



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione mediante naso elettronico della conservazione di ortofrutta in cella frigorifero per l'allestimento di un laboratorio progettato per lo sviluppo di array di sensori a basso costo al fine di contenere i consumi energetici mediante il monitoraggio e controllo dell'atmosfera all'interno delle celle refrigerate

L. Quercia, D. Palumbo, P. Di Lorenzo, F. Lazzaroni, A. Tatì

Report RdS/2013/107

CARATTERIZZAZIONE MEDIANTE NASO ELETTRONICO DELLA CONSERVAZIONE DI ORTOFRUTTA IN CELLA FRIGORIFERO PER L'ALLESTIMENTO DI UN LABORATORIO PROGETTATO PER LO SVILUPPO DI ARRAY DI SENSORI A BASSO COSTO AL FINE DI CONTENERE I CONSUMI ENERGETICI MEDIANTE IL MONITORAGGIO E CONTROLLO DELL'ATMOSFERA ALL'INTERNO DELLE CELLE REFRIGERATE.

L. Quercia, D. Palumbo, P. Di Lorenzo, F. Lazzaroni, A. Tati.

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

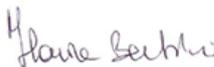
Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Razionalizzazione e risparmio nell'uso dell'energia elettrica

Progetto: C1 "Risparmio di energia elettrica nei settori: civile, industria e servizi"

Obiettivo: D "Tecnologie per l'industria del freddo"

Responsabile del Progetto: Ilaria Bertini, ENEA



Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	8
2.1 MISURE PRELIMINARI MEDIANTE NASO ELETTRONICO COMMERCIALE	8
2.2 SVILUPPO E ACQUISIZIONE PIATTAFORMA HARDWARE E SOFTWARE PER NASO ELETTRONICO DEDICATO	14
2.3 SVILUPPO ED ALLESTIMENTO LABORATORIO	26
3 CONCLUSIONI.....	36
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	37
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	38

Sommario

Il documento si prefigge di sintetizzare il lavoro svolto nel primo anno che ha come obiettivo finale la progettazione e sviluppo di un naso elettronico dedicato al monitoraggio dello stato di maturazione e conservazione della frutta refrigerata durante le fasi di stoccaggio e trasporto. L'approccio al problema è stato di tipo "olistico" puntando ad affrontare il problema nella sua complessità, si è quindi proceduto contemporaneamente a lavorare su tre linee principali: misure di caratterizzazione dello spazio di testa di vari tipologie di frutta refrigerata con un naso elettronico commerciale; sviluppo ed acquisizione di una piattaforma hardware e sviluppo del software necessario a progettare un naso elettronico dedicato al monitoraggio dell'ortofrutta anche durante lo stoccaggio ed il trasporto, mantenendo i costi compatibili con l'applicazione; progettazione ed allestimento di un laboratorio che, per successive approssimazioni, consenta di provare sia il naso elettronico commerciale che i vari prototipi del naso dedicato da sviluppare in condizioni sperimentali sempre più vicine a quelle tipiche dell'ortofrutta refrigerata durante le fasi di stoccaggio e trasporto.

Le campagne sperimentali e effettuate su diversi tipi di frutta hanno fornito le prime indicazioni sulle caratteristiche del naso elettronico commerciale necessarie al monitoraggio dell'ortofrutta refrigerata, individuando mediante opportuna analisi dei dati la tipologia dei sensori commerciali necessari alla discriminazione tra le situazioni di maggior interesse: tre o quattro sensori commerciali, tra i 10 attualmente in uso sul naso elettronico commerciale, sembrano sufficienti a discriminare lo stato di conservazione dell'ortofrutta refrigerata.

E' stata anche individuata ed acquisita la piattaforma hardware che verrà utilizzata per sviluppare il naso elettronico dedicato, equipaggiata con i sensori commerciali equivalenti suggeriti dalle campagne sperimentali col naso elettronico commerciale. La piattaforma utilizzata consente anche la comunicazione wireless delle misure dei singoli sensori direttamente su un personal computer (PC) aprendo la possibilità di sviluppare una rete di nasi elettronici wireless in cui ogni singolo nodo, alimentato da una propria batteria, può inviare al PC i dati dei sensori che lo costituiscono. Sono state effettuate le prime prove di utilizzazione di nodi Libelium alla ricerca di un buon compromesso tra la durata delle batterie e le impostazioni dei tempi e modalità di misura e alimentazione dei singoli sensori. Sono stati sviluppati i primi software per visualizzare memorizzare opportunamente i dati dei sensori sui vari nodi sensoriale sul PC in modo da poter analizzare i dati anche off-line con i vari metodi matematici e statistici già presenti sul naso elettronico commerciale.

E' stato anche parzialmente allestito un laboratorio con celle frigorifero e sistemi automatici di prelievo e analisi dello spazio di testa dell'ortofrutta refrigerata che consenta di caratterizzare, con il naso elettronico commerciale, con i nodi wireless dedicati ed eventuali altri sensori ed analizzatori, l'atmosfera di una cella refrigerata carica di frutta anche in presenza di atmosfera controllata o modificata, in particolare aggiungendo ozono in concentrazioni note per valutarne, in condizioni molto vicine a quelle reali, l'influenza sulla Shelf Life e qualità dell'ortofrutta durante lo stoccaggio ed il trasporto, auspicabilmente attraverso un risparmio energetico derivante dalla ricerca di temperature di conservazione più elevate.

1 Introduzione

L'attività punta nel corso di tre anni allo sviluppo di un sistema di monitoraggio e regolazione delle condizioni di esercizio alle quali sono chiamati a far fronte gli impianti frigoriferi per lo stoccaggio ed il trasporto refrigerato che consenta di ottimizzare il consumo energetico degli impianti frigoriferi e la qualità organolettica dell'ortofrutta basandosi sulla determinazione di un indice di conservazione monitorato da un opportuno array di sensori a stato solido che invierà i dati ad un computer dotato di un software per l'analisi dei dati e semplici modelli sperimentali di previsione dell'evoluzione dell'indice di maturazione in funzione dei parametri ambientali nella cella frigorifero (temperatura, umidità). Sarà quindi possibile regolare in tempo reale l'impostazione della temperatura di funzionamento dell'impianto frigorifero in base alle condizioni ambientali effettivamente misurate ed al modello di previsione dell'evoluzione della maturazione. Obiettivo finale è quindi un prototipo di naso elettronico, opportuno array di sensori + software per l'analisi dei dati, che possa monitorare, anche durante lo stoccaggio ed il trasporto, temperatura, umidità relativa e i più significativi composti volatili organici emessi dall'ortofrutta per ricavarne un indice di conservazione che consenta di migliorare l'efficienza energetica e mantenere le qualità organolettiche controllando in modo "intelligente" il sistema di refrigerazione.

