



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

TRABAJO DE FIN DE GRADO
GRADO EN INGENIERÍA ELECTRÓNICA INDUSTRIAL Y AUTOMÁTICA

**DESARROLLO DE SENSORES
DE CATIONES K^+ Y Na^+
EN TECNOLOGÍA *THICK-FILM*
PARA DETERMINACIÓN DE LA
CALIDAD DE SUELOS**

Autor

Guillermo Pérez Bayo

Tutores

Eduardo García Breijo

Laura Contat Rodrigo



Escuela Técnica Superior de Ingeniería del Diseño

Curso 2018 - 2019

Agradecimientos

A Laura y Eduardo por sus consejos y haber puesto a mi disposición, en todo momento, su conocimiento para poder realizar satisfactoriamente la tarea más importante de todo estudiante de grado.

A mis padres por su paciencia infinita,

y a Carlos, por ser mi relaciones públicas personal.

Índice

1.	Introducción	4
1.1.	Caracterización mineral de suelos	4
1.2	Métodos de detección de iones de Potasio y Sodio	6
1.3	Sensores químicos.....	10
1.4.	Sensores amperométricos.....	11
1.4.1.	Estructura y principio de funcionamiento	11
1.4.2.	Utilidades	11
1.4.3.	Proceso de fabricación. Tecnología <i>thick film</i>	12
1.4.4.	Diseño del electrodo. Electrodo tipo Clark	14
2.	Objetivo	14
3.	Materiales y métodos	15
3.1	Proceso de fabricación de los sensores	15
3.2	Proceso de fabricación de las membranas.....	22
4	Medidas experimentales.....	23
5	Resultados y discusión	26
6	Conclusiones.....	31
7	Presupuesto	32
Anexo I.....		33
	Comparativa de la respuesta de cada sensor al NaCl y al KCl de cada sensor.....	33
	Comparativa de resultados por tipo de sensor	37
Anexo II.....		41
	Informe del investigador Marios Sophocleous sobre pruebas realizadas en los sensores de potasio.....	41
Bibliografía		48

Índice de figuras

Figura 1. Relación entre la cantidad de K^+ y la susceptibilidad a enfermedades en plantas (Matocha & Smith, 1980).....	5
Figura 2. Estructura básica de un Electrodo Selectivo de Iones.....	8
Figura 3. Estructura de un sensor amperométrico.	11
Figura 4. Obtención de un electrodo mediante serigrafía.	13
Figura 5. Proceso de serigrafiado.	13
Figura 6. Arquitectura de un electrodo tipo Clark. (Lang & Atkinson, 2003).....	14
Figura 7. Primera capa: oro.	15
Figura 8. Segunda capa: plata.....	16
Figura 9. Tercera capa: puntos de soldadura de plata.	16
Figura 10. Cuarta capa: primer dieléctrico.	17
Figura 11. Quinta capa: plata/cloruro de plata.....	17
Figura 12. Sexta capa: PEDOT: PSS.....	18
Figura 13. Séptima capa: segundo dieléctrico.....	19
Figura 14. Resultado después de depositar y curar la capa de oro.	20
Figura 15. Capa de plata que se añade inmediatamente después de la capa de oro.	20
Figura 16. Electrodo después de serigrafiar los puntos de soldadura de los electrodos y el dieléctrico que protege a los electrodos.	20
Figura 17. Apariencia final del electrodo tras serigrafiar el cloruro de plata y el PEDOT: PSS.	21
Figura 18. Pantalla para serigrafiar el PEDOT:PSS. Se puede apreciar que la mayor parte de la malla es azul; la tinta no puede pasar por ahí.	21
Figura 19. Pantalla utilizada para depositar el dieléctrico.	21
Figura 20. Resumen de los métodos electroanalíticos más comunes (Skoog, et al., 2000).....	24
Figura 21. Voltametría cíclica del sensor K2 en electrolito KCl 20 mM.....	26
Figura 22. Curva de calibrado del sensor K1 en electrolito KCl.....	27
Figura 23. Curvas de calibrado del sensor K2 en electrolitos KCl y NaCl.	28
Figura 24. Curva de calibrado del sensor Na1 en electrolito KCl.	28
Figura 25. Curvas de calibrado del sensor Na2 en electrolitos KCl y NaCl.	29

1. Introducción

Este trabajo de fin de grado forma parte del proceso de investigación para el desarrollo de un sensor específico con el que determinar la calidad del suelo. La idea es fruto de la colaboración entre Eduardo García Breijo, catedrático del Departamento de Ingeniería Electrónica e investigador del Instituto Interuniversitario de Investigación de Reconocimiento Molecular y Desarrollo Tecnológico, y Laura Contat Rodrigo, profesora titular del Departamento de Máquinas y Motores Térmicos e investigadora del Instituto Interuniversitario de Investigación de Reconocimiento Molecular y Desarrollo Tecnológico, ambos pertenecientes a la Escuela Técnica Superior de Ingeniería del Diseño de la Universitat Politècnica de València, y Marios Sophocleous, investigador asociado de la Universidad de Chipre.

1.1. Caracterización mineral de suelos

Los minerales son esenciales para que las plantas crezcan sanas y no desarrollen enfermedades (Maschnner, 2011). Tanto el potasio como el sodio son dos de los componentes clave de los minerales, debido a la gran cantidad que podemos encontrar en la corteza terrestre. Estos dos elementos se encuentran de forma iónica en el suelo (Aşkın, et al., s.f.) y son dos de los nutrientes que las plantas emplean para su desarrollo.

El **potasio** es indispensable en la nutrición vegetal, ya que forma parte de un grupo de elementos que son necesarios para catalizar y regular los procesos fisiológicos de las plantas (López Galán & Miñano Fernández, 1988).

Está ampliamente demostrado que las plantas no crecen en ausencia de potasio y, una vez las reservas de este se ven agotadas, las plantas mueren. Además, los iones de potasio activan diversas enzimas que, aunque pueden ser activadas por otros cationes, no en la suficiente medida (Barker & Pilbeam, 2007). Contribuyen a la formación de hidratos de carbono e incrementan la dureza de los tejidos de las plantas, favoreciendo el desarrollo de la celulosa, que actúa como barrera entre la planta y las enfermedades. Tal y como se puede comprobar en la Figura 1, la susceptibilidad a enfermedades desciende de manera exponencial a medida que aumenta la cantidad de potasio.

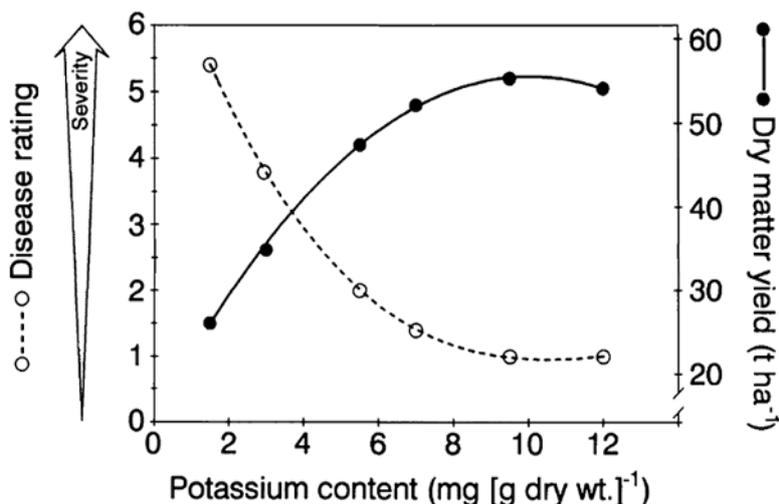


Figura 1. Relación entre la cantidad de K^+ y la susceptibilidad a enfermedades en plantas (Matocha & Smith, 1980).

El potasio se considera, además, un factor de calidad, ya que aporta color, peso y sabor. A su vez, aumenta la resistencia de las plantas a las heladas y a la sequía (Andrade & Martínez, 2014) y también influye de manera muy positiva en la fotosíntesis, favoreciendo la fotorreducción y fotofosforilación (Barker & Pilbeam, 2007).

Entre los macroelementos del suelo, el potasio se considera un nutriente esencial ya que su ausencia no puede ser paliada por la presencia de otro elemento, pues es indispensable para la vida de la planta y está involucrado directamente en su metabolismo.

Por su parte, el **sodio**, a pesar de no ser un nutriente esencial, es un elemento que puede ser importante en el crecimiento y desarrollo de las plantas. Algunos tipos alcanzan niveles más altos de biomasa cuando la salinidad del suelo es media o alta (Barker & Pilbeam, 2007). Sin embargo, la gran mayoría de plantas necesitan un nivel de salinidad bajo para el correcto desarrollo. La pérdida de la productividad de la planta debido al exceso de salinidad en el suelo es uno de los grandes problemas que se pueden encontrar en el mundo de la agricultura.

El sodio también puede generar problemas en el momento de la germinación, debido a que la salinidad del suelo tiene un efecto inhibitorio en la hidratación del embrión, el cotiledón, es decir, las primeras hojas de la planta. Las semillas absorben los iones, provocando toxicidad en varios procesos fisiológicos y bioquímicos, además de obstaculizar la actividad de las enzimas, lo que genera que las macromoléculas esenciales no sean sintetizadas óptimamente (Pessarakli, 1999). Asimismo, la presencia excesiva de iones de sodio

en el suelo puede comportar graves problemas para las plantas, tales como la pérdida de elongación en las raíces (Nakamura, et al., 1990).

Por tanto, podemos concluir que el potasio y el sodio son dos compuestos muy importantes en el desarrollo de las plantas, y que conocer en qué cantidad se encuentran en un suelo específico puede indicarnos la calidad del mismo.

1.2 Métodos de detección de iones de Potasio y Sodio

El contenido de sodio y potasio no sólo tiene especial relevancia en la caracterización mineral de suelos, sino que trasciende a otros ámbitos de gran importancia (como el análisis clínico), hecho que justifica la existencia de numerosos métodos para la determinación de estos elementos. Los métodos más comunes de detección de iones de potasio y sodio en muestras biológicas y ambientales se citan a continuación.

- **Determinación del pH.** Es la medida del nivel de sodio, salinidad o acidez del suelo. Unos niveles altos de pH pueden aportar información del exceso de sodio, aunque no es una medida precisa del mismo. Debe ir acompañado de una medida de la **conductividad eléctrica**, que permita determinar si el nivel del pH se debe al exceso de sales solubles, al exceso de sodio o a ambas. En la Tabla I se pueden observar los valores de conductividad eléctrica, pH y sodio intercambiable que tendría cada uno de los diferentes tipos de suelo (Motsara & Roy, 2018).

Tabla I. Características químicas de los suelos salinos, sódicos no salinos y sódicos salinos (Richards, 1954).

Suelo	Conductividad (dS/m)	Sodio intercambiable (%)	pH
Salino	> 4	< 15	< 8,5
Sódico (No salino)	< 4	> 15	> 8,5
Sódico salino	> 4	> 15	< 8,5

- **Espectrofotometría.** Este método mide cuánta luz absorbe una sustancia química, midiendo la intensidad de la luz mientras se aplica un haz luminoso sobre una muestra. Es muy utilizado para determinar la concentración de un compuesto en una muestra. La detección de iones no metálicos con este método se hizo posible con la introducción de los éteres de corona, que son

compuestos químicos que se unen fuertemente a ciertos cationes, permitiendo su diferenciación. Sin embargo, los éteres de corona no son perfectamente selectivos con un único catión. De esta manera, nos encontramos, por ejemplo, que el rubidio puede interferir cuando medimos potasio (Sigel, et al., 2016). La espectrofotometría también se ha utilizado para determinar la concentración de sodio en sangre humana (Buzanovskii, 2016).

- **Espectroscopía de Absorción Atómica.** Es un muy buen método para determinar metales alcalinos como el sodio y el potasio, ya que garantiza una alta selectividad y escasas interferencias (Sigel, et al., 2016). La espectroscopía de absorción atómica se basa en la ley Deber-Lambert, que establece que los átomos que se encuentran en el atomizador pueden ser elevados a orbitales más altos mediante la absorción de una cantidad de energía determinada. Es decir, que los átomos de cada elemento pueden pasar a orbitales más altos con la longitud de onda específica para ese elemento. La espectroscopía de absorción atómica mediante llama se ha empleado para detectar la presencia de sodio, potasio, magnesio, calcio y otros elementos en el cabello humano (Bermejo-Barrera, et al., 1998).
- **Cromatografía iónica.** Es un método especialmente útil cuando se requiere la determinación simultánea de más de una especie. Aunque hay múltiples variantes de este método analítico, la más utilizada es la cromatografía de intercambio iónico, que se basa en las propiedades de carga eléctrica de las moléculas. El equipo es más barato que el de otras cromatografías, además de tener límites de detección del orden de $1 \mu M$ (Sigel, et al., 2016). La cromatografía iónica se emplea para determinar la presencia de cationes de sodio, potasio, calcio y magnesio en el biodiésel y así conocer si este cumple las normas establecidas (Basilio de Caland, et al., 2012). Esta técnica también se utiliza para la detección de sodio en sangre (Buzanovskii, 2016).
- **Electroforesis capilar.** Este método de separación consiste en aplicar un potencial eléctrico para separar las partículas cargadas debido a su diferencia de movilidad, producida por las diferencias en tamaño y forma. Recibe el nombre de electroforesis capilar porque la separación ha de llevarse a cabo en capilares, de un diámetro entre 10 y $100 \mu m$, para limitar la corriente debido a los altos voltajes que se emplean. Sus principales ventajas son la elevada selectividad con metales alcalinos (entre 0.1 y $1 \mu M$) y la

capacidad de trabajar con volúmenes muy pequeños (del orden de los microlitros) (Sigel, et al., 2016). La electroforesis capilar ha resultado muy útil para la determinación de valores nutricionales, procedencia geográfica y adulteración en el aceite de oliva (Lemos, et al., 2014).

- **Electrodos selectivos de iones (ISEs).** Emplean una membrana que recoge selectivamente iones de la muestra, lo que provoca que sus propiedades eléctricas cambien. Actualmente, las membranas selectivas de iones de metales alcalinos son membranas poliméricas. Normalmente, están formadas por policloruro de vinilo (PVC) como material base y un plastificante, que le da viscosidad y consistencia (Sigel, et al., 2016). Las membranas son un método económico y eficiente para separar compuestos suspendidos o disueltos en un líquido. Los diferentes iones son capturados debido a la diferencia de potencial entre la membrana y la disolución, y la presencia de ionóforos, cuya función es atraer selectivamente determinados iones. Uno de los primeros ionóforos que se desarrolló es la valinomicina, que está basado en una bacteria que se encarga de transportar el potasio entre las células (Sigel, et al., 2016), aunque hay ionóforos de muchos otros elementos, como el sodio, para el cual se han desarrollado diversos compuestos ionóforos sintéticos.

Una de las grandes ventajas de este tipo de sensores reside en su miniaturización y microfabricación, lo que aumenta más, si cabe, sus posibilidades (Wang, 1999). Los electrodos selectivos de iones se utilizan ampliamente para multitud de tareas relacionadas con la determinación del sodio y el potasio en suelos (Mizutani, et al., 2015) o en fluidos sanguíneos (Dam, et al., 2016).

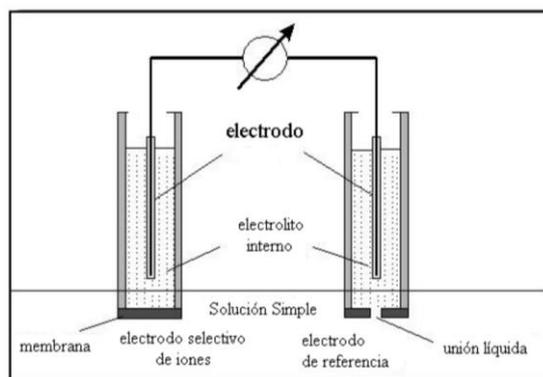


Figura 2. Estructura básica de un Electrodo Selectivo de Iones.

Cuando no se requiere de una detección de iones simultánea, los **electrodos selectivos de iones** son la mejor opción debido a su

simplicidad, bajo coste y posibilidad de utilización para el análisis *in situ*. Sin embargo, hay que tener en cuenta las posibles interferencias: mientras que la valinomicina tiene una baja interferencia con el sodio, no ocurre lo mismo con los ionóforos de sodio que, al ser compuestos sintéticos, son más propensos a la interferencia del potasio (Sigel, et al., 2016).

Asimismo, gracias al surgimiento de nuevas tecnologías de fabricación, se ha mejorado la miniaturización y la variedad de electrodos que se pueden desarrollar (Wang, 1999). Igualmente, el precio más elevado de los otros métodos y la necesidad de llevarlos a cabo en laboratorios en la mayoría de los casos, hacen que los electrodos selectivos de iones sean una de las mejores opciones para la determinación de cationes Na^+ y K^+ en suelo.

Por todos estos motivos, se ha seleccionado este método de detección para la realización del presente proyecto.

1.3 Sensores químicos

Los electrodos selectivos de iones se engloban dentro del grupo de los sensores químicos. Estos sensores se basan en moléculas sintetizadas capaces de reconocer un sustrato y manifiestan esta selectividad generando una señal. Existen distintos tipos de sensores químicos:

Sensores térmicos. La primera ley de la termodinámica dice que cualquier proceso en el cual la energía interna cambia va acompañado de una absorción o devolución de calor. Los sensores térmicos se fundamentan en el calor generado por una reacción química en estado estacionario como fuente de información (Janata, 2009). Un tipo de sensor de este tipo son los termistores, que cambian su resistencia óhmica en función de la temperatura y tienen múltiples aplicaciones.

Sensores másicos: gravimetría. Los sensores másicos, basan la determinación de la cantidad de un analito en su masa. Desde el punto de vista del análisis químico, este tipo de medida recibe el nombre de gravimetría. El principio de detección consiste en detectar un cambio en la masa a través de una variación en el comportamiento de un oscilador. Debido a su pequeño tamaño, su sensibilidad y su estabilidad, los cristales piezoeléctricos son muy utilizados como microbalanzas para gravimetría (Janata, 2009).

