- Pasta o tinta a depositar; C.- Malla amb el dibuix que es vol serigrafiar; D.- Suport inert; E.- Suport serigrafiat. La pasta o tinta és estampada al suport fent lliscar aquesta per la malla mitjançant el pinzell i una lleugera pressió.

1.1.2.3 Transistors d'efecte de camp sensible a ions (ISFETs)

Aprofitant la tecnologia associada al desenvolupament dels ISEs i a partir del gran avenç que han experimentat les tecnologies microelectròniques, s'han desenvolupat sensors basats en Transistors d'Efecte de Camp Selectius a Ions (ISFETs). El seu principal avantatge prové del seu petit tamany (de l'ordre de mm) que resulta idoni per a aplicacions amb un volum petit de mostra (anàlisi clínica o biomedicina) i per aplicacions *in situ* (indústria de l'automòbil, domòtica o control ambiental) [57-59]. La seva fabricació massiva permet abaratir els costos i per tant pensar en la filosofia de sensor d'un sol ús, aspecte important en camps com la biomedicina. L'inconvenient d'aquests sensors, però, és l'alt cost inicial de la infraestructura requerida per la seva fabricació [60-65].

Bergveld, l'any 1970, va descriure el primer ISFET tot i que no va ser fins l'any 1972 quan va publicar la descripció i el funcionament d'aquests dispositius [57]. Consistia en un transistor MOS (metall-òxid-semiconductor) al qual s'havia eliminat el metall de la porta quedant el SiO₂ en contacte amb la solució. El dispositiu responia a variacions de pH i d'ions Na⁺ anàlogament als elèctrodes de vidre de pH, tot i que la resposta no s'ajustava als mecanismes descrits per a aquests. Per tal de definir els mecanismes de resposta dels ISFETs es van proposar teories com el model de les interfícies òxid-electrolit i el model dels centres actius que es descriuran detalladament en § 1.1.2.3.3. La substitució o incorporació de nous materials com el Si₃N₄, Al₂O₃ o el Ta₂O₅ milloraren les característiques de resposta dels sensors desenvolupats.

1.1.2.3.1 Característiques dels ISFETs

Un ISFET es pot definir com el resultat de la combinació de la tecnologia microelectrònica i la dels elèctrodes selectius d'ions (ESI) (Figura 1.7). Per tant, la seva evolució es pot explicar partint del principi de funcionament d'un sensor potenciomètric ISE. En aquest, el senyal obtingut (d'alta impedància i originat a partir d'un fenomen químic i transformat en un senyal elèctric per la membrana) es portat a un amplificador (transistor FET amb porta metàl·lica). Si el cable que connecta l'ISE i l'amplificador és escurçat i la membrana es diposita directament sobre la porta de transistor (substituint la porta metàl·lica) s'obté el dispositiu ISFET que fa alhora les funcions de sensor i amplificador del senyal.

Tot i que un ISFET es pot considerar un sensor potenciomètric pel seu senyal de sortida (potencial) existeixen diferències importants que cal tenir en compte respecte altres sensors com poden ser els ISEs i els elèctrodes de capa gruixuda[66]. Els ISFETs tenen una baixa impedància de sortida, donat que el gruix de les membranes i capes que el formen. A part, el senyal ja és prèviament amplificat (degut al transistor). Això dóna lloc a que no es

requereixen connexions aïllades i poden utilitzar-se cables elèctrics més llargs. També cal dir que la resposta d'un ISFET de pH és molt més ràpida que la resposta d'un ISE doncs el mecanisme de resposta no depèn de processos de difusió de l'ió a través de la membrana. Gràcies a l'ús de la microelectrònica, es poden integrar en el mateix xip del sensor circuits de tractament del senyal i de compensació, obtenint sensors intel·ligents (*smart sensor*).

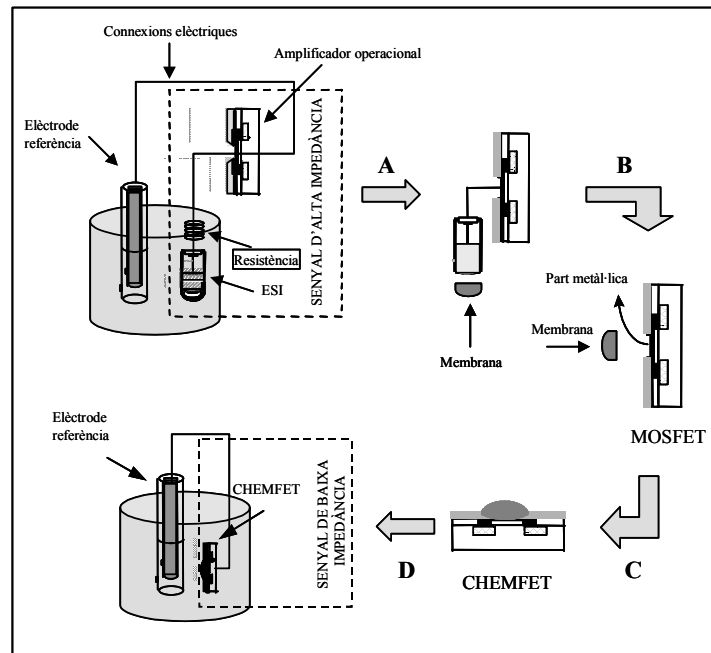


Figura 1.7. Evolució d'un CHEMFET a partir d'un ESI.

Els ISFETs també presenten alguns desavantatges (alguns inherents al propi transistor i altres de tipus tecnològic) que cal conèixer i tenir en compte. Com a problemes intrínsecs, cal destacar l'efecte de la temperatura, la deriva i la sensibilitat òptica d'aquests. És conegut que existeix una dependència, força complexa, de la resposta dels ISFETs vers la temperatura que prové d'una banda del transistor i de l'altra del potencial de la interfície òxid-electrolit. La deriva dels ISFETs depèn del material de porta i els mecanismes responsables d'aquesta no es coneixen exactament. Algunes hipòtesis apunten a que es deu a problemes de difusió iònica a través de la interfície òxid-electrolit o a efectes d'estat sòlid del transistor. Finalment, la sensibilitat òptica es deu a la fotosensibilitat dels dispositius semiconductors que es manifesta en petits corrents en el canal n. Finalment, com a problemes tecnològics, menys importants, associats als ISFETs cal mencionar la encapsulació i la deposició de les membranes selectives, que es realitza tradicionalment de forma manual.

Els ISFETs són intrínsecament sensors de pH. Un fet que a ampliat les possibilitats d'aplicació dels dispositius tipus ISFETs ha estat la deposició de membranes selectives a ions sobre la porta d'aquests dispositius, donant lloc als CHEMFETs. Les primeres membranes deposades sobre ISFETs van ser les membranes amb matriu polimèrica de PVC,

desenvolupades per a ISEs [58-62]. Actualment, s'estudien altres possibilitats més avantajoses com membranes que utilitzen polímers fotocurables que fan compatible la deposició de la membrana amb la resta del procés fotolitogràfic de fabricació del sensor (veure § 1.1.3).

Per tal de comprendre el funcionament d'un ISFET, primer de tot és necessari parlar dels processos associats al comportament de materials semiconductors, de les estructures MOSFET i l'efecte de camp, per finalment parlar de la Teoria dels Centres Actius.

1.1.2.3.2 Comportament dels semiconductors - Efecte de camp

Els ISFETs són dispositius fabricats a partir de materials semiconductors. Un semiconductor és un material que té una resistivitat intermitja entre la dels conductors i els aïllants. La capacitat de conducció d'aquests materials varia segons el dopatge d'àtoms. L'element semiconductor més utilitzat és el silici (amb quatre electrons de valència). Si el semiconductor es dopa amb àtoms amb cinc electrons a la capa de valència (per exemple el fòsfor) es crea un excés d'electrons que es poden moure lliurement en el si del material. Aquests semiconductors s'anomenen de tipus N (veure Figura 1.8.b). La conducció vindrà donada pels electrons, portadors majoritaris de càrrega. Si el material es dopa amb àtoms amb tres electrons de valència (per exemple el bor) es crea una deficiència d'electrons a la capa de valència del silici, anomenats forats, que poden ser ocupats per electrons veïns. Aquests semiconductors s'anomenen de tipus P (veure Figura 1.8.c). En aquest cas, els portadors majoritaris de càrrega són els forats responsables de la conducció.

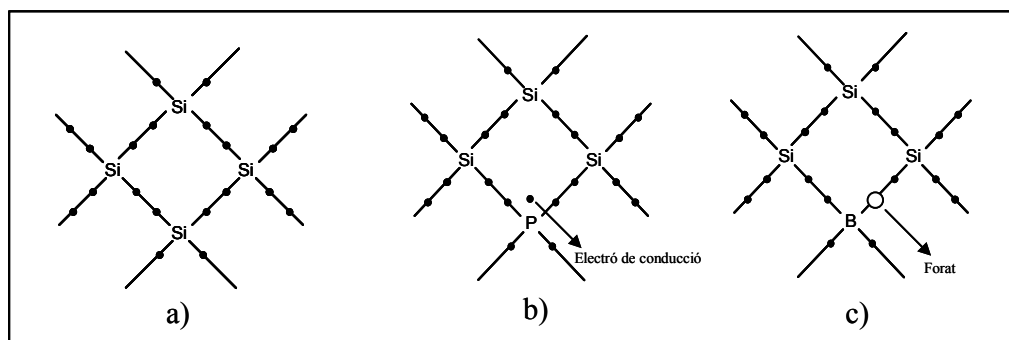


Figura 1.8. Estructura d'un material semiconductor, silici. a) sense dopar. b) dopat amb un àtom de fòsfor (tipus N). c) dopat amb un àtom de bor (tipus P).

Un transistor d'efecte de camp (*FET, field effect transistor*) consta d'un semiconductor de tipus P o N que actua com a substrat, en el qual (mitjançant una implantació o difusió) s'hi creen dues regions de naturalesa diferent a la del substrat (N si el substrat és de tipus P o P si

el substrat és de tipus N). Aquestes dues regions s'anomenen font i drenador. Damunt de la superfície del semiconductor, es deposa una capa d'òxid aïllant (SiO_2). Finalment, a la zona de la porta, entre la font i el drenador, i damunt d'aquestes es deposa una capa de metall que actua de contacte elèctric. L'estructura que en resulta (Figura 1.9) s'anomena *MOSFET* (Metal-Oxid-Semiconductor FET) [67].

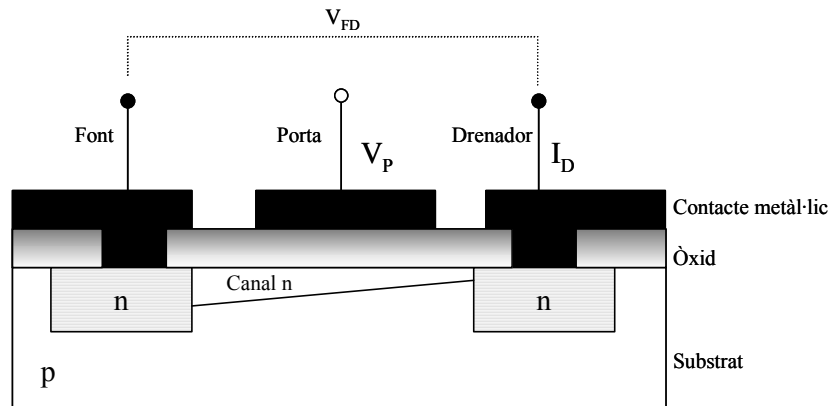


Figura 1.9: Estructura d'un MOSFET

Si s'aplica sobre la porta del MOSFET un potencial positiu, V_P , superior al potencial llindar, V_{LL} , es crea una zona carregada d'electrons entre les zones de la font i el drenador, anomenada canal N. Si s'aplica un potencial entre la font i el drenador, V_{FD} , es crea un corrent entre aquestes dues zones i el canal N. Aquest corrent, I_D , pot ser modulats pel potencial aplicat a la porta, V_P , per a un valor constant de V_{FD} . Aquest efecte s'anomena *Efecte de Camp*. De l'expressió següent, es veu com aquests paràmetres estan relacionats entre ells.

$$I_D = \mu \cdot C_{OX} \cdot \frac{W}{L} \left[(V_P - V_{LL}) \cdot V_{FD} - \frac{1}{2} \cdot V_{FD}^2 \right]$$

on μ és la mobilitat dels electrons en el canal N, W i L són, respectivament, l'amplada i la longitud del canal i C_{OX} és la capacítància de l'òxid.

1.1.2.3.3 Funcionament dels ISFETs

En un ISFET, el metall de la porta d'un MOSFET és substituït per a una capa fina d'òxid inorgànic (SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 o Ta_2O_5) que actua com a membrana sensible als ions H^+ . Per a tancar el circuit es requereix un elèctrode de referència (Figura 1.10). Al variar la concentració de protons en la solució de treball, es crea un potencial a la interfície òxid de porta-electrolit i per tant un potencial de porta, V_P , que modula el pas de corrent entre la font i

el drenador. En variar aquest potencial de porta, mantenint el potencial entre la font i el drenador (V_{FD}) constant, es pot relacionar la concentració dels H^+ amb el corrent del canal N , I_D .

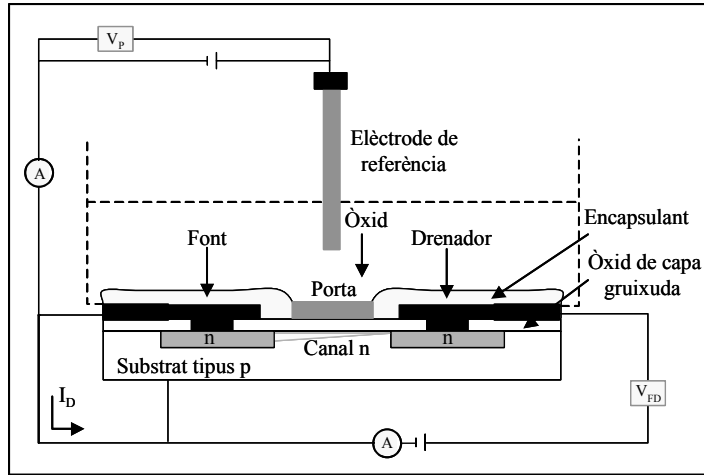


Figura 1.10. Esquema del funcionament d'un ISFET.

El model que explica la interacció de l'electrolit amb l'òxid de porta d'un ISFET s'anomena Teoria dels Centres Actius i permet definir els mecanismes que tenen lloc en un pla molt superficial de l'òxid que actua com a membrana. Els grups hidròxids del SiO_2 actuen com a centres actius que es poden carregar positivament, guanyant un H^+ , negativament, perdent un H^+ , o restar neutres. L'estructura d'aquesta capa es pot apreciar a la Figura 1.11. Segons la càrrega total present sobre la superfície de l'òxid, i per tant del pH de la solució, varia el potencial de porta (V_p) causant una variació en el corrent (I_D) entre el drenador i la font. Per tant, la variació de I_D és proporcional al pH de la solució.

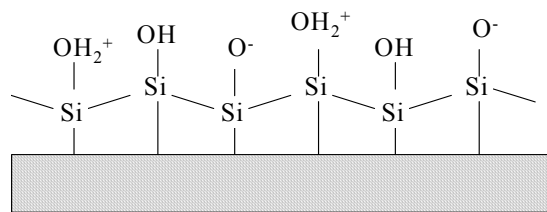


Figura 1.11. Estructura de la interfície òxid de porta-electrolit, segons la teoria dels Centres Actius.

Aquesta teoria permet arribar a una expressió simplificada, que relaciona el potencial de la superfície de l'òxid i el pH de la solució:

$$\psi_0 = 2.303 \frac{KT}{q} \frac{\beta}{\beta + 1} (pH_{pzc} - pH)$$

on Ψ_0 és el potencial de la interfície òxid-electrolit, β és una constant que depèn de les característiques de l'òxid de porta, pH_{pzc} és el pH en el punt on la càrrega neta deguda als centres actius és zero, T la temperatura, q la càrrega de l'ió, K és una constant (relació entre la constant dels gasos i la constant de Faraday) i pH el de la solució. A partir d'aquesta expressió, es pot deduir que la resposta d'un ISFET pot ser quasi nernstiana per a valors de β elevats. Els diferents òxid inorgànics (SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 o Ta_2O_5) que es poden dipositar a la superfície d'un ISFET i que actuen com a membranes sensibles als ions H^+ tenen valors diferents de β . Per exemple, amb l'ús de SiO_2 ($\beta = 0.14$) s'obtenen respostes subnernstianes i poc lineals respecte al pH mentre que amb Al_2O_3 ($\beta = 4.8$) s'obtenen pendents quasi nernstians amb una bona linealitat en tot el rang de pH [68].

1.1.3 MEMBRANES SELECTIVES A IONS

Tal i com s'ha comentat anteriorment, un gran avenç en el desenvolupament de sensors potenciomètrics d'estat sòlid ha estat la deposició (sobre la superfície del transductor) de membranes selectives a ions per tal de selectivitzar la resposta del sensor respecte a diferents ions. El principi de funcionament dels sensors amb membranes selectives a ions es basa en processos de transferència de càrrega i per tant, la resposta dels sensors modificats depèn bàsicament de la membrana aplicada i les seves característiques.

Les membranes estan formades, essencialment, per tres components: el ionòfor (o element de reconeixement), el dissolvent mediador o plastificant i una matriu polimèrica. Cal escollir el ionòfor més adequat en funció del grau de selectivitat vers l'ió a determinar així com de la seva estabilitat i solubilitat en el solvent mediador. El solvent mediador (plastificant) confereix a la membrana la seva consistència plàstica a més de permetre incorporar i retenir en el seu *sinus* el ionòfor (normalment en quantitats molt inferiors). Per aquest motiu el solvent mediador haurà de tenir una baixa solubilitat en aigua, una elevada viscositat, ha de ser estable i ha de ser favorable per a la selectivitat de l'ió a determinar. Finalment, el polímer és el component que permet fixar els altres components dins d'una xarxa tridimensional. Ha de ser soluble en un dissolvent volàtil adient necessari per obtenir membranes més homogènies.