L'attività si colloca nell'ambito della ricerca post-raccolta che mira a conservare la qualità e la sicurezza e minimizzare le perdite dei prodotti ortofrutticoli tra la produzione ed il consumo. Le perdite in qualità e quantità tra la raccolta ed il consumo possono oscillare tra il 5% ed il 25% nei paesi sviluppati e tra il 20 ed il 50% nei paesi in via di sviluppo, dipendendo dal prodotto, la varietà e le condizioni di manipolazione del prodotto lungo tutta la filiera [1], le fasi più critiche sono proprio quelle della commercializzazione e vendita al dettaglio. Per ridurre queste perdite, si deve tenere in conto che i fattori biologici ed ambientali uniti alle disequivalenze morfologiche sono i responsabili della senescenza dei prodotti ortofrutticoli nella fase di post-raccolta.

La qualità reale di un prodotto ortofrutticolo viene creata in campo, dalla scelta del buon materiale vegetale coltivato con le ottimali tecniche agronomiche e raccolto al momento giusto con il metodo di raccolta più idoneo alla destinazione del prodotto stesso. Dopo la raccolta però, la sua qualità inevitabilmente cala per il sopravanzare dei processi catabolici che portano alla senescenza ed alla morte del prodotto che non ha più alcun rifornimento dalla pianta madre. Le tecniche di gestione post-raccolta possono rallentare molto questi processi e sulla loro efficienza si basa il mantenimento della qualità ottimale al consumatore finale.

Le tecnologie principali per il mantenimento della qualità comprendono:

- corretta gestione della temperatura più idonea al prodotto, considerando la sua eventuale suscettibilità ai danni da freddo. La tempestiva applicazione della prerefrigerazione e la catena del freddo sono i fattori primari della mantenimento della qualità iniziale;
- corretta gestione dell'umidità relativa (U.R.) più idonea al prodotto, per evitare disidratazione, avvizzimenti o condense di acqua sul prodotto in caso di eccesso di U.R. Per mantenere la U.R. a livelli elevati sono mezzi importanti il buon funzionamento degli impianti frigoriferi ed una adatta scelta degli imballaggi ed eventualmente si può ricorrere ad umidificatori;
- utilizzo di Atmosfere Modificate o Controllate. La conservazione in atmosfere diverse dall'aria, a ridotto O_2 (<5%) ed elevata CO_2 (>2%), associata alle basse temperature, rallenta il metabolismo respiratorio e quindi prolunga la vita post-raccolta dei prodotti freschi. Vi sono specie, come mele, pere e kiwi, che si avvantaggiano molto di questa tecnologia;
- eliminazione dell'etilene dagli ambienti di conservazione. Si rallentano così processi di respirazione e quindi si prolunga la vita post-raccolta dei prodotti freschi. L'eliminazione si attua tramite depuratori chimico-fisici o catalitici, curando la ventilazione ed i ricambi d'aria ed evitando il contatto fra specie produttrici di etilene e specie ad esso sensibili;

La respirazione e la produzione di etilene, insieme ai cambi di composizione, la traspirazione e la perdita di acqua sono quindi i principali fattori biologici responsabili della perdita di qualità dell'ortofrutta dopo la

raccolta. L'energia liberata durante la respirazione influenza le considerazioni tecnologiche dopo la raccolta (richieste di ventilazione e raffreddamento). A secondo del tasso di respirazione, la frutta si può classificare mediante la produzione di etilene in climaterica e non climaterica, che comporta differenti trattamenti di conservazione dopo la raccolta. Nell'ottica quindi di un approccio olistico all'obiettivo di migliorare il consumo energetico degli impianti frigoriferi utilizzati per il trasporto refrigerato a lunga distanza, è ragionevole focalizzare l'attenzione sullo stoccaggio e trasporto dell'ortofrutta, in cui il problema economico della conservazione mediante il controllo della temperatura e umidità relativa è particolarmente critico e quindi impegnarsi nello sviluppo di sistemi di monitoraggio e regolazione intelligenti che possano comportare un risparmio energetico finale mantenendo o magari migliorando la shelf life e la qualità del prodotto al consumatore. Un altro importante fattore critico individuato dall'analisi dello stato dell'arte nello stoccaggio e trasporto dell'ortofrutta è il controllo e monitoraggio dell'etilene, in definitiva il più critico tra i gas e vapori presenti durante le fasi di stoccaggio e trasporto[2,3]. Un altro gas il cui controllo e monitoraggio risulta di particolare interesse è l'ozono [4]. L'interesse nelle applicazioni dell'ozono per le industrie che si occupano di logistica dell'ortofrutta sta rapidamente crescendo per la sua potente attività antimicrobica ed altre caratteristiche. La possibilità di generarlo sul posto quando necessario, la sua elevata reattività che comporta un rapido decadimento non appena se ne interrompe la produzione, ne rendono l'uso generalmente riconosciuto come sicuro anche dalla Food and Drug Administration degli Stati Uniti. I benefici principali nell'aggiungere opportunamente ozono durante lo stoccaggio ed il trasporto dell'ortofrutta includono la riduzione delle malattie post-raccolta sulla frutta, il ritardo nella produzione di spore dei frutti in decadimento, la sanitizzazione delle superfici ed infine, ultimo ma non meno importante, la rimozione dell'etilene.

Lo sforzo tecnologico di controllare ed eventualmente modificare l'atmosfera durante lo stoccaggio ed il trasporto dell'ortofrutta può risultare in definitiva economicamente vantaggioso se attraverso il contemporaneo monitoraggio dell'atmosfera, l'assorbimento passivo dell'etilene ed infine la produzione attiva dell'ozono si riesce a stoccare e trasportare la frutta con una riduzione complessiva del consumo energetico e un miglioramento della qualità finale del prodotto al consumatore. Per questo motivo l'approccio olistico alla riduzione dei consumi energetici comprende anche lo sviluppo di materiali innovativi come assorbitori di etilene [5].