Sensores Electroquímicos. Este tipo de sensores aprovecha los efectos eléctricos que se producen en los procesos químicos. Entre los sensores electroquímicos se encuentran:

- **Sensores amperométricos.** En este tipo de sensores la información se obtiene de la relación concentración-corriente.
- **Sensores potenciométricos.** Miden el potencial eléctrico para determinar la concentración.
- **Sensores conductimétricos.** Estos sensores se basan en la medida de la conductividad eléctrica, la cual varía en función de la cantidad de iones que se encuentran en el sustrato. (Janata, 2009).

A continuación, se tratarán en mayor profundidad los sensores amperométricos, ya que son los sensores que se van a emplear en este proyecto.

1.4. Sensores amperométricos

1.4.1. Estructura y principio de funcionamiento

Los sensores amperométricos, se basan en la medida de la intensidad de corriente resultante de la oxidación o reducción de la capa electroactiva del electrodo, al cual se le ha aplicado un potencial constante. Estos sensores cuentan con una ventaja añadida sobre otros sensores electroquímicos: el potencial de su electrodo de referencia no varía con el tiempo, a diferencia de los sensores conductimétricos y potenciométricos, en los cuales la estabilidad del potencial en el electrodo de referencia es un problema cuando se trata de sensores en estado sólido.

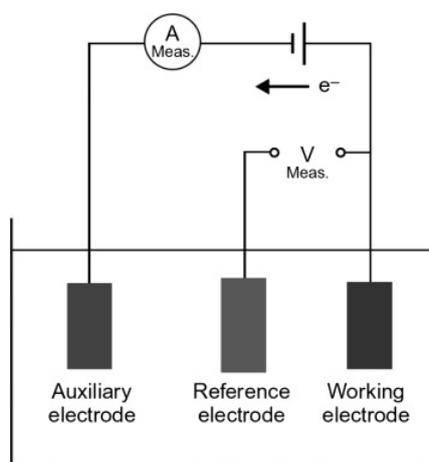


Figura 3. Estructura de un sensor amperométrico.

En la imagen anterior se puede observar la estructura de un sensor amperométrico (Figura 3). Consta de un electrodo de referencia, un electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar. El *electrodo de referencia* actúa como referencia para medir y estabilizar el potencial del *electrodo de trabajo*. Esto se logra pasando poca o ninguna corriente a través del electrodo de referencia. Así, el *electrodo auxiliar* hace pasar toda la corriente a través del electrodo de trabajo. El potencial aplicado impulsa la reacción de transferencia de electrones de los analitos. La corriente medida indica directamente la velocidad de transferencia de electrones en una reacción electroquímica.

1.4.2. Utilidades

Los sensores amperométricos se han utilizado sobre todo para detectar y cuantificar especies electroactivas, especialmente en

fase líquida o gaseosa (Stetter & Li, 2008), el NO₂ (Miura, et al., 1996) o el CO₂ (Lee, et al., 2003).

Otro de los campos de aplicación de estos sensores es la determinación de parámetros metabólicos, como la medición del oxígeno en sangre de manera transcutánea (Lang & Atkinson, 2003).

También se han usado en el ámbito medioambiental, con el desarrollo de sensores para la detección simultánea de cationes de sodio y potasio en suelo (Mizutani, et al., 2015) o de oxígeno en agua (Peixoto, et al., 1995).

1.4.3. Proceso de fabricación. Tecnología *thick film*

Actualmente, en la fabricación de sensores amperométricos se tiende a la miniaturización de los dispositivos y a su integración en las técnicas de producción en masa. Esto permite crear dispositivos más fácilmente reproducibles, a un menor coste y en una gran cantidad, además de la posibilidad de automatizar el proceso (Galán Vidal, et al., 2010).

En este contexto, la tecnología ***thick film*** ha despertado un gran interés, ya que permite la producción en grandes cantidades de sensores con una buena reproducibilidad y bajo coste, sin ser necesario un instrumental sofisticado. Además, esta tecnología aporta una gran versatilidad, tanto en el diseño, como en los materiales utilizados, lo que brinda un gran abanico de posibilidades.

Un circuito *thick film* es aquel que está formado por diversas capas de tintas especiales depositadas sobre un sustrato aislante. El método de deposición se conoce como **serigrafía**. Las tintas se transfieren a través de una pantalla, que es una malla de nylon, poliéster o acero inoxidable, previamente cubierta con una emulsión especial, sensible a los rayos ultravioleta y revelada utilizando un fotolito para crear el patrón deseado. De esta forma, en las áreas donde no habrá imagen, el paso de la tinta se bloquea mediante la emulsión, quedando libre la zona donde pasará la tinta. El electrodo está listo para su uso después de pasar el proceso de curado de las tintas, que se lleva a cabo a temperatura ambiente, por radiación ultravioleta o por curado térmico (Pudenziati, 1994). En la Figura 4 se muestra gráficamente el proceso de serigrafiado de un sustrato.

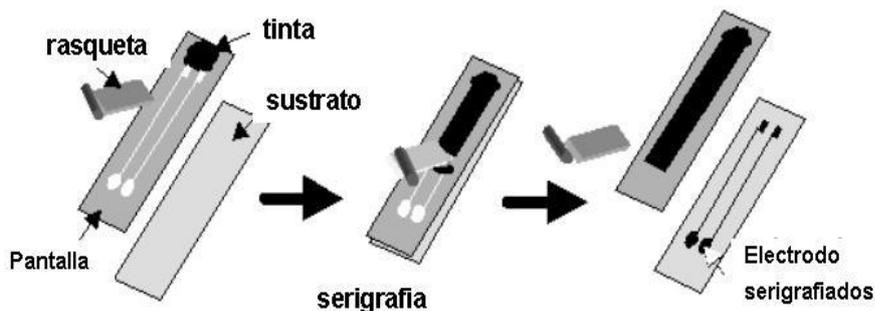


Figura 4. Obtención de un electrodo mediante serigrafía.

En el proceso serigráfico se deben tener en cuenta multitud de variables, entre las que cabe destacar las siguientes:

- **Pantalla.** La elección de la tela es fundamental ya que, dependiendo del diámetro del hilo y del número de hilos por área, la forma en que la tinta se deposita sobre el sustrato puede variar en gran medida.
- **Serigrafía.** Es el propio proceso; lo realiza una máquina mediante una rasqueta que aplica presión sobre la pantalla para hacer pasar la tinta a través de los huecos libres en la misma. En este proceso es necesario tener en cuenta la dureza de la rasqueta, la velocidad de pasada y la presión de pasada. En la Figura 5 se muestra una imagen del proceso de serigrafiado.

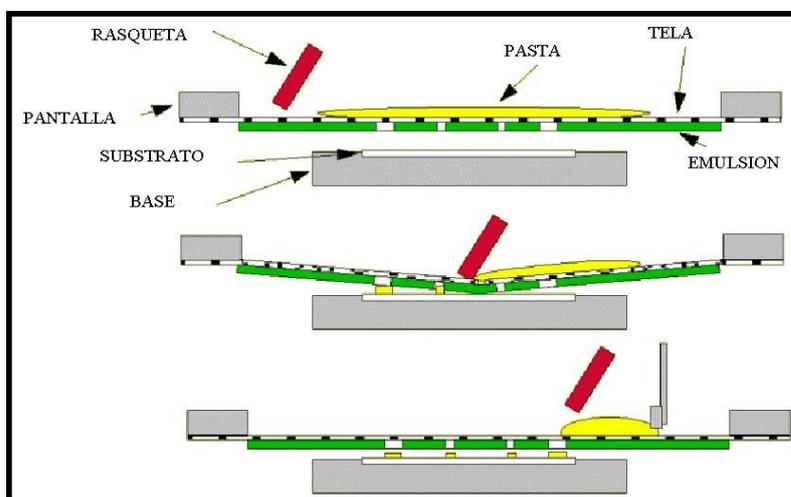


Figura 5. Proceso de serigrafiado.

- **Tintas.** En el campo de la electrónica aplicada hay varios tipos de tintas. Básicamente, se distinguen por su temperatura de curado (alta y baja temperatura), o por sus características eléctricas (conductoras, dieléctricas y resistivas).

1.4.4. Diseño del electrodo. Electrodo tipo Clark

Los sensores amperométricos se fabrican siguiendo multitud de arquitecturas y utilizando gran variedad de materiales. Para la realización de este proyecto se ha escogido el electrodo tipo Clark, por tratarse de una de las arquitecturas más empleadas. En concreto, este tipo de electrodo se utiliza ampliamente en el campo de los biosensores para medir las cantidades de oxígeno en disoluciones acuosas (Keston, et al., 1991). Además, recientemente, este tipo de sensor se ha conseguido fabricar también mediante serigrafía (Lang & Atkinson, 2003).

La arquitectura del sensor serigrafado consta de tres electrodos diferentes: un *electrodo de trabajo* (WE), un *electrodo de referencia* (RE) y un *contraelectrodo* (CE). Además, cuenta con una *guarda* (GE) para asegurar que la corriente fluya a través del electrodo de trabajo. La estructura del electrodo tipo Clark se puede apreciar en la Figura 6.

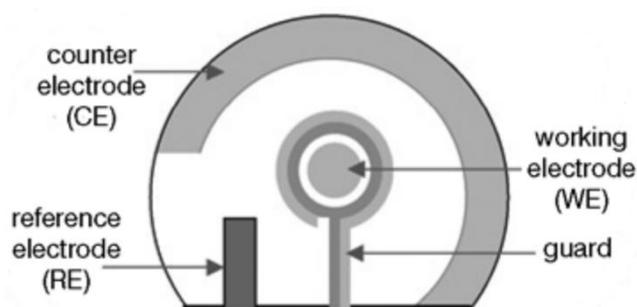


Figura 6. Arquitectura de un electrodo tipo Clark. (Lang & Atkinson, 2003)

2. Objetivo

Con este proyecto se pretende desarrollar dos sensores amperométricos, que sean capaces de detectar cationes de potasio (K^+) y sodio (Na^+), y analizar su comportamiento. Para ello, mediante la tecnología *thick film*, se serigrafará en un sustrato de alúmina un electrodo tipo Clark.

Para dotar a los electrodos de la selectividad correspondiente, se desarrollarán dos membranas de PVC selectivas a los cationes de sodio y potasio, respectivamente.

El objetivo de este proyecto es desarrollar los dos tipos de sensores anteriormente mencionados, con el fin de obtener una selectividad apropiada para la determinación de la calidad del suelo y una alta reproducibilidad, aunque debido a la versatilidad de este tipo de electrodos, su uso podría extenderse a otros muchos ámbitos.

3. Materiales y métodos

3.1 Proceso de fabricación de los sensores

Como se ha mencionado anteriormente, para la realización de este proyecto se han fabricado sensores tipo Clark con 4 electrodos (WE, CE, RE y GE). Adicionalmente, como modelo alternativo, también se han fabricado sensores tipo Clark sin electrodo de guarda, es decir, con 3 electrodos (WE, CE y RE).

El sustrato empleado para la fabricación de los sensores es una placa de óxido de aluminio o alúmina Rubalit 603 (Ceramtec, Plochingen, Alemania), un material ideal para serigrafiar ya que, debido a su alta temperatura de fusión, puede soportar sin problemas la exposición a las altas temperaturas que son necesarias para que se lleve a cabo el curado de las tintas.

A continuación, se muestran unas figuras que representan la estructura de los sensores cuando se serigrafiaron y las diferentes capas de tinta conforme se fueron añadiendo sobre el mismo (Figuras 7-13); en rojo aparece destacada la nueva capa a medida que se serigrafía. En cada figura se distinguen cuatro sensores, ya que cada placa de alúmina se utilizó para serigrafiar cuatro sensores a la vez, aprovechando al máximo las capacidades de la máquina de serigrafado. En cada placa se fabricaron dos sensores de tres electrodos y dos sensores de cuatro electrodos.

La primera capa son los electrodos de oro, que siguen la forma de la silueta roja que se representa en la Figura 7. Para esta capa, se utilizó la tinta de oro 8881-B (ESL Electroscience, Reading, England).

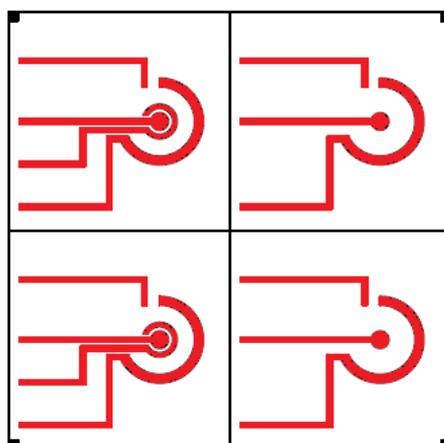


Figura 7. Primera capa: oro.

Seguidamente, se serigrafió la segunda capa: el electrodo de plata, con el diseño que se muestra en la Figura 8; para esta capa se utilizó la tinta de plata 9512-G (ESL Electroscience, Reading, England).

Esta misma tinta se deposita para crear los puntos de soldadura, tal y como se muestra en la Figura 9.

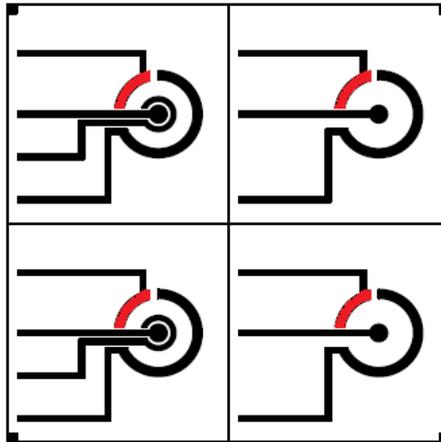


Figura 8. Segunda capa: plata.

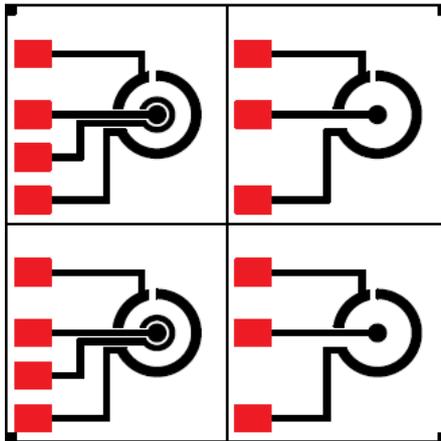


Figura 9. Tercera capa: puntos de soldadura de plata.

Posteriormente, se serigrafió la cuarta capa, que corresponde al primero de los dos dieléctricos que lleva el sensor (dieléctrico 4905-C, ESL Electroscience, Reading, England). Este primer dieléctrico se deposita siguiendo la disposición que se muestra en la Figura 10.

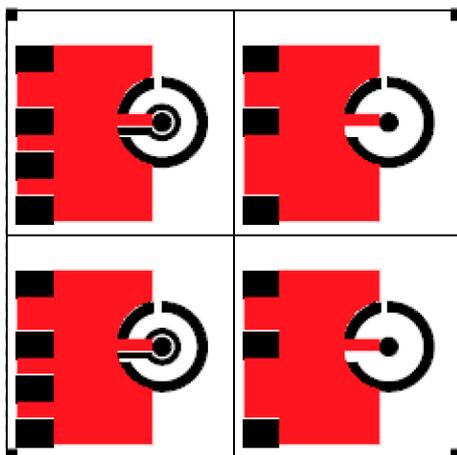


Figura 10. Cuarta capa: primer dieléctrico.

Es necesario apuntar que, entre capa y capa, los electrodos se introdujeron en una estufa FED-115 (Binder, Tuttlingen, Alemania) a $150^{\circ}C$ durante unos minutos, para que se sequen y evitar que la rasqueta desplazase la tinta al aplicar la nueva capa.

Llegados a este punto, todas las pastas depositadas sobre el sustrato requieren un secado a alta temperatura para curarse. Este secado les aportará las propiedades que harán que los electrodos sean funcionales. Para ello, las introducimos en un horno de secado GSM 11/8 (Carbolite, Lilienthal, Alemania) donde se curan a $850^{\circ}C$ durante 2-3 días.

Cuando estas primeras tintas se han curado, podemos continuar depositando las capas que se curan a baja temperatura. La capa inmediatamente posterior al dieléctrico será una tinta de plata/cloruro de plata, que corresponderá al electrodo de referencia. En la Figura 11 se puede apreciar su disposición. Para este electrodo se utilizó la tinta de cloruro de plata C2130809D5 (Sun Chemical, Nueva Jersey, EEUU).

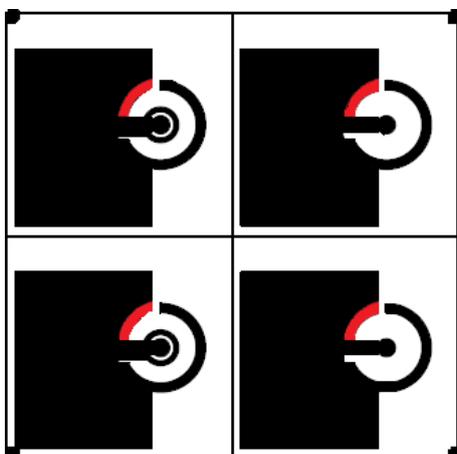


Figura 11. Quinta capa: plata/cloruro de plata

Después, se depositó el polímero conductor poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) sobre la celda (Figura 12). Se trata de un material muy viscoso, por lo que en ocasiones es conveniente depositar dos capas del mismo para que toda la zona quede bien cubierta. Para esta capa se ha utilizado el PEDOT: PSS Clevios SV3HV (Heraeus, Hanau, Alemania).

