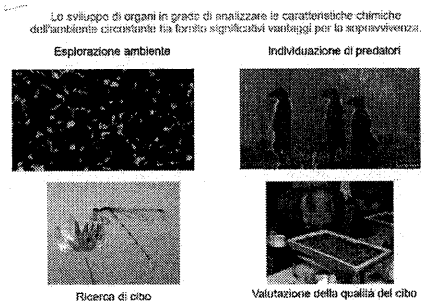
MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Lezione 1

Misure chimiche nei viventi (sensi e comunicazione chimica)



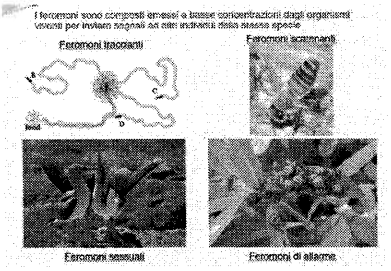
I sensi chimici ci servono per carpire informazioni dall'ambiente circostante ed è risultata molto vantaggiosa dal punto di vista evolutivo per la sopravvivenza tant'è che queste qualità di sensing chimico si sono sviluppate anche nei batteri, ma anche nei predatori per ricercare le prede oppure anche nella valutazione della qualità del cibo.
L'importanza dell'olfatto e dei sensi chimici in generale è denotata anche dalle aree cerebrali dedicate che sono piuttosto estese e risultano essere le zone più antiche del cervello in generale. Alcuni odori, in particolare, risultano essere i più "molesti", ossia le sostanze che derivano dalla composizione degli alimenti (composti solforati, ammine) che vengono percepiti anche in ppb.

Ma anche odori quali feromoni sono molto importanti per gli insetti negli atti riproduttivi, ma servono anche a suggerire o innescare azioni negli individui della stessa specie o di specie diverse.

Esistono vari tipi di feromoni:

- feromoni traccianti (*trace*) che rilasciati da un individuo vengono seguiti da appartenenti alla stessa specie come una traccia
- feromoni di allarme (*alarm*) che vengono emessi in situazioni di pericolo, inducendo un maggiore stato di vigilanza in quanti li captano
- feromoni innescanti o scatenanti (*primer*) che inducono nel ricevente modificazioni comportamentali e/o fisiologiche a lungo termine
- feromoni liberatori o di segnalazione (*releaser*) che scatenano comportamenti di aggressione o di accoppiamento nell'animale che li capta

In figura, una formica A si allontana in cerca di cibo. Quando l'ha trovato, segue la propria traccia fino al formicaio e risolve il problema di "raccontare gli altri" rinforzando la traccia di feromoni. Quando altre formiche trovano il «doppio» sentiero di feromone (es. D), abbandonano la propria ricerca e lo seguono, rinforzandolo a loro volta sulla via del ritorno.
Un'ape (*fanning honeybee*) espone la ghiandola di Nasonov (bianca, sulla punta dell'addome) rilasciando un feromone che induce lo sciame ad occupare uno spazio per formare un nuovo alveare.



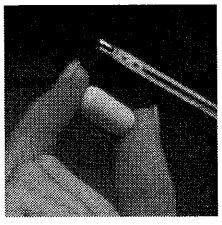
- Cos'è un sensore? (varie definizioni possibili, distinzione tra sensore e trasduttore, definizione di sensore chimico)

Quello che la chimica analitica si prepone di fare è imitare madre natura e creare un sensore chimico che replichi quello che si riesce a fare con i sensi a nostra disposizione.

Si elencano di seguito alcuni sensori che vengono usati comunemente:



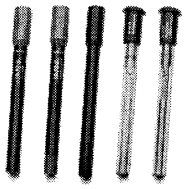
Misuratore della concentrazione del glucosio nel sangue → uno dei sensori in assoluto più studiati dovuto alla larga diffusione del diabete e alle complicanze dovute ad esso, infatti il 10 % della spesa sanitaria nazionale è dovuto alle patologie legate al diabete. La sfida attuale è creare un dispositivo impiantabile e un microdiffusore che rilasci una quantità di insulina adatto in base al valore letto dal sensore stesso.