Si no es té en compte el desenvolupament de l'elèctrode de calci de Ross l'any 1967, sense dubte l'avenç més important dins del món dels sensors va ser l'ús del PVC (Thomas el va proposar l'any 1970) com a material polimèric per a construir membranes. Per primer cop, es van immobilitzar els components del còctel sensor en aquest material per tal de produir un film polimèric amb característiques semblants a les dels primers elèctrodes selectius de membranes líquides. Aquest fet es deu a que la majoria dels materials emprats fins el moment

per desenvolupar els clàssics elèctrodes de membrana líquida són, en general, uns excel·lents plastificants del PVC, obtenint-se film homogenis, flexibles i amb una excel·lent estabilitat mecànica. Com a terme general, les composicions d'aquestes membranes són d'un 30% en pes de PVC, un 70% de plastificant i al voltant d'un 1% d'ionòfor. Els components es dissolen en tetrahidrofurà, el qual homogeneïza la mescla i després, al evaporar-se, permet obtenir films de diferent gruix, transparents i flexibles. Finalment cal destacar que el desenvolupament d'aquestes membranes és simple i ofereix la possibilitat d'obtenir diverses configuracions de sensors.

L'ús de Transistors d'Efecte de Camp com a sensors químics ha comportat el replantejament de la utilització de les membranes de PVC degut principalment a la falta d'adherència d'aquestes membranes sobre la superfície silanitzada dels ISFETs i la incompatibilitat dels processos de deposició de les membranes de PVC amb la tecnologia de fabricació del sensor.

Tot i que en la literatura apareixen nombrosos treballs d'ISFETs amb membranes de PVC [68-74], degut a la seva història lligada als ISEs, en els darrers temps s'han estudiat alternatives per a millorar l'adherència de les membranes sobre la superfície de l'ISFET. Algunes solucions descrites a la literatura han estat :

- Silanització : modificació química de l'òxid de la porta de l'ISFET per a poder-hi fixar la membrana per mitjà d'enllaços covalents [75].
- Utilització de capes intermitges entre la porta i la membrana que permeten una millor adherència de les membranes de PVC [76,77].
- Utilització de PVC modificat químicament [78].
- Utilització de polímers fotocurables que s'adhereixin sobre la porta de l'ISFET després de la seva silanització [79-82].
- Utilització de polímers fotocurables com a materials encapsulants i d'anclatge de la membrana mitjançant configuracions tipus sandwich [83,84].

Dins d'aquestes alternatives, l'ús de polímers fotocurables ha demostrat ser la més viable ja que permet emprar tecnologia compatible amb la tecnologia fotolitogràfica associada a la fabricació de l'ISFET. D'aquesta forma, el procés de deposició de la membrana es pot integrar en el procés total de fabricació del sensor (a nivell d'òbvia) i l'automatització del procés de deposició permet obtenir, a més, resultats més reproduïbles. Amb la silanització prèvia de la porta, les membranes fotocurables es poden fixar químicament sobre la superfície de l'ISFET millorant d'aquesta forma la seva adherència. A més, el procediment de deposició de les membranes fotocurables és fàcil i més ràpid que el de les membranes de PVC, doncs la polimerització s'obté en segons per radiació amb llum UV o visible. Pertant, no es necessita temps d'espera perquè el dissolvent s'evapori com en el cas del PVC.

S'han descrit algunes membranes d'aquest tipus a la literatura. Els polímers més emprats són polisiloxans [85], polimetacrilats [86] i poliuretans [87-94]. Aquests últims han estat estudiats àmpliament en el GSB per a desenvolupar sensors com per analitzar calci, potassi, nitrats, amoni, monocloracètic, urea, glucosa o tensoactius aniònics.

Una membrana fotocurable està formada pels mateixos components sensors que les membranes de PVC (ionòfor, plastificant i polímer). Aquest últim, però, conté un monòmer o oligòmer, un agent reticulant o diluent (l'entrecruador) i un fotoiniciador. A la Figura 1.12 podem veure els diferents components d'una membrana de PVC i els d'una membrana fotocurable.

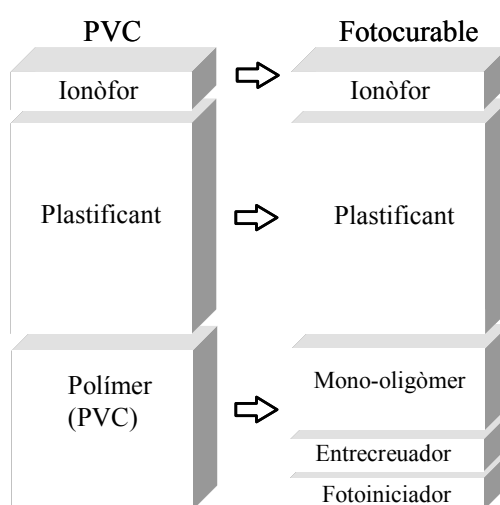


Figura 1.12. Components d'una membrana de PVC i d'una membrana fotocurable.

El monòmer o oligòmer constitueix la unitat bàsica que forma la xarxa tridimensional. Els monòmers amb grups acrilats o metacrilats, que són susceptibles de polimeritzar per via radicalària, són els més emprats. Els monòmers es poden classificar segons els diferents grups funcionals que defineixen les característiques del polímer final (epoxis, uretans o èters, entre altres). L'agent diluent s'empra per a reduir la viscositat del polímer i a la vegada es pot utilitzar per augmentar el reticulat de la membrana. Afecta a les característiques físiques i químiques del polímer. Finalment, el fotoiniciador és el compost (bàsicament acetofenones i propanones) que, amb radiació, forma radicals molt reactius que inicien la reacció radicalària.

La polimerització es desenvolupa seguint una reacció en cadena de radicals lliures, convertint monòmers i oligòmers de baix pes molecular en sistemes altament entrecruats i polímers resistents químicament. L'evolució del mecanisme de reacció es pot resumir en les següents etapes: generació de radicals lliures, iniciació de la polimerització dels monòmers acrilats,

propagació i acabament de la reacció. Les diferents etapes de la reacció de polimerització s'esquematitzen en la Figura 1.13.

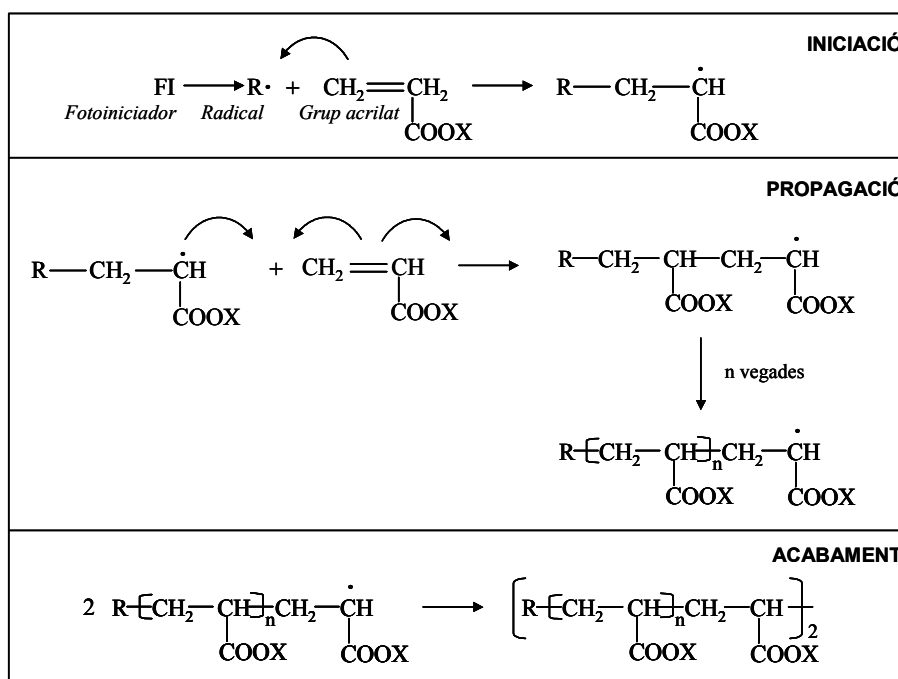


Figura 1.13. Evolució del mecanisme de fotopolimerització.

En un primer pas, el fotoiniciador absorbeix la llum UV per formar un radical iniciador. Aquest radical indueix un creixement polimèric en cadena limitat, en absència d'oxigen, per un procés d'acoblament radical-radical. Assumint una cinètica d'estat estacionari, la velocitat de reacció és proporcional a l'arrel quadrada de la intensitat de la llum incident i a la concentració de monòmer. Conseqüentment, aquests dos factors són els únics que poden afectar a la velocitat de polimerització. Diferents estudis han demostrat que la presència d'oxigen en el medi de reacció genera un procés de peroxidació, reduint la concentració de radicals lliures (es consumeixen 8 molècules d'oxigen per cada molècula de radical generat) [95]. Aquest fenomen conegut com *quenching* (inhibició) provoca que la polimerització no sigui complerta. Per evitar-ho s'empra un film entre el polímer i la llum impermeable a l'oxigen i transparent a la llum (ex. Mylar film).

1.2 SENSORS QUÍMICS EN AGRICULTURA

La preocupació creixent pel medi ambient ha prioritzat l'obtenció (en temps real i de forma continua) de més i millor informació sobre paràmetres indicadors de qualitat que caracteritzen l'estat del medi i permeten avaluar l'impacte de les activitat antropogèniques. Una d'aquestes activitats és, sense dubte, l'agricultura, que afecta principalment al sòl com a resultat de l'ús incontrolat de fertilitzants, l'ampliació o creació de noves zones de cultiu o la tala indiscriminada de boscos.

La reducció de l'impacte mediambiental ocasionat per les tècniques agrícoles passa per obtenir informació de diferents paràmetres claus que serveixin per optimitzar el procés de fertilització. L'ús de sistemes de monitorització, que puguin ser instal·lats directament en el sòl i que mesurin, en temps real aquests paràmetres (nitrats, fosfats, potassi, etc) permetrà obtenir la informació necessària per a minimitzar l'impacte negatiu de l'agricultura, optimitzant també el procés productiu. Cal destacar que tant el concepte com la filosofia de treball dels sensors encaixa perfectament dins d'aquest context.

En aplicar els sensors dins del món de l'anàlisi de sòls cal diferenciar entre dos grans tipus d'agricultura, que condicionaran la forma de treball i els objectius de l'anàlisi. Existeixen grans diferències entre l'agricultura extensiva i intensiva, que es poden agrupar d'acord amb les tècniques de cultiu emprades, els productes cultivats i la inversió inicial de capital que requereix una o altra. L'agricultura extensiva comporta el cultiu de productes bàsics pel consum (blat, patates, arròs, etc.) emprant grans extensions de terreny. Els cultius són a l'aire lliure i són fertilitzats de forma quasi homogènia. El sòl regat es converteix en el medi de suport dels cultius, d'on obtenen els elements essencials. La qualitat dels productes depèn de diferents factors entre els que cal destacar els ambientals i la heterogeneïtat del terreny.

Un món totalment a part és el de l'agricultura intensiva, que ofereix productes d'un alt cost afegit. Els cultius solen estar en hivernacles (emprant el sòl o materials inerts com a suport físic) per tal de protegir els productes. La fertilització dels cultius es converteix, aquí, en un factor important doncs ens permet controlar el ritme de creixement dels productes. Els cultius florals en són un exemple, on, gràcies al control dels paràmetres claus, s'aconsegueix la floració en èpoques molt concretes de l'any.

L'aplicació dels sensors, tenint en compte les diferències entre l'agricultura extensiva i intensiva, es pot realitzar des de dos punts de vista diferents:

1. Ús dels sensors com a eines de monitorització o com a eines d'anàlisi:

- Es poden utilitzar els sensors com a eines de monitorització per a obtenir informació de paràmetres claus en molts punts de mostreig. Aquesta informació serà clau per seguir la seva evolució al sòl i, mitjançant models, obtenir mapes de distribució i fertilitat que ajudin a minimitzar el problema de la falta d'homogeneïtat.
- L'ús dels sensors com a eines d'anàlisi obtenint informació absoluta sobre els nutrients essencials que influeixen en el cultiu.

2. Ús de sensors com a eines per obtenir informació en el domini de l'espai o del temps:

- Necessitat d'informació multi-espacial. En els cultius extensius la falta d'homogeneïtat es pot resoldre amb la utilització d'un gran nombre de sensors que generen informació en diferents punts de l'espai estudiat. En els cultius intensius, per contra, el nombre de sensors es pot reduir notablement degut a la homogeneïtat del sistema.
- Necessitat d'informació continua. Els paràmetres relacionats amb la qualitat del cultiu varien lentament amb el temps en els cultius extensius, el que possibilita l'obtenció d'informació de forma discontinua. En els cultius intensius, les variables relacionades amb la qualitat del producte varien molt més de presa, el que implica la necessitat d'obtenir informació en temps real.

La viabilitat dels sensors en l'agricultura extensiva resideix en la possibilitat d'obtenir informació *in situ*, en temps real i en situacions extremes d'efectes de matriu. Aquesta informació, però, no cal que tingui una gran precisió i exactitud ja que l'objectiu final és monitoritzar tendències de grans extensions de cultius. Això implica que els sensors han de ser fàcils d'emprar, robustos i de molt baix cost.

Molt diferent és la filosofia de treball i disseny dels sensors aplicats en hivernacles, on el ritme del creixement dels cultius exigeix el coneixement absolut i precís de les concentracions de certs nutrients essencials. L'objectiu dels sensors en aquests cas és el d'aconseguir informació del mateix nivell de precisió i exactitud que els mètodes estàndards, reduint dràsticament el temps d'anàlisi. Cal doncs, en aquest cas, emfatitzar la importància de la mesura i caldrà dissenyar sistemes que garanteixin una bona qualitat d'aquesta. La Figura 1.14 recull, de forma esquemàtica, aquestes dues filosofies de treball així com permet obtenir una visió general dels apartats que es descriuran a continuació i que fan referència als objectius finals i els mètodes per dur-los a terme.

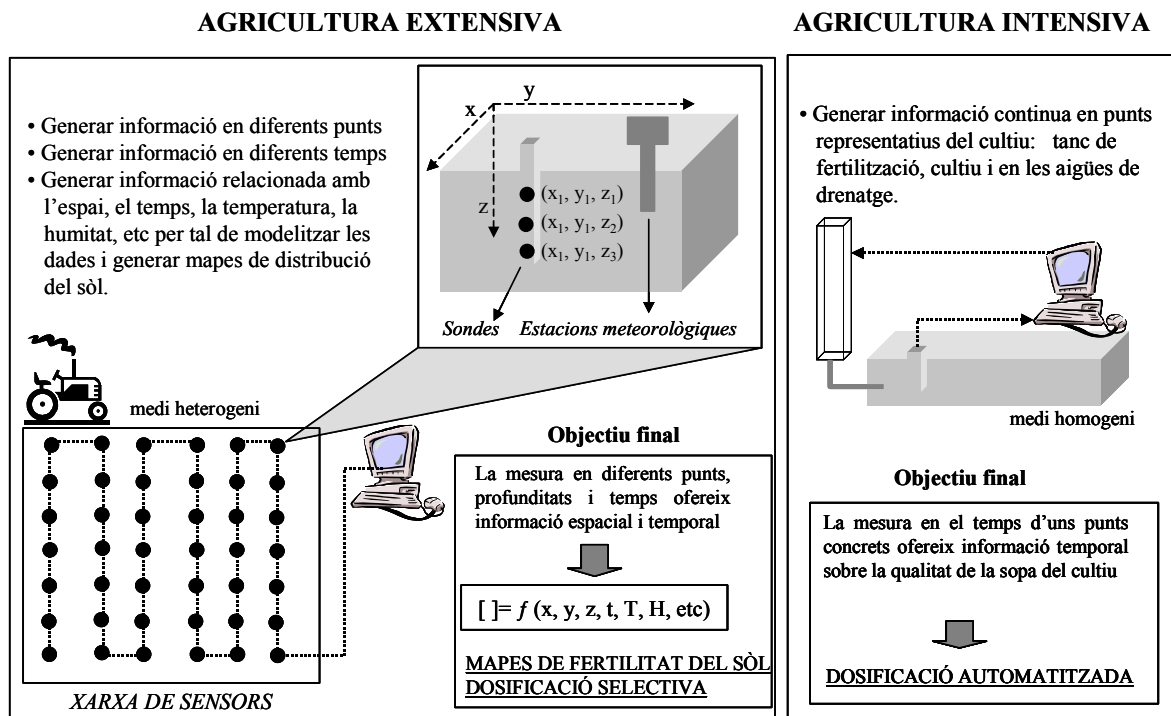


Figura 1.14: Les perspectives de futur de l'agricultura extensiva són l'obtenció d'informació de paràmetres de control emprant sensors de camp per tal de monitoritzar l'evolució de les tendències dels nutrients i generar mapes de fertilitat. Les perspectives de futur de l'agricultura intensiva són obtenir informació per optimitzar i controlar els processos associats al producte, mitjançant l'automatització del sistemes de dosificació de nutrients.

1.2.1 AGRICULTURA EXTENSIVA

L'agricultura extensiva de precisió és una nova filosofia de treball i de desenvolupament que està causant un veritable impacte dins del conservador món de l'agricultura. De fet, tant és així, que alguns autors i productors la consideren ja com la tercera revolució tecnològica. Aquesta nova filosofia aplicable a l'agricultura extensiva, desenvolupada als Estats Units des dels inicis de la dècada dels 70, prioritza l'optimització del procés de producció agrícola basant-se en la monitorització de paràmetres claus que influeixen en el creixement del cultiu emprant xarxes de sensors [98-106] (Figura 1.15).

Tradicionalment, les tècniques de producció agrícola consideren, més per necessitat que per desconeixement, que les àrees a tractar són homogènies. Les mostres de terra són preses i analitzades discretament per tal de realitzar una mitjana final de l'estat del sòl. D'aquesta forma, els fertilitzants aplicats no atenen a les necessitats reals del cultiu sinó a un compromís de tota l'àrea tractada. En conseqüència, la producció no és uniforme i en alguns casos, per tal de millorar-la, s'apliquen excessos de fertilitzants incrementant notablement el cost.