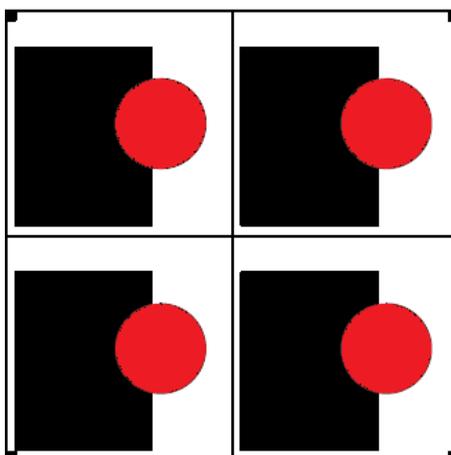


Figura 12. Sexta capa: PEDOT: PSS.

Por último, se serigrafió el segundo dieléctrico, que terminará de cubrir los lugares restantes del sustrato, menos los puntos de soldadura y la celda (Figura 13). En ésta se depositará la membrana selectiva correspondiente. El hecho de colocar el dieléctrico antes que la membrana nos proporciona un mayor margen de error a la hora de depositar la misma, ya que no importará que se superponga un poco al dieléctrico. Como segundo dieléctrico se ha utilizado el dieléctrico PE773 (DuPont, Midland, EEUU), debido a su compatibilidad con los disolventes empleados en la fabricación de las membranas más comunes.

Esta última tanda de tintas se seca a baja temperatura en el horno FED-115 a $150^{\circ}C$ durante diez minutos.

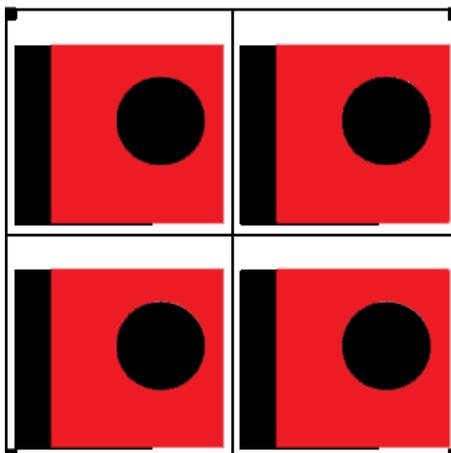


Figura 13. Séptima capa: segundo dieléctrico.

La serigrafía se llevó a cabo usando una máquina Ekra E2XL (Ekra Screen Printing Technologies, Bönningheim, Alemania) con una espátula de goma con dureza de 75°, un ángulo de 60°, ajuste de 1 mm, fuerza de 3.5 bares y 100 mm/s.

Como se ha comentado anteriormente, para poder depositar las tintas correctamente, es necesario crear unas pantallas que aseguren que su disposición sobre el sustrato es la correcta.

Como pantalla para los electrodos de oro se utilizó una malla 420 de poliéster PET 15165/420-34W (Sefar Maissa, Cardedeu, Barcelona). Para los puntos de soldadura, la plata y el cloruro de plata se usó una malla 230 de poliéster 1590/230-48W (Sefar Maissa, Cardedeu, Barcelona,), y para el PEDOT: PSS y los dieléctricos, una malla 175 de poliéster PET 1568/175-64W (Sefar Maissa, Cardedeu, Barcelona). Para transferir el patrón a la pantalla se utilizó una emulsión sensible a los rayos ultravioleta Dirasol 132 (Fujifilm Holdings Corporation, Minato, Tokio, Japón). El patrón se transfirió a las pantallas utilizando una fuente de luz ultravioleta IC-5000 (BCB, Madrid, España).

A continuación, se adjuntan imágenes del sensor real, tomadas durante diferentes momentos de la fabricación, para mostrar todo el proceso (Figuras 14-19).



Figura 14. Resultado después de depositar y curar la capa de oro.



Figura 15. Capa de plata que se añade inmediatamente después de la capa de oro.

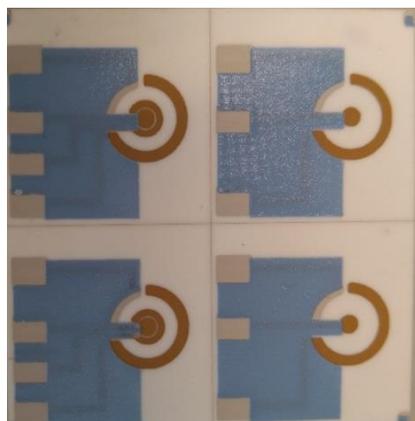


Figura 16. Electrodo después de serigrafiar los puntos de soldadura de los electrodos y el dieléctrico que protege a los electrodos.

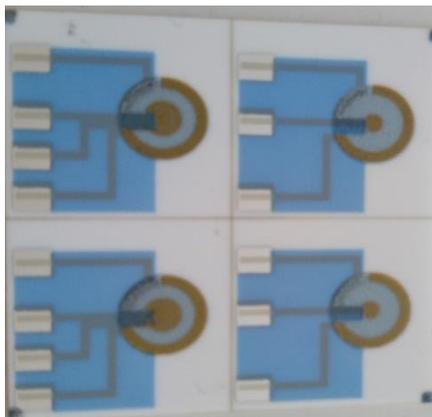


Figura 17. Apariencia final del electrodo tras serigrafar el cloruro de plata y el PEDOT: PSS.

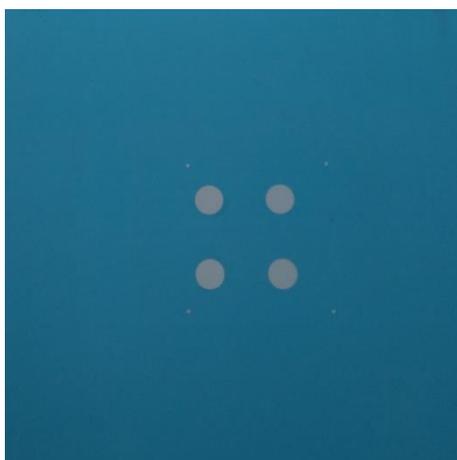


Figura 18. Pantalla para serigrafar el PEDOT:PSS. Se puede apreciar que la mayor parte de la malla es azul; la tinta no puede pasar por ahí.

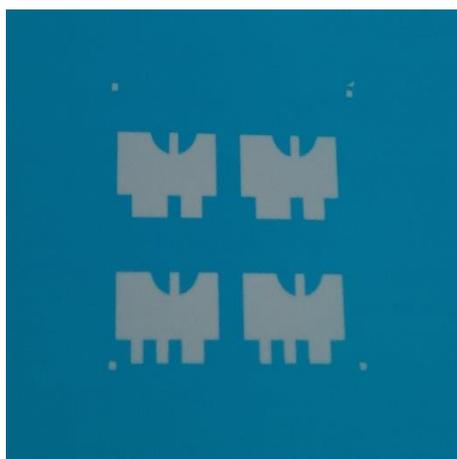


Figura 19. Pantalla utilizada para depositar el dieléctrico.

3.2 Proceso de fabricación de las membranas

Las membranas selectivas de K⁺ y Na⁺ se han preparado utilizando policloruro de vinilo (Sigma-Aldrich, Madrid, España) como material base, ciclohexanona (Sigma-Aldrich, Madrid, España) como disolvente, 2-nitrofenil octil éter (Sigma-Aldrich, Madrid, España) como plastificante, perclorato de tetrabutilamonio (Sigma-Aldrich, Madrid, España) como sal de soporte, y los ionóforos que le darán selectividad a la membrana.

En este caso, se ha utilizado ionóforo de potasio I (valinomicina) (Sigma-Aldrich, Madrid, España) para las membranas selectivas de K⁺ e ionóforo de sodio VI (Sigma-Aldrich, Madrid, España) para las membranas selectivas de Na⁺. En la Tabla II y la Tabla III se muestran todos los componentes empleados para la elaboración de las membranas.

Una vez fabricadas las membranas, se depositan en los electrodos mediante *drop-casting*. La ciclohexanona se evapora a temperatura ambiente después de una hora aproximadamente.

Tabla II. Composición de la membrana selectiva de K⁺ (Mizutani, et al., 2015)

Uso	Material	Cantidad
Disolvente	Ciclohexanona	1 ml
Material Base	Policloruro de Vinilo (PVC)	4 mg
Plastificante	2-Nitrofenil octil éter	16 mg
Sal de Apoyo	Perclorato de tetrabutilamonio (TBAClO ₄)	2.2 mg
Ionóforo	Ionóforo de potasio I (Valinomicina)	1.48 mg

Tabla III. Composición de la membrana selectiva de Na⁺ (Mizutani, et al., 2015)

Uso	Material	Cantidad
Disolvente	Ciclohexanona	1 ml
Material Base	Policloruro de Vinilo (PVC)	4 mg
Plastificante	2-Nitrofenil octil éter	24 mg
Sal de Soporte	Perclorato de tetrabutilamonio (TBAClO ₄)	2.2 mg
Ionóforo	Ionóforo de sodio VI	0.88 mg

4 Medidas experimentales

Para medir las reacciones eléctricas que tienen lugar cuando se utilizan los sensores electroquímicos, se han desarrollado una gran variedad de métodos electroanalíticos (Figura 20).

Los **métodos eletroanalíticos** se dividen, según donde tiene lugar el fenómeno en el cual se basan, en métodos interfaciales y métodos en el seno de la disolución. Los métodos interfaciales son los más usados, y se basan en fenómenos que ocurren entre la superficie de los electrodos y la capa de disolución contigua a ellos.

Los **métodos interfaciales** pueden dividirse a su vez, en métodos estáticos y dinámicos, según si hay o no corriente en las celdas. Los métodos estáticos, que implican medidas potenciométricas, son de gran importancia debido a su rapidez y selectividad. En los métodos dinámicos, la corriente en las celdas electroquímicas tiene una gran importancia.

Los **métodos dinámicos** pueden clasificarse a su vez en métodos de potencial controlado y de corriente constante. En los métodos de potencial controlado, se controla el potencial de la celda mientras se miden otras variables. Debido a su sensibilidad y a la amplitud de su intervalo dinámico, estos métodos alcanzan a veces límites de detección del orden de los picomoles. En los métodos dinámicos a corriente constante, la corriente en la celda se mantiene constante mientras se recogen los datos (Skoog, et al., 2000).

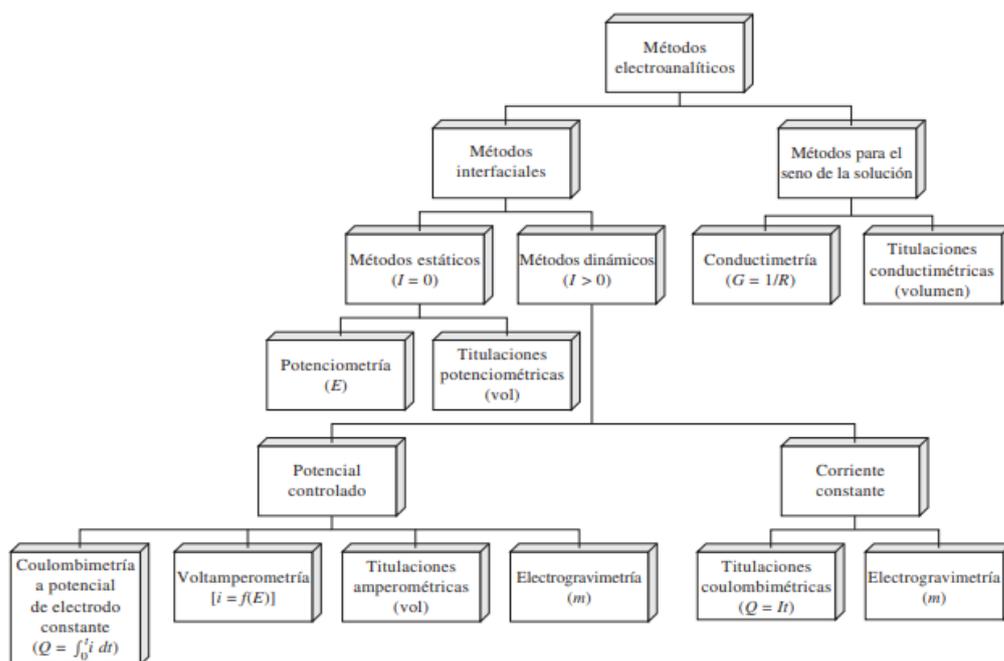


Figura 20. Resumen de los métodos electroanalíticos más comunes (Skoog, et al., 2000).

En este proyecto se ha escogido para la caracterización electroanalítica de los sensores, un **método dinámico de potencial controlado**. En concreto, debido al bajo rango de detección esperado en las muestras analizadas (del orden μM), se ha optado por la voltamperometría de tipo cíclico.

En una **voltametría cíclica**, el potencial del electrodo de trabajo aumenta en función del tiempo de manera lineal. Una vez se alcanza un potencial previamente establecido, el voltaje del electrodo de trabajo se incrementa en la dirección opuesta para volver al potencial inicial. Se puede realizar este tipo de ciclos tantas veces como se considere necesario. Para el resultado final, se mide la intensidad de corriente en el electrodo de trabajo en función del potencial que se le aplica.

Las medidas de voltametría cíclica se realizaron en un potenciostato Multi Autolab/M101 (Methrom AG, Herisau, Suiza) en 2 ciclos, con una velocidad de barrido de 20 mV/s. La celda electroquímica consta de un electrolito en el cual se sumergen un electrodo de referencia de calomelanos SCE XR110 (Radiometer Analytical SAS, Lyon, France) con un puente salino, un contraelectrodo de platino 52 67 (Crison Instruments, Barcelona, España) y el electrodo de trabajo formado por los diferentes sensores a analizar.

Como electrolito, se prepararon disoluciones de cloruro potásico (KCl) (Scharlau, Barcelona, España) y cloruro sódico (NaCl) (Scharlau,

Barcelona, España) en agua Milli Q, con concentraciones 1 mM, 10 mM y 100 mM. A partir de estas disoluciones, se obtuvieron por dilución nuevas disoluciones de electrolito KCl y NaCl con diferentes concentraciones (0.025 mM, 0.5 mM, 0.1 mM, 0.5 mM, 1 mM, 5 mM, 10 mM y 20 mM), con el fin de obtener las correspondientes curvas de calibrado de todos los sensores en ese rango de concentraciones para cada tipo de electrolito.

En total, se caracterizaron cuatro sensores tipo Clark con cuatro electrodos, dos selectivos al sodio y dos al potasio, denominados Na1, Na2 y K1, K2, respectivamente.

5 Resultados y discusión

El objetivo de la voltametría cíclica es identificar los máximos de intensidad de corriente que presenta el sensor cuando se le aplica un voltaje. Una vez realizada la voltametría, el resultado obtenido es una gráfica similar a la que se representa en la Figura 21 para el sensor K2 en cloruro potásico 20 mM. Como se puede observar, hay un máximo muy evidenciado, cuyas coordenadas se pueden obtener utilizando las herramientas de gestión de datos del potenciostato.

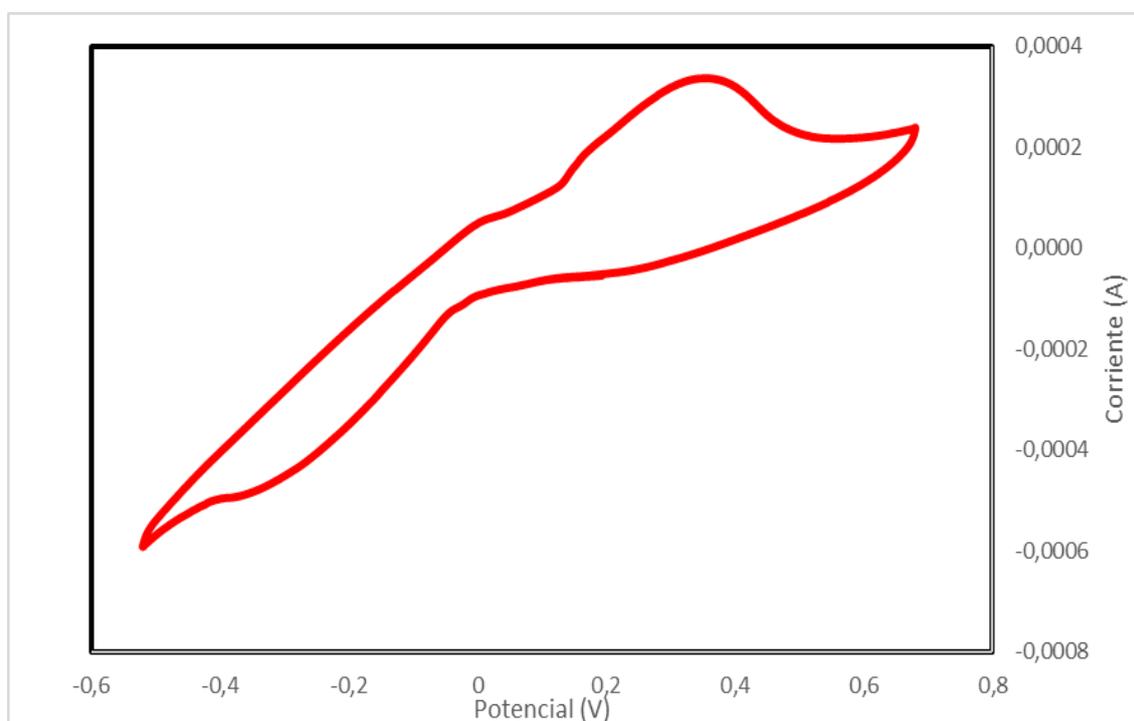


Figura 21. Voltametría cíclica del sensor K2 en electrolito KCl 20 mM.

A partir de la caracterización de los máximos de las voltametrías obtenidas para cada sensor en ambos electrolitos, se pueden obtener las **curvas de calibrado** correspondientes a cada tipo de sensor en cada electrolito en el rango de concentraciones medido (0.025 mM - 20 mM). Es de esperar que estas curvas de calibrado sean de tipo lineal. Un comportamiento lineal indica que el máximo de intensidad de corriente se produce siempre en el mismo potencial del electrodo de trabajo. Además, puesto que a mayor concentración la intensidad de corriente debería ser mayor, es de esperar que estas rectas de calibrado tengan pendiente positiva. Se ha comprobado que los máximos experimentales se pueden ajustar adecuadamente a una recta de pendiente positiva, mediante regresión lineal.