Le tecniche tradizionali di selezione, cernita e di valutazione qualitativa del prodotto ortofrutticolo fresco, basate più sugli aspetti estetici e raramente su limitate caratteristiche organolettiche (frequentemente solo sul contenuto zuccherino) e di solito con metodiche che prevedono la distruzione del materiale e quindi a campione, si stanno rilevando spesso inadeguate alla richiesta di puntuale certificazione dell'intera partita. Inoltre le metodiche tradizionali di valutazione e di analisi, se si vogliono includere anche gli aspetti nutrizionali e di salubrità del prodotto, pur affidabili ed estremamente sensibili, si basano tipicamente sull'uso di strumentazioni di fine chimica analitica, che, oltre agli alti costi che li caratterizzano, richiedono un laborioso trattamento di preparazione del campione e di estrazione dei contaminanti e personale altamente qualificato e con tempi che non sono compatibili con le esigenze di lavorazione di un prodotto fresco rapidamente deperibile. A queste considerazioni va aggiunta la peculiare variabilità delle caratteristiche qualitative, che dipende molto dalla varietà, dall'andamento climatico, dal luogo di produzione, dalle tecniche culturali e perfino spesso dalle richieste dell'acquirente e che quindi necessita di esatte condizioni di "taratura" della modalità di valutazione che deve perciò essere, oltre che rapida ed affidabile, anche molto "flessibile" per soddisfare le richieste dello scenario commerciale attuale e sempre in rapida evoluzione. In questo mutato aspetto della valutazione qualitativa, diventa quindi necessario porsi come obiettivo la messa a punto di metodi e tecnologie di minore complessità e costo rispetto a quelli classici, così da consentire una valutazione lungo la filiera produttiva della qualità di prodotti ortofrutticoli nei suoi aspetti organolettici, di sicurezza alimentare e salutistico-nutrizionali.

I sistemi non distruttivi sono ormai realtà in forte espansione e si basano essenzialmente su due principi:

- sistemi ottici: sono particolarmente adatti all'analisi qualitativa dei prodotti [1,6]. Nella riflettanza e nel campo del visibile tali sistemi sono molto vicini all'analisi visiva degli esseri umani, per questo sono impiegati nella definizione dell'aspetto esteriore. Essi hanno però, possibilità molto più ampie se applicati nell'ambito delle tecniche spettrometriche, basate cioè sull'analisi dello spettro di

riflettanza degli oggetti. La trasmittanza, invece, viene utilizzata quando la caratteristica da analizzare si trova sotto la buccia del frutto e può riguardare o meno l'intero frutto. Spesso, il campo visibile è allargato all'infrarosso vicino (NIR) e ciò consente di analizzare le informazioni sulla componente di acqua del prodotto, e possibilmente dei soluti, in base ai dati spettrometrici. Le ultime ricerche sono rivolte, partendo dall'analisi spettrografia, anche alla caratterizzazione nutraceutica del frutto: per queste analisi risulta interessante il confronto con strumenti più analitici di laboratorio (FT-NIR, ecc.);

- sistemi meccanici: vengono utilizzati da tempo per valutare la consistenza, in termini di deformazione e in termini di resistenza alla rottura. La consistenza, misurata attraverso la penetrazione distruttiva, rimane molto spesso l'unico riferimento per la valutazione del livello di maturazione prima e dopo la raccolta. Le tecniche non distruttive comprendono le risposte al contatto e alle vibrazioni ed esistono sistemi molto recenti con varie applicazioni in fase di sviluppo.

Tra le nuove tecniche emergenti, i sistemi attualmente in fase di sviluppo e con applicazione potenziale nell'ambito della definizione qualitativa dei prodotti ortofrutticoli sono i sensori a gas, in particolare quelli per i componenti volatili. Si è provato ad applicare questi strumenti, chiamati anche "nasi elettronici", al monitoraggio del processo di deperimento e dello stato di maturazione nelle diverse specie di frutta ottenendo dei risultati incoraggianti. L'evoluzione dei nasi elettronici comunque, sia nell'hardware che nel software, è talmente rapida che è ragionevole provare a verificarne anche le possibilità di monitoraggio online all'interno delle celle refrigerate utilizzate per lo stoccaggio dell'ortofrutta. Diversi studi hanno dimostrato che l'aroma emesso dalla frutta può dare indicazioni sul livello di maturità e quindi la qualità e la shelf life del prodotto da commercializzare. Pathange et al. [7] hanno usato indici di maturità distruttivi come l'indice di compattezza della polpa e quello di degradazione dell'amido per caratterizzare mele in tre gruppi di maturità (immature, mature, ipermature) con una percentuale di successo del 87%. Oshita et al. [8] hanno invece esaminato la shelf life delle pere "La France" raggruppandole secondo tre diversi trattamenti di stoccaggio dopo la raccolta utilizzando con successo un naso elettronico a 32 sensori polimerici per valutarne il grado di maturità. Gómez et al. [9] hanno utilizzato la versione precedente del naso elettronico da noi utilizzato, il PEN2 della Aisense Analytics, per classificare pomodori, sempre in tre classi di maturità, paragonando anche diverse tecniche di analisi dei dati. I risultati hanno dimostrato che il PEN2 era in grado di discriminare molto bene lo stato di maturità dei pomodori a temperatura ambiente e classificarli nei tre gruppi col 100% di affidabilità. Hanno anche provato il PEN2 per monitorare la produzione di volatili organici di mandarini soggetti a diversi trattamenti di stoccaggio, ottenendo migliori risultati sulla predizione della shelf life utilizzando la Linear Discrimination Analysis (LDA) rispetto alla Principal Component Analysis (PCA) [10]. Le potenzialità del PEN2 per monitorare l'evoluzione dell'aroma durante la shelf life sono state anche confermate dal lavoro di Benedetti et al. [11] che hanno discriminato diverse varietà di pesche, classificando anche i livelli di maturazione mediante opportuna analisi dei dati ed evidenziando quali tra i 10 sensori del PEN2 erano maggiormente significativi per i diversi compiti.