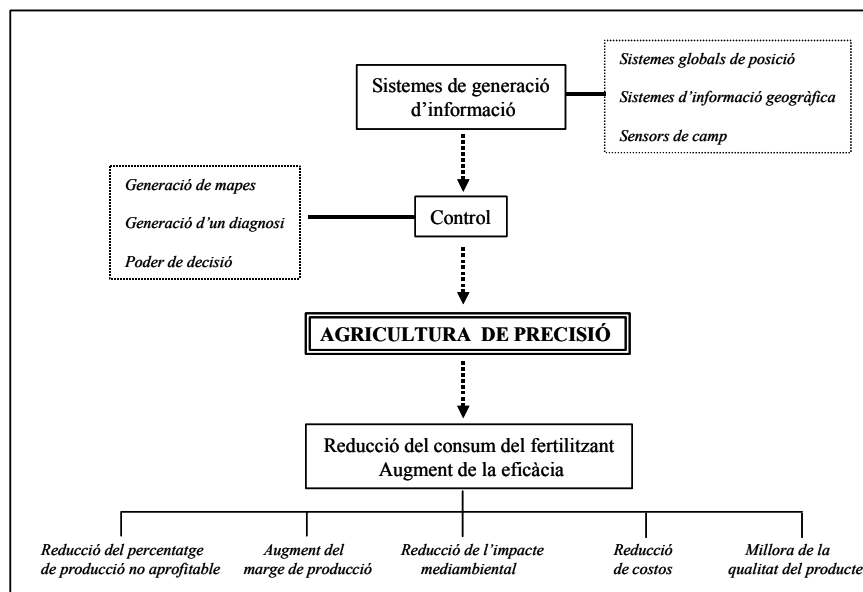


Figura 1.15: Interacció dels diferents elements de l'agricultura de precisió.

És dins d'aquest marc de millora del rendiment de producció i de la qualitat del producte que sorgeix el concepte d'agricultura de precisió. Per tal de realitzar una dosificació selectiva del fertilitzant, s'ha de tractar de forma específica les diferents àrees d'una extensió, el que s'aconsegueix seguint mapes de fertilitat del sòl que indiquin les àrees més deficientes i les més riques en nutrients. Les eines que calen per generar aquests mapes són:

- *Sensors de camp (FS, Field sensors)*

La generació d'informació de paràmetres químics i físics relacionats amb la qualitat del sòl en diversos punts, en temps real i de forma automatitzada s'aconsegueix amb l'ús de sensors de camp. Les grans cases de maquinària agrícola com Case-IH i Deere han desenvolupat en la darrera dècada eines que faciliten el coneixement de l'estat del sòl a partir de mesures de conductivitat, humitat, temperatura i mesuradors de flux de producció. Actualment, s'estan desenvolupant sondes per tal de ser inserides directament en el sòl i que ofereixen informació *in-line* així com altres sistemes de mesura *on-line* que relacionen la qualitat del cultiu (falta de nitrogen principalment) amb mesures per reflectància (verdor del cultiu).

- *Sistemes globals de posició (GPS, Global Positioning System)*

Sistema que utilitza 24 satèl·lits girant en l'espai, en òrbites definides al voltant de la terra i enviant un senyal a un receptor que processa les dades rebudes donant informació de la posició (latitud, longitud i altitud). Per tal que aquest senyal sigui precís, el senyal rebut pels satèl·lits ha de ser com a mínim una combinació de 4 satèl·lits, tot i que normalment sempre es treballa amb el senyal de 8 [107-109]. La

combinació dels sensors de camp amb els GPS ofereix la possibilitat de generar informació per àrees més concretes.

- *Sistemes d'informació geogràfica (GIS, Geographich Information System)*

Sistema generador de dades que té per funció principal obtenir, manipular i visualitzar les dades rebudes, elaborant mapes de distribució. L'obtenció de dades generades pels sensors de camp, en intervals d'hores, seria suficient per generar models de distribució o mapes de fertilitat. Amb l'ajuda dels sistemes GPS, es podrien dosificar les petites àrees de forma totalment selectiva, discriminant les àrees que necessiten una dosi major o menor.

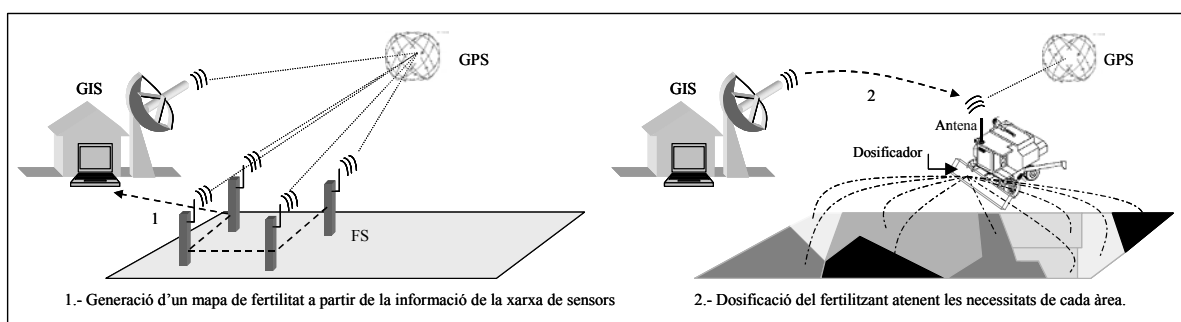


Figura 1.16: Dosificació selectiva del fertilitzant en funció de la informació rebuda pels sensors de camp (FS), el GPS i tractada pel sistema de posició geogràfica (GIS).

Actualment, hi ha nombroses cases comercials que subministren sistemes GPS i programes de software que tracten les dades obtingudes. L'objectiu principal, tant de les empreses com dels centres de recerca, és el desenvolupament de sensors capaços de ser aplicats *in situ* i mesurar paràmetres claus, com pH, potassi, nitrats, calci, fosfats o altres paràmetres químics relacionats amb la fertilitat del sòl i el creixement dels cultius. A part de les eines mencionades anteriorment, l'agricultura de precisió necessita també altres components per tal d'aconseguir una automatització global del sistema de fertilització com poden ser:

- *Equips automàtics i programables que dosifiquin els fertilitzants (bombes)*
- *Computadors i monitors que puguin ser instal·lats en camp*
- *Software fàcil d'emprar que emmagatzemi i tracti les dades*
- *Sistema de control de les noves aplicacions (Feedback Control System)*

L'agricultura de precisió és doncs una nova filosofia de treball que emergeix de la combinació de camps tant diferents com les tècniques de comunicació, els sistemes sensors generadors d'informació, el tractament de dades i finalment, de l'enginyeria i la informàtica. Es tracta de sintetitzar tota la informació per utilitzar-la en una presa de decisions útils. Tot això, ens permetrà definir l'agricultura de precisió com l'eina per garantir una millora en la

qualitat del producte cultivat, per reduir el cost de producció i per minimitzar els efectes que causa l'agricultura al mediambient.

1.2.1.1 El sòl

El sòl d'un cultiu és un medi complex que serveix de suport i fixació material per a la vida dels vegetals i d'on aquests obtenen els elements essencials pel seu creixement i desenvolupament. La fertilitat d'aquest, així com les seves característiques fisicoquímiques, depenen de la concentració dels elements essencials, de factors ambientals com el clima i de l'ús que l'home ha fet d'ells al llarg de la història. Les diferents classes de sòls i característiques generals més importants, es poden observar a la Taula 1.4. Tenint en compte aquests tipus de distribucions es poden confeccionar mapes de sòls mundials per tal de veure la distribució de fertilitat i dels recursos. Un exemple d'aquests és pot veure a la Figura 1.17, on s'observa un mapa produït pel departament de Foment de Terres i Aigües (AGL) de la FAO.

Taula 1.4: Breu descripció de diferents classes de sòls

Classe de sòl	Breu descripció
Alisol	Regions humides, alt contingut de bases i argila
Ultisol – Ferratosol	Regions tropicals, alt contingut d'òxids i hidròxids de ferro i alumini
Molisol	Regions planes, primers estrats densos i amb un alt contingut de humus
Arenosol /Aridisol/ Calcisol	Regions càlides, alt contingut de humus, carbonat càlcic i altres sals solubles
Histosol	Mínim contingut de matèria orgànica del 20%
Vertisol	Alt contingut de argila
Podsòlid	Regions frondoses, boscos
Chernozem	Regions semiàrides i de pluges escasses
Desertic - Lixisol	Regions càlides amb pluges escasses. Sense humus
Laterites	Regions tropicals i equatorials, selva, amb un alt contingut fèrric
Nitosol	Regions amb hiverns humits i estius secs
Leptosol	Regions fredes amb poca humitat

En general, qualsevol sòl es pot considerar com una barreja de matèria sòlida, aire i dissolució aquosa. L'aire edàfic representa entre un 20 i un 30% de la composició volumètrica del sòl. La seva composició varia amb la profunditat degut a l'exhauriment de l'oxigen consumit en l'oxidació de la matèria orgànica. Aquesta falta d'oxigen dóna lloc a l'existència d'altres gasos reductors com el CH₄, N₂, H₂ i H₂S. La pressió parcial del CO₂ en sòls és unes trenta vegades superior a la que s'esperaria trobar a l'atmosfera.

La matèria sòlida representa aproximadament un 50% de la composició volumètrica del sòl i està formada per materials de dues procedències diferents: 45% mineral i 5% orgànica. La fracció inorgànica del sòl està formada per minerals primaris (derivats de roques ígnees i metamòrfiques com silicat, quars, feldespat o mica) i minerals secundaris (derivats de roques sedimentàries i la meteorització dels minerals primaris com el fang, carbonats o òxids

diversos). Per una altra banda, els éssers vius es descomponen produint matèria orgànica (àcids húmics i flúvics). Tot i representar tant sols un 5% del conjunt de sòl, la matèria orgànica juga un paper molt important ja que és la font d'aliment dels microorganismes presents en el sòl, participa en alguns processos químics (per exemple en la meteorització de la matèria mineral) i determina la fertilitat del sòl modificant les seves propietats fisicoquímiques.

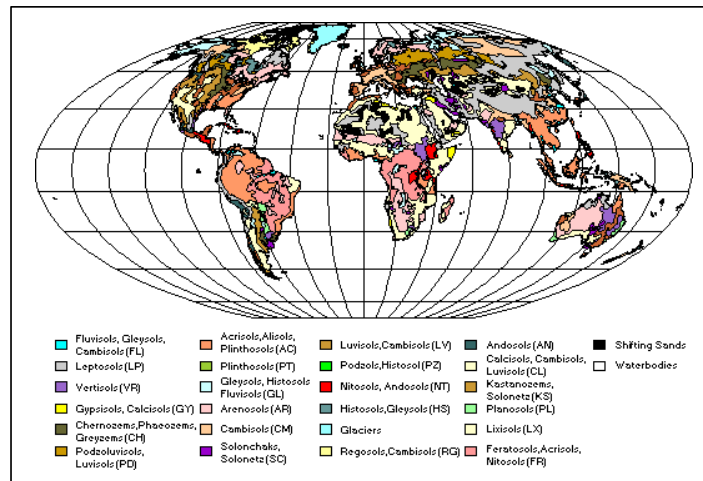


Figura 1.17: Mapa mundial dels recursos i la fertilitat del sòl.

La dissolució aquosa (formada per ions intercanviables, solubles, fixos, metàl·lics o tòxics) representa entre un 20 i un 30% de la composició volumètrica del sòl, composició variada que depèn de processos com la meteorització dels minerals del sòl, processos d'intercanvi iònic entre la dissolució i les partícules sòlides, descomposició de la matèria orgànica, pluja o la fertilització entre altres. S'ha de distingir entre cations intercanviables, solubles i fixos. Els cations intercanviables o assimilables són aquells que interaccionen amb les partícules minerals i la matèria orgànica del sòl. La càrrega negativa d'aquestes partícules col·loïdals produeix una retenció dels cations i redueix així la seva pèrdua per lixiviació. Els cations retinguts en les partícules col·loïdals poden ser substituïts per altres essent anomenat aquest procés intercanvi catiónic. La diferència entre els cations intercanviables i els solubles és que aquests últims s'extreuen del sòl amb més facilitat, lixiviant amb més rapidesa. Els cations fixos són aquells que estan fortament retinguts amb silicats de manera que no poden ser intercanviats per altres, com és el cas del potassi en la mica [110].

Els ions metàl·lics de transició solen formar hidròxids insolubles, de manera que s'acumulen en estrats intermitjos, exceptuant el coure i el zinc. L'alumini és un dels cations més tòxics per les plantes i té un comportament similar al dels metalls de transició. A pH àcids, la concentració d'aquest és elevada i per tant la seva toxicitat important.

Els anions solubles solen lixiviar amb facilitat, sobretot els nitrats i els sulfats, mentre que els poc solubles tendeixen a formar complexos amb alguns cations. Per exemple, els fosfats no lixivien amb tanta facilitat doncs a pH àcids es troben complexats amb Fe^{3+} i Al^{3+} mentre que a pH bàsics es troben complexats amb el Ca^{2+} .

1.2.1.1.1 Nutrició: ús de fertilitzants

La dissolució aquosa, els sòlids i els gasos del sòl formen una mescla de fases que influeixen unes amb les altres. La química del sòl fa referència principalment a aquesta dissolució sense oblidar-se en cap moment de les interaccions i reaccions que existeixen entre les diferents fases. Els elements de la fase sòlida i de la dissolució aquosa més importants són aquells que són essencials per les plantes, els cultius i els animals. Generalment, aquests elements són de baix pes atòmic i volàtils i són els que, en el procés de formació de la terra, es van concentrar a la superfície mentre els elements més pesats es van anar concentrant cap a les parts més profundes [111].

Els setze elements essencials que requereixen els cultius pel seu creixement i desenvolupament així com les formes químiques assimilables pels cultius es poden observar a la Taula 1.5. Tot i que el 94 - 99% en pes dels cultius està format per carboni, hidrogen i oxigen aquests elements no solen ser els limitants del seu creixement i desenvolupament sinó que solen ser-ho els altres tretze elements. Aquests (que representen entre el 1 - 6% del pes dels cultius) es poden classificar com a macronutrients i micronutrients. El nitrogen, el fòsfor, el potassi, el sofre, el calci i el magnesi constitueixen els macronutrients i representen pràcticament el total del percentatge en pes assignat al conjunt dels tretze elements. Els micronutrients (ferro, manganès, coure, zinc, molibdè, bor i clor) són elements essencials per les plantes necessaris en quantitats molt petites. A la Taula 1.5 podem observar els ions i els cations més importants presents en la dissolució aquosa del sòl així com la seva composició en pes.

Les principals fonts per adquirir carboni, hidrogen i oxigen utilitzades per les plantes i cultius són l'aigua i l'aire mentre que la resta dels tretze elements essencials s'adquireixen a partir del sòl. L'exhauriment dels compostos essencials degut al cultiu intensiu, comporta la necessitat d'introduir tècniques de fertilització artificials per garantir el manteniment de nivells de producció adequats. Existeixen diferents tècniques de fertilització i escollir la més adequada depèn, principalment, del tipus d'explotació agrícola i la tècnica de cultiu emprada [112]. La quantitat i el tipus de fertilitzant necessari varia segons el cultiu, l'època i l'evolució d'aquest. L'elecció del fertilitzant així com la quantitat i la freqüència d'aplicació depèn principalment de paràmetres com l'observació directa del cultiu, l'anàlisi del sòl i l'anàlisi foliar.

Taula 1.5: Elements essencials per les plantes i cultius.

Elements Essencials	Formes assimilables	% en pes
Nutrients que s'obtenen principalment de l'aigua i l'aire		
Carboni	CO_3^{2-} , HCO_3^-	45
Hidrogen	H^+	8
Oxigen	H_2O , òxids	41
Nutrients que s'obtenen principalment del sòl		
<i>MACRONUTRIENTS</i>		
Nitrogen	NH_4^+ , NO_3^-	2.0
Fòsfor	H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}	0.4
Potassi	K^+	1.1
Calci	Ca^{2+}	0.6
Magnesi	Mg^{2+}	0.3
Sofre	SO_3^{2-} , SO_4^{2-}	0.5
<i>MICRONUTRIENTS</i>		
Ferro	Fe^{2+} , Fe^{3+}	0.02
Manganès	Mn^{2+} , Mn^{3+}	0.05
Coure	Cu^+ , Cu^{2+}	0.001
Zinc	Zn^{2+}	0.01
Molibdè	MoO_4^-	0.0001
Bor	BO_3^-	0.005
Clor	Cl^-	< 0.0001

Del sis macronutrients (nitrogen, fòsfor, potassi, calci, magnesi i sofre), el magnesi i el sofre són els únics elements essencials que no solen presentar problemes d'exhauriment en el sòl. No passa el mateix amb el nitrogen, el fòsfor, el potassi i el calci, elements que necessiten una major atenció a l'hora d'addicionar-los com a fertilitzants. Aquest fet suposa que la seva determinació sigui un dels factors més importants en l'anàlisi de sòls.

El nitrogen és un nutrient essencial de gran importància que intervé en molts dels processos que tenen lloc en la planta. Afavoreix el creixement vegetatiu i intervé en la formació d'aminoàcids. Existeix nitrogen en les proteïnes, en els àcids nucleics i en la clorofil·la, entre altres. Bàsicament, les plantes assimilen el nitrogen com a nitrats i amoni, essent la primera forma molt soluble i lixiviable. Per aquest motiu, el nitrat és el responsable dels problemes mediambientals més greus derivats dels processos de producció agrícola.

El fòsfor, a l'igual que el nitrogen, és un dels nutrients més importants. Forma part dels àcids nucleics, els fosfolípids, compostos energètics com el ATP o els sucres fosfatats, imprescindibles pel metabolisme energètic cel·lular de les plantes i cultius. La seva deficiència afecta al creixement de les arrels i de la planta en general. Continguts acceptables de P donen lloc a que el cultiu o planta creixi de forma sana i vigorosa i accelera la floració i fructificació. A diferència dels nitrats, els fosfats no lixivien amb tanta facilitat doncs a pH àcids es troben complexats amb ions Fe^{3+} i Al^{3+} i a pH bàsics amb el Ca^{2+} . Tant sols existeix

un petit interval de pH (al voltant de 6.5) en el que el fosfat existeix com la forma que presenta més perill de lixiviació.

El potassi, després del nitrogen i del fòsfor, és l'element fertilitzant més importants. Certs silicats laminars retenen o fixen fortament el potassi agregat com a fertilitzant, donant lloc a baixes concentracions d'aquest ió en forma lliure o assimilable en el sòl. En general, la velocitat amb que s'allibera el potassi retingut és baixa i no satisfà les necessitats dels vegetals. És per això que, en sòls amb una alta capacitat de retenció, és normal realitzar una fertilització contínua d'aquest element. El potassi és un element important en les zones i fulles en creixement. Intervé en la síntesi de glúcids i proteïnes, en la fotosíntesi de les plantes i en la coloració dels fruits o plantes. Es creu que pot influir en la resistència a malalties fúngiques.