La **sensibilidad** de cada sensor se puede estimar a partir de la pendiente de la línea de tendencia obtenida.

Además, esta línea de tendencia también permite determinar el **límite de detección** de los sensores a partir del punto de corte de esta recta con el eje de ordenadas.

Tabla IV. Sensibilidad y límite de detección de cada sensor.

	K^+		Na^+	
	S ($\mu A/mM$)	Límite de detección (mM)	S ($\mu A/mM$)	Límite de detección (mM)
K1	14,621	1	-	-
K2	11,506	0,1	16,09	0,5
Na1	20,773	0,025	-	-
Na2	11,014	0,1	9,3139	0,5

A continuación, se muestran las diferentes curvas de calibrado que se obtuvieron a partir de las voltametrías (Figuras 22-25).

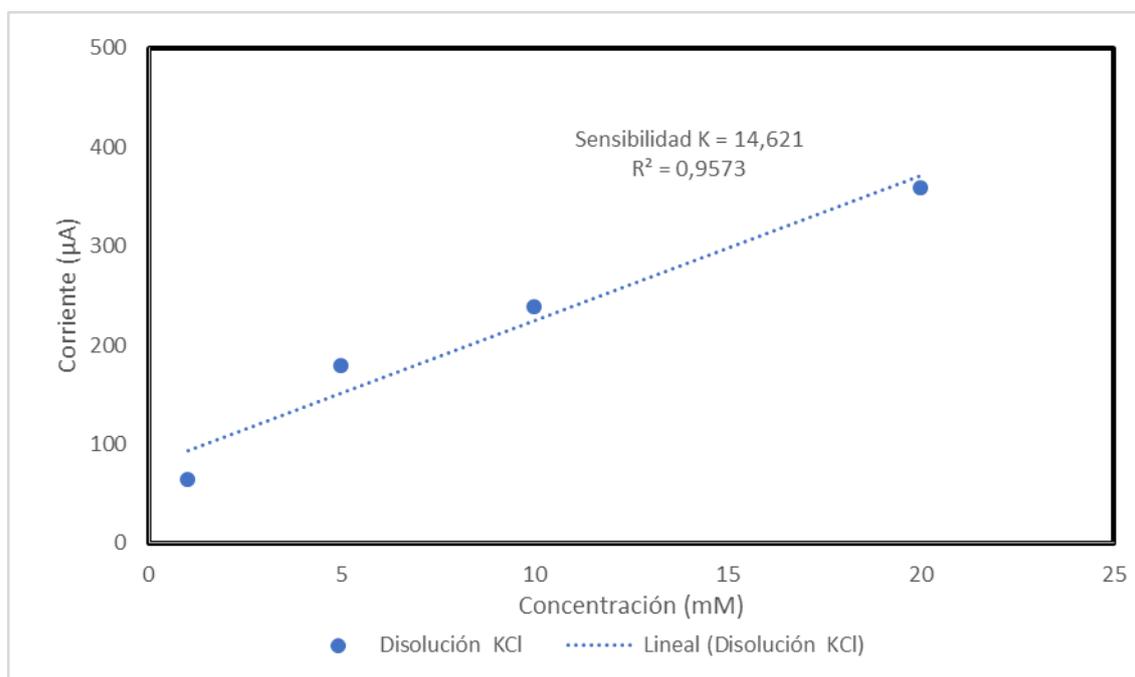


Figura 22. Curva de calibrado del sensor K1 en electrolito KCl.

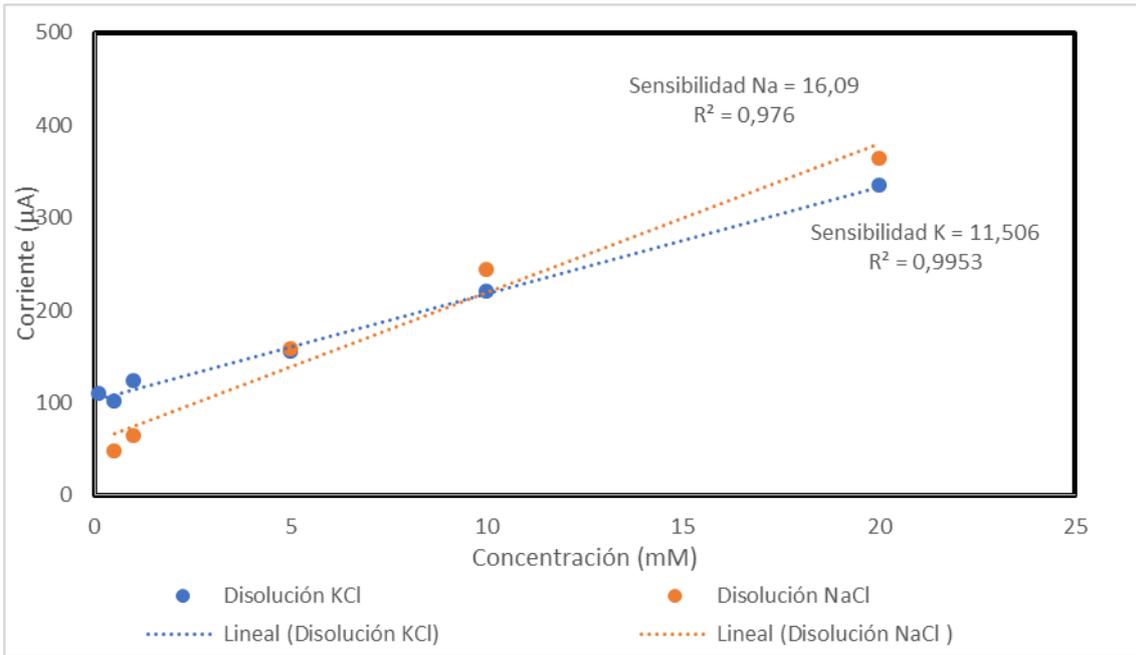


Figura 23. Curvas de calibrado del sensor K2 en electrolitos KCl y NaCl.

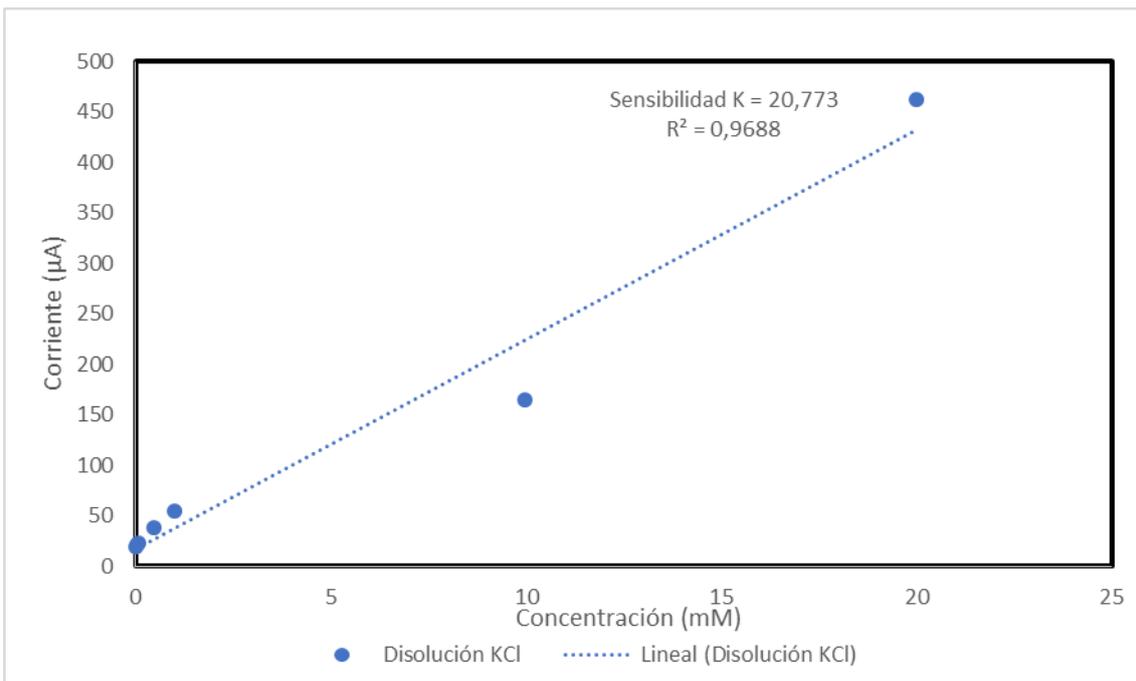


Figura 24. Curva de calibrado del sensor Na1 en electrolito KCl.

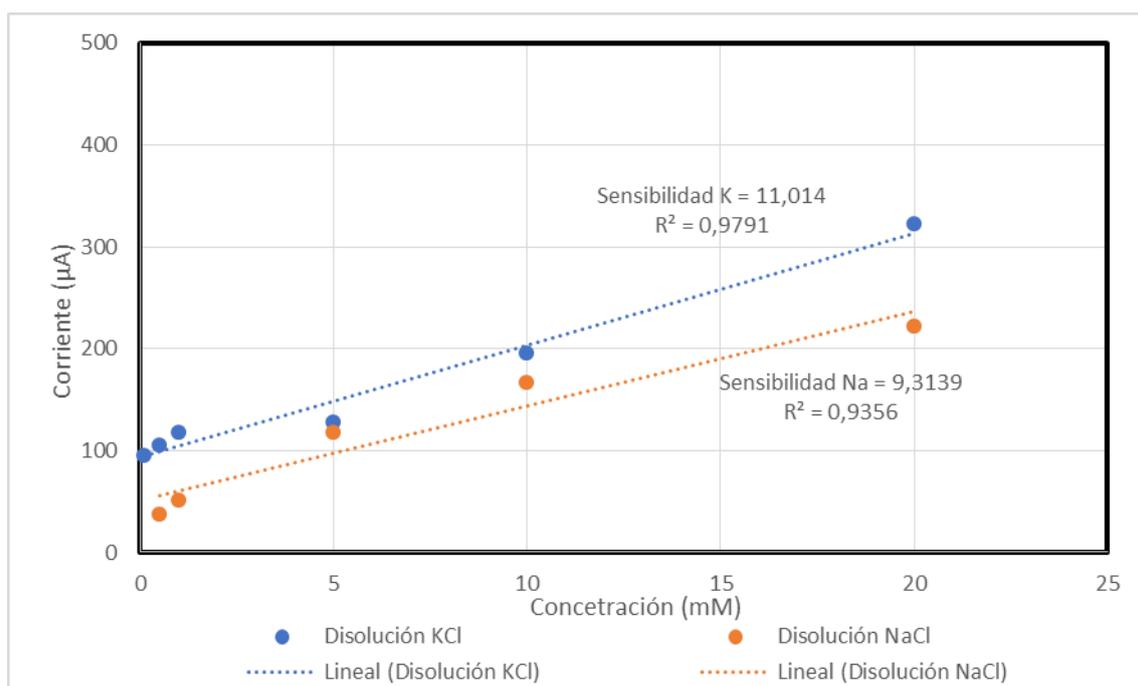


Figura 25. Curvas de calibrado del sensor Na2 en electrolitos KCl y NaCl.

En primer lugar, se observa que los sensores tienen selectividad a los iones K^+ y Na^+ . Sin embargo, se aprecia una reproducibilidad limitada de los resultados, por lo que resultaría conveniente realizar medidas adicionales con nuevos sensores, para confirmar si los resultados obtenidos se encuentran dentro de un rango que se pueda considerar reproducible o no. Además, se observa que existe cierta interferencia entre los cationes de sodio y potasio en ambos tipos de sensores; esta limitación es previsible cuando se utiliza el ionóforo de sodio VI ya que, al ser un compuesto sintético, su capacidad de diferenciar entre los cationes de sodio y potasio, que presentan una estructura química muy similar, es limitada. Sin embargo, esta interferencia no era de esperar con la valinomicina.

Por otra parte, conviene aclarar que al realizar las voltametrías de los sensores K1 y Na1 en electrolito NaCl, la membrana se deterioró hasta casi desaparecer totalmente, obteniéndose resultados incoherentes para ambos sensores. Por este motivo, las curvas de calibrado correspondientes a este electrolito no se muestran en las Figuras 22 y 24. Este deterioro nos hace suponer que podría ser necesario añadir más plastificante a la hora de preparar nuevas membranas selectivas.

Por último, conviene aclarar que parte de los sensores que se fabricaron fueron enviados a la Universidad de Chipre, donde se llevaron a cabo diversos ensayos de caracterización para comprobar

el comportamiento de los sensores con membrana selectiva de potasio (ver Anexo II.). También en ese caso, algunos de los resultados obtenidos fueron inconsistentes, y algunas de las membranas y electrodos sufrieron un deterioro similar a los sensores caracterizados en la UPV. Su conclusión fue similar a la que aquí se ha obtenido: conviene reformular la composición de la membrana para adaptarla mejor a este tipo de sensor y a esta aplicación, y el punto de partida debe ser aumentar la cantidad de plastificante para que la membrana sea más resistente y tenga más viscosidad.

6 Conclusiones

- Se han desarrollado dos tipos de sensores de cationes Na^+ y K^+ para la detección de estos iones en suelo, con una estructura de celda amperométrica y fabricados mediante técnicas serigráficas utilizando tintas conductoras de oro, plata, cloruro de plata y PEDOT:PSS. A esta estructura serigrafiada, se le ha añadido una membrana selectiva a dichos cationes.
- Aunque la configuración general de estos sensores es conocida, el empleo de las técnicas serigráficas para obtener un sensor de pequeñas dimensiones y robusto es nuevo en la bibliografía científica.
- Los primeros resultados son más que aceptables, aunque con el bajo número de muestras fabricado durante el desarrollo de este TFG, no se puede aún extraer resultados concluyentes.
- Por lo realizado hasta el momento, habría que mejorar la deposición de la tinta de PEDOT:PSS y variar la composición de las membranas selectivas para, por una parte, darles la viscosidad necesaria para que sean serigrafiables y, por otra parte, conferirles mayor selectividad.
- De los dos sensores, el que mejor características presenta es el de potasio, ya que muestra selectividad a dicho catión, aunque con cierta interferencia del sodio.
- En el caso del sensor de sodio, aunque es selectivo a este catión, la interferencia del potasio es mucho mayor.
- Esta interferencia entre ambos cationes es previsible, ya que las características químicas de estos iones son muy similares, de ahí la necesidad de mejorar la selectividad de los dos tipos de membranas en posteriores estudios.
- Los límites de detección de estos sensores son superiores a los de otros sensores que también emplean membranas selectivas, por lo que convendría mejorarlas también en ese sentido.
- La sensibilidad de estos sensores, especialmente los de potasio, es muy buena en comparación a otros sensores del mismo tipo.

7 Presupuesto

Al ser un proyecto de investigación, es difícil valorar el precio final de los sensores desarrollados, ya que los distintos componentes utilizados en su fabricación no se han utilizado únicamente para este proyecto, y además se han utilizado recursos de dos Universidades. En cualquier caso, a continuación, se presenta una tabla con los precios de mercado de los distintos materiales empleados para la fabricación de 60 sensores.

Material	Cantidad	Coste
Sustratos alúmina 2"x2" Rubalit 603 Ceramtec	15 und	3000 €
Tinta Oro 8881-B ESL Electroscience	6 gr	2570 €
Tinta Plata 9512-G ESL Electroscience	6 gr	758 €
Tinta dieléctrica 4905-C ESL Electroscience	6 gr	352 €
Tinta Cloruro de plata C2130809D5 Sun Chemical	6 gr	450 €
Tinta PEDOT: PSS Clevio SV3HV Heraeus	12 gr	255 €
Tinta dieléctrica PE773 DuPont	6 gr	390 €
Malla PET15165/420-34W Sefar	0,5 m	245 €
Malla PET1568/175-64W Sefar	0,5 m	185 €
Malla PET1590/230-48W Sefar	0,5 m	220 €
Dirasol 132 Fujifilm	1,5 l	95 €
Ciclohexanona Sigma-Aldrich	60 ml	30 €
Policloruro de vinilo Sigma-Aldrich	240 mg	35 €
2-Nitrofenil octil éter Sigma-Aldrich	1,2 gr	85 €
Perclorato de tetrabutil amonio Sigma-Aldrich	0,132 gr	60 €
Ionóforo de potasio I (Valinomicina) Sigma-	44,4 mg	210 €
Ionóforo de sodio VI Sigma-Aldrich	26,4 mg	180 €
NaCl Scharlau	1,64 g	20 €
KCl Scharlau	2,1 g	35 €
Coste materiales		9175 €

Salario de un Ingeniero	Cantidad	Coste
Estudio	50 horas	850 €
Fabricación	30 horas	510 €
Pruebas	25 horas	425 €
Coste + 21%IVA		2159,85 €