Diversi studi sono stati fatti per predire il livello di maturità e la shelf life di frutti e ortaggi, per esempio valutando gli effetti di diverse condizioni e tempi di stoccaggio sullo stato di maturazione delle mele [12], evidenziando anche in un altro lavoro l'importanza delle tecniche di analisi dei dati utilizzate a parità di array di sensori e sistema di campionamento [13]. Altri lavori hanno esaminato le caratteristiche pre e post-raccolta di kiwi [14] e ortaggi freschi appena tagliati come la cicoria [15]. Analisi comparate dei composti volatili organici emessi dal mango con il naso elettronico e con strumenti analitici come gas-cromatografi, possono fornire l'addestramento necessario anche per valutare il momento migliore per la raccolta [16].

L'utilizzo del naso elettronico per il monitoraggio della freschezza e shelf life della frutta può, in definitiva, beneficiare tanto i profitti della grande distribuzione che il consumatore. Le informazioni che il naso elettronico può fornire sugli stati fisiologici della frutta, basati sulla variazione dei composti volatili rilasciati, può essere applicata al ritardo del processo di maturazione mediante l'esposizione del frutto a inibitori della maturazione nel momento appropriato [17,18], a ottimizzazioni delle condizioni di stoccaggio dell'ortofrutta per evitare l'accumulo di etilene (principale responsabile della maturazione della frutta), ed infine rimuovere i frutti danneggiati che aumentano la maturazione dei frutti circostanti e contribuiscono alle perdite durante lo stoccaggio dovute a varie malattie dei frutti.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Misure preliminari mediante naso elettronico commerciale

Il primo passo è stato effettuare una serie di campagne preliminari di misura su diversi tipi di frutta fresca disponibili nel corso dell'anno (fragole, pesche, albicocche, ciliegie, arance, mandarini, uva, banane) utilizzando un naso elettronico commerciale, il PEN3 della Aisense, per avere:

- le prime informazioni sulla tipologia di sensori da scegliere per l'array di sensori da sviluppare,
- numero minimo di sensori utili per mantenere il contenuto informativo necessario a seguire lo stato di conservazione dell'ortofrutta,
- elaborare tempi e modalità di campionamento dello spazio di testa della frutta che consentano un'analisi dei dati dei singoli sensori stabile e ripetitiva.

Il PEN3 (vedi Figura 27) è stato scelto come strumento di riferimento per guidarci nello sviluppo di un naso elettronico dedicato in quanto ha tutte le caratteristiche di hardware e software ottimali per funzionare da naso elettronico generale ma anche un prezzo che si aggira sui 30Keuro non compatibile con la applicazione prevista. L'analizzatore sensoriale PEN3 Aisense, consiste in una serie di sensori semiconduttori e un software per la memorizzazione delle impronte olfattive dei campioni e per le elaborazioni chemiometriche. Dispone di 10 differenti sensori ad ossido di metallo (vedi Figura 1) posizionati in una camera di misura e termoregolati singolarmente; la loro sensibilità dipende dal catalizzatore depositato, dal materiale dopante e dalla loro temperatura di lavoro. Il sistema analitico dispone di uno speciale sistema di campionamento integrato che, attraverso un controllo automatico e di diluizione automatica del campione, provvede alla protezione dei sensori ed alla migliore risoluzione dei segnali di misura.

Il processo di misura è realizzato in tre fasi:

- Fase di training e creazione del pattern di riconoscimento: vengono misurate le impronte di riferimento che lo strumento "impara" ed archivia: sarà questa la "banca dati" che PEN3 utilizzerà nelle misure successive
- Fase di misura di campione incognito: il campione viene aspirato nella camera di misura per determinare la sua impronta olfattiva.
- Fase di riconoscimento: l'impronta del campione incognito viene "proiettata" sull'archivio in memoria e viene determinata la sua classe di appartenenza e le caratteristiche del campione secondo il metodo di elaborazione scelto dall'operatore.

Le elaborazioni vengono eseguite attraverso metodi di analisi multivariata (Chemiometria) che sono parte integrante del software WinMuster di cui è dotato lo strumento.

Oltre alla classificazione e riconoscimento della classe di appartenenza, utilizzando il metodo PLS (Partial Least Square Regression) è possibile esprimere il risultato finale in termini numerici o di descrittori (correlazione tra i segnali ottenuti ai sensori con descrittore edonico o dato analitico).

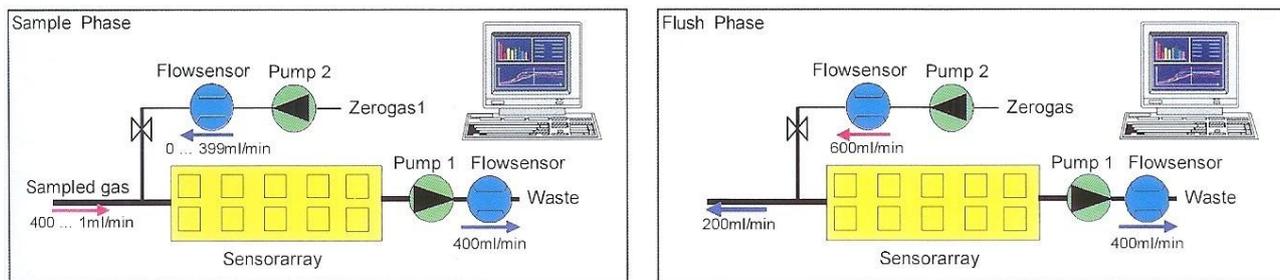
PEN3 è in grado di effettuare anche misure e campionamento dei dati in continuo per eseguire per esempio monitoraggi ambientali e cinetiche .

Tutti i dati risultanti dalle misure possono essere facilmente esportati (ASCII, Excel) per elaborazioni esterne con altri pacchetti software (es.: confronto con i dati del naso elettronico dedicato o elaborazioni per correlazione tra dati sensoriali strumentali PEN3 vs. dati analitici / chimico-fisici/etc).

L'analizzatore sensoriale PEN3 è completo ed integrato dai seguenti moduli:

- Sensor Array completo di n. 10 sensori MOS a ossidi di metallo termoregolati singolarmente nel range 150-500°C
- Sistema di campionamento con controllo autoranging con pompa di aspirazione campione e pompa di trasporto aria zero per pulizia dei sensori .
- Controllo automatico della diluizione del campione, se richiesto, con controllo a soglia sensori prefissata.