El calci és un element essencial present en sòls productius que rarament es troba en deficiència excepte en sòls amb un alt contingut en magnesi i alumini (sòls molt àcids) o bé sòls molt lixiviat. Alts contingut de calci indiquen un pH casi neutre, desitjable per la majoria dels vegetals i microorganismes presents en els sòls i a més s'associa a baixes concentracions d'altres cations intercanviables que podrien donar problemes a les plantes (alumini en sòls àcids i sodi en sòl bàsics) [111]. Pel que fa a la seva funció, el calci és un component important de la paret cel·lular. Activa molts enzims i es creu que regula el pH de les cèl·lules. Així regula l'assimilació de K^+ , Na^+ i Mg^{2+} , afavoreix l'elasticitat de les cèl·lules i dona duresa i consistència a les fruites i les plantes.

Les variacions de pH afecten enormement al procés d'assimilació dels nutrients per part de la planta. Per aquest motiu, el pH és un paràmetre que influeix significativament en la fertilitat d'un sòl. La disponibilitat de molts nutrients depèn del pH i aquest depèn de la concentració d'espècies presents en el sòl com el calci, el potassi, el magnesi o el sodi. A l'hora, l'acidificació o basificació d'un sòl depèn de diferents processos. Així, la descomposició de la matèria orgànica, l'ús de fertilitzants amoniacals, la pluja àcida, la lixiviació dels cations bàsics del sòl (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ i Na^+ principalment) o la conversió de compostos de sofre (provinents de mines) en àcid sulfúric provoquen una disminució del pH del sòl. L'ús de fertilitzants amb alts continguts de cations bàsics o la retenció d'aquests cations per lixiviació provoca un augment d'aquest. pH àcids limiten el creixement de les plantes ja que disminueix l'absorció d'elements com el calci, el magnesi o el potassi. A l'hora, augmenten les concentracions d'ions com l'alumini i el ferro que, a nivells importants, poden resultar tòxics i complexen el fòsfor reduint d'aquesta manera la seva absorció. pH bàsics, redueixen la disponibilitat d'elements com el ferro, el zinc, el manganès o el bor. La tendència dels fosfats a combinar-se amb el calci a pH bàsics dona lloc a espècies no assimilables per les plantes reduint la seva absorció.

1.2.2 AGRICULTURA INTENSIVA

L'agricultura intensiva es caracteritza per treballar amb parcel·les menys extenses però amb una composició més homogènia i amb un grau més alt de sofisticació que les que es poden trobar en agricultura extensiva. La infraestructura necessària per obtenir un cultiu intensiu és força considerable, de manera que els agricultors solen optar per cultius que o bé tinguin un alt valor afegit (com plantes ornamentals) o bé productes amb una sortida regular i assegurada (com hortalisses o verdures). Sigui quin sigui el cultiu triat, l'agricultor, per tal d'amortitzar la inversió inicial, cal que mantingui una producció de qualitat en un mercat sostenible.

Els sistemes de cultiu intensiu es poden classificar en dos grups: tancats i oberts. S'anomenen sistemes tancats aquells on es recircula la dissolució nutritiva de drenatge, aprofitant-se per una altre dosis de fertirrigació. En canvi, en els sistemes oberts les aigües de rec o de drenatge no s'aprofiten. A nivell mundial, són els sistemes tancats els més emprats doncs, tot i que són els que exigeixen un grau de infraestructura major, són els que minimitzen les despeses i permeten reduir l'impacte mediambiental. Els sistemes tancats solen estar protegits en hivernacles per possibilitar un control major de temperatura, reduir la pèrdua d'aigua per evaporació, minimitzar o controlar els atacs de plagues i protegir el cultiu de les inclemències del temps (pluja, granissada o vent). És en aquest context, on és rentable i aconsellable l'ús de sensors per tal de tenir més controlada la composició de la sopa de cultiu, les aigües de drenatge que es recirculen i la composició del tanc dosificador.

L'ús de sensors en agricultura intensiva vindrà marcat per la seva disposició en punts estratègics d'anàlisi que generin una informació continua del sistema (Figura 1.18). La composició de la dissolució de rec depèn tant de la quantitat i composició de les aigües de drenatge que es recirculen com de les necessitats reals del cultiu. La utilització de sondes que determinin la composició d'aquestes tres dissolucions permetrà tenir el procés de fertilització controlat.

1.2.2.1 *Cultius hidropònics*

El concepte d'hidroponia deriva directament del grec i significa literalment cultiu (*ponos*) en aigua (*hydros*). És doncs, un concepte que engloba aquells sistemes de cultiu en els que la planta completa el seu cicle vital sense la necessitat d'emprar el sòl, utilitzant-se una nutrició hídrica per tal de subministrar-li els nutrients essencials pel seu desenvolupament [113-117]. Depenent del cultiu, la zona i per tant el clima, la hidroponia presenta una sèrie d'avantatges respecte el cultiu en sòls, algunes d'elles esquematitzades a la Taula 1.6.

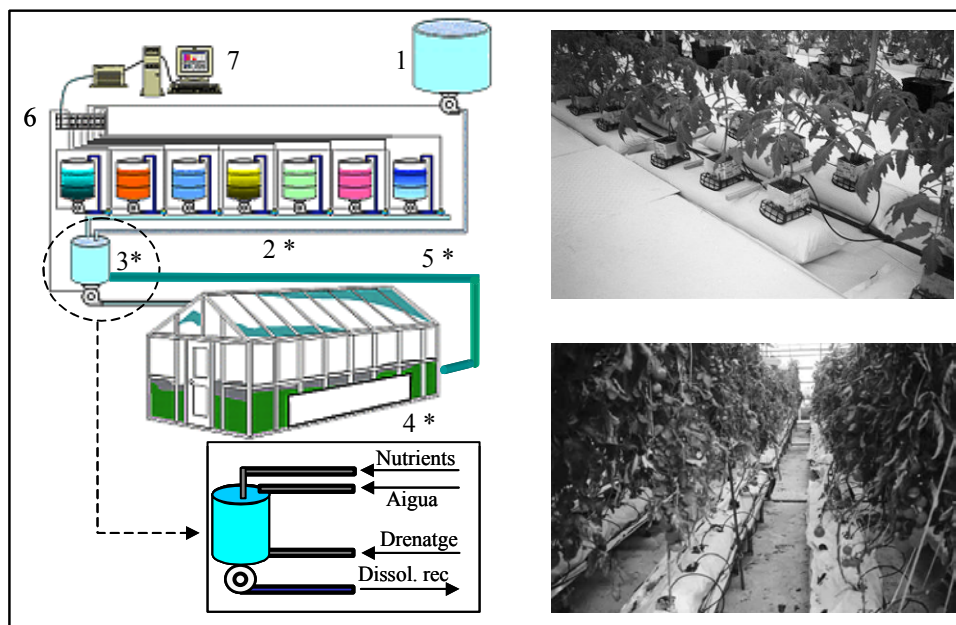


Figura 1.18: Ús de sensors per tal d'optimitzar la composició de la dissolució de rec en funció de la composició de les aigües de drenatge i les necessitats reals del cultiu. 1.- Tanc d'aigua; 2.- Tanc de nutrients; 3.- Dipòsit de mescla; 4.- Hivernacle; 5.- Drenatge recirculat; 6.- Dosificador; 7.- PC processador dades sensors.

*Punts d'anàlisi amb sensors. Fotografies de cultius en substrat inert.

Taula 1.6: Avantatges i desavantatges de la hidroponia respecte l'agricultura en sòl.

Avantatges	Desavantatges
<ul style="list-style-type: none"> • Fàcil correcció de la deficiència i l'empobriment d'un nutrient • Balanç ideal d'aire/aigua/nutrients • Humitat uniforme • Bon drenatge • Automatització del sistema rec • Minimització de l'espai de cultiu • Minimització de problemes mediambientals i erosió del terreny • No necessitat de maquinària agrícola • Major qualitat i uniformitat del cultiu • Mínim efecte dels fenòmens meteorològics 	<ul style="list-style-type: none"> • Alta inversió inicial • Necessitat d'emprar aigua de forma continua • Control de molts més paràmetres • Coneixements multidisciplinars de fisiologia vegetal i química, combinats amb el coneixement tècnic del hivernacle i del sistema de rec.

Els sistemes hidropònics empren, normalment, substrat inert com a suport físic per a retenir les plantes i per què aquestes desenvolupin el seu sistema reticular. En sistemes hidropònics, el substrat presenta un volum petit, limitat i separat del sòl, amb la funció de mantenir una adequada relació aire/solució per tal de subministrar a les arrels l'oxigen necessari. No existeix el substrat ideal i escollir-ne un o altre dependrà del cultiu, de les variables ambientals i de la instal·lació de que es disposa.

La majoria dels substrats emprats es poden classificar en compostos orgànics (com la turba, l'escorça de pi, les serradures, la fibra de coco o el compost) i inorgànics (com la llana de roca, la perlita, la vermiculita o l'arilita). També es poden emprar materials sintètics com les espumes de poliuretà o el poliestiré, tot i que actualment el seu ús està molt poc difós. Sigui quin sigui el substrat escollit, aquest ha de ser inert, ha de presentar una alta capacitat de retenció d'aigua, ha de tenir un tamany de partícula que faciliti la relació aire/aigua, ha de tenir una baixa densitat aparent, ha de ser estable, ha de tenir una baixa o nul·la capacitat d'intercanvi catiònic i no ha de tenir elements tòxics, virus, bacteries, fongs o espores. Darrerament, comença a tenir força una alternativa molt atractiva i sostenible basada en l'ús de materials residuals d'activitats industrials de la zona, com poden ser totxanes moltes, plàstic molt, residus de fusta, cendres, residus sòlids urbans, llots de depuradores, etc.

1.2.2.2 Rec per demanda: paràmetres de control

En un cultiu intensiu, el sistema reticular de les plantes es troben casi en un contacte directe amb la dissolució nutritiva el que ocasiona que un excés o una mancança d'un nutrient essencial tingui efectes visibles molt ràpids en el cultiu. Degut a que les necessitats del cultiu són força diferents en les diferents etapes de creixement, caldrà aportar, de forma puntuals i ràpida, solucions fertilitzants amb composició diferent:

- Procés de brotació: controlar i aportar més nitrogen i possiblement més magnesi i calci
- Procés de floració: controlar i aportar fòsfor
- Procés de maduració: controlar i aportar potassi i calci
- Procés de creixement: controlar i aportar calci

Actualment, existeixen sistemes experts que determinen de forma automatitzada l'inici dels recs així com l'optimització de la composició de la solució nutritiva, en funció de l'estat del cultiu i de la composició de la dissolució nutritiva. Aquests mètodes anomenats de *rec per demanda* es basen en la mesura de diferents paràmetres que proporcionen dades en temps reals i que ajuden a prendre les decisions automàticament. És dins d'aquest context on els sensors juguen un paper important, doncs són una eina d'obtenció d'informació en continu, en temps real i *in situ*. Donat que normalment els hivernacles compten amb una infraestructura important, l'ús de sensors per tal monitoritzar paràmetres de control és econòmicament viable i desitjable pel desenvolupament del cultiu. Els sensors emprats, fins el moment es poden classificar en sensors físics i sensors químics.

Sensors físics

Les condicions climàtiques de l'hivernacle afecten de forma directa al rendiment del cultiu. Els paràmetres ambientals que poden modificar les condicions climàtiques són principalment la temperatura, la humitat relativa de l'aire, la concentració de diòxid de carboni, el nivell de radiació i el vent. Per tal de controlar-los s'empren sensors de temperatura, sensors d'humitat relativa de l'aire, sensors de velocitat del vent i solarímetres.

L'hivernacle ha de ser construït per tal de garantir que la temperatura interior sigui superior a la exterior (mai superior a 40°C) possibilitant d'aquesta forma el cultiu en zones fredes o l'avançament de les collites. La temperatura de l'hivernacle dependrà de factors com la radiació solar, el vent i el material del recobriment d'aquest. La quantitat d'humitat present en l'atmosfera de l'hivernacle és proporcional a la humitat del terreny i està lligada directament amb el balanç hídric del cultiu. Un excés de la humitat pot comportar un augment de les malalties bacterianes, una disminució del creixement o una floració avançada però curta. Ara bé, un defecte de la humitat també pot provocar deshidratació dels teixits, una disminució del creixement i una deficiència en la fecundació de les flors. La humitat òptima depèn de diferents paràmetres i del tipus de cultiu, però normalment sol estar entre 45-70%.

Sensors químics

Actualment, els únics sensors químics que són operatius per tal d'optimitzar la composició de la dissolució de rec són els de conductivitat i pH. Altres paràmetres com la concentració dels nutrients essencials, es determinen dues vegades per mes en laboratoris especialitzats. A l'igual que en el cas de l'agricultura extensiva, seria interessant ampliar el nombre de paràmetres analitzables amb sensors per tal de tenir un millor control sobre el creixement i desenvolupament dels cultius.

1.2.3 ANÀLISI DE PARÀMETRES CLAUS

L'estudi de la qualitat d'un sòl o dels substrats inerts implica l'anàlisi de diferents components físics, químics i biològics així com l'estudi de les diferents interaccions que existeixen entre ells. Pel que fa als compostos químics, cal escollir la metodologia d'anàlisi en funció dels objectius prioritaris (que tenen en compte la freqüència d'anàlisi requerida i la necessitat d'obtenir la informació de forma continua o discreta).

Si els paràmetres a analitzar varien a llarg terme, l'analista ha d'optar per l'anàlisi puntual que li subministrarà informació discontinua de la qualitat del sòl. En aquest cas, l'analista rep en el laboratori especialitzat mostres del cultiu, dues o tres vegades a l'any, i realitza les mesures emprant els mètodes de referència (d'una forma quasi manual, realitzant etapes de

pretractament de la mostra com pot ser l'etapa d'extracció). Si la informació es vol obtenir a peu de camp, existeix la possibilitat d'emprar *kits* d'anàlisi per analitzar de forma discreta les mostres.

Si l'objectiu final és obtenir informació en continu de la mostra, l'analista ha d'optar per aquells mètodes amb una elevada freqüència d'anàlisi. L'interès actual per desenvolupar una agricultura de precisió així com per recircular les aigües de drenatge dels cultius hidropònics requereix la monitorització continuada de paràmetres, en front dels anàlisis discrets. Per obtenir una informació en continu, l'analista haurà de plantejar-se si les mesures s'han de fer *in situ*, *on line* o en *laboratoris especialitzats* (de forma automatitzada per incrementar el nombre de determinacions). En tots tres casos, l'analista té la possibilitat de treballar amb sensors ja sigui emprant sondes o sistemes de flux més o menys complexos. La Figura 1.19 mostra com l'ús de mètodes que ofereixen informació continuada (amb una alta freqüència d'anàlisi) subministra informació suficient com per tenir controlat el sistema hora a hora o dia a dia, segons les necessitats del cultiu.

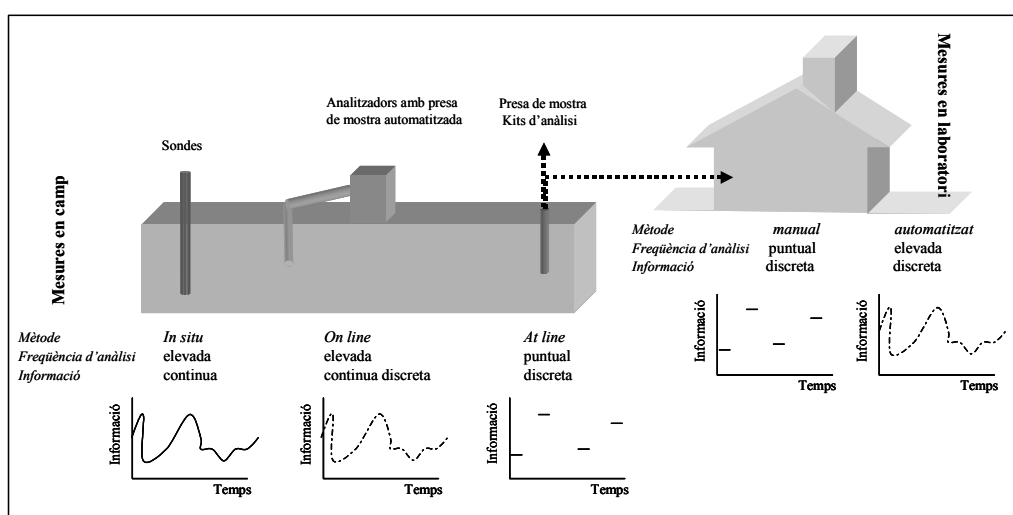


Figura 1.19: Esquema representatiu dels possibles punts d'anàlisi d'un cultiu, classificats per la freqüència d'anàlisi i com a mètodes de camp o de laboratori.

1.2.3.1 Mètodes analítics de referència

Actualment, per determinar quantitativament un analit d'una mostra de sòl, existeixen diverses tècniques. Escollir-ne una o altra dependrà de la sensibilitat i selectivitat de la tècnica, de l'exactitud i precisió de la mesura i del cost i temps de l'anàlisi. Les principals tècniques emprades així com el percentatge d'ús en laboratoris de rutina es detallen a la Figura 1.20 [118]. Fins al moment, degut a la inexistència d'altres opcions, la relació entre la informació obtinguda i la real del sistema no era qüestionada. Tot i escollir l'extractant més

adequat, el procés d'extracció no és mai idèntic al procés d'assimilació de les plantes (que es veu influenciat per nombroses variables físiques, químiques i climàtiques del sòl). Per aquest motiu, tot i que els mètodes que s'exposaran a continuació són els mètodes considerats de referència, cal dir que la informació obtinguda amb ells no és del tot estricta respecte als processos que es donen en el sòl. Alguns dels mètodes més emprats per analitzar els paràmetres claus es detallen breument.

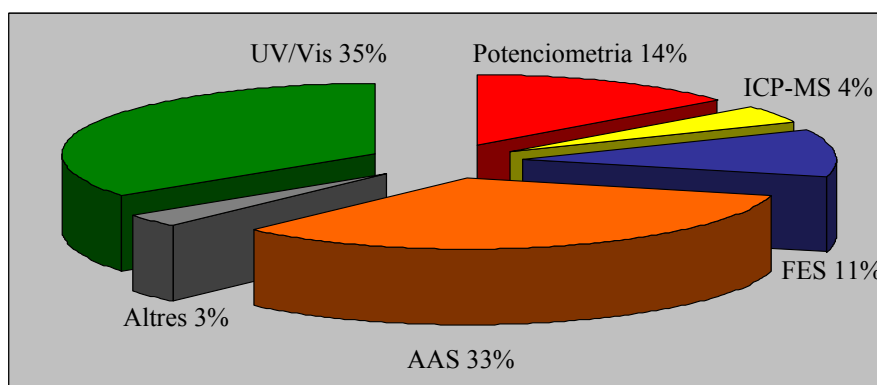


Figura 1.20: Distribució orientativa dels percentatges d'ús dels mètodes emprats en l'anàlisi de mostres de sòl. Espectroscòpia en l'ultraviolat visible (UV/VIS); espectroscòpia d'absorció atòmica (AAS); espectroscòpia d'emissió per flama (FES); espectroscòpia de plasma acoblat inductivament (ICP); Potenciometria; altres com poden ser: cromatografia de gasos (GC) i cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC).