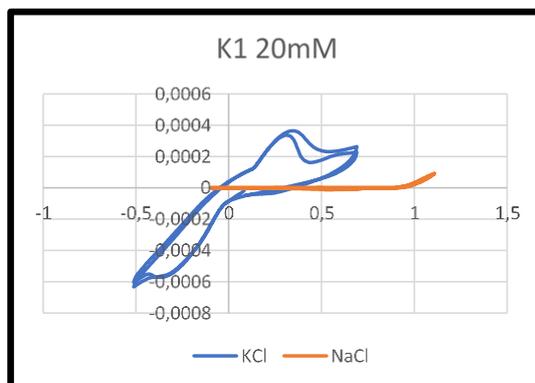
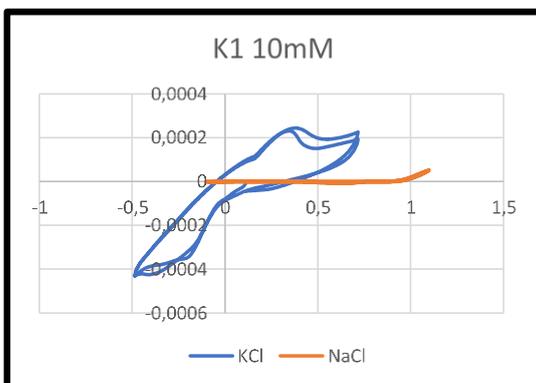
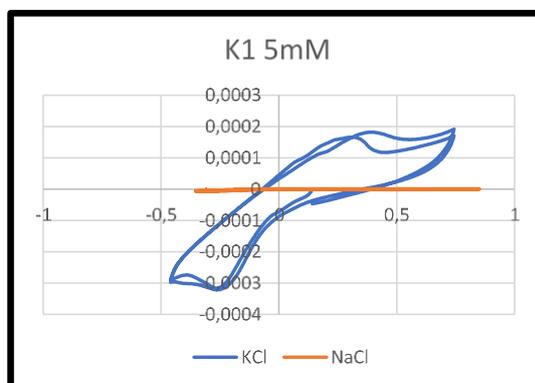
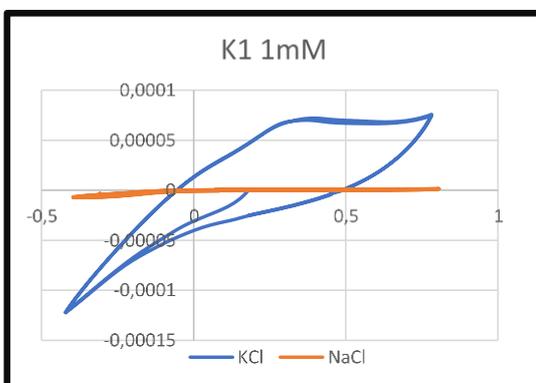
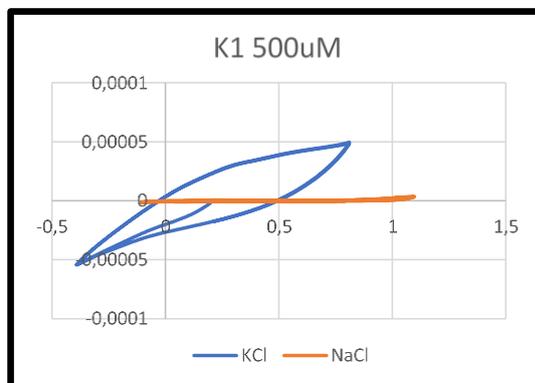
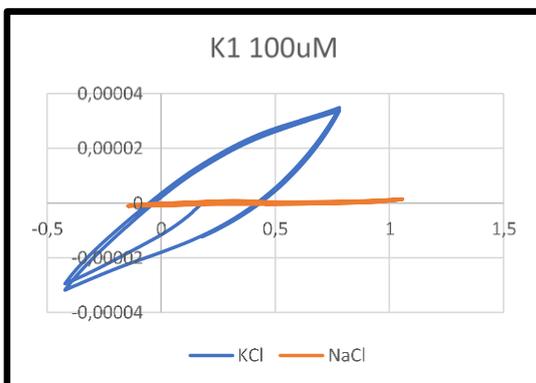
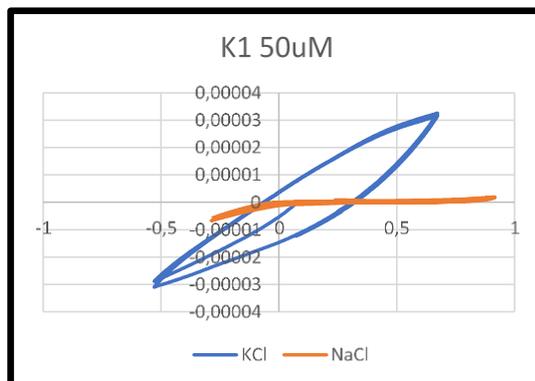
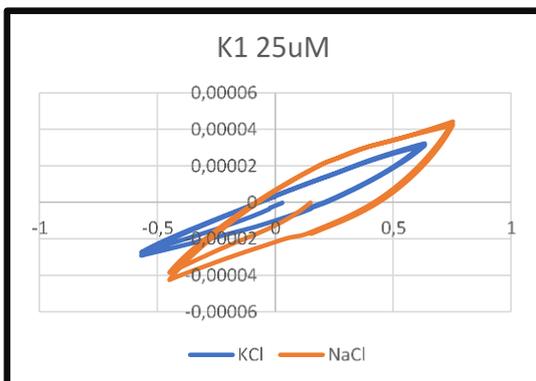
Gastos Generales	1300 €
-------------------------	--------

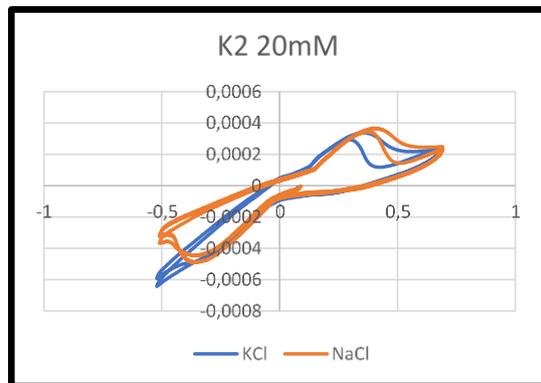
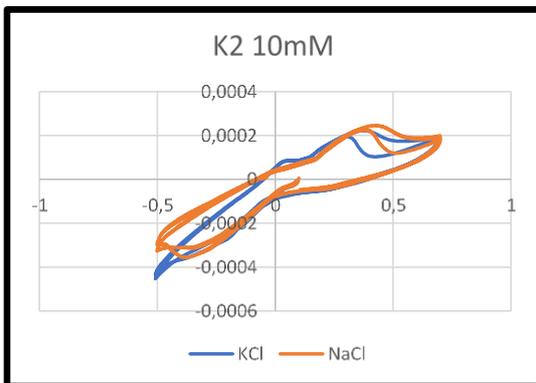
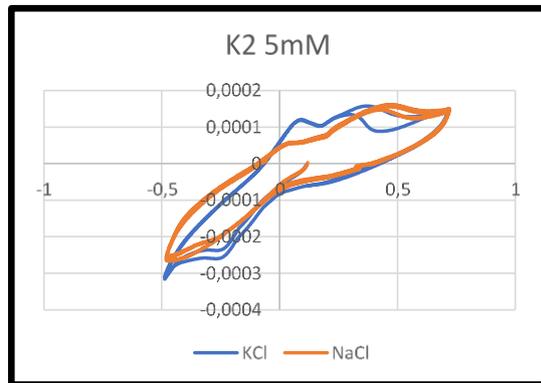
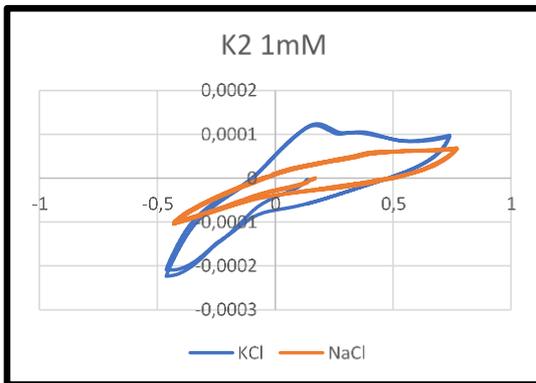
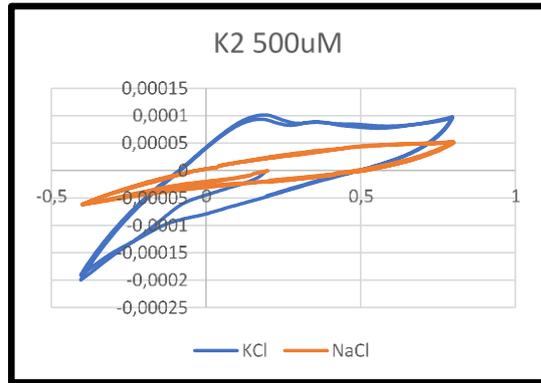
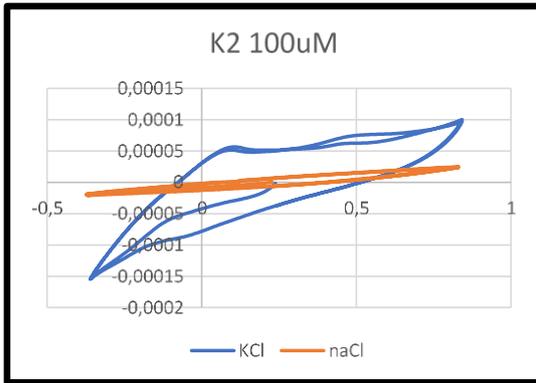
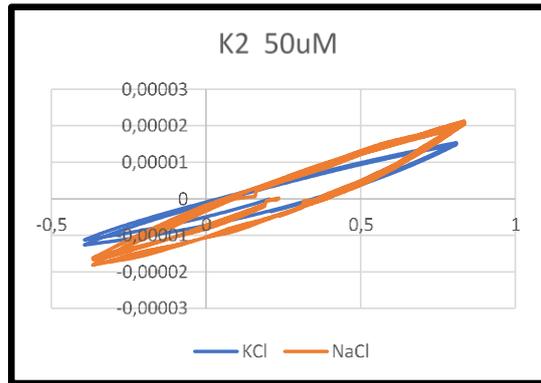
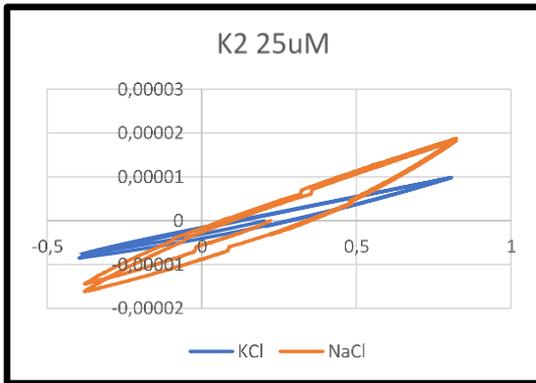
Beneficio industrial	18 %	2274,30 €
-----------------------------	------	-----------

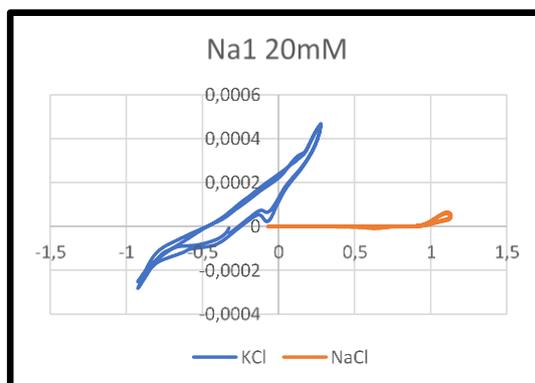
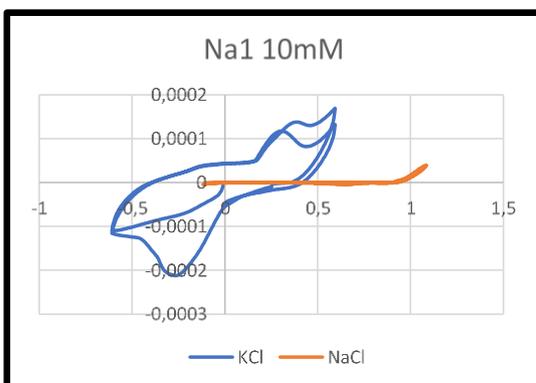
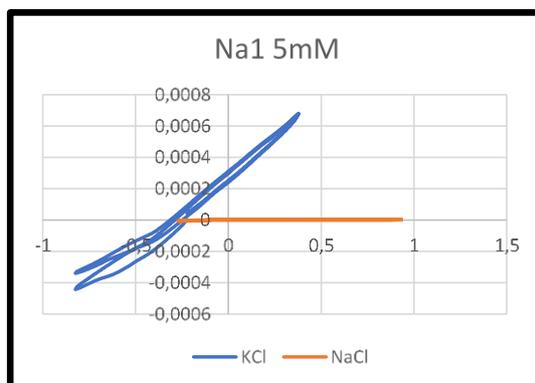
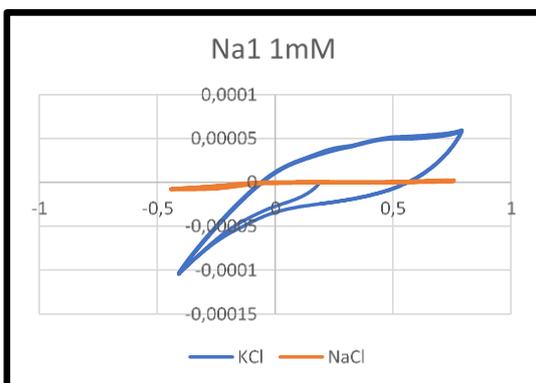
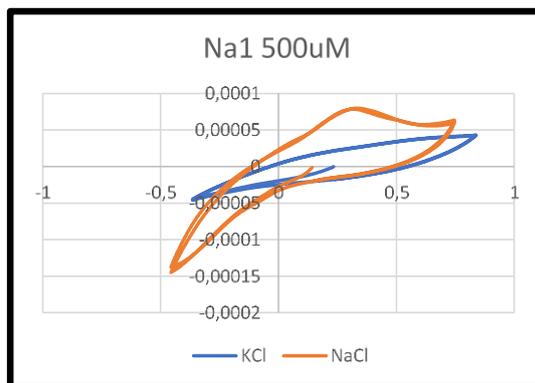
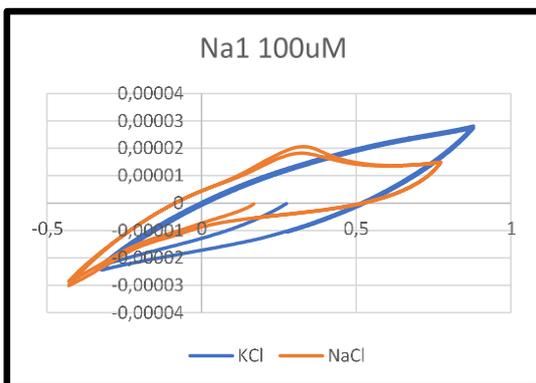
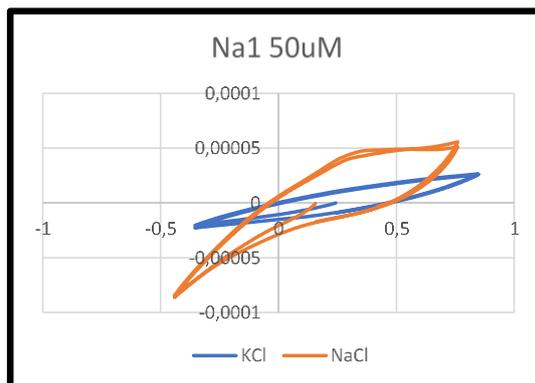
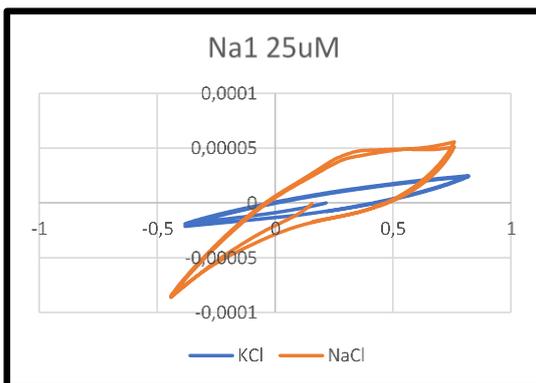
Precio Total		14.909,15 €
---------------------	--	--------------------