- Sistema integrato di calibrazione aria zero tramite filtro a carbone.
- Display a colori per la visualizzazione in tempo reale dell'andamento dei segnali dei sensori.
- Data logger interno per lo stoccaggio dei dati di misura.
- Software WinMuster per la programmazione di tutti i parametri operativi e per le elaborazioni chemiometriche quali: PCA (Principal Component Analysis), LDA (Linear Discriminant Analysis), Calcolo Euclidico, di Correlazione e calcolo secondo Mahalanobis.



Number in array	Sensor name	General description	Reference
1	W1C	Aromatic compounds	Toluene, 10 mg/kg
2	W5S	Very sensitive, broad range sensitivity, react on nitrogene oxides, very sensitive with negative signal	NO ₂ , 1 mg/kg
3	W3C	Ammonia, used as sensor for aromatic compounds	Benzene 10 mg/kg
4	W6S	Mainly hydrogen, selectively, (breath gases)	H ₂ , 0.1 mg/kg
5	W5C	Alkanes, aromatic compounds, less polar compounds	Propane 1 mg/kg
6	W1S	Sensitive to methane (environment) ca. 10 mg/kg. Broad range, similar to No. 8	CH ₃ , 100 mg/kg
7	W1W	Reacts on sulfur compounds, H ₂ S 0.1 mg/kg. Otherwise sensitive to many terpenes and sulfur organic compounds, which are important for smell, limonene, pyrazine	H ₂ S, 1 mg/kg
8	W2S	Detects alcohol's, partially aromatic compounds, broad range	CO, 100 mg/kg
9	W2W	Aromatics compounds, sulfur organic compounds	H ₂ S, 1 mg/kg
10	W3S	Reacts on high concentrations > 100 mg/kg, sometime very selective (methane)	CH ₃ , 10 CH ₃ , 100 mg/kg

Figura 1: Schema del PEN3 e caratteristiche dei sensori presenti.

Per valutare le potenzialità del PEN3 come strumento guida nella progettazione e sviluppo di un naso elettronico dedicato al monitoraggio dello stato di conservazione dell'ortofrutta, abbiamo seguito l'evoluzione temporale dello spazio di testa di alcuni campioni di fragole conservate a temperatura ambiente in piccoli contenitori. Un esempio dell'evoluzione temporale dei segnali dei vari sensori del PEN3 è riportata in Figura 2, mentre in Figura 3 viene riportato un esempio di come una opportuna analisi dei dati, in questo caso la PCA, consenta di seguire agevolmente la maturazione delle fragole con una risoluzione temporale, in questo caso, anche di alcune ore. L'impronta olfattiva delle fragole conservate a temperatura ambiente è così intensa e caratteristica che non ci sono difficoltà per un analizzatore come il PEN3 a seguire i cambiamenti dello spazio di testa. Rimane da verificare che la sensibilità dei sensori di cui dispone il PEN3 (che sono in linea di principio implementabili anche sul naso elettronico dedicato) sia sufficiente a seguire l'evoluzione dell'impronta olfattiva dell'ortofrutta anche in situazioni sperimentali che si avvicinano a quelle dell'ortofrutta stoccata e/o trasportata in celle refrigerate.

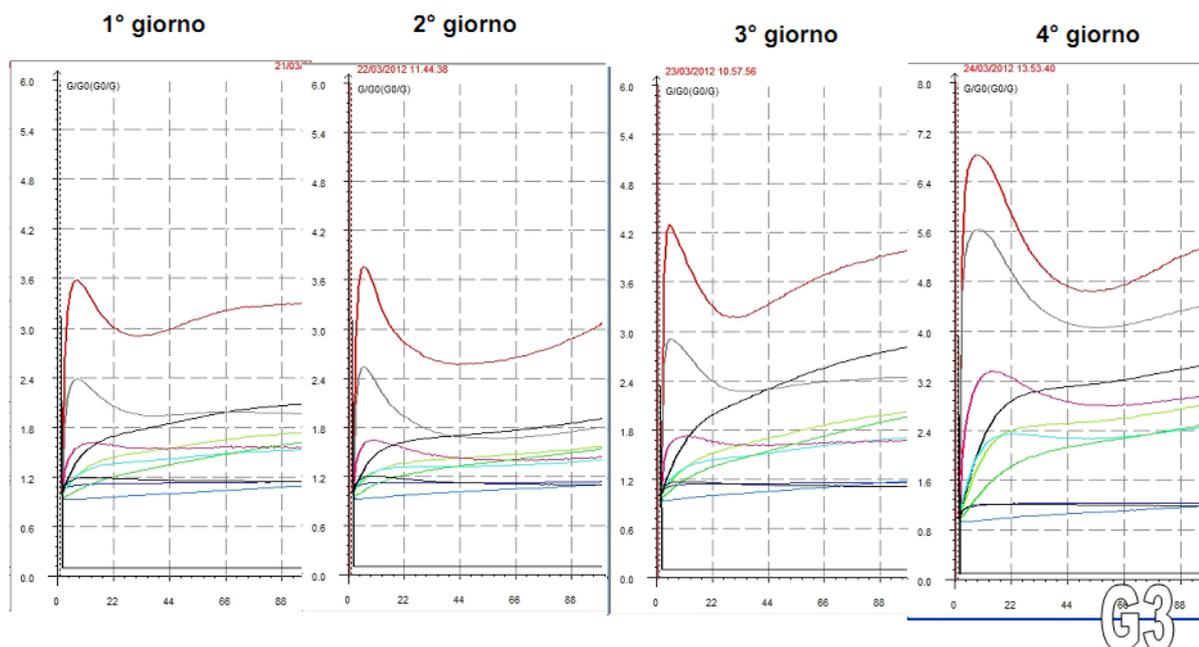


Figura 2: Esempio di evoluzione temporale lo spazio di testa delle fragole conservate a temperatura ambiente.