Determinació de nitrogen: El nitrogen es troba al terra en forma orgànica i/o mineral (nitrogen nítric i amoniacal), essent diferents els mètodes emprats per una o altra determinació [118-121].

- *Nitrogen total.* El mètode de Kjeldahl és el mètode de referència utilitzat per determinar el nitrogen total. Es pren una quantitat coneguda de terra seca, triturada i tamisada i s'introdueix en un tub de digestió amb un volum adequat d'àcid i un agent reductor. La mostra digerida s'alcalinitza i es destil·la l'amoníac, atrapant-lo en una solució àcida. Finalment es valora per retrocés l'excés d'àcid o l'amoni retingut.
- *Nitrogen mineral.* En aquest cas s'empra el mètode de l'extracció amb aigua. Una quantitat de terra seca, triturada i tamisada es dissol en aigua en proporció volumètrica 1/5 en un erlenmeyer aforat. La mescla s'agita durant 1-2 h. La dissolució es centrifuga 15 minuts a 2500 rpm per finalment filtrar-la. De la dissolució restant es determina el nitrogen mitjançant un mètode estàndard colorimètric o potenciomètric.

Determinació de fòsfor: La determinació de fòsfor és la més complexa de totes, doncs podem trobar-lo combinat amb altres elements (calci, ferro, alumini) que li configuren unes característiques especials. Els mètodes per analitzar-lo es classifiquen segons l'extractant que s'empri. Si s'empri un àcid fort es determina una gran proporció del fòsfor present en el sòl mentre que si s'empri aigua es determina el fòsfor que les plantes assimilaven amb més facilitat. A la Taula 1.7 es mostra una relació dels diferents mètodes d'extracció així com els extractants emprats.

Taula 1.7: Mètodes d'extracció i extractants per l'anàlisi de fòsfor en sòls.

Mètode	Extractant
Bray-Kurtz	àcid clorhídric 0.025N i fluorur d'amoni 0.03N
Dyer	àcid cítric 1- 2%
Joret-Hebert	oxalat d'amoni
Extracte amb aigua	relació en pes sol/aigua de 1/5
Olsen	bicarbonat sòdic

En tots els casos, una quantitat coneguda de terra (seca, triturada i tamisada) es dissol en el extractant adequat, es centrifuga, es filtra i s'analitza per ICP o pel mètode colorimètric amb molibdat d'amoni [118-212].

Determinació de potassi: La quantitat de potassi present en la solució aquosa del sòl representa una petita porció del potassi total que existeix en el sòl, degut a que és un catió altament retingut. Els mètodes per determinar les fraccions de potassi soluble, assimilable i fix es diferencien en funció de l'extractant (Taula 1.8). Una quantitat coneguda de terra (seca, triturada i tamisada) es dissol en l'extractant adequat, es centrifuga (normalment a 2500 rpm), es filtra i s'analitza per ICP o AAS [118-121].

Taula 1.8: Extractants utilitzats per l'anàlisi de potassi en sòls.

Potassi analitzat	Extractant	Característiques
Soluble	aigua	Les quantitats de potassi extractades són del mateix ordre que les que es podria trobar en la dissolució aquosa del sòl.
Assimilable	CaCl ₂ o acetat d'amoni 0.025N	
Fix	àcids forts (1N).	S'analitza el potassi fortament retinguts amb silicats com la mica.

Determinació de Calci: El calci, com el potassi, és també un catió intercanviable que es determina amb procediments semblants a aquest. Els extractants més emprats són l'acetat d'amoni 0.025N i l'aigua amb una relació volumètrica de 1/5. Es determina per ICP o FES.

Determinació de pH: La mesura de pH (emprant elèctrodes de vidre) s'efectua sobre un extracte aquós del sòl. El que varia entre mètodes és la relació sòl/aigua per formar la pasta extractant [118-121].

- *Extracte per saturació.* La pasta saturada s'aconsegueix afegint aigua a un determinat pes de terra fins observar que la terra expulsa l'aigua nova. En aquest punt, el terra està saturat d'aigua, es filtra i es mesura el pH amb un elèctrode de vidre.
- *Extracció 1:2 en volum.* Mètode de referència de la Societat Internacional de Ciència Hortícola. 100g de mostra es mesclen amb un volum d'aigua destil·lada corresponent a 2 vegades el volum del pes de la terra. S'agita i es mesura el pH al cap de 6h.
- *Mesura del pH en extractes.* Mesura del pH en l'extracte que s'obté per analitzar altres ions (normalment al fer servir clorur de calci com extractant).

1.2.3.1.1 Integració de sensors en sistemes de flux continu

L'increment tant del nombre de mostres com d'analits ha analitzar ha fet augmentar la necessitat de desenvolupar mètodes automatitzats per tal de disminuir el temps i el cost dels anàlisis. Normalment, degut a la complexitat dels procediments analítics emprats (com UV/V o AAS), tant sols s'aconsegueix automatitzar algunes de les etapes tot i que s'incrementi notablement la freqüència d'anàlisi. L'ús de sensors integrats en sistemes de flux continu ens ofereix un gran ventall d'avantatges com són:

- Eliminació d'etapes de pretractament, degut a la selectivitat de la mesura
- Baixos temps de resposta
- Simplicitat de disseny i d'operació, tant del detector com del sistema de flux
- Reducció del cost de l'analitzador degut al baix cost dels sensors
- Possibilitat d'obtenció d'analitzadors portàtils

Degut a aquests avantatges, l'ús de sensors, en particular els potenciomètrics, s'ha implantat com a mètode de rutina en laboratoris especialitzats per determinar paràmetres com pH, potassi, sodi o nitrats [126,127]. Posteriorment, la integració d'aquests com a detectors en sistemes de flux continu ens ha permès parlar d'automatització del procés d'anàlisi. Els nombrosos treballs que es poden trobar en la literatura demostren la viabilitat d'aquests sistemes [128-145].

No obstant això, la majoria dels mètodes proposats s'han de classificar com a semi-automatitzats, doncs presenten encara etapes de pretractament de la mostra manuals. Tot i

aquestes etapes prèvies (que inclou assecat, tamisat, pesada o extracció entre altres) la velocitat de mostreig obtinguda amb els sistemes de flux continu és tant elevada que les fan idònies per l'anàlisi en laboratoris de rutina. A la Taula 1.9 es recullen alguns exemples de treballs publicats.

Taula 1.9: Recull d'alguns treballs descrits sobre l'anàlisi de sòls, integrant sensors potenciomètrics en tècniques de flux. S'indiquen els treballs que necessiten una etapa prèvia d'extracció (M) i els que aquesta és automatitzada (A).

Paràmetre	Extracció	Breu descripció del mètode emprat	Ref.
K ⁺ , Na ⁺ i NO ₃ ⁻	M	Ús d'elèctrodes amb membranes de PVC de configuració cascada per tal d'integrar-los en un sistema FIA. Determinació de 125 mostres per hora.	[128]
pH	M	Ús d'elèctrode convencional de pH integrat en un sistema FIA. Determinació de més de 90 mostres per hora.	[129]
pH	M	Incorporació d'un elèctrode de pH amb referència interna líquida i membrana de PVC integrat en el sistema de flux mitjançant una configuració flow-through cap.	[130]
pH	A	Desenvolupament d'una estació robotitzada que permet la determinació de 6 mostres per hora però que incorpora l'etapa de pretractament de forma automatitzada. L'estació incorpora com a elèctrode de treball un elèctrode de vidre comercial.	[131]
pH	M	Incorporació en un sistema FIA d'ISFETs de pH per tal de determinar de forma continua el pH de la solució aquosa de cultius hidropònics.	[132]
NO ₃ ⁻	M	Determinació de nitrats en extractes de sòls i vegetals emprant un elèctrode de configuració tubular desenvolupat amb una pasta conductora d'epoxy-grafit i membrana de PVC. Determinació de 120 mostres per hora.	[133]
pH	A	Desenvolupament d'un robot de laboratori que millora el de Torres i col. Al oferir de forma automatitzada un velocitat d'anàlisi de 15 mostres per hora.	[134]
NO ₃ ⁻	M	Desenvolupament d'un analitzador d'extractes de sòl emprant un sistema FIA i ISFETs modificats amb membranes de PVC selectives a l'ió nitrat.	[135]
Cl ⁻	M	Ús d'elèctrodes tubulars amb membranes cristal·lines de Ag ₂ S per tal de determinar clorur en mostres d'extractes emprant pseudo-valoracions. Determina entre 60 i 160 mostres per hora.	[136]
Nitrogen total	M	Integració d'un elèctrode tubular d'epoxy grafít en un sistema FIA que incorpora una unitat de difusió gasosa. S'incorpora un canal amb àcid sulfúric per tal de tractar l'extracte de la mostra.	[137]

Encara són pocs els treballs que de forma totalment automatitzada analitzen mostres de sòls. P. Torres i col. [131] i N. Brenes i col. [134] descriuen sistemes totalment automatitzats que s'encarreguen de pesar la mostra, assecat-la, tamisar-la, diluir-la amb l'extractant, agitar-la, agafar el sobrenadant i determinar el pH de més de 15 mostres per hora. Aquest tipus de robots tant útils en laboratoris són el primer pas cap a l'obtenció de prototipus d'analitzadors

automatitzats instal·lables en camp. La utilització d'analitzadors *on line* amb presa de mostra automatitzada generaria informació continua-discreta útil per avaluar la composició del cultiu en temps real.

1.2.3.1.2 Automatització de la presa de mostra

Tal i com s'ha comentat anteriorment, l'ús d'analitzadors sembla ser una alternativa prou atractiva per analitzar mostres discretes de sòls de forma rutinària. L'inconvenient, en molts casos, continua essent l'etapa de pretractament de la mostra, que es sol fer de forma manual. Per aquest motiu, s'han desenvolupat recentment, sondes (lisímetres) capaces de ser inserides directament en el sòl i que proporcionen mostres analitzables directament de forma automatitzada [145,146].

Els lisímetres no són més que mostrejadors d'aigua que neixen de la filosofia d'emprar tensiòmetres o sensors d'humitat per realitzar mesures *in situ*. Com a terme general, els lisímetres són equips de treball de camp formats per una sonda que incorpora una placa porosa en l'extrem que es situa en el sòl, una bomba de buit i un recollidor de la mostra tipus xeringa. La sonda, al ser clavada en el sòl, acumula dissolució aquosa que pot ser analitzada directament en qualsevol analitzador.

L'avantatge principal d'aquesta presa de mostra és la naturalesa i composició de la dissolució obtinguda. Podem assumir, amb força encert, que la concentració dels nutrients essencials serà molt semblant a les concentracions dels ions bescanviables que es troben disponibles en el sòl. Així, s'obtenen mostres molt més reals que les que podem obtenir en el laboratori fent extraccions. L'inconvenient dels lisímetres és que no tots els paràmetres poden ser analitzats, doncs en funció del material porós de la placa es produeix el bescanvi de certs ions de la dissolució. Finalment, cal destacar que l'ús d'aquests mostrejadors obre la possibilitat d'automatitzar el sistema de presa de mostra. A la Figura 1.21 es pot observar un lisímetre comercial de la companyia Earth Systems Solutions (California, USA).

Amb una filosofia semblant a la dels lisímetres, WECSA (Warrington Ecological Systems Analysis) comercialitza sondes per ser instal·lades *in situ* amb una càpsula recoberta per una resina de bescanvi iònic [147,148]. Els ions presents en el sòl són bescanviats i retinguts per la resina els quals, posteriorment, seran eluits mitjançant un eluent al laboratori. A diferència dels lisímetres, no s'elimina l'etapa de pretractament però s'aconsegueix reduir-la. L'ús de resines de bescanvi aporta com a avantatge respecte als lisímetres que el seu camp d'aplicació és força ampli. En funció de la naturalesa de la resina es poden analitzar diferents elements com els ions inorgànics més importants (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , NH_4^+ , Ca^{2+} , NO_3^- o Cl^- entre altres)

així com hidrocarburs (gasolines i derivats del petroli), pesticides, àcids húmics o altres compostos orgànics i metalls pesants.

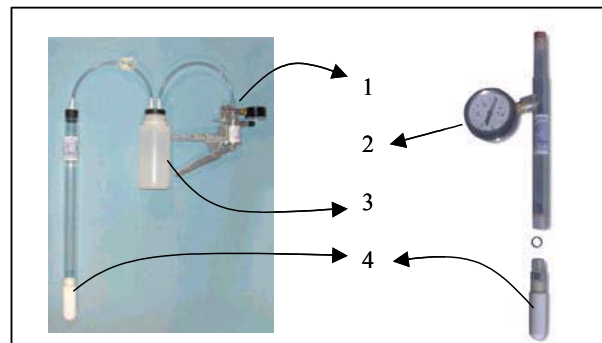


Figura 1.21: Lisímetre comercial de Earth Systems Solutions. 1. Bomba de buit; 2. Manòmetre; 3. Recollidor de mostra; 4. Càpsula porosa.

1.2.3.2 Kits d'anàlisi

Una alternativa atractiva per tal d'obtenir resultats directes de mostres de sòl en el camp o a peu de l'hivernacle és l'ús de *kits* comercials [122-125] (Figura 1.22). En general, tots els test que s'ofereixen en el mercat, com els de Biocontrol Network, Dexil o Palintest entre altres, es basen en mètodes simplificats dels estàndards, essent la majoria d'ells mètodes colorimètrics. Els reactius necessaris per fer l'extracció així com per fer la mesura es troben empaquetats en dosis individuals o bé en flascons dispensadors de gota a gota. D'aquesta manera l'agricultor tant sols ha de seguir pas a pas una recepta per tal d'operar en el camp.



Figura 1.22: Amb l'ús de kits comercials es pot analitzar la mostra directament en el camp, mitjançant un test de comparació com el de l'esquerra o bé amb mètodes colorimètrics com el de la dreta.

Existeixen versions més o menys complexes dels kits però en funció del procediment de mesura emprat es poden classificar en dos grans blocs: els que la mesura es directa i s'obté comparant el color obtingut amb els tabulats en taules o llibres de colors i aquells on la mesura s'obté a partir de pHmetres o colorímetres. A la Taula 1.10 es pot apreciar el rang de treball i el mètode seguit per alguns paràmetres analitzats amb kits.

Taula 1.10: Alguns dels elements analitzats mitjançant kits comercials.

Element	Mètode	Rang treball
Valoració Directa		
Calci	Addició reactiu valorant gota a gota fins canvi de color degut a indicador metalocròmic.	0 - 500 ppm
Magnesi		0 - 300 ppm
Matèria orgànica	Valoració amb àcid-dicròmic	0 – 16% en pes
Mètode Colorimètric		
Nitrat	Reducció amb cadmi i <i>Kjeldahl</i>	0 – 300 ppm
Nitrit	Diazotació: anàlisi del pH de l'àcid azoïc optés al reaccionar els nitrts amb una amina primària.	0 – 0.7 ppm
Amoníac	Reactiu de Nessler i <i>Kjeldahl</i>	0 – 3 ppm
Fòsfor	Reducció amb àcid ascòrbic	0 – 30ppm
Sulfat	Clorur de bari	0 – 100 ppm
Coure	Dietilditiocarbamat	0 – 5 ppm
Àcid húmic	EDTA	0.5 – 8% en pes
pH	Indicadors mixtes de pH	3.8 – 8.4

1.2.3.3 Sensors de camp

Finalment, s'hauria d'incloure en aquest apartat els sensors capaços de ser instal·lats directament en el sòl per oferir mesures *in situ* i a temps reals. Fins el moment, però, hi ha pocs dispositius comercials o descrits en la literatura d'aquest tipus. Actualment, en estacions meteorològiques i/o agrícoles els sensors estàndard són utilitzats per mesurar paràmetres com:

- Temperatura
- Humitat relativa
- Pressió
- Velocitat del vent
- Direcció del vent
- Radiació solar
- Radiació UV
- Conductivitat
- Cabals de pluja

Actualment, els únics sensors operatius i que poden relacionar-se indirectament amb el contingut de nutrients són els de variables fisico-químiques inespecífiques com humitat, temperatura i conductivitat. Gràcies a l'ús d'aquest sensors, fins al moment es poden construir mapes de qualitat, distribució i composició del sòl (tot i la informació no específica que dona lloc a generar mapes força precaris). Un exemple d'aquests dispositius es pot observar a la Figura 1.23, on s'observa la instal·lació en camp de l'estació GEO255 de Gil® [13]. Diverses sondes proporcionen mesures constantment que són transmiseses via ràdio per tal de processar-les directament en l'estació de control.

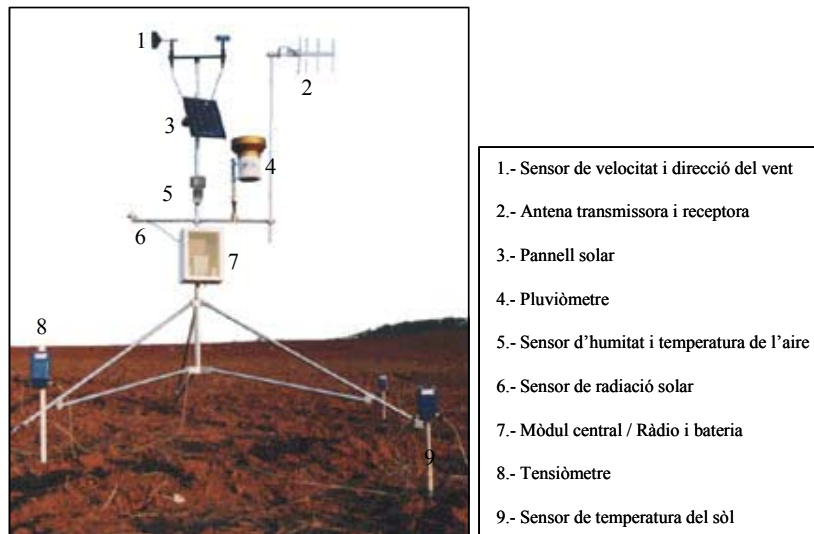


Figura 1.23: Fotografia d'un equip GEO255 de Gil® instal·lat en camp. Les sondes, algunes inserides en el sòl, estan connectades directament amb un mòdul central que pren les dades i les envia via radio a l'estació de control (antena transmissora i receptora, pannell solar per realimentar la bateria).