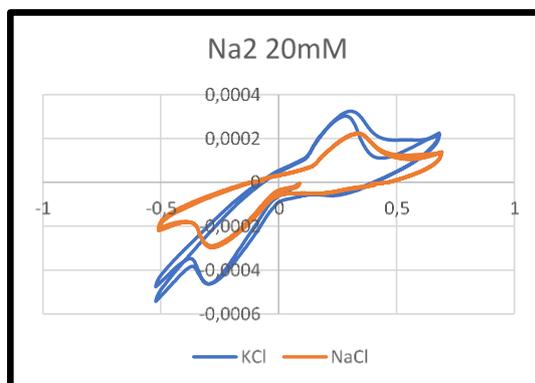
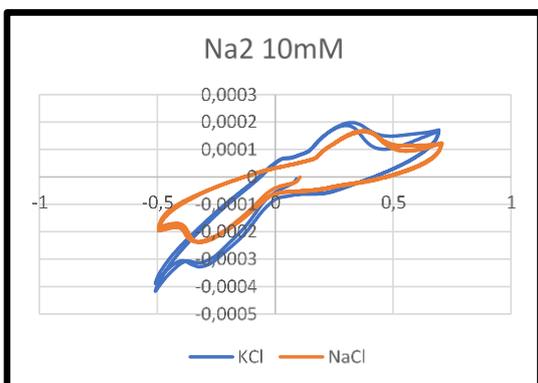
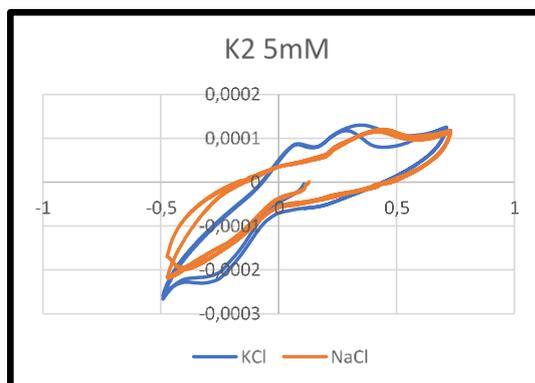
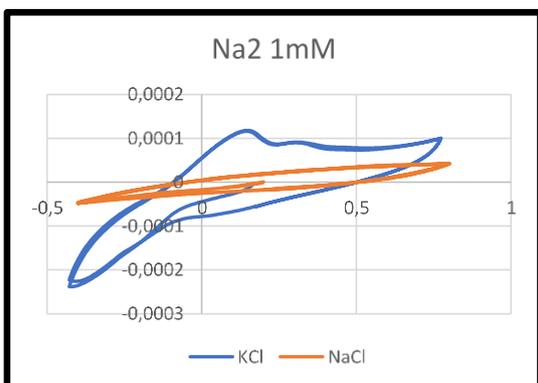
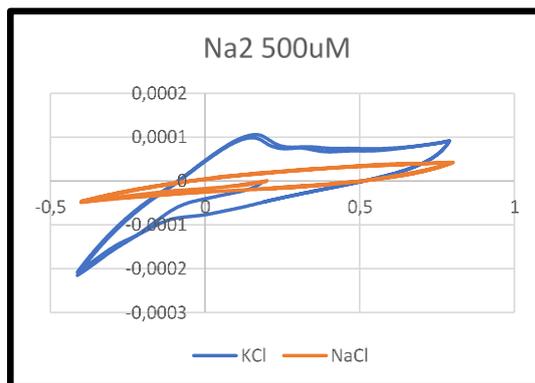
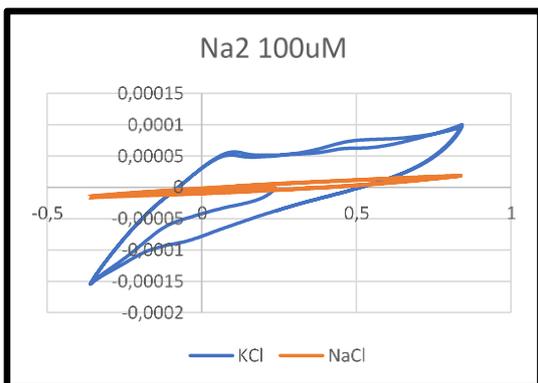
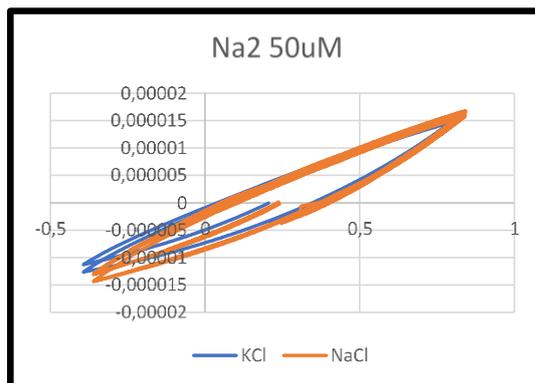
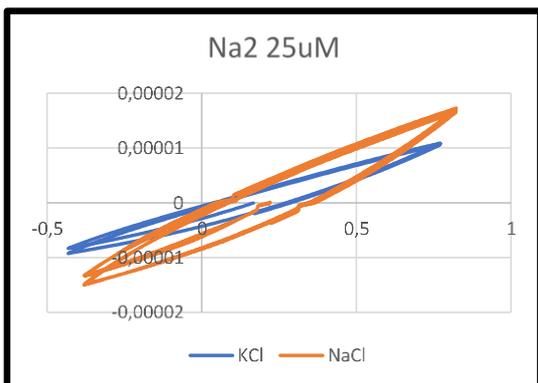
Anexo I

Comparativa de la respuesta al NaCl y al KCl de cada sensor.

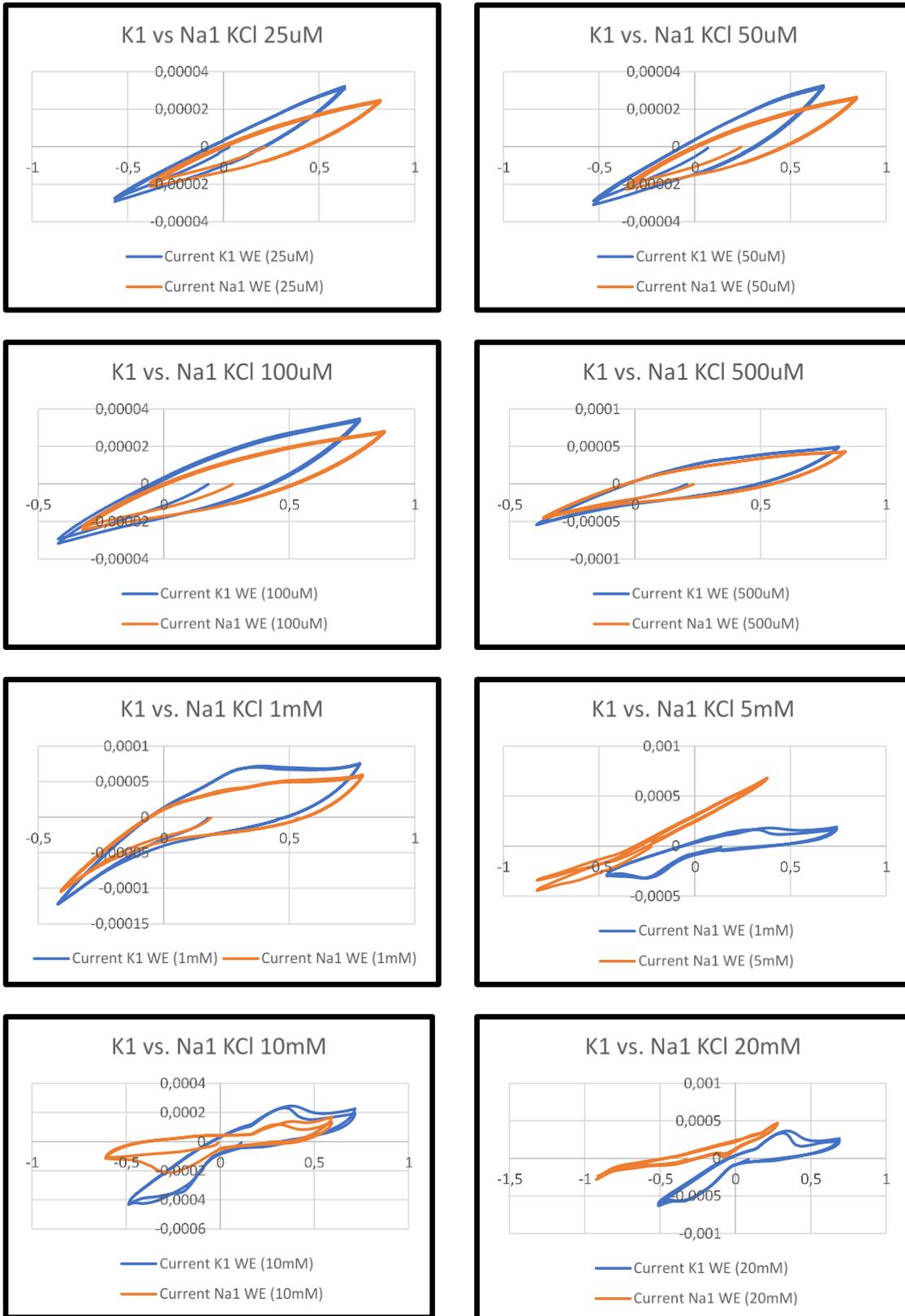


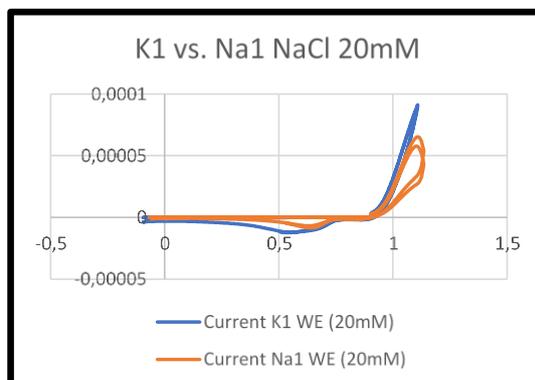
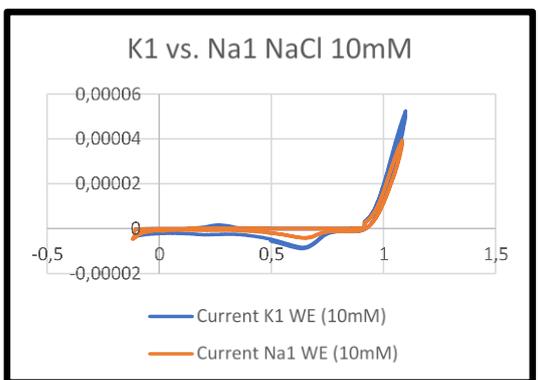
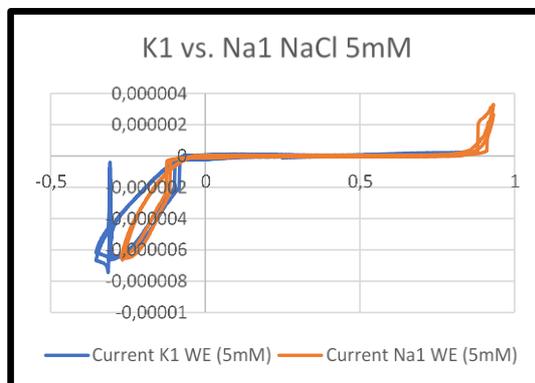
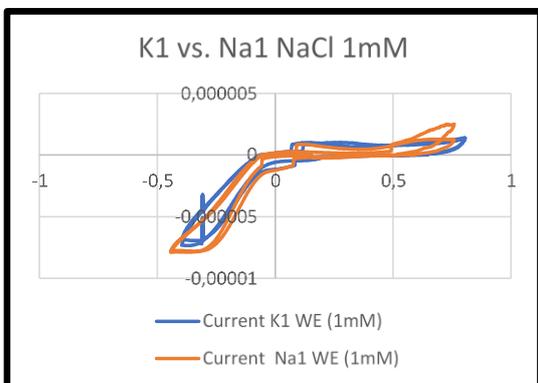
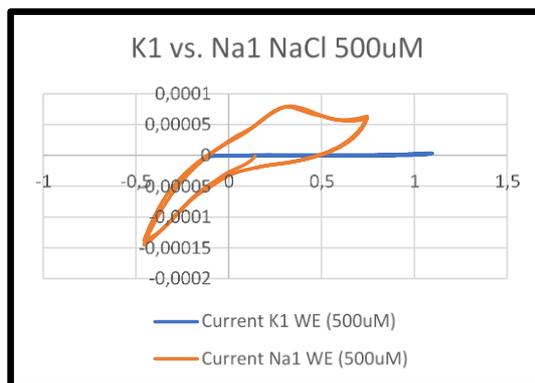
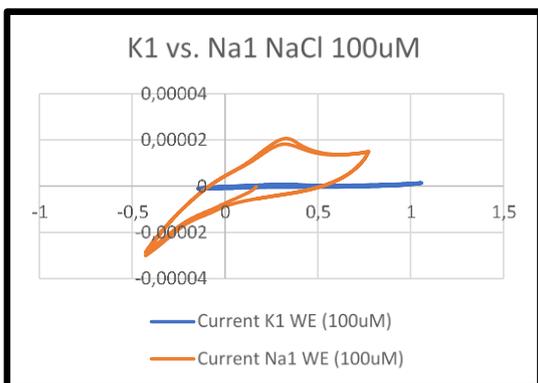
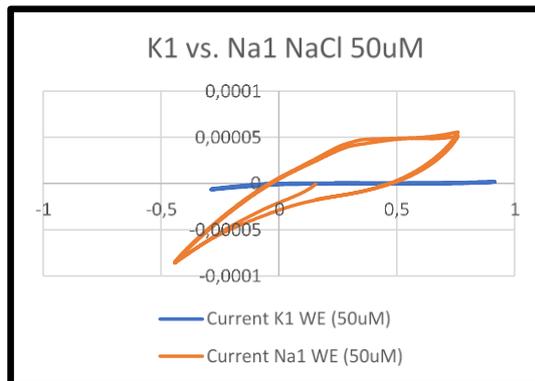
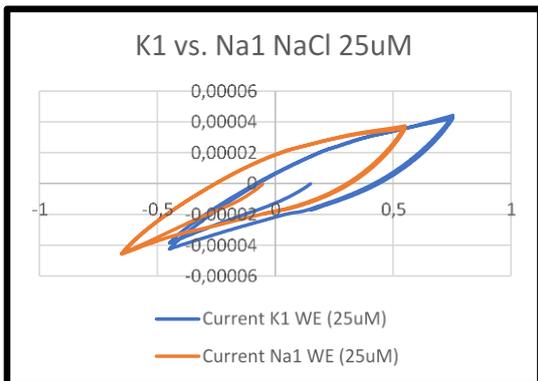


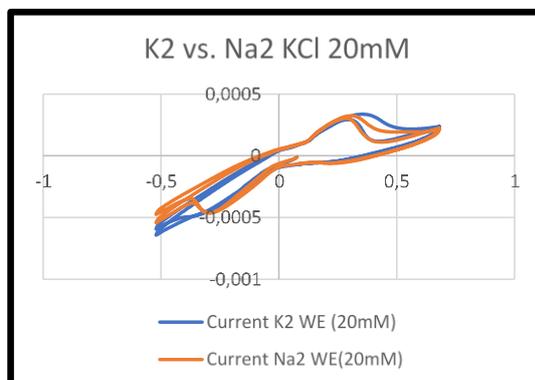
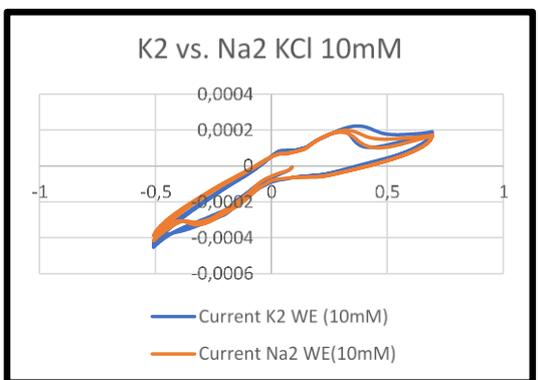
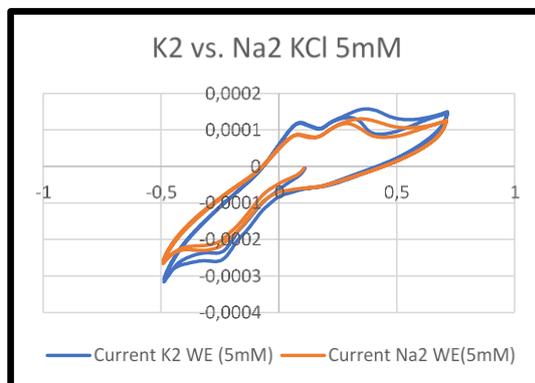
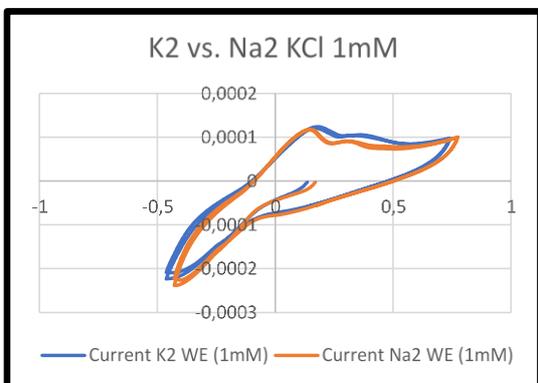
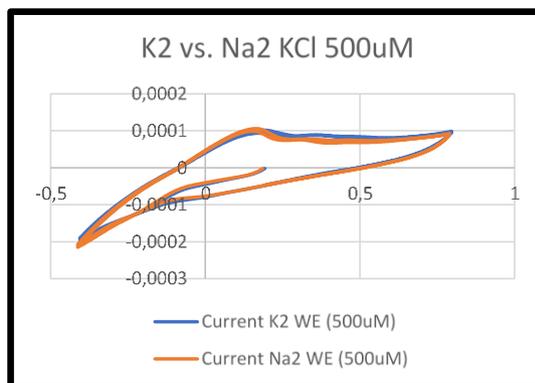
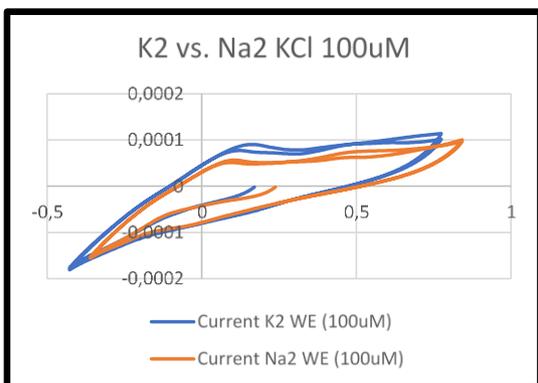
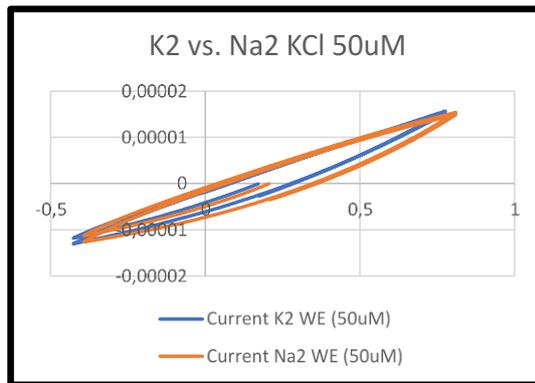
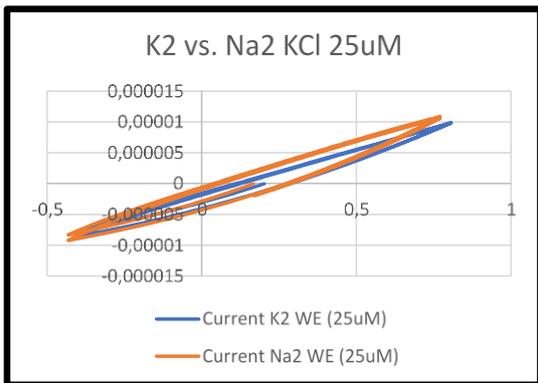