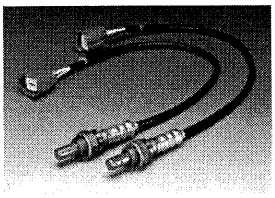
È un termometro, o meglio è una pillola che viene inghiottita e mediante un sensore esterno si legge la temperatura (e pH) man mano che la pillola scende lungo il corpo.

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Elettrodi ionoselettivi



Sonda λ: sensore di O_2 dei gas di scarico necessario a garantire la combustione più stechiometrica possibile



Un sensore chimico è ...

"a small device that as the result of a chemical interaction or process between the analyte and the sensor device, transforms chemical or biochemical information of a quantitative or qualitative type into an analytically useful signal"

Stetter JR, Penrose WR, Shang Y. Sensors, chemical sensors, electrochemical sensors, and ECS. J Electrochem Soc 2003;150:S11–6

A chemical sensor is a self-contained device that is capable of providing real time analytical information about a test sample.

Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications, Florinel-Gabriel Banica, 2012 John Wiley & Sons

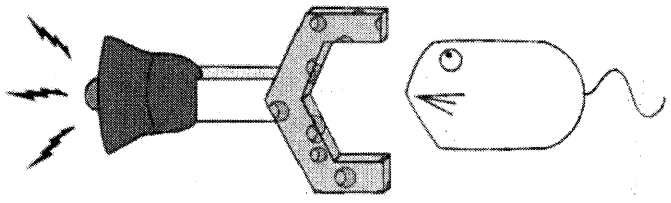
Un sensore chimico è dunque un dispositivo sensibile alla variazione di concentrazione di un dato analita ed è in grado di fornire una risposta veloce sotto forma di segnali elettrici, luminosi ecc.

Vantaggi e svantaggi dei sensori rispetto a un'apparecchiatura analitica più tradizionale:

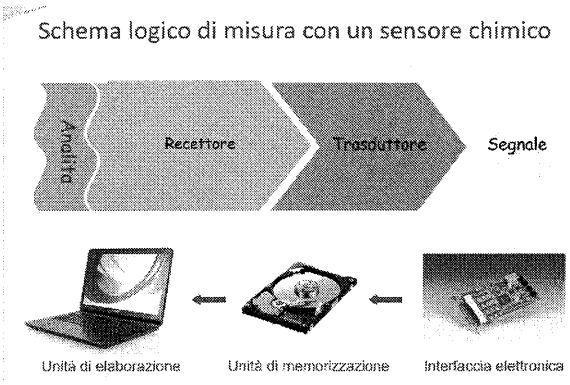
+ comodità di trasporto (portabilità)
+ risposta immediata
+ basso costo
+ facilità d'uso (formazione più semplice)
+ accessibilità di misura in posti in cui è difficile fare misure continuative per un lungo periodo (cima di una ciminiera)

- meno sensibile (LOD più basso)
- qualità dell'informazione più scadente ("ricchezza" dell'informazione, ma anche precisione e accuratezza della misura

Ovviamente tra i due estremi ci saranno anche dei compromessi, quindi esisteranno sensori MOLTO accurati che però costano moltissimo e danno una risposta non proprio rapida: questo per spiegare che esiste una gamma molto ampia di sensori in quanto è altrettanto ampio il campo di applicazione di questi dispositivi.



Se volessimo "spezzettare" il nostro sensore in più parti otterremmo lo schema di seguito:



Risulta fin da subito chiaro che la realizzazione di un sensore richiede la collaborazione tra più discipline, risulta quindi essere un dispositivo multidisciplinario.
Analizziamo le parti una per una:

- *Campione con analita*: conoscenza del problema e della chimica del problema (definizione di un obiettivo, individuazione della o delle variabili chimiche rilevanti, individuazione degli interferenti, eventuali trattamenti del campione prima dell'analisi), sistema di campionamento (fluidodinamica, microfluidica), materiali (assorbimento su superfici, effetti memoria);