Per tal de millorar aquesta informació seria interessant, i en alguns casos necessari, ampliar el rang de dispositius, implementant sensors químics de paràmetres claus per la determinació de la fertilitat d'un sòl com són el pH, els nitrats, el potassi o els fosfats. L'ús de sondes, fàcils d'instal·lar, econòmiques i robustes, ens permetria pensar en una monitorització d'aquests paràmetres tant temporal com espacialment.

1.2.3.4 Comparació entre els mètodes exposats

Per tal de concloure aquest apartat cal comparar els diferents mètodes exposats.

- Sens dubte, l'alternativa més moderna i ambiciosa i la que encaixa perfectament dins del concepte d'agricultura de precisió és la de l'ús de sensors aplicats *in situ* (en molts punts d'una mateixa finca agrícola). El preu però que cal pagar per aquesta alternativa, respecte els mètodes de referència, és la pèrdua de precisió i exactitud (en el cas d'utilitzar els sensors en camp) així com la pèrdua de normalització de la informació obtinguda en ser difícilment comparables els resultats obtinguts amb les sondes (les que ofereixen mesures molt més representatives del que succeeix directament en el cultiu) amb els obtinguts amb altres tècniques més convencionals com ara AAS, FES, UV/Vis o ICP-MS. Tant a l'agricultura extensiva com, sobre tot, a la intensiva (on la variabilitat temporal del cultiu és important), la utilització de sensors de camp ofereix la possibilitat d'obtenir informació

en temps real útil per a avaluar constantment la composició del cultiu, essent possible la optimització de l'addició de fertilitzant en funció de les demandes reals del cultiu. A l'hora, la possibilitat d'obtenir sensors de baix cost, fàcils d'instal·lar en camp i amb una automatització total del sistema de mesura ofereix la possibilitat d'analitzar grans extensions de terreny de forma fàcil, autònoma i econòmica, aspecte molt important si es tenen en compte el tamany de les parcel·les cultivades de forma extensiva. La generació d'informació continua en el temps en molts punts d'una finca possibilita la generació de mapes de fertilitat útils per poder realitzar una fertilització selectiva.

Taula 1.11: Comparativa entre els mètodes de referència i els sensors de camp.

Mètodes de referència		Sensors de camp	
Avantatges	Desavantatges	Avantatges	Desavantatges
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Elevada exactitud i precisió ▪ Determinació de tots els elements ▪ Referència per a normalitzar valors amb altres mètodes 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alts temps d'anàlisi ▪ Alt cost per anàlisi ▪ Necessitat de pretractament ▪ Ús de personal qualificat i laboratoris especialitzats 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Monitorització en temps real i en camp ▪ Informació temporal ▪ Informació espacial ▪ Mesures més reals de la composició ▪ Baix cost ▪ Simplicitat ▪ Generació de mapes de fertilitat per tal d'optimitzar procés de fertilització 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pèrdua d'exactitud i precisió ▪ Anàlisi d'alguns elements essencials

- Pel que fa als *kits* d'anàlisi ofereixen mesures ràpides, comparables amb els mètodes de referència i a peu de camp. Això els fa atractius per realitzar mesures puntuals al camp. El fet però que siguin anàlisi manuals i puntuals no els converteix en una alternativa acceptable per l'obtenció d'informació continua.
- L'ús de sensors integrats en sistemes de flux continu ofereix la possibilitat d'obtenir analitzadors *on line* que permetrien mesurar la composició del cultiu en temps real. Respecte els sensors de camp, aquesta alternativa ofereix una avantatge important que és el fàcil calibratge dels sensors tot i que presenten com a desavantatge la pèrdua d'autonomia que ofereixen els sensors de camp per tal de ser instal·lats en molts punts d'una parcel·la. Per aquest motiu, els analitzadors són una alternativa atractiva en cultius hidropònics a on els punts de mostreig disminueix notablement i a on, a més, no es precis un pretractament de la mostra com en el cas del sòl.

1.3 SENSORS QUÍMICS A LA INDÚSTRIA AGROALIMENTÀRIA

La qualitat d'un producte alimentari depèn d'un conjunt de paràmetres físics i químics, així com de la interacció, força complexa, que s'estableix entre cada un d'ells. El nombre de paràmetres físics que cal controlar és enorme incloent paràmetres de naturalesa tant diferent com textura, tamany, color, olor, pes, maduresa, brillantor, malformacions o presència de insectes. Pel que fa als paràmetres químics, el nombre és extens i depèn de l'aliment a qualificar. Alguns exemples en serien les vitamines, els sucres, l'acidesa, els elements essencials, les grasses o les fibres, entre molts d'altres [149-154].

Les recents crisis alimentaries han agreujat la percepció, que tenen els consumidors, de desconeixement dels processos de producció del sector agroalimentari. La seguretat relacionada amb els productes que formen part de la nostra dieta és probablement una de les majors preocupacions que manifesten els consumidors envers aquest tema. Per minimitzar aquesta inseguretat, el consumidor exigeix, cada dia més, més i millor informació i transparència en la totalitat del procés de producció. Aquesta necessitat comporta obtenir informació de totes les etapes de la cadena alimentària, des de les etapes de producció, passant per les etapes de transformació i finalitzant en les etapes de distribució i comercialització. Per aconseguir aquesta quantitat d'informació, en molts casos en temps real i a peu del procés, la indústria agroalimentària està derivant molts dels seus mètodes d'anàlisi cap a l'ús de sensors que permetin obtenir informació que pugui ser gestionada contínuament, de forma senzilla i econòmica [155,156].

El nombre d'aplicacions desenvolupades per controlar processos amb sensors, monitoritzant paràmetres concrets en continu, és gran. No obstant, degut a la complexitat de les mostres, la major part de les aplicacions estan dirigides cap a la determinació d'ions inorgànics com ara nitrats, metalls o pH. Per altre banda, el nombre d'aplicacions discretes que es realitzen mitjançant sensors, i més concretament biosensors, també és molt gran i es determinen paràmetres com vitamines, glucosa, proteïnes, pesticides, alcohols, etc. Degut als treballs realitzats al llarg d'aquesta tesi, es comentaran més detalladament dues aplicacions: l'ús de sensors en la indústria vinícola i agroalimentària de fruits.

1.3.1 INDÚSTRIA VINÍCOLA

La indústria vinícola té un pes específic dintre de la indústria agroalimentària, en part per l'ús ancestral dels productes que origina i, més recentment, degut a l'aplicació de polítiques de qualitat, per l'alt valor afegit que han experimentat els seus productes. Aquest darrer fet ha donat lloc a una innovació tecnològica que prioritza el control dels processos productius,

implementant nous anàlisis que ajudin a controlar la qualitat del producte en les diferents etapes de procés. A més, aquesta tecnificació dels processos de la indústria vinícola també es manifesta en l'ampliació i regeneració de mètodes d'anàlisi que es realitzen puntualment en laboratoris especialitzats per caracteritzar el producte.

La Figura 1.24 mostra un esquema global dels diferents processos de producció i de les possibles aplicacions de sensors en la producció de vi negre i blanc, les quals es descriuen breument a continuació.

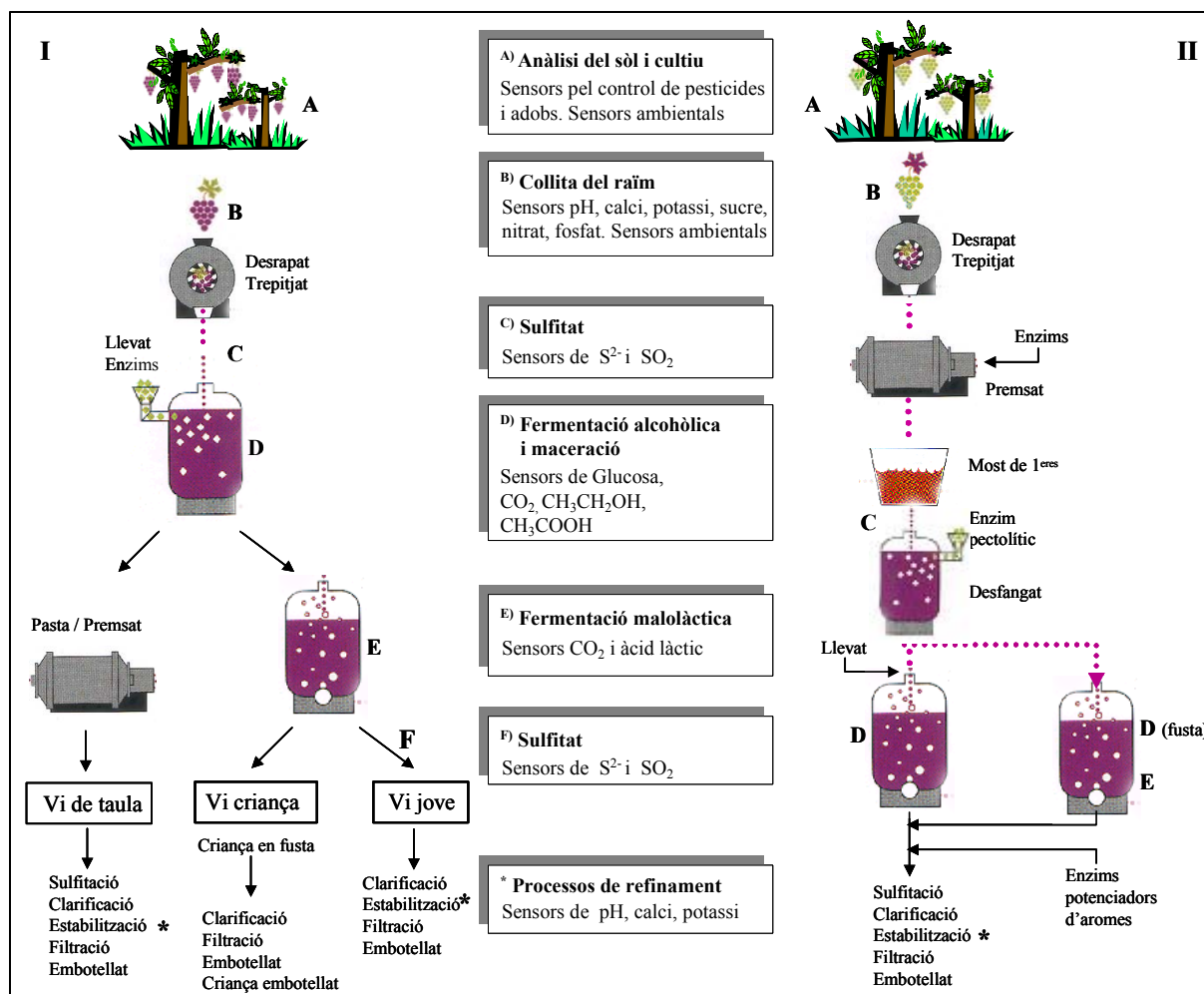


Figura 1.24: Esquema on s'indiquen els possibles punts d'aplicació de sensors o biosensors dins del procés d'elaboració de vins I) negres i II) blancs.

- **Anàlisi del sòl i del cultiu**

La fertilització del cultiu, atenent a les necessitats reals d'aquest, afecta notablement a la qualitat de la fruita. El seguiment dels nutrients essencials, com nitrats, fosfats i potassi, permetrà establir millor el moment i la composició de la dissolució de fertilització per tal de garantir una fruita amb una qualitat òptima.

- **Collita del raïm.**

La composició de la fruita en el moment de la collita determinarà, en gran part, la qualitat final del vi. Un major control de paràmetres com sucre, acidesa i ions inorgànics com potassi, calci o nitrats en el raïm ajudaria significativament a definir millor el temps de collita i optimitzar la dosificació dels primers productes en el procés d'elaboració (com la quantitat de llevat o d'enzims que cal afegir al suc del raïm).

- **Procés de sulfitat**

L'addició de SO₂ al most es realitza per endarrerir la fermentació, reduir l'acció de les oxidases (enzimes que ocasionen alteracions del color del vi), facilitar la dissolució de colorants i minerals i evitar l'aparició de bacteries d'avinagrat. L'addició en excés de SO₂ pot alterar la qualitat final del vi i generar H₂S, compost altament tòxic. L'ús de sensors per tal d'analitzar en el mateix tanc de fermentació, o a peu del tanc, SO₂ i S²⁻ permetria controlar millor aquest procés.

- **Fermentació alcohòlica**

En termes generals, el procés de fermentació alcohòlica és la transformació del most en vi. Els sucres presents en el most es transformen, per l'acció de llevats, en alcohol etílic, generant diòxid de carboni i altres productes secundaris com l'àcid làctic, àcid acètic, succínic, èsters o acetats, entre altres. Es necessiten 16-17g/l de sucre per produir 1 grau alcohòlic i la fermentació s'atura, artificialment, quan la concentració de sucres disminueix fins a 2 g/l (per contra s'obtidrien els anomenats vins secs). El procés podria estar controlat bàsicament per sensors de CO₂ (gas) o alternativament per sensors de glucosa, alcohol etílic, àcid acètic o àcid làctic [157-160].

- **Fermentació malolàctica**

La fermentació malolàctica (degut a l'acció de les bacteries làctiques) és un procés on l'àcid màlic és transformat en àcid làctic, alliberant-se diòxid de carboni. El control d'aquesta fermentació permetrà suavitzar el vi, reduint la seva acidesa i augmentant la complexitat aromàtica (doncs es generen aromes com la vainilla i el *toffe*). El procés pot ser controlat per sensors de CO₂ (gas) o sensibles a l'àcid làctic [161].

- **Processos de refinament**

Finalment, altres processos com el d'estabilització tartàrica del vi requereixen de mètodes d'anàlisi ràpids i continus. Les noves tècniques d'estabilització tartàrica, que empren resines d'intercanvi iònic, permeten estabilitzar grans quantitats de vins de forma continua i en temps real, sense la necessitat de refredar el vi. Aquestes tècniques, però, requereixen un control exhaustiu de l'estat de la columna de tractament per tal de determinar el moment idoni de regeneració del material de rebliment. El fet que les resines siguin d'intercanvi catiònic, bescanviant H^+ pels cations metàl·lics, fa que els paràmetres a controlar siguin bàsicament pH, calci i potassi [162]. L'ús de sensors permetria obtenir una informació continua del procés.

1.3.2 INDÚSTRIA AGROALIMENTÀRIA DE FRUITS

Les fruites constitueixen un excel·lent aliment, necessari per a regular i complementar la nostra dieta degut a que aporten vitamines, minerals, fibres, aigua i altres nutrients. La seva qualitat es defineix en funció de paràmetres físics (com textura, tamany, color i olor) i químics (com contingut de sucres, midó, carbohidrats, lípids, grasses, vitamines i aromes entre altres), paràmetres que es veuen afectats per la varietat del fruit, l'estat de maduració i les condicions del cultiu i el clima.

En les darreres dècades, la producció mundial de fruites s'ha incrementat notablement. Aquest augment respon a la creixent demanda del consum de fruites i sucres i ha generat una necessitat per desenvolupar el sector agroindustrial. Les perspectives de futur del sector passen per una millora en alguns dels processos associats a l'obtenció del producte final, l'automatització d'aquests, la minimització dels costos i la millora del rendiment dels cultius i productes.

La qualitat del producte depèn en gran mesura del grau de control que es tingui del procés de producció i transformació així com de la caracterització que es tingui del producte. Per aquest motiu, l'agricultor, el productor i l'industrial han de disposar d'informació analítica que els permeti optimitzar, en temps real, totes i cada una de les diferents etapes implicades tant en el procés de producció com en la caracterització del producte. La Figura 1.25 mostra com l'ús de sensors i biosensors ens permetrà obtenir informació, continua o discreta, per tal de controlar els processos de producció o bé caracteritzar el valor nutricional de fruites així com de sucres i polpes.

FRUITA		SUC	POLPA
CONTROL DE PROCESSOS DE PRODUCCIÓ		CARACTERITZACIÓ DEL PRODUCTE (Determinació del valor nutricional)	
CONTINU	DISCRET	DISCRETA	
↓	↓	↓	
<i>Sensors</i>	<i>Sensors</i> <i>Biosensors</i>	<i>Sensors</i> <i>Biosensors</i>	

Figura 1.25: Camps d'aplicació dels sensors i biosensors dins de la indústria agroalimentària de fruites.

▪ **Control de processos**

El desenvolupament de noves tècniques d'anàlisi (com a eines de treball en camp) permetria tenir més paràmetres de control i optimitzar millor els processos de collita, adequació, separació i conservació del producte. L'ús de sensors com a mètode d'anàlisi complementari ofereix una sèrie d'avantatges importants com és el fet de ser un mètode de treball senzill, que permet realitzar mesures en camp o en planta, i que ofereix resultats en temps real i de forma econòmica. La Figura 1.26 representa esquemàticament els diferents processos que tenen lloc en el procés d'obtenció de productes derivats de la fruita així com els punts on seria viable i recomanable emprar sensors.

Les diferents aplicacions dels sensors i biosensors es podrien agrupar en funció del tipus o estat de la mostra a analitzar: fruita, suc o polpa. A l'hora, les mesures es podrien realitzar en funció dels requisits de temporalitat de la informació necessària (de forma continua o discreta). Les possibles aplicacions serien:

Per mesurar en fruites

- Grau de maduresa
- Nutrients
- Pesticides
- Metalls pesats (coure, plom, estany, arsènic)
- Pes i color

Per mesurar en suc o polpa

- Nutrients
- Edulcorants naturals (sacarosa, glucosa o dextrosa)
- Antioxidants (àcid ascòrbic)

- Colorants
- Conservants (àcid benzòic, sals de calci, potassi i sodi)
- Acidulants (àcid cítric, màlic, tartàric, fumàric)
- Enzims

En tots aquests casos, l'ús de sensors o biosensors permetria optimitzar millor les diferents parts del procés.