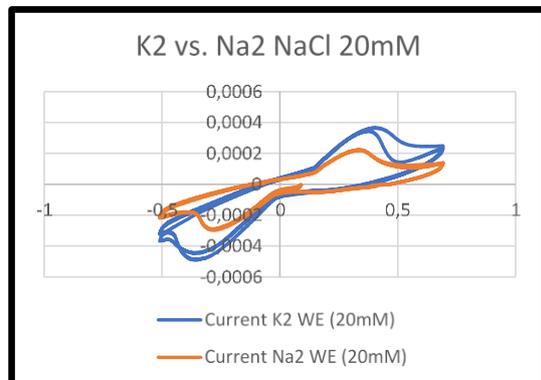
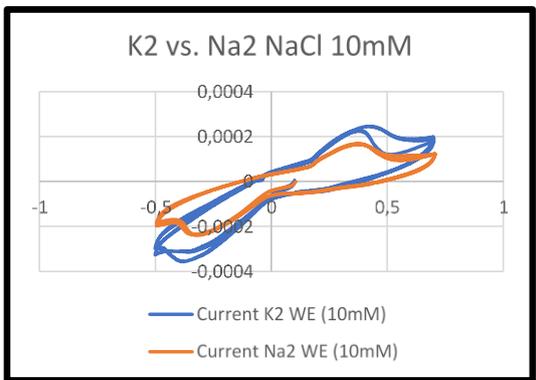
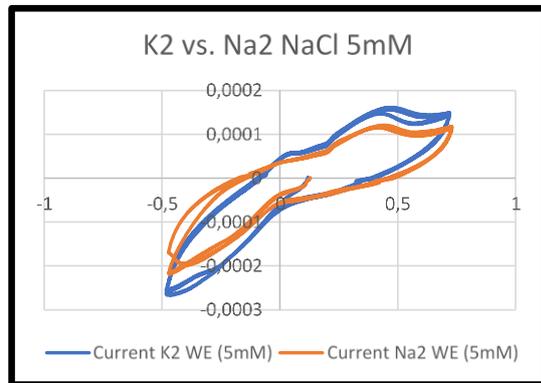
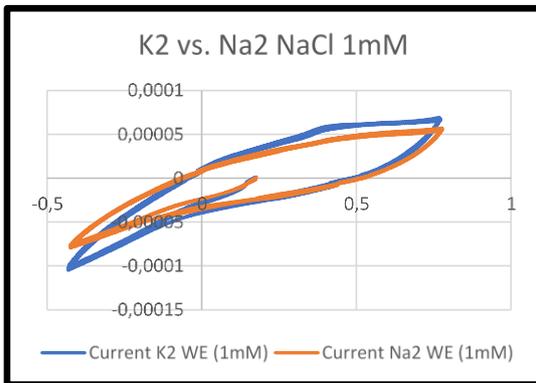
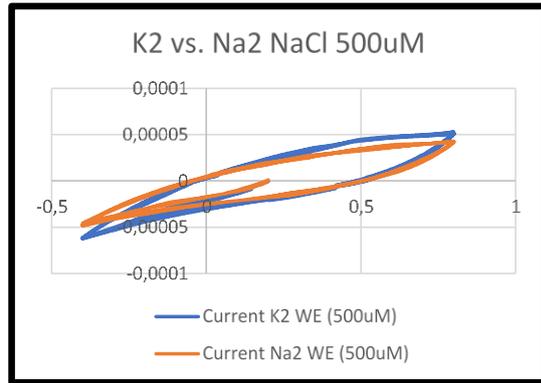
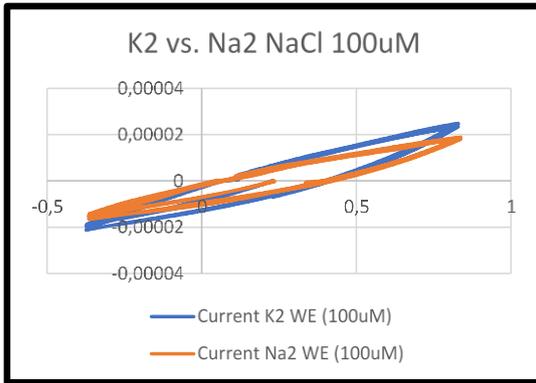
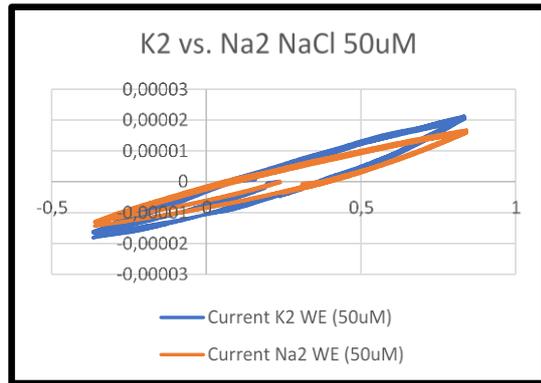
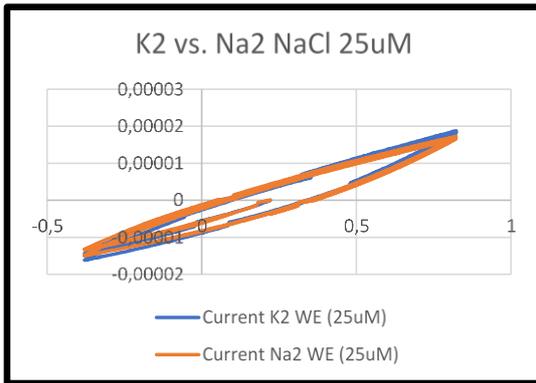


Comparativa de resultados por tipo de sensor









Anexo II.

Informe del investigador Marios Sophocleous sobre pruebas realizadas en los sensores de potasio.

The goal of the experiment was to test whether the potassium sensors worked. In order to determine that, we needed to see whether the sensors performed differently in different concentrations of potassium ions. A cyclic voltammetry experiment was performed in order to find at which input voltage there was a peak current output. At the point where there is a peak current, while changing the concentration, the current should change linearly. If this is achieved, then it is clear that the sensors work properly.

I. Sensor Structure

Cyclic voltammetry is usually performed with three electrodes, a reference, working and counter electrode. Our sensors consist of two types, one with the aforementioned three electrodes and the other with four, the fourth being a guard electrode. The sensor itself is flat, and is covered with a PEDOT layer and a custom-made potassium sensitive membrane (Figure 1.).

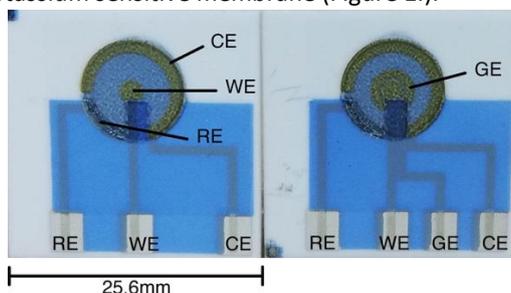
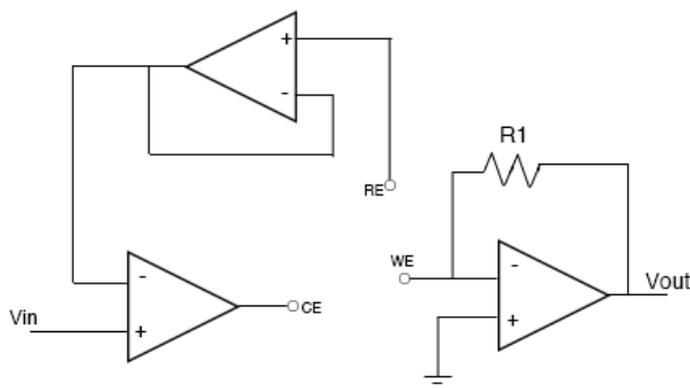


Figure 1. Potassium sensors

II. Preparing the experiment

In these experiments a custom-made circuit was used to apply the voltage required on the reference electrode ($\pm 1V$) and grounding the working electrode. The counter electrode would take any voltage required so that the reference voltage will be at the chosen voltage (Figure 2). The potentiostat was made on a prototype board, the schematic can be seen in Figure 2 using LT2374. The voltage did not sweep, in a specific range, but was changed manually in steps. The output voltage was measured using



an oscilloscope.

Figure 2. potentiostat circuit schematic (Op-amp supply voltage is $\pm 5 V$)

After preparing the desired circuit, it was then tested. This test's primary goal was to determine which resistor should be used as R1 (Figure 2.). Instead of the electrodes, three 1K ohm resistors were connected to the circuit. Several resistors with different resistivities were added to the circuit one at a

time. The output voltage was measured, and the plot of this voltage and resistances is shown in Figure 3. The slope is the current (2.7 mA) that runs through R1.

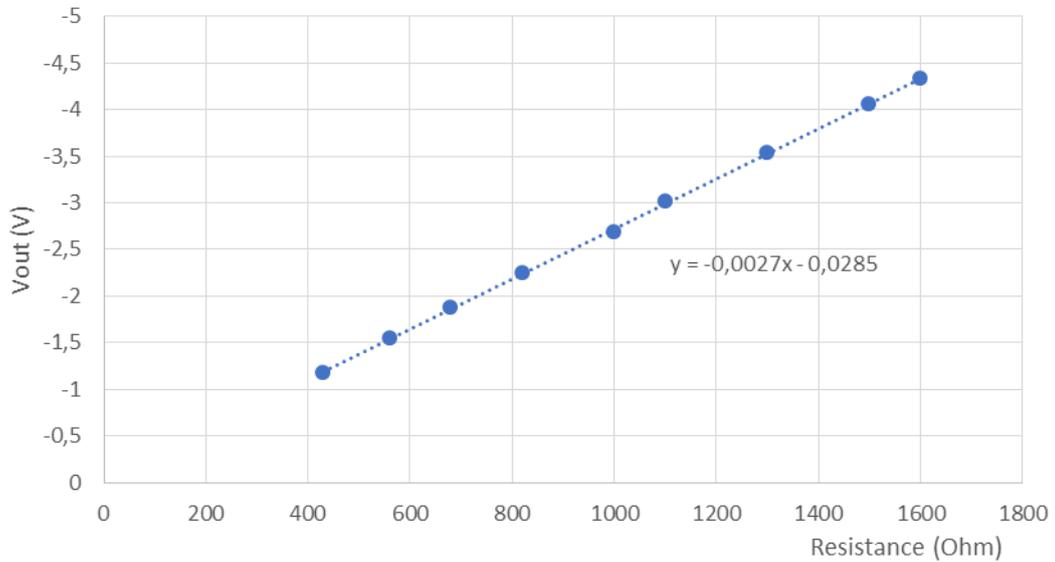


Figure 3. Resistor and V output plot

III. Performing the experiment

Six sensors would be immersed in several KCl solutions with different concentrations at different temperatures. Three with and three without a guard. A holder with six slots was 3D printed, and cables were soldered on the sensors and then waterproofed with hot glue.

The six sensors were tested one at a time in a KCl solution with concentrations, 100mM and 10mM, according to the following procedure.

Each sensor was tested at different input voltages starting at 0.1 V to 1 V then from -0.1 V to -1 V, with a step of 0.1 V. The output voltage was measured.

After testing every sensor at different voltages one at a time, the same process was repeated at different temperatures (25, 30, 35, 40, 45 deg. C).

IV. Results

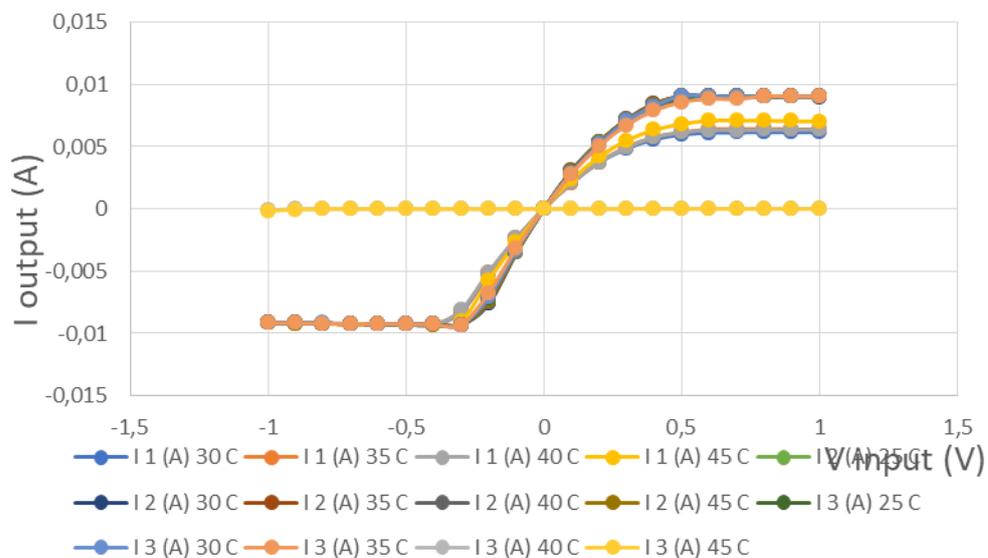


Figure 4. Plot V input, I output for sensors without guard

As seen in Figure 4, sensors 1-3 (without guard) performed nearly the same at all temperatures. It should be noted that the plateau after $-0.3V$ is due to the opamp saturation at $4.7V$.

Sensor 3 started malfunctioning at 40 deg. C . The reason might be that the potassium sensitive membrane detached itself from the counter electrode as seen in Figure 5.

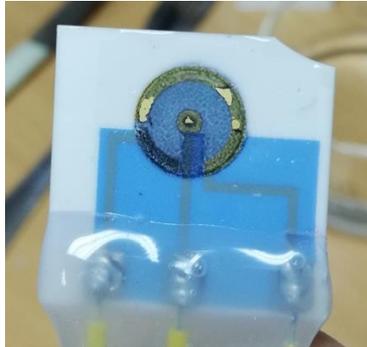


Figure 5. Sensor 3 after a couple of tests

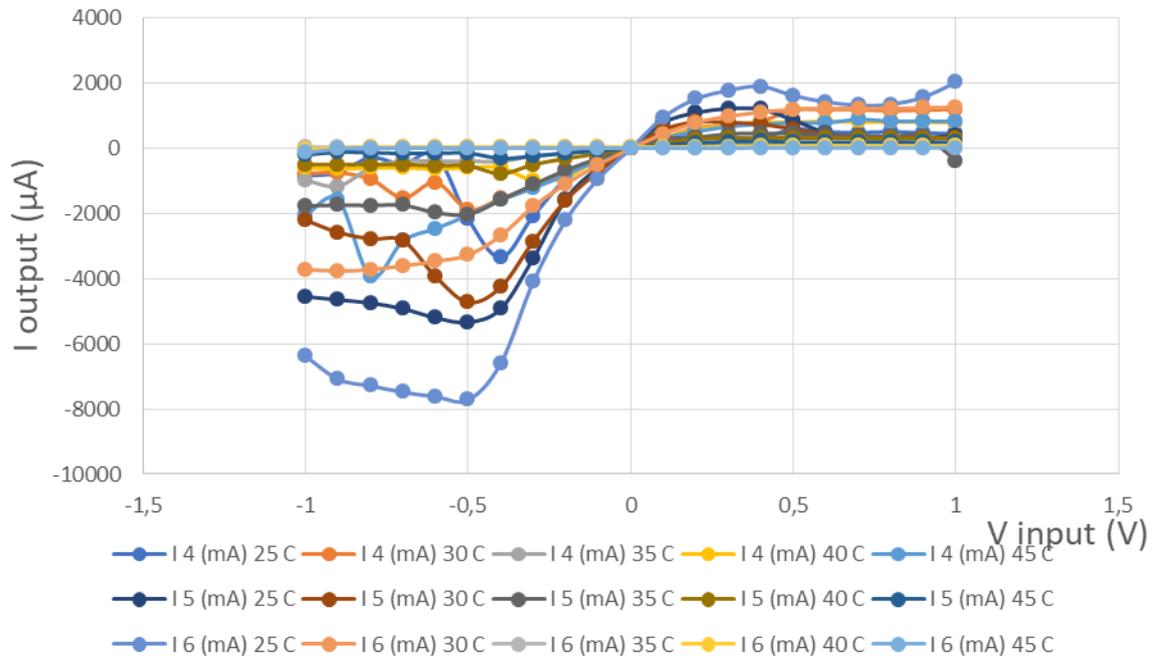


Figure 6. Plot V input, I output for sensors with guard

Sensors 4-6 (with guard) had varying responses at different temperatures (compared to sensors 1-3).