Le prime campagne sono state quindi effettuate conservando la frutta nella cella frigorifero Angelantoni (vedi Figura 27) a temperature tra gli 8 e i 10°C, ogni campione di frutta all’interno di un suo specifico contenitore. Nelle prime campagne il monitoraggio dello spazio di testa della frutta del singolo contenitore è stato effettuato un paio di volte al giorno, estraendo solo per la misura il contenitore dalla cella frigorifero, per diverse settimane fino a che la frutta stessa non era più in condizioni di commerciabilità. In queste condizioni sperimentali abbiamo osservato che la sensibilità del PEN3 era più che sufficiente per seguire non solo lo stato di conservazione ma anche di maturazione della frutta, sono state evidenziate diverse “traiettorie” per i diversi tipi di frutta facilmente distinguibili e con evoluzioni temporali anche di ora in ora. Sono stati monitorati diversi tipi di frutta (ciliegie, pesche, albicocche commerciali, albicocche biologiche) che hanno mostrato impronte olfattive molto diverse in queste condizioni sperimentali e con una evoluzione temporale caratteristica e più o meno definita, molto evidente come nel caso di fragole, ciliegie (vedi Figura 4) e albicocche biologiche, abbastanza evidente nel caso delle pesche, o anche poco evidente come nel caso delle albicocche commerciali. Anche in quest’ultimo caso, tuttavia, l’evoluzione temporale non ben definita dell’impronta olfattiva corrispondeva comunque al reale stato di conservazione delle albicocche che nel corso di tutta la campagna di sperimentazione si sono conservate praticamente immutate senza arrivare a senescenza come il resto della frutta analizzata.

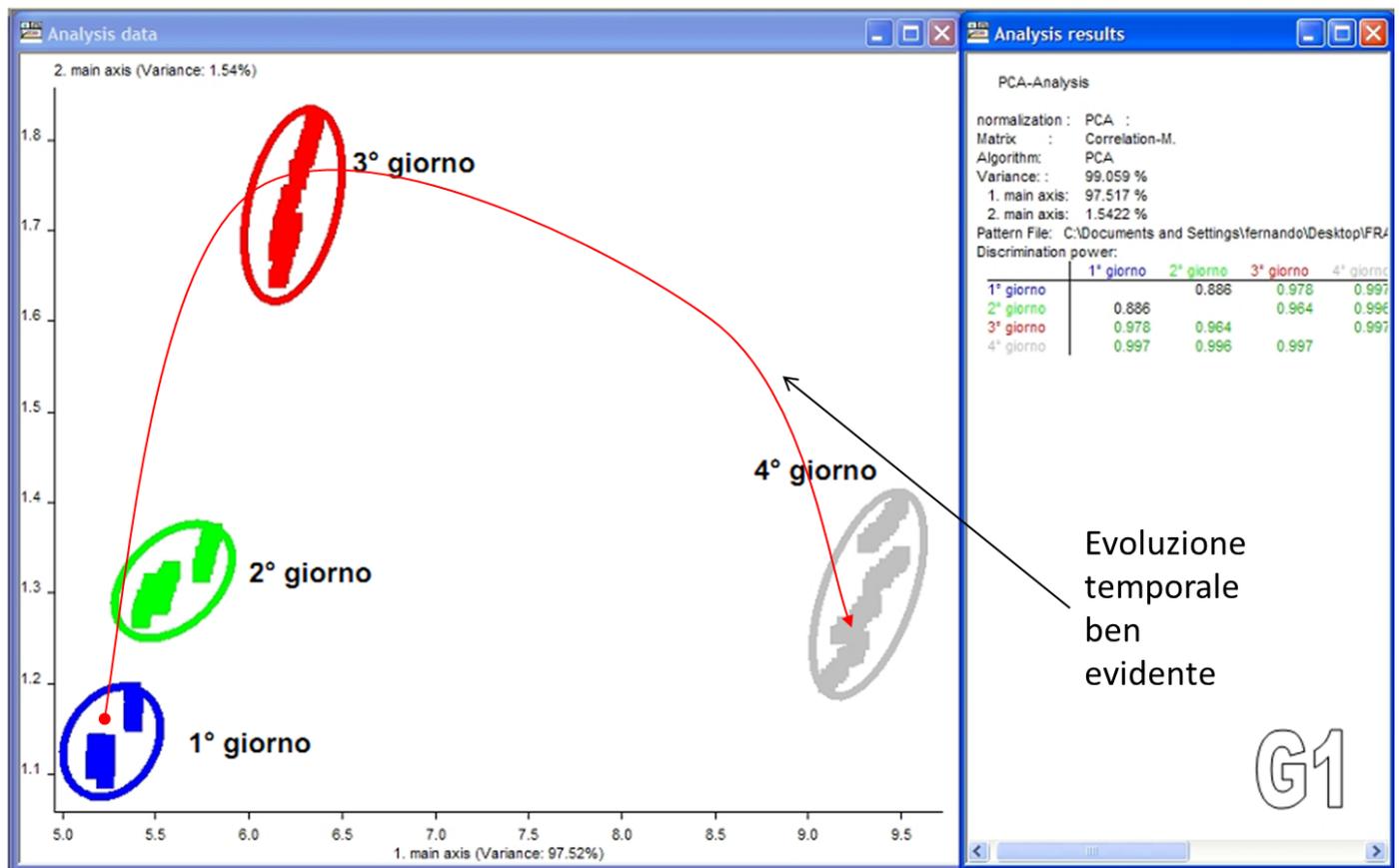


Figura 3: Esempio della capacità discriminatoire del PEN3 per valutare lo stato di maturazione e conservazione delle fragole analizzandone lo spazio di testa.

	W1C	W5S	W3C	W6S	W5C	W1S	W1W	W2S	W2W	W3S
albicocche		x	x			x		x		
uva						x	x	x	x	
arance			x			x		x	x	
pesche		x	-			x		x	-	
ciliege	x		x			x		x		

Tabella 1: Sensori risultati maggiormente significativi scelti per tipo di frutta.

Il risultato principale di queste campagne preliminari e dell'elaborazione delle misure con tecniche chemometriche, è stato la determinazione dei sensori che fornivano maggiore informazione per il tipo di frutta in esame e le condizioni sperimentali scelte. La PCA consente di determinare sia le nuove coordinate dei vettori corrispondenti alle osservazioni nella base delle componenti principali (scores) che i coefficienti delle combinazioni lineari che definiscono le componenti principali (loadings). I loading quindi fornisce una misura del contributo di ogni osservabile (sensore) alle componenti principali. Nella Tabella 1 sono riportati sensori maggiormente significativi per i tipi di frutta esaminati. In particolare si nota che i sensori W1S e W2S sono significativi per tutti i tipi di frutta analizzati, i sensori W3C e W2W sono poi molto significativi per quasi tutti i tipi di frutta e quindi, dovendo ridurre il numero di sensori da utilizzare poi nel naso elettronico dedicato ad un numero ragionevole per l'applicazione in questione, si possono utilizzare anche solo 4 dei 10 sensori presenti nel PEN3 senza perdite significative dell'informazione nei casi esaminati.