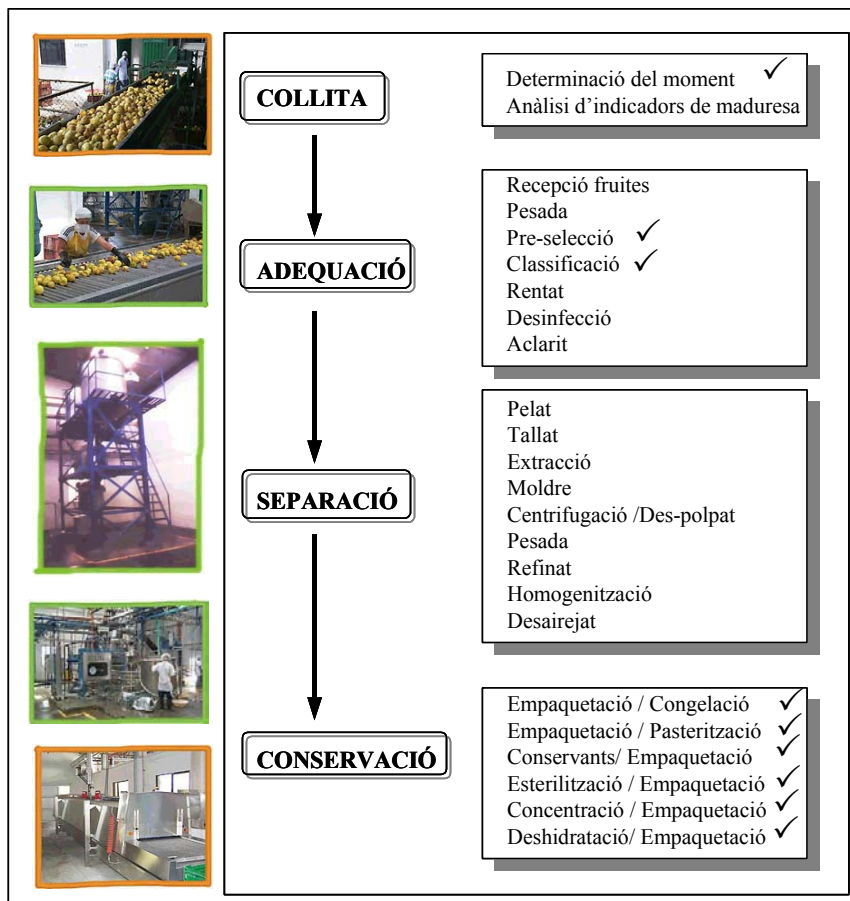


Figura 1.26: Esquema general dels processos de producció de productes derivats de la fruita i (✓) indicació de les parts on l'ús de sensors és adequat per tal de realitzar controls de qualitat.

▪ Caracterització del producte

Quan la informació desitjada es pot adquirir de forma discreta, s'amplia enormement el nombre de dispositius que es poden utilitzar, destacant en aquest cas la incorporació dels biosensors. Aquests dispositius incorporen elements biològics de reconeixement molecular que permeten analitzar compostos més complexos però que a l'hora no han arribat al grau de robustesa necessari per la seva utilització en continu. L'ús pel control i la inspecció dins de la indústria agroalimentària és pot classificar en aplicacions com:

Determinació nutricional d'un producte

En l'actualitat, l'anàlisi dels compostos que caracteritzen el valor nutricional d'un producte es considera important per tal de definir-ne la seva qualitat. Si ens fixem en els productes que es poden comprar en àrees comercials, tots incorporen informació sobre aquests paràmetres. S'entenen com a tal les vitamines B (com l'àcid fòlic, niacina, riboflavina, tiamina i àcid pantotènic, B₆ i B₁₂), vitamines C, D i E, els ions metàl·lics (com calci, sodi, magnesi, zinc i ferro), el contingut de macronutrients (com proteïnes, hidrats de carboni i greixos) o altres com el contingut de fibra [163].

En concret, i aprofitant que algunes vitamines actuen com a cofactors d'alguns enzims (com pot ser la D-amino àcid oxidasa i l'apoaspart aminotransferasa), es pot pensar en l'utilització de biosensors enzimàtics per a la determinació de vitamines en fruites així com en altres productes alimentaris. Els transductors més emprats solen mesurar peròxid, oxigen, pH i amoni. D'altre banda, existeixen treballs a on, emprant enzims com la lisiltransferasa o la metionina decarboxilasa, es determinen els aminoàcids més importants (com la lisina i la metionina). L'anàlisi de glucosa, sacarosa i fructosa té un gran interès en la majoria dels productes alimentaris, com fruites, vegetals o productes làctics. Pel que fa a l'ús de biosensors, el de glucosa és el més àmpliament estudiat, desenvolupat i comercialitzat. Per a fabricar aquests sensors els enzims més emprats són la glucosaoxidasa o la β -galactosidasa.

Determinació de restes de pesticides

Els pesticides s'empren per a prevenir o controlar el creixement de qualsevol espècie de planta o animal indesitjable durant els processos de producció, emmagatzament, transport, comercialització o processament dels aliments. Aquests es poden classificar com a insecticides (contra insectes), herbicides (contra males herbes) i fungicides (contra fongs). L'addició en excés dels pesticides sobre cultius provoca un augment d'aquests en el producte final i com a conseqüència efectes indesitjables en el mediambient i en el consumidor. Concentracions elevades de pesticides en el cos humà afecten al sistema nerviós, immunològic i endocrí (hormonal) incrementant de forma directa l'esterilitat i afavorint l'aparició de diferents classes de càncers.

Els laboratoris de monitorització i regulació d'aquests pol·luents utilitzen mètodes on les mostres sofreixen diverses etapes de pretractament (extracció, eliminació de coextractants, separació) per finalment ser analitzades per cromatografia de gasos o HPLC. Dins d'aquest camp, l'ús de biosensors que incorporin material biològic immobilitzat, com enzims o anticossos, presenten avantatges respecte els mètodes estàndard doncs permeten la determinació ràpida, selectiva i sensible, de mostres de camp. La majoria dels biosensors desenvolupats es basen en l'ús de l'enzim colinesterasa i l'enzim butirilcolinesterasa donat el caràcter inhibidor de molts pesticides vers aquests enzims [164-170].

Determinació d'àcids

Diferents àcids orgànics i inorgànics es determinen de forma rutinària en controls de qualitat de productes alimentaris. Àcids com l'àcid màlic, l'àcid cítric, l'àcid làctic o l'àcid ascòrbic són importants en fruites i productes derivats de la llet.

1.3.3 PERSPECTIVA DE FUTUR: ANÀLISI SENSORIAL EMPRANT NASSOS I LLENGÜES ELECTRÒNIQUES

Tal i com s'ha comentat anteriorment, la qualitat d'un producte alimentari es defineix a partir d'un conjunt de paràmetres físics i químics. Aquests paràmetres són diferents segons el punt de vista dels agricultors, productors, distribuïdors i/o consumidors. Això es tradueix en qualitats diferents per un mateix producte (Taula 1.12).

Taula 1.12: Diferències entre les classificacions de la qualitat d'un producte agroalimentari.

Qualitat Comercial	Definida per la normalització. Classificació segons categories: extra, primera i segona.
Qualitat Sanitària	Definida pels nivells màxims permesos de residus
Qualitat Nutricional	Definida pel contingut de vitamines, fibra, aminoàcids, carbohidrats, metalls, proteïnes o grasses, entre altres.
Qualitat Sensorial	Definida per la qualitat organolèptica

Des dels últims anys, existeix un nou perfil de consumidor que es caracteritza per que, un cop assegurada la qualitat nutricional, es decanta per un determinat producte en funció de la seva qualitat sensorial. L'aroma, el gust i l'aspecte són exemples de paràmetres que determinaran l'èxit d'un producte dins d'un mercat cada vegada més competitiu. Per tal de definir la qualitat sensorial, [171-173] cal avaluar tots els estímuls que percep el consumidor quan es posa en contacte amb el producte així com les sensacions que el seu cervell tradueix (procedents d'òrgans i papil·les gustatives).

Clàssicament, l'anàlisi sensorial dels aliments el realitza un grup de persones expertes (catadors) que a partir d'una fase d'entrenament prèvia poden distingir les qualitats organolèptiques d'un aliment en funció del gust i l'olor principalment. Mitjançant programes estadístics i matemàtics que tradueixen les percepcions i opinions dels catadors en xifres o dades quantificables es pot establir una base de dades que definiran la qualitat sensorial d'un producte. Per fer-ho discriminen tots els sentits corporals que contribueixen a la formació global de la sensació final, tal i com mostra la Figura 27. Fins al moment, l'anàlisi sensorial dels productes agroalimentaris es realitza a partir del tast, entés com un conjunt de percepcions experimentals al ingerir, tocar, olorar i veure el producte.

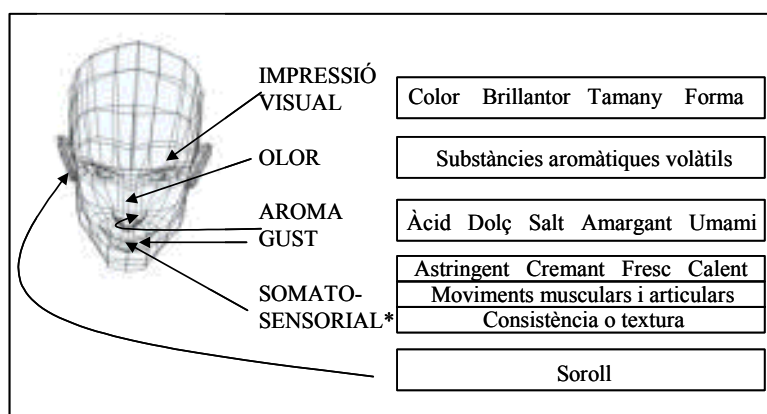


Figura 1.27: Sensograma que representa descomposadament les impressions dels diferents sentits i òrgans.

La capacitat sensitiva dels catadors es pot veure afectada per condicions ambientals i personals, doncs és freqüent la saturació dels seus òrgans receptors. Per aquest motiu i per satisfer les demandes del sector agroalimentari que demana eines que permetin automatitzar, en certa mesura, els clàssics anàlisis sensorials resulta evident la necessitat de desenvolupar sistemes automatitzats d'anàlisi que permetin mesurar paràmetres "sensorials". Actualment, s'estan incorporant sensors electroquímics, òptics, màssics i de gasos per tal d'obtenir informació codificada de l'olor, del color i del gust.

▪ Nassos i llengües electròniques

Es poden definir els nassos i les llengües electròniques com instruments analítics que reproduïxen, de forma artificial, la sensació d'olor i gust, respectivament. Estan formats bàsicament per un conjunt de sensors que mesuren una propietat determinada de la mostra. Amb aquesta nova visió conceptual, la selectivitat dels sensors no és un factor clau ans el contrari, s'utilitza un conjunt de dispositius poc específics per a mesurar simultàniament diferents paràmetres presents en la mostra. Les tecnologies actuals tendeixen a desenvolupar sensors integrats en un mateix substrat (*sensor array*) de forma que es minimitzi el tamany i es simplifiqui el tractament i condicionament del senyal.

La resposta del conjunt de sensors ofereix una empremta (*fingerprint*) per cada mostra, de forma que es pot establir un patró de reconeixement o bé es pot identificar la mostra si es compara la seva empremta amb els patrons de reconeixement. Per tal de processar les dades que ofereixen els nassos i les llengües electròniques, s'empren mètodes d'anàlisi multiparamètric que discriminen entre la informació més significativa i la que no ho és mitjançant algoritmes de reconeixement de patrons (*pattern recognition*). Existeix un gran nombre de mètodes matemàtics-estadístics emprats per tal efecte: xarxes neuronals (ANN,

artificial neural networks), anàlisi de components principals (PCA, *principal component analysis*), mínims quadrats (PLS, *partial least squares*), etc. [174-181].

Tot i que els nassos i les llengües electròniques s'emprin normalment per l'anàlisi qualitatiu, l'ús d'aquests sistemes obra un ampli camp d'aplicacions de treball dins de la indústria agroalimentària. Aquestes noves estratègies d'anàlisi focalitzen la seva importància en l'obtenció d'una mesura objectiva, ràpida, no destructiva, i relativament econòmica. En els darrers anys, nombrosos articles s'han publicat dins d'aquest context descrivint sistemes d'anàlisi sensorial capaços de reconèixer diferents famílies d'un mateix producte, actuar com a indicadors de maduresa per fruites i vegetals, monitoritzar processos industrials o bé realitzar anàlisi on-line.

Sembla ser, doncs, que la perspectiva de futur de l'anàlisi sensorial passa pel desenvolupament i millora de noves eines matemàtiques i de nous sensors químics i físics que aportin informació del sistema. La quantitat d'articles publicats en aquest camp en la última dècada així ho demostra.

1.4 BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Alegret. *L'anàlisi Química i les noves tecnologies: Fronteres i interfícies*. Institut d'Estudis Catalans. Barcelona, 1997, pp 33-54
- [2] R.W. Cattrall. *Chemical Sensor*. Oxford University Press, New York, 1997
- [3] S. Alegret. *Industria farmacéutica* 5 (1991) pp 33-44
- [4] M. Sharpe. *J. Environ. Monit.* 1 (1999) pp 83N-86N
- [5] Office of Science and Technology, Technology Foresight Agriculture, Natural Resources and Environmental, London, 1995.
- [6] Food and Agriculture Organisation, Population and Agriculture (<http://www.fao.org.co.uk>), 2002
- [7] J. Namiesnik. *Anal. Chem. Crit. Rev.* 30 (2000) pp 221-269.
- [8] Organisation for Economic Co-operation and Development, Policy Brief N° 8 (<http://www.Oecd.org>), 1999
- [9] United Nations Sustainable Development (<http://www.un.org.co.uk>), 2002
- [10] A. Torre-Neto, P.E. Cruvinel, J.F.W. Slaets, S. Crestana. *Applied Engineering in Agriculture* vol 13(1) (1997) pp 115-122
- [11] Earth Systems Solutions (<http://www.earthsystemssolutions.com>), 2002
- [12] S. Martínez i Barrachina. *Desnvolupament d'analitzadors de tensioactius aniònics i no iònics per a l'aplicació mediambiental*. Tesi doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona, 2002
- [13] Gil S.A. (<http://www.gil.com.br>), 2003
- [14] E. Barquero. *Disseny, construcció i avaluació d'analitzadors per a la monitorització mediambiental*. Tesi doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona, 2001
- [15] P. Torres, J.A. García-Mesa, M.D. Luque de Castro, M. Valcárcel. *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) pp 704-706
- [16] N.Brenes, M.N. Quigley, W.S. Reid. *Anal Chim. Acta* 310 (1995) pp 319-327
- [17] J.L.F.C. Lima, A.O.S.S. Rangel, M.R.S. Souto. *J. Agric. Food Chem.* 43 (1995) pp 704-707
- [18] S. Solé. *Desnvolupament de sistemes biosensors enzimàtics i immunològics basats en un suport magnètic renovable*. Tesi doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona, 2000
- [19] J. Wang. *Electroanalytical Techniques in Clinical Chemistry and Laboratory Medicine*. VCH Publisher, Inc., New Mexico, 1988, pp 49-173
- [20] S.J. Alcock, A.P.F. Turner. *In vivo Chemical Sensors: Recent Developments*. Cranfield Press, Bedford, 1993
- [21] M. Jurkiewicz, S. Alegret, J. Almirall, M. García, E. Fàbregas. *Analyst* vol. 123 (1998) pp 1321-1327
- [22] E. Lindner, V.V. Cosofret, S. Ufer, T.A. Johnson, R.B. Ash, H.T. Nagle, M.R. Neuman, R.P. Buck. *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) pp 584-588
- [23] V.V. Cosofret, E. Lindner, T.A. Johnson, M.R. Neuman. *Talanta* vol.41 (1994) pp 931-938

- [24] Analytica Conference (Munich). *Del biochip al anàlisi de genes y alimentos: los últimos conocimientos del análisis industrial y la investigación del diagnóstico médico*. Técnicas de laboratorio 249 (2000) pp 120-121
- [25] Izasa. *Qué es un chip ADN?*. Izasa, Lab 1 (2001) pp 28-29
- [26] A. D'amico, G. Sberveglieri. *Proceedings of the First European School on Sensors (ESS'94): Sensors for domestic applications*. World Scientific Publishing, Italy, 1994
- [27] G. Wagner, G.G. Guilbault. *Food Biosensor analysis*. Marcel Dekker, Inc. New York, 1994
- [28] M.J. Madaou, S.R. Morrison. *Chemical Sensing With Solid State Devices*. Academy Press, Inc., San Diego, 1989
- [29] J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado. *Analyst* 111 (1986) pp 611-617
- [30] J. Alonso, J. Bartrolí, J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado, J.M. Paulís. *Quim. Anal.* 6 (1987) pp 278-294
- [31] IUPAC. *Recommendations of Nomenclature of Ion-Selective Electrodes*. Pergamon Press, Oxford, 1975
- [32] R.W. Cattrall. *Chemical Sensors*. Oxford University Press, New York, 1997
- [33] P.C. Meier. *Anal. Chim. Acta* 136 (1982) pp 363-368
- [34] J. Sánchez. *Sensors potenciomètrics selectius a tensioactius aniònics*. Tesi doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona, 2002
- [35] F. Céspedes, E. Martínez-Fàbregas, S. Alegret. *Trend in Anal. Chim.* Vol 15 (7) (1996) pp 296-304
- [36] F. Céspedes, S. Alegret. *Trend in Anal. Chim.* Vol 19 (4) (2000) pp 276-285
- [37] S. Solé, A. Merkoçi, S. Alegret. *Trend in Anal. Chim.* Vol 20 (2) (2001) pp 102-110
- [38] M. Santandreu, F. Céspedes, S. Alegret, E. Martínez-Fàbregas. *Anal. Chem.* Vol 69 (11) (1997) pp 2080-2085
- [39] F. Céspedes. *Biosensor de glucosa basado en un transductor amperomètrico epoxy-grafito*. Treball de recerca. Universitat Autònoma de Barcelona, 1991
- [40] C.A. Galán. *Desarrollo de sensores químicos y biosensores por tecnología thick-film*. Tesi doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona, 1996
- [41] M.J. Madou, S.R. Morrison. *Chemical Sensing with Solid State Devices*. Academic Press, San Diego, 1989
- [42] M. Lambrechts, W. Sansen. *Microchemical Devices*. IOP Publishing, Bristol, 1992
- [43] C.A. Galán-Vidal, J. Muñoz, C. Domínguez, S. Alegret. *Trends Anal. Chem.* 14 (1995) pp 225-231
- [44] M.R. Neuman, R.P. Buck, V.V. Cosofret, E. Lindner, C.C. Liu. *IEEE Engineering in medicine and biology* June/july (1994) pp 409-419
- [45] C.A. Galán-Vidal, J. Muñoz, C. Domínguez, S. Alegret. *Sensor Actuators B* 52 (1998) pp 257-263
- [46] M. Alvareda-Sirvent, A. Merkoçi, S. Alegret. *Anal. Chim. Acta* 442 (2001) pp 35-44
- [47] M. Alvareda-Sirvent, A. Merkoçi, S. Alegret. *Sensors Actuators B* 79 (2001) pp 48-57
- [48] U. Bilitewski, G.C. Chemnitz, P. Rüger. *Sensors Actuators B* 7 (1992) pp 351-355
- [49] U. Bilitewski, G.C. Chemnitz, P. Rüger. *Sensors Actuators B* 15/16 (1993) pp 113-118