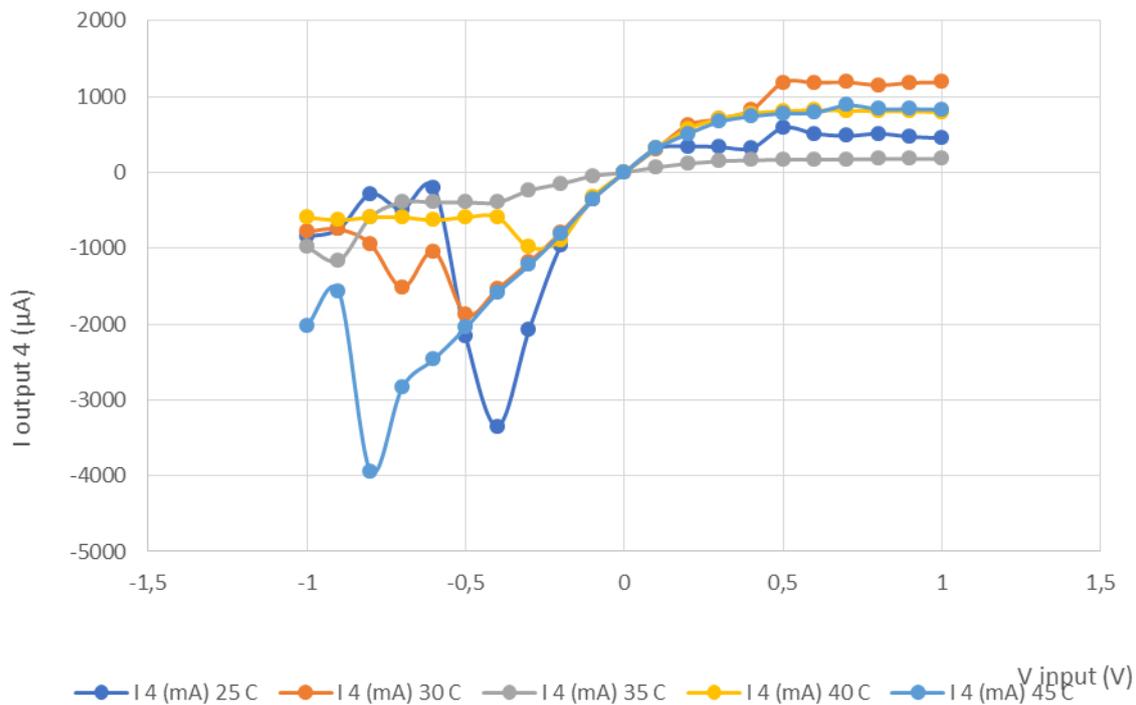


Figure 7. Plot of data collected from sensor 4 at all temperatures

Sensor 4 had varying responses. For each temperature, peaks appeared at different input voltages. After testing it 2-3 times the counter electrode turned black and some parts of the membrane started peeling off, as seen in Figure 8.

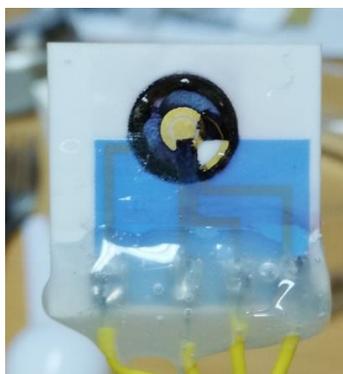


Figure 8. Sensor 4 after a couple of tests

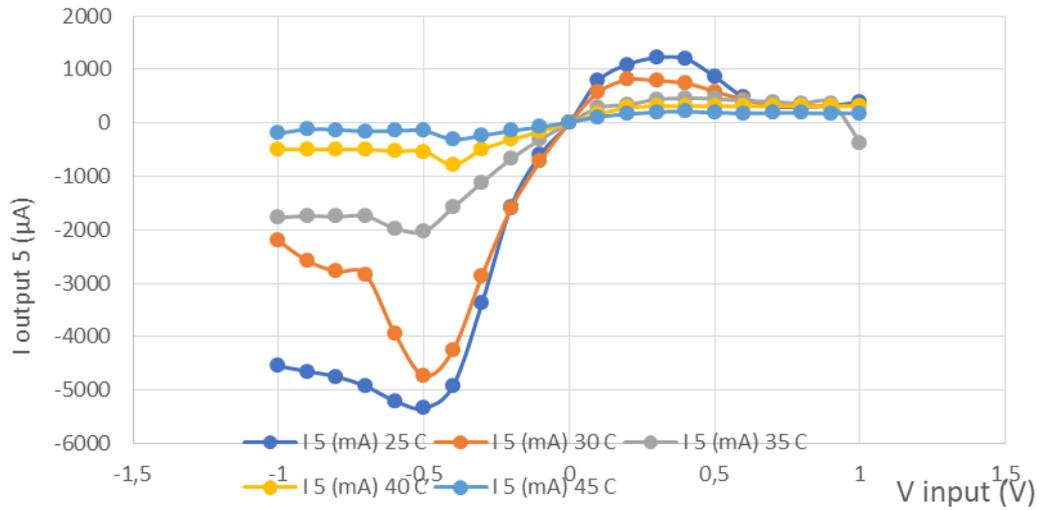


Figure 9. Plot of data collected from sensor 5 at all temperatures

Sensor 5 had a peak voltage at around -0.5 V and 0.3 V at all temperatures. The sensor itself did not appear to have changed.

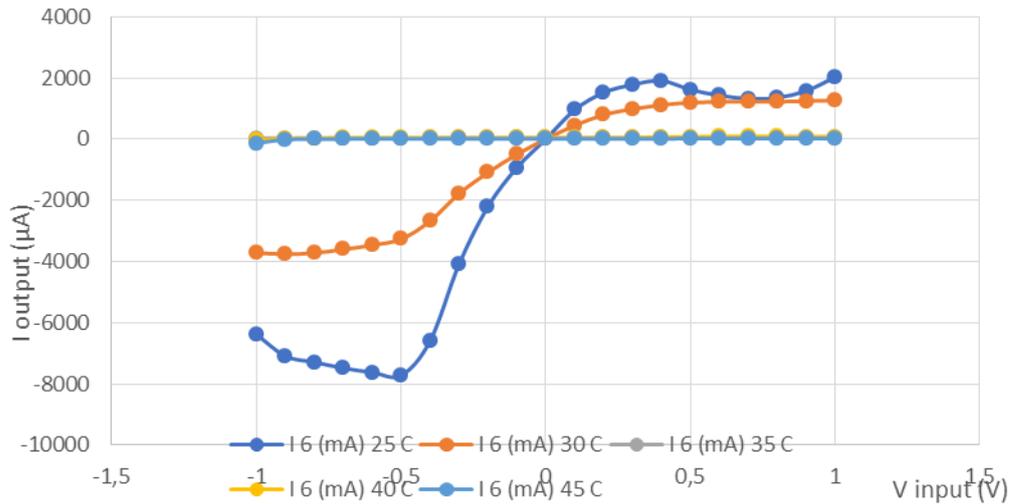


Figure 10. Plot of data collected from sensor 6 at all temperatures

Sensor 6 only showed a peak voltage at 25 deg. C. At 35 deg. C and onwards, the sensor started to malfunction. Although the membrane did not peel, the working and guard electrodes turned red, as seen in Figure 11.

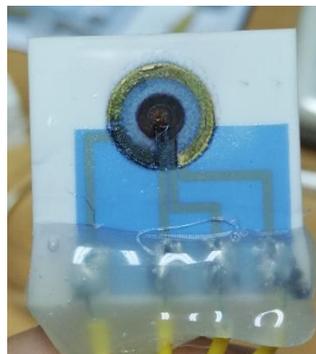


Figure 11. Sensor 6 after several tests

The following data was measured in a solution with concentration of 10mM.

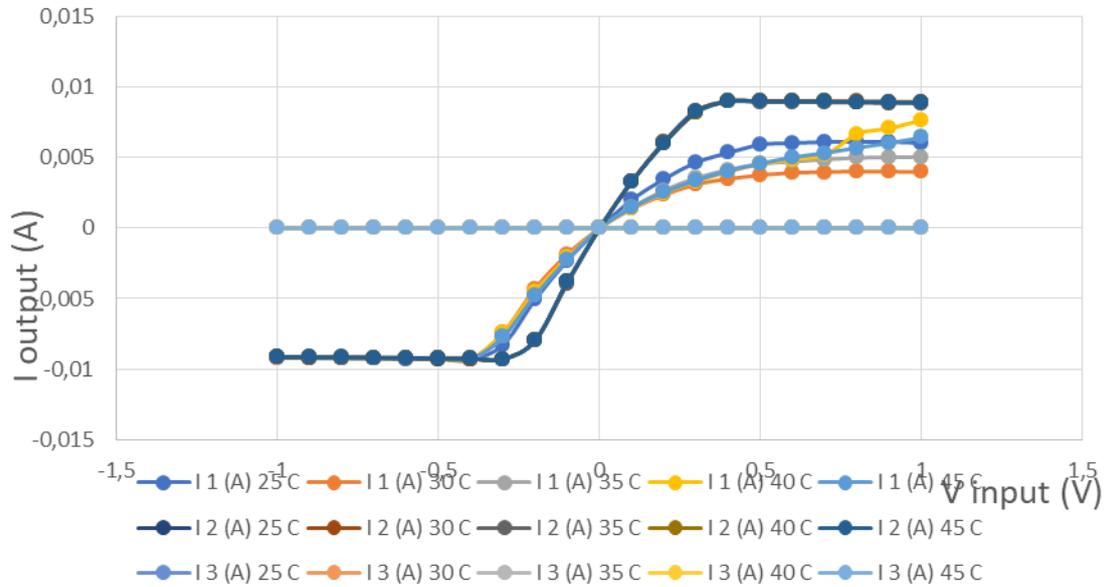


Figure 12. Plot V input, I output for sensors without guard

Sensor 1 and 2 performed nearly the same at all temperatures. Sensor 3 continued to not work throughout the entire experiment (when testing in solution 10mM).

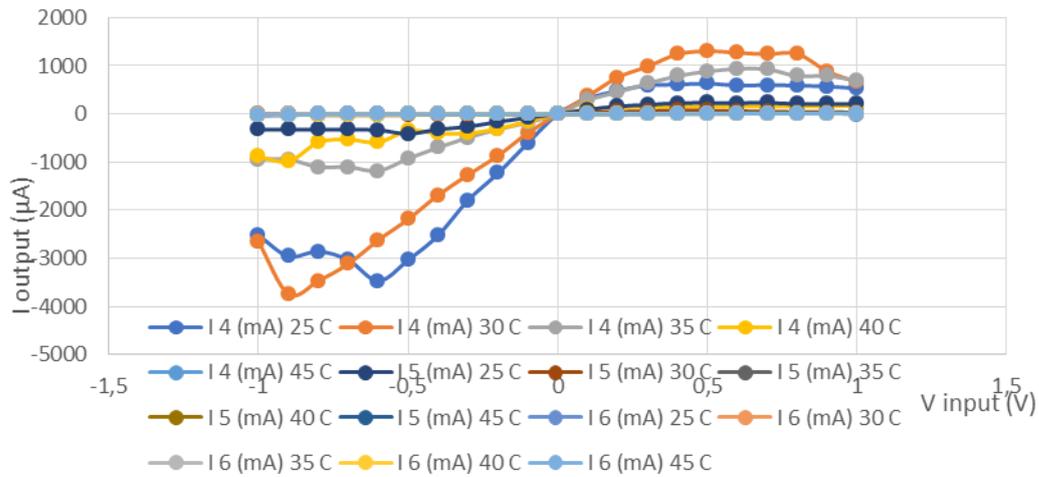


Figure 13. Plot V input, I output for sensors with guard

Sensor 4 had varying responses, peaks did not appear consistently and at 45 deg. C it began malfunctioning. Sensor 5 stopped working at 30 deg. C, the membrane and PEDOT appeared to be peeled off around the counter electrode, as seen in Figure 14. Sensor 6 continued to not work throughout the entire experiment (when testing in solution 10mM).

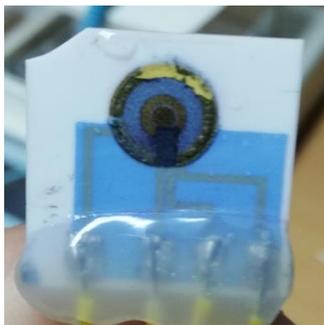


Figure 14. Sensor 5 after testing it in solution 10mM

V. Photographs of sensors

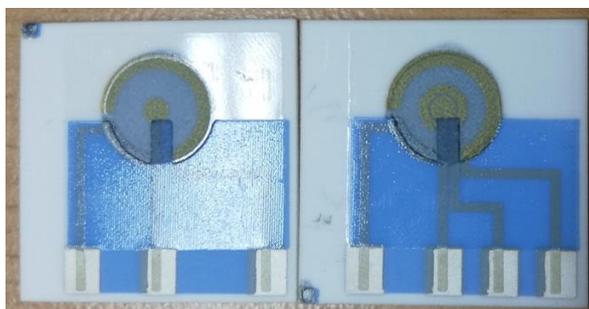


Figure 15. Unused sensors, Left without guard, Right with guard



Figure 16. Sensors 1-3 after testing them in solution 100mM in ascending order starting from the left

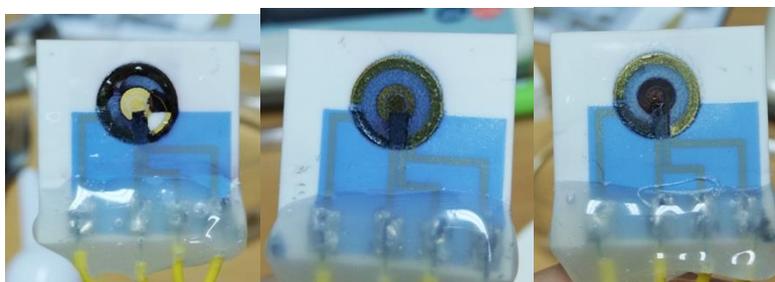


Figure 17. Sensors 4-6 after testing them in solution 100mM in ascending order starting from the left, (on sensor 4 the membrane peeled off mostly while removing the sensor from the holder, although it was clear that it was about to peel off even before removing)

Bibliografía

- Andrade, M. & Martínez, M. E., 2014. *Fertilidad del suelo y parámetros que la definen.*, Logroño: Universidad de La Rioja.
- Aşkın, T. y otros, s.f. *Soil exchangeable cations: A geostatistical study from Russia.* s.l., s.n.
- Barker, A. V. & Pilbeam, D. J., 2007. *Handbook of Plant Nutrition.* s.l.:CRC Press.
- Basilio de Caland, L., Cardoso Silveira, E. L. & Tubino, M., 2012. Determination of sodium, potassium, calcium and magnesium cations in biodiesel by ion chromatography. *Analytica Chimica Acta*, Volumen 718, pp. 116-120.
- Bermejo-Barrera, P., Moreda-Piñeiro, A. & Moreda-Piñeiro, J., 1998. Acid predigestion as a slurry pretreatment for the determination of Ca, Cu, K, Mg, Na and Zn in human scalp hair by flame atomic absorption/emission spectrometry with a high-performance nebulizer.. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, Volumen 360, pp. 707-711.
- Buzanovskii, V. A., 2016. Ion chromatography, spectrophotometry, titrimetry, and gravimetry measurements of sodium concentration in the blood.. *Measurement Techniques*, 59(6), pp. 678-683.
- Dam, V. A. T., Zevenbergen, M. A. G. & van Schaijk, R., 2016. Flexible ion sensors for bodily fluids. *Procedia Engineering*, Volumen 168, p. 93–96.
- Galán Vidal, C. A. y otros, 2010. Desarrollo de biosensores miniaturizados de bajo costo en configuración plana. *Ciencia Universitaria*, Issue 1, pp. 73-81.
- Janata, J., 2009. *Principles of Chemical Sensors.* Atlanta: Springer.
- Keston, S., Champman, K. R. & and Rebeck, A. S., 1991. Response characteristics of a dual transcutaneous oxygen/carbon dioxide monitoring system. *Chest*, Volumen 99, pp. 1211-1215.
- Lang, Y. Z. & Atkinson, J. K., 2003. Screen-printed transcutaneous oxygen sensor employing polymer electrolytes. *Medical, biological engineering and computing*, Volumen 41, pp. 456-463.
- Lee, J.-S., Lee, J.-H. & Hong, S.-H., 2003. Solid-state amperometric CO₂ sensor using a lithium-ion conductor. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, Volumen 89, pp. 311-314.
- Lemos, M. A. T., Pinheiro, A. M., Cassella, R. J. & Jesus, D. P., 2014. Simultaneous determination of potassium, sodium, calcium, and magnesium in virgin olive oils by capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection.. *Analytical Methods*, Volumen 6, pp. 3629-3633.
- López Galán, E. & Miñano Fernández, F., 1988. *Métodos rápidos de análisis de suelos.* s.l.:Ministerio de agricultura, pesca y alimentación..
- Maschnner, H., 2011. *Mineral Nutrition of Higher Plants.* s.l.:Academic Press.

- Matocha, J. & Smith, L., 1980. Influence of Potassium on Helminthosporium Cynodontis and Dry Matter Yields of 'Coastal' Bermudagrass. Volumen 72, pp. 565-567.
- Miura, N., Iio, M., Lu, G. & Yamazoe, N., 1996. Solid-state amperometric NO₂ sensor using a sodium ion conductor. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, Volumen 35, pp. 124-129.
- Mizutani, S. y otros, 2015. *Development of Amperometric Ion Sensor Array for Multi-Ion Detection*. Busan, IEEE.
- Motsara, M. R. & Roy, R. N., 2018. *Guide to laboratory establishment for plant nutrient analysis*. Roma: Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Nakamura, Y., Tanaka, K., Ohta, E. & Sakat, M., 1990. Protective effect of external Ca⁺ on elongation and the intracellular concentration of K⁺ in intact mung bean roots under high NaCl stress.. *Plant and Cell Physiology*, Volumen 31, pp. 815-821.
- Peixoto, C. R. M., Kubota, L. T. & Gushikem, Y., 1995. Use of ruthenium-(ethylenedinitrito)-tetraacetic acid monohydrate ion immobilized on zirconium(IV) oxide coated silica gel surface as an amperometric sensor for oxygen in water.. *Analytical Proceedings including Analytical Communications*, Volumen 32, pp. 503-505.
- Pessaraki, M., 1999. *Handbook of plant and crop stress*. s.l.:CRC Press.
- Pudenziati, M., 1994. *Thick Film Sensors*. Modena, Italia: Elsevier.
- Richards, L., 1954. *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils*. Washinton D.C.: USDA.
- Sigel, A., Sigel, H. & Sigel, R. K., 2016. *The Alkali Metals Ions: Their Role for Life*. s.l.:Springer.
- Stetter, J. & Li, J., 2008. Amperometric gas sensors - A review. *Chemical Reviews*, Volumen 108, pp. 352-366.
- Wang, J., 1999. Electroanalysis and biosensors. *Analytical Chemistry*, 71(12), pp. 328-332.