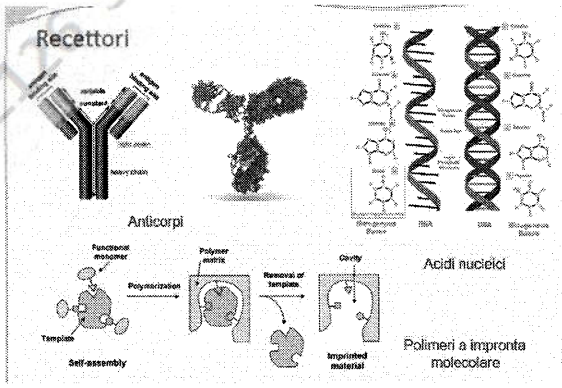
- *Recettore*: interazioni specifiche e aspecifiche (analiti ed interferenti, eventuale interfaccia tra campione e sensore), chimica delle superfici, metodi di deposizione, metodi di fabbricazione (micro e nano), controllo di qualità (spessore dello strato, orientamento dei recettori, mono e multi strati, vari tipi di microscopia, analisi chimica delle superfici);

- *Trasduttore*: dispositivo che converte energia da un sistema ad un altro nella stessa forma o in forma differente.
  Trasduzione: principio chimico/fisico, sistema di misura/interfaccia elettronica, rumore, caratteristiche generali (curva caratteristica, sensibilità, selettività, tempo di risposta ecc....);

- *Elettronica/informatica*: conversione A/D, pretrattamento dei dati (filtraggio, elaborazione numerica), protocolli di comunicazione, formato dei dati e dei file, database, analisi statistica uni e multivariata.

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Nella slide affianco vediamo alcuni esempi di recettori: questi recettori si legano in maniera specifica con l'antigene nel caso degli anticorpi, ci sono le basi azotate del DNA e del RNA che magari si trovano in forma di filamento singolo e quindi vanno a "trovare" il partener perfetto in cui le basi azotate siano complementari a quelle del filamento singolo di partenza. Ci sono anche altri materiali che hanno delle interazioni meno specifiche e meno selettive, come ad esempio i polimeri a impronta molecolare che fanno parte più propriamente del mondo dei materiali e non bio. Questi polimeri a impronta molecolare vengono fatti a partire dal monomero e si fa avvenire la polimerizzazione in presenza della molecola target (che viene inglobata nella matrice polimerica) e dopo che quest'ultima viene rimossa rimane l'impronta molecolare e quindi le "vacanze" che rimangono nel polimero sono accessibili quasi solo alle molecole della stessa natura.



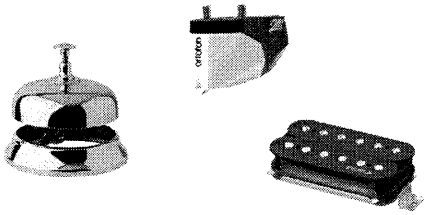
Quando si mette appunto un sensore si cercano di soddisfare tutte le prerogative necessarie, ma spesso fare ciò è molto complesso in quanto da una parte per avere buona selettività con un certo analita bisogna che il recettore si leghi all'analita con un legame "forte" (l'ideale sarebbe una reazione chimica) dall'altra se il legame che si va a creare è forte con il sensore è possibile fare una sola misura. In realtà quindi per poter fare più misure quello che si cerca di fare è un compromesso, ossia vengono sfruttati altri tipi di interazione come quelle di Van der Waals o legami a idrogeno, legami quindi che sono più deboli di quello covalente e quindi più reversibili. D'altra parte sfruttare questi

tipi di interazione all'interno dei sensori, in generale, significa perdere in selettività: i sensori non rispondono solo alla molecola target, ma anche a moltissime altre molecole che possono essere simili (o no) alla molecola target.

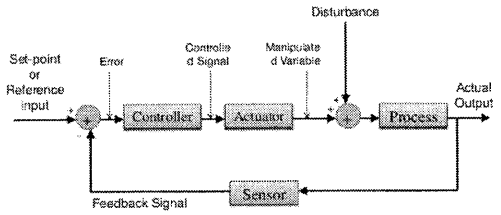
Un trasduttore è un dispositivo che ha il compito di convertire il segnale trasferitogli dal recettore e convertirlo in modo da facilitarne la successiva lettura.

Cos'è un trasduttore?

"un dispositivo che converte energia da un sistema ad un altro nella stessa forma o in forma differente"



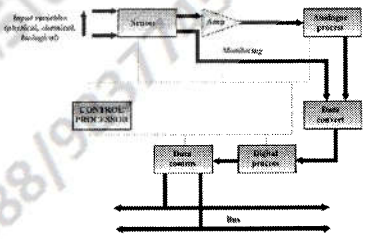
Sistema di controllo sensorizzato



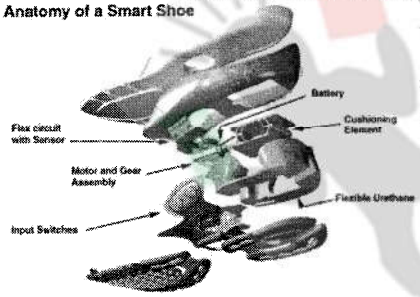
Un sistema di controllo sensorizzato può essere in qualunque cosa, a partire da un reattore chimico fino a una vasca di trattamento di un tessuto. Nell'ambiente viene misurato un qualche parametro e sulla base del valore individuato si va ad agire mediante un controllore su un attuatore che ha il compito di correggere un dato parametro se questo risulta fuori norma; ad esempio se si ha un sensore di pH l'attuatore potrebbe essere una valvola che compensa mediante l'aggiunta di base/acido per raggiungere il valore di pH target.

Nel mondo dei sensori si parla anche di sensori intelligenti: questi non si limitano a fare solo una misura bensì c'è la possibilità di misurare più analiti oppure anche connettere il sensore a internet per poter poi controllare il processo.

Sensori intelligenti (smart/intelligent sensors)



Anatomy of a Smart Shoe



http://www.designnews.com/article/CA452888.html

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Sono state realizzate anche scarpe "intelligenti" che contengono un sensore di pressione che si basa sull'effetto Hall e che indicano quanto viene schiacciata la soletta, si ha quindi che in base alla superficie su cui si cammina la suola della scarpa diventa più morbida o rigida per consentire un maggior comfort.

Immergendo un materiale conduttivo in un campo magnetico che è perpendicolare a questo materiale si ha che c'è una forza di Lorentz che agisce sui portatori di carica e crea una ddp che può essere utile per individuare se i portatori di carica sono positivi o negativi oppure può essere utilizzata per misurare la distanza tra due poli magnetici.

Classificazione dei sensori (effetto chimico o fisico, variabile misurata, tecnologia e materiali, applicazione, costo, accuratezza, sensori attivi e passivi, sensori intelligenti)

Principi fisici e chimici di trasduzione

Segnale secondario / Segnale Primario	Meccanico	Termico	Elettrico	Magnetico	Radiazione	Chimico
Meccanico	(Fluidi) Effetti meccanici e acustici: Diaframma, sonda ecc	Attrito (Calorimetro da attrito) Raffreddamento (Termistori most fine probe)	Piezoelettricità Piezoresistività Resistenza, capacità ed effetti induttivi	Effetti magnetomeccanici: Es. piezomagnetismo	Sistemi fotoelastici (Stress-induced birefringence) Interferometri, effetti Sagnac e Doppler	
Termico	Espansione termica (strisce bimetalliche, termometri con liquidi e gas) Effetto radiometrico		Effetto Seebeck Termoresistenze Pirroelettricità Rumore termico		Effetti termoottici (Es. in cristalli liquidi), emissione di radiazione	Attivazione di reazioni, Es. Dissociazione termica
Elettrico	Effetti elettrocinetici ed elettromeccanici: Piezoelettricità, elettrostrizione, legge di Ampere	Effetto Joule Effetto Peltier	Collettori di cariche, Langmuir Probe	Legge di Biot-Savart	Effetti elettrottici: Effetto Kerr Effetto Pockels Elettroluminescenza	Elettrolisi Elettromigrazione
Magnetico	Effetti magnetomeccanici: Magnetocostrizione magnetometrica	Effetti termomagnetici: effetto Right-Leduc Effetti termomagnetici Effetto Ettinghausen	Effetto Ettinghausen-Nernst Eff.Galvanomagnetici Effetto Hall, magnetoresistenza		Effetti magnetottici: Effetto Faraday Effetto Cotton-Mouton	
Radiazione	Pressione da radiazione	Bolometri, termopile	Effetti fotoelettrici: Effetti fotovoltaici e fotoconduttività		Effetti di interferenza: Ellissometria olografia	Fotosintesi, dissociazione
Chimico	Igrometri, cella di elettrodeposizione, effetto fotoacustico	Calorimetro, conduttività termica, Celle	Potenziometria, conduttimetria, amperometria, ionizzazione a fiamma, effetto Volta, Effetto di campo (rivelazione di gas)	Risonanza magnetica nucleare	Emissione ed assorbimento Spettroscopia Chemiluminescenza	

Possono essere sfruttati fino a 270 effetti per far funzionare un sensore e questi sono gli effetti "elaborati" fino a 20 anni fa, oggi ce ne sono molti di più. Si può sfruttare la calorimetria, potenziometria, effetti meccanici ecc.

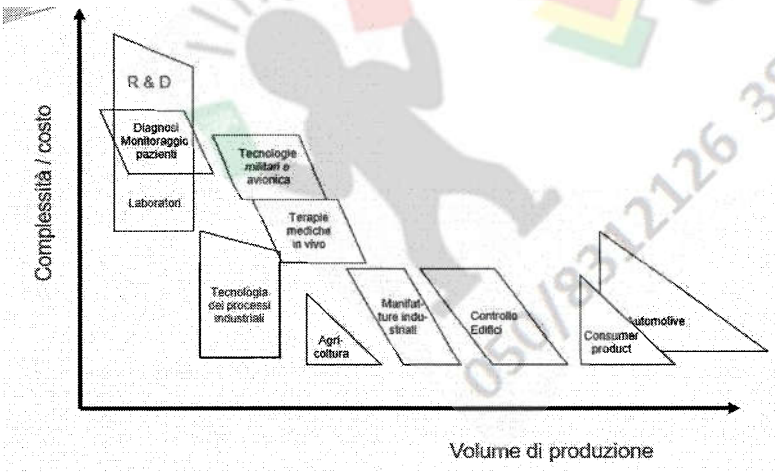
I sensori possono essere classificati in maniera diversa:



MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

I campi di applicazione risultano molto numerosi e dai dati sul mercato risulta che gli investimenti nell'ambito dei sensori è in continuo aumento e le proiezioni sono positive nel futuro.

Il seguente grafico è molto interessante perché mostra la tipologia di sensori in base all'ambito in cui vengono utilizzati in volumi di produzione in ascissa mentre in ordinata compare il costo:



Un settore che fa grande uso di sensori è quello automobilistico, che però presenta lo svantaggio di essere molto dipendente da questo sistema elettronico molto sofisticato. Quando questo sistema non funziona viene sostituito, ma non viene sostituito il singolo pezzo bensì a blocchi è questo può essere molto oneroso dal punto di vista economico e ambientale. Si ottengono però un'efficienza in termini di consumi e di prestazioni che una volta non era raggiungibili.

Il controllo degli edifici è un altro settore che impiega molti sensori in volume e sono sensori a basso costo il cui ruolo principe è controllare pressione, temperatura, sensori antincendio ecc.

Altro settore che utilizza sensori a basso costo è l'agricoltura: sensori che controllano il grado di maturazione, necessità di trattamenti, qualità dei prodotti, identificazione dei tipi di piante.

I sensori più sofisticati e quindi più costosi sono quelli usati in ambito medico e ancor più cari in ambito militare. I sensori più cari chiaramente rimangono su scala di laboratorio e ricerca ad ora pertanto i volumi sono molto più bassi.