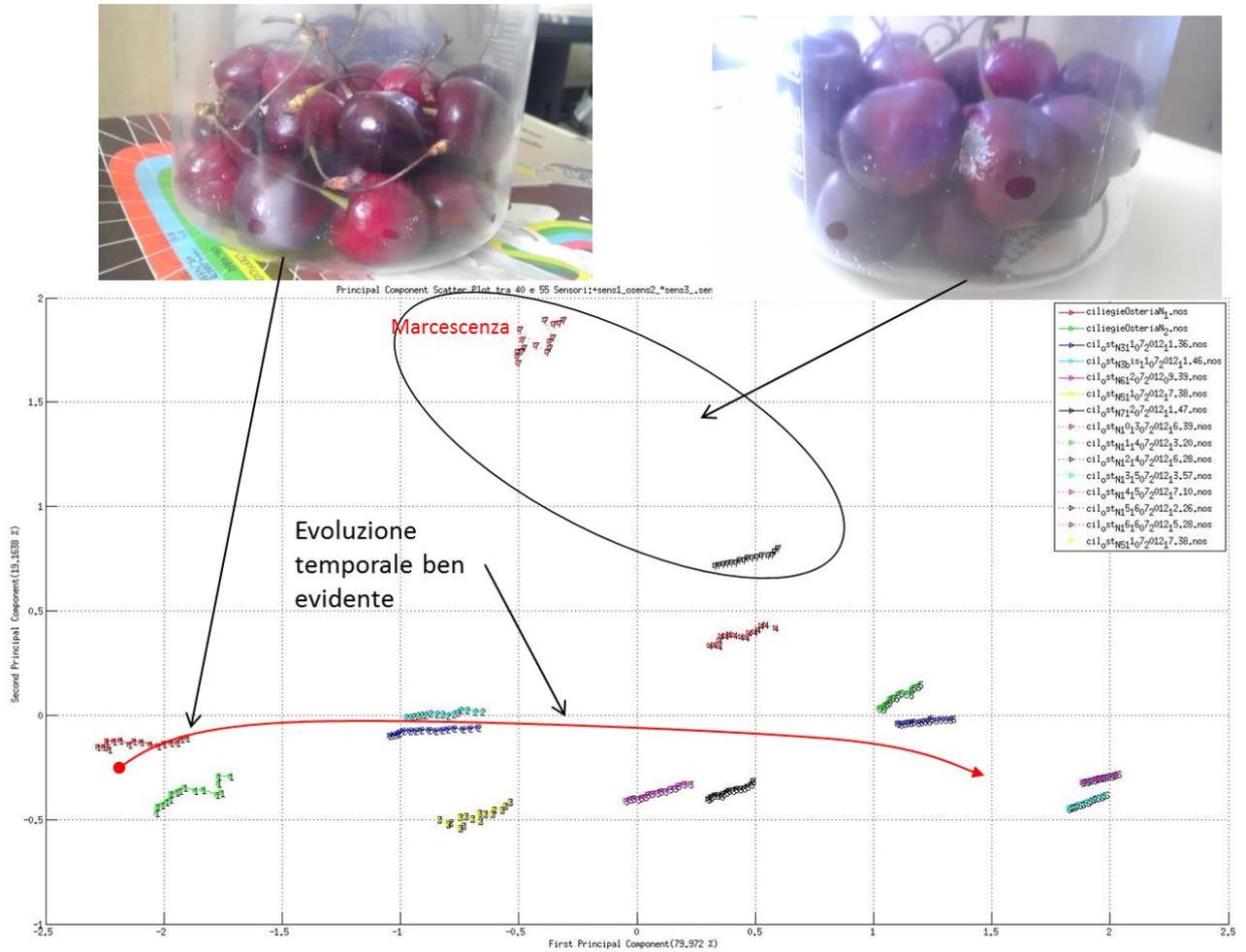


Figura 4: Esempio della capacità discriminative del PEN3 per valutare lo stato di maturazione e conservazione delle ciliegie conservate in cella frigo Angelantoni analizzandone lo spazio di testa a temperatura ambiente.

Una prima analisi dei dati a disposizione ha consentito di migliorare tempi e modi di acquisizione dei segnali dei singoli sensori del naso elettronico evidenziando la necessità di migliorare ed adattare alla situazione sperimentale il sistema di campionamento del PEN3.

È stato quindi progettato e realizzato un sistema automatico di campionamento (vedi Figura 28) che consenta di monitorare lo spazio di testa di vari contenitori (attualmente fino a 5) carichi con la frutta senza estrarli dalla cella frigorifero, è anche possibile monitorare direttamente l'atmosfera della cella frigorifero carica di frutta. Le campagne sperimentali effettuate col nuovo sistema automatico di campionamento hanno evidenziato una buona affidabilità dei dati dei sensori del PEN3 e, soprattutto, suggeriscono che la loro sensibilità è sufficiente a discriminare lo stato di conservazione di diversi tipi di frutta anche in condizioni che si avvicinano a quelle usuali della frutta stoccata o trasportata in celle frigorifero a temperature ragionevoli per la conservazione ed interessanti per il risparmio energetico: i segnali dei singoli sensori del PEN3 sono significativi anche monitorando direttamente lo spazio di testa della frutta conservata nella cella frigorifero Angelantoni da 110l (vedi Figura 27).

In Figura 5 è riportata come esempio l'analisi mediante PCA dell'evoluzione temporale, nel corso di 18 giorni, dell'atmosfera all'interno della cella frigorifero Angelantoni carica con una cassetta di clementine

di circa 3kg . In questo caso le condizioni sperimentali erano davvero molto simili a quelle che ci si può attendere in una reale cella frigorifero per lo stoccaggio dell'ortofrutta, anzi il rapporto peso frutta/volume cella frigorifero era piuttosto basso ed il monitoraggio dell'atmosfera della cella effettuato automaticamente ogni 4 ore ha consentito di seguirne l'evoluzione che risulta ben definita visto che le misure corrispondenti ad un giorno sono coerenti e nonostante venissero effettuate aperture della camera diverse volte al giorno per altri test di tipi distruttivo condotti per altri scopi.

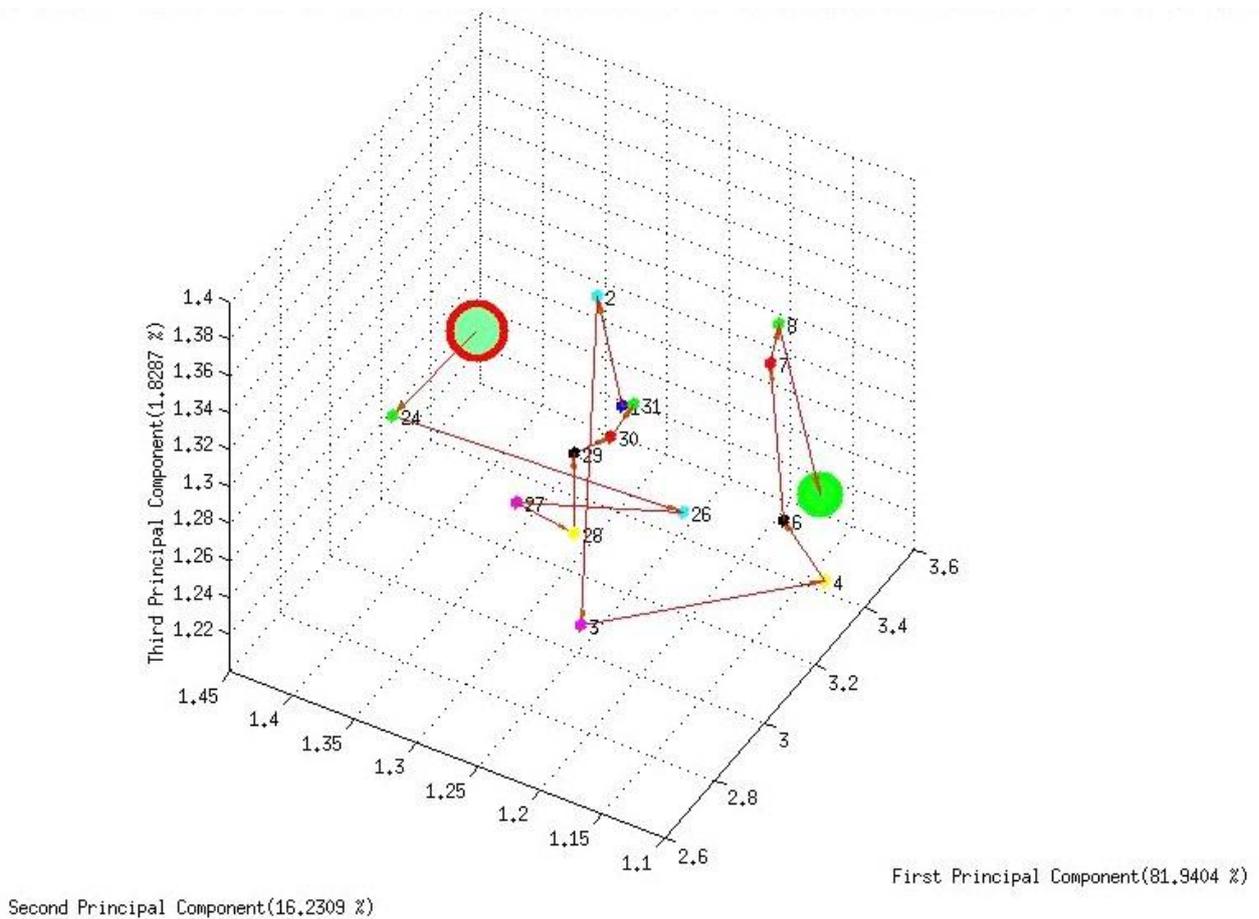


Figura 5: Esempio della capacità discriminatorie del PEN3 per valutare lo stato di maturazione e conservazione di una cassetta di circa 3kg di clementine conservate ed analizzate in cella frigo Angelantoni.

2.2 Sviluppo ed acquisizione piattaforma hardware e software per naso elettronico dedicato

I primi passi per progettare, sviluppare e realizzare un naso elettronico a basso costo che possa monitorare direttamente nelle celle frigorifero usate per lo stoccaggio o il trasporto di ortofrutta sono stati fatti nel cercare una piattaforma opportuna che consenta di sviluppare nel tempo un dispositivo con tutte le caratteristiche richieste dall'applicazione. Nata da uno spin-off universitario, Libelium è una società spagnola che progetta e costruisce sistemi wireless. Sono stati acquistati presso Libelium due sistemi di schede elettroniche che lavorano rispettivamente con il protocollo di trasmissione Bluetooth ed il protocollo ZigBee. Si tratta di sistemi di comunicazione dove si rinuncia ad una rapidità di trasmissione elevata per privilegiare soluzioni di funzionamento che comprimono il consumo energetico. Questo loro profilo operativo li rende apprezzabili per la creazione di reti wireless, dove l'autonomia di funzionamento è un requisito importante.

In generale, in una rete configurata secondo la soluzione realizzativa proposta da Libelium, ciascun nodo è costituito da una scheda elettronica di base dotata di microcontrollore e di antenna e dunque capace di memorizzare ed elaborare dati e programmi e di effettuare trasmissioni programmate secondo una modalità definita che può essere il protocollo ZigBee. A questa scheda di base viene collegata una scheda di rilevazione ambientale secondo una modalità "impilativa" che rende il nodo, da un punto di vista strettamente fisico, una struttura relativamente compatta e di ingombro contenuto. Il nodo quindi si configura come un corpo articolato costituito da un'unità elaborativa e da una piattaforma di rilevazione. In Figura 6 è riportato un esempio di allestimento della scheda dove si può apprezzare quanto sia relativamente ridotto l'ingombro del nodo. Libelium ha predisposto diversi tipi di schede di monitoraggio ambientale, ciascuna orientata per uno specifico campo di applicazione. In altre parole, la base elettronica, equipaggiata con microprocessore, memorie e sistema di trasmissione, può lavorare utilizzando alternativamente schede di rilevazione ambientale configurate per diversi contesti applicativi e dunque, in definitiva, i nodi di queste reti wireless si connotano per una consistente flessibilità operativa.