- [50] J. Marcinkeviciene, J. Kulys. *Biosen. Bioelectron.* 8 (1993) pp 209-212
- [51] S.D. Sprules, P. Hart, R. Pittso. *Electroanalysis* 8 (1996) pp 539-543
- [52] S.D. Sprules, P. Hart, R. Pittso. *Anal. Chim. Acta* 304 (1995) pp 17-24
- [53] P. Rüger, U. Bilitewski, G.C. Chemnitz. *Sensors Actuators B* 4 (1991) pp 267-271
- [54] J. Wang Q. Chen. *Anal. Chem.* 66 (1994) pp 1007-1011
- [55] J. Wang Q. Chen. *Analyst* 119 (1994) pp 1849-1851
- [56] Günter A., U. Bilitewski. *Anal Chim Acta* 300 (1995) pp 117-125
- [57] P. Bergveld, *IEEE Trans. Biomed. Eng.* BME-17 (1970) pp 70-75
- [58] P. Bergveld. *Sensors Actuators* 1 (1981) pp 17-21
- [59] S. Alegret, J. Bartrolí, C. Jiménez, M. Valle, C. Domínguez, E. Cabruja, A. Merlos. *Electroanalysis* 3 (1991) pp 355-360
- [60] J. Janata, R.J. Ruber. *Solid State Chemical Sensors.* Academic Press, Orlando, 1985
- [61] R.P. Buck, E. Hackleman. *Anal Chem.* 49 (1977) pp 2315-2318
- [62] S.D. Moss, J. Janata, C.C. Johnson. *Anal Chem.* 47 (1975) pp 2238-2241
- [63] T. Matsuo, K.D. Wise. *IEEE Trans. Biomed. Eng.* BME-21 (1974) pp 485-489
- [64] H. Van den Vlekkert, N.F. Rooij. *Analisis* 16 (1988) pp 110-115
- [65] S. Alegret, J. Bartrolí, C. Jiménez, M. Valle, C. Domínguez, E. Cabruja, A. Merlos. *Electroanalysis* 3 (1991) pp 349-354
- [66] Y. Miyahara, W. Simon. *Electroanalysis* 3 (1991) pp 287-292
- [67] P. Bergveld, A. Sibbald. *Analytical and biomedical applications of Ion-Selective Field-Effect Transistors.* Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam, 1988
- [68] C. Jiménez. *Sensors químics tipus ISFETs.* Tesi doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona, 1992
- [69] C. Jiménez, I. Marqués, J. Bartrolí. *Anal. Chem.* 68 (1996) pp
- [70] S.D. Moss, J. Janata, C.C. Johnson. *Anal. Chem.* 47(13) (1975) pp 2238-2243
- [71] S.D. Moss, J. Janata, C.C. Johnson. *IEEE. Trans. Biomed. Eng.* BME-25 (1978) pp 49-52
- [72] U. Oesch, S. Caras, J. Janata. *Anal Chem.* 53 (1981) pp 1983-1986
- [73] Y. Hanazato, M. Nakako, M. Maeda, S. Shiono. *Anal. Chim. Acta* 193 (1987) pp 87-96
- [74] P.T. McBride, J. Janata, P.A. Comte, S.D. Moss, C.C. Johnson. *Anal. Chim. Acta* 101 (1987) pp 239-245
- [75] P. Bataillard, P. Clechet, N. Jaffrezic, C. Martelet, N.F. Rooij, H. Van der Vlekkert. *4th Int. Conf. On Solid State Sensor and Actuators (Transducer's 87)*, Tokyo, Japan, 2-5 Juny, 1987
- [76] E.J.R. Sudhölter, P.D. van der Wal, M. Skowronska, A. Van der Berg, P. Bergveld, N. Reinhoudt, *Anal. Chim. Acta* 230 (1990) pp 59-65
- [77] G.S. CHA. *Sensors Actuators B* 1 (1990) pp 101-107
- [78] G.J. Moody, J.M. Slater, J.D.R. Thomas. *Analyst* vol 113 (1988)
- [79] R.W. Cattrall, P.J. Iles. *Anal. Chim. Acta* 169 (1984) pp 403-406
- [80] S.S. Levichev, A. V. Bratov, Y. G. Vlasov. *Sensors Actuators B* 18-19 (1994) pp 625-628

- [81] A. Bratov, N. Abramova, J. Muñoz, C. Domínguez, S. Alegret, J. Bartrolí. *J. Electrochem. Soc* vol141 (9) (1994) pp L111-L112
- [82] J. Muñoz, C. Jiménez, A. Bratov, S. Alegret, J. Bartrolí, C. Domínguez,. *Biosens.& Bioelectr.* Vol(12)-7 (1997) pp 577-585
- [83] G. Blackburn, J. Janata. *J. Electroche. Soc.* 129 (1982) pp 45-52
- [84] A. Beltran, J. Artigas, C. Jiménez, R. Mas, J. Bartrolí, J. Alonso. *Electroanalysis* 14 (3) (2002) pp 213-220
- [85] P.P. van der Wal, A. Van der Berg, N.F. de Rooij. *Sensors Actuators B* 18-19 (1994) pp 34-37
- [86] S.K.A.G. Massan, G.J. Moody, J.D.R. Thomas. *Analyst* 105 (1980) pp
- [87] A. Bratov, N. Abramova, J. Muñoz, C. Domínguez, S. Alegret, J. Bartrolí. *Anal Chem* 67(19) (1995) pp 3589-3595
- [88] J. Sánchez, M. Del Valle. *Talanta* 54 (2001) pp 893-902
- [89] C. Puig-Lleixà, S. Ramírez, C. Jiménez, J. Bartrolí. *Anal. Chim. Acta* 386 (1996) pp 13-19
- [90] C. Puig-Lleixà, C. Jiménez, E. Fábregas, J. Bartrolí. *Sensors Actuators B* 49 (1998) pp 211-216
- [91] R.L. Alfonso, C. Jiménez, S. Alegret. *Proceedings S&T Research Colloquium.* University of Santo Tomas, Manila, 1996
- [92] C. Jiménez, J. Bartrolí, N.F. de Rooij, M. Koudelka-Hep. *Sensors Actuatros B* 26-27 (1995) pp 421-424
- [93] C. Jiménez, J. Bartrolí, N.F. de Rooij, M. Koudelka-Hep. *Anal. Chim. Acta* 351 (1997) pp 169-176
- [94] J. Artigas, A. Beltran, C. Jiménez, J. Bartrolí, J. Alonso. *Anal. Chim. Acta* 426 (2001) pp 3-10
- [95] C. Decker, A.D. Jenkis. *Macromolecules* 18 (1985) pp 1241-1248
- [96] D. Diamond. *Principles of Chemical and Biological Sensors.* Willey, New York, 1998
- [97] A.K. Covington. *Ion-Selective Electrode Methodology, Volume I.* CRC Press, Inc., Florida, 1979
- [98] Fertilizantes Santo Domingo (<http://www.fersan.com.do/Agp.htm>), 2002
- [99] Circuito Brasil de Agricultura de Precisão (<http://77www.agriculturadeprecisao.com.br>), 2002
- [100] Advanstar Precision Farming (<http://www.precisionfarming.com>), 2003
- [101] F.A. Costa, M.L. Dos Santos. *Agricultura de Precisão: Economia rural.* Julho/Setembro vol 23 (1994) pp 33-36
- [102] S. Blackmore. *Outlook on Agriculture* vol 23 n°4 (1994) pp. 275-280
- [103] S. Wolf, H. Buttell. *Am. J. Agric. Econ.* 78 (1996) pp 1269-1274
- [104] F. Fuller. *Fertiliser Focus* April (1997) pp 33-38
- [105] P. Roblin, D.A. Barrow. *J. Environ. Monit. Critical Review* 2 (2000) pp 385-392
- [106] J.K. Schueller. *Fertiliser Res.* 33 (1992) pp 1-6
- [107] Departament de geografia, Universitat de Texas, Austin (<http://www.colorado.edu/geography/gcrat/notes/gps.html>), 2003
- [108] D. Martin. *Geographic information systems.* Routledge, London, 1996

- [109] M. Aldenderfer, H.D.G. Maschner. *Anthropology, space and geographic information systems*. Oxford University Press, New York, 1996
- [110] Bhon. *Química del suelo*. Ed. Limusa S.A., Balderas, 1993
- [111] X. Doménech. *Química del suelo*. Ed. Miraguano, Madrid, 1995
- [112] I. Villalbí, M. Vidal. *Análisis de suelos y foliares: interpretación y fertilización*. Fundación caja de Pensiones, Madrid, 1988
- [113] Hydroponics Dosing System (<http://www.tpssite.com>), 2002
- [114] M.C.C. Ballarín. *Agrícola Vergel* Septiembre (1993) pp 492-500
- [115] <http://usuarios.lycos.es/theo/id55-m.htm>, 2003
- [116] Hidroponia (<http://www.collegePark/Dorm/7635/Hidroponia.html>), 2002
- [117] J.Artigas, A.Beltran, C.Jiménez, A.Baldi, R.Mas, C.Domínguez, J.Alonso. *Computers and Electron.* 31 (2001) pp 281-293
- [118] Alexandra Marília Rodrigues Ferreira. *Flow injection systems for soil analysis*.Tesi doctoral. Universidade Católica Portuguesa, 1996.
- [119] Soil and Plant Analysis Council. *Handbook on Reference Methods for Soil Analysis*. Athens, 1992.
- [120] W. Horwitz. *Official methods of analysis of the association of official agricultural chemist*. 10th Edition. Board Ed., Washington, 1965
- [121] F.J. Welcher Ed. *Standard methods of chemical analysis*. 6th Edition. D.van Nostrand Company Inc, New Jersey, 1966
- [122] Biconet (<http://www.biconet.com>), 2003
- [123] Palintest (<http://www.palintestusa.com>), 2003
- [124] Agrow Plan, (<http://www.agrowplan.com>), 2003
- [125] Farnam Home Garden (<http://www.farnamhomegarden.com>), 2003
- [126] T.R. Yu, G.L. Ji. *Electrochemical methods in soil and water research*. Pergamon Press, New York, 1993
- [127] T.R. Yu. *Ion-Selective Electrode Rev* vol(7) (1985) pp 165-202
- [128] J. Růzicka, E. Hansen, E.A. Zagatto. *Anal. Chim. Acta* 88 (1977) pp 1-16
- [129] T. E. Edmonds, G. Coutts. *Analyst* 108 (1983) pp 1013-1017
- [130] C. Hongbo, E.H. Hansen, J. Růzicka. *Anal. Chim. Acta* 169 (1985) pp 209-220
- [131] P. Torres, J.A. García-Mesa, M.D. Luque de Castro, M. Valcárcel. *Fresenius J. Anal Chem.* 346 (1993) pp 704-706
- [132] H.H. van der Vlekker, U.H. Verkerk, P.D. van der Wal, A. Van Wingerden. *Sensors Actuators B* 6 (1992) pp 34-37
- [133] A.M.R. Ferreira, J.L.F.C. Lima, A.O.S.S. Rangel. *Aust. J. Soil Res.* 34 (1996) pp 503-510
- [134] N. Brenes, M.N. Quigley, W.S. Reid. *Anal. Chim. Acta* 310 (1995) pp 319-327
- [135] Crop Science (<http://frec.cropsci.uiuc.edu>), 2002
- [136] A.M.R. Ferreira, A.O.S.S. Rangel, J.L.F.C. Lima. *Commun. Soil. Sci. Plant Anal.* 27(5-8) (1996) pp 1437-1445

- [137] J.L.F.C. Lima, A.O.S.S. Rangel, M.R. Souto. *J. Agric. Food. Chem* 43 (1995) pp 704-707
- [138] P.J. Milham, A.S. Award, R.E. Paull, J.H. Bull. *Analyst* 95 (1970) pp 751-757
- [139] E.H. Hansen, K. Animesh, J. J. Růzicka. *Analyst* 104 (1977) pp701-706
- [140] S. Ito, K. Baba, Y. Asano, H. Takesako, H. Wada. *Talanta* 43 (1996) pp 1869-1881
- [141] J. Thottan, J.F. Adsett, K.J. Sibley, C.M. MacLeod. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 25 (17&18) pp 3025-3034
- [142] S.J. Birell. *Multi-ISFET sensor system for soil analysis*. Tesi Doctoral. Universitat de Illinois, 1995
- [143] Agricultural Research Service (<http://www.nal.usda.gov/ttic/tektran>), 2001
- [144] Agricultural and Bioengineering Departament, Universitat de Iowa (<http://ext.agn.uiuc.edu/extension/IFCAFIG/hummel.html>), 2002
- [145] Earth Systems Solutions (<http://www.earthsystemssolutions.com>), 2003
- [146] Dynamax Inc. Soil Moisture Sensor (<http://www.dynamax.com>), 2002
- [147] J.J. Schoenau, W.Z. Huang. *Commun. In Soil Plant. Anal.* 22 (5&6) (1991) pp 465-492
- [148] Warrington Ecological Systems Analysis (<http://www.wecsa.com>), 2002
- [149] G. Wagner, G.G. Guilbault (Ed.). *Food Biosensor Analysis*. Marcel Dekker, Inc. New York, 1994
- [150] Información Agrícola Industrial (<http://www.infoagro.com>), 2002
- [151] M.A. Amerine, C.S. Ough. *Methods for Analysis of Must and Wines*. Jhon Wiley & Sons, Inc., New York, 1974
- [152] E. P. Yúfera. *Química agrícola: Alimentos*. Alhambra Ed., Madrid, 1979
- [153] Ministerio de sanidad y consumo. *Control e inspección de frutas y hortalizas frescas*. Ed. Centro de publicaciones, documentación y biblioteca del ministerio de sanidad y consumo, Madrid, 1986
- [154] Ministerio de agricultura y alimentación. *Métodos oficiales de análisis, tomo I*. Ed. Secretaría general técnica, Madrid, 1993
- [155] Institut Català del Vi, INCAVI (<http://www.gencat.es/incavi.htm>), 2003
- [156] E. Dordeu, X. Cristi. *Cien. Inv. Agr.* (2001) 28(2) pp 67-72
- [157] J. Wangsa, N.D. Danielson. *Electroanalysis* 3 (1991) pp 625-630
- [158] W. Künnecke, R.D. Schmid. *Biotechnol.* 14 (1990) pp 127-132
- [159] M. Manson. *Am. J. Enol. Vitc.* 34 (1983) pp 173
- [160] K. Matsumoto, H. Matsubara, M. Hamada, T. Doi, Y. Osajima. *Agric. Biol. Chem.* 55 (1991) pp 1055
- [161] Miquel Albareda Sirvent. *Desenvolupament de biosensors per tecnologia planar per a l'anàlisi agroalimentària*. Tesi Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona, 2003
- [162] J. Artigas, C. Jiménez, C. Domínguez, S. Mínguez, A. Gonzalo, J. Alonso. *Sensors Actuators B89* (2003) pp 199-204
- [163] Gabriele Wagner and George G. Guilbault. *Food biosensor analysis*. Marcel Dekker, Inc. New York, 1994.
- [164] M. Stoytcheva. *Anal. Lett.* 27 (1994) pp 3065-3080

- [165] L. Campanella, S. De Luca, M.P. Sammartino, M. Tomasseti. *Anal. Chim. Acta* 385 (1999) pp 59-71
- [166] T.C. Rodrigues, M. Tubino, O.E.S. Godinho, G.O. Neto. *Anal Sci.* 13 (1997) pp 423-427
- [167] I.A. Takruni, A.M. Almuaibed, A. Townshend. *Anal. Chim. Acta* 282 (1993) pp 307-312
- [168] C. Tran-Minh, P.C. Pandey, S. Kumaran. *Biosens. & Bioelectr.* 5 (1990) pp 461-471
- [169] A.L. Ghindilis, T.G. Morzunova, A.V. Barmin, I.N. Kurockin. *Biosens. & Bioelectr.* 11 (1996) pp 873-880
- [170] M. Bernabei, S. Chiavarini, C. Cresmisini, G. Palleschi. *Biosens. & Bioelectr.* 8 (1993) pp 265-271
- [171] Dirección General de Tecnología Agraria. Gobierno de Aragón (<http://www.aragob.es/agri/pdf/it94.pdf>), 2002
- [172] Delhom, M.J. *Indices de madurez para frutos con pepitas*. Ministerio de Agricultura nº 13, 1978.
- [173] Sancho J., Bota E., Castro J.J. *Introducción al análisis sensorial de los alimentos*. Ed. Universitat de Barcelona, 1999.
- [174] C. Krantz-Rülcker, M. Stenberg, F. Winqvist, I. Lundström. *Anal. Chim. Acta* 426 (2001) pp. 217-226
- [175] A. Guadarrama, J.A. Fernández, M. Íñiguez, J. Souto, J.A. de Saja. *Anal. Chim. Acta* 411 (2000) pp. 193-200
- [176] J. Brezmes, E. Llobet, X. Vilanova, G. Saiz, X. Correig. *Sensors Actuators* B69 (2000) pp 223-229
- [177] C.D. Natale, R. Paolesse, A. Macagnano, A. Mantini, A. D'Amico, A. Legin, L. Lvova, A. Rudnitskaya, Y. Vlasov. *Sensors Actuators* B 64 (2000) pp 15-21
- [178] F. Winqvist, I. Lundström, P. Wide. *Sensors Actuators* B 58 (1999) pp 512-517
- [179] C.D. Natale, R. Paolesse, A. Macagnano, A. Mantini, A. D'Amico, A. Legin, L. Lvova, A. Rudnitskaya, Y. Vlasov. *Sensors Actuators* B 69 (1999) pp 342-347
- [180] K. Toko. *Sensors Actuators* B 64 (2000) pp 205-215
- [181] L. Lvova, S.S. Kim, A. Legin, Y. Vlasov, J.S. Yang, G.S. Cha, H. Nam. *Anal. Chim. Acta* 468 (2002) pp 303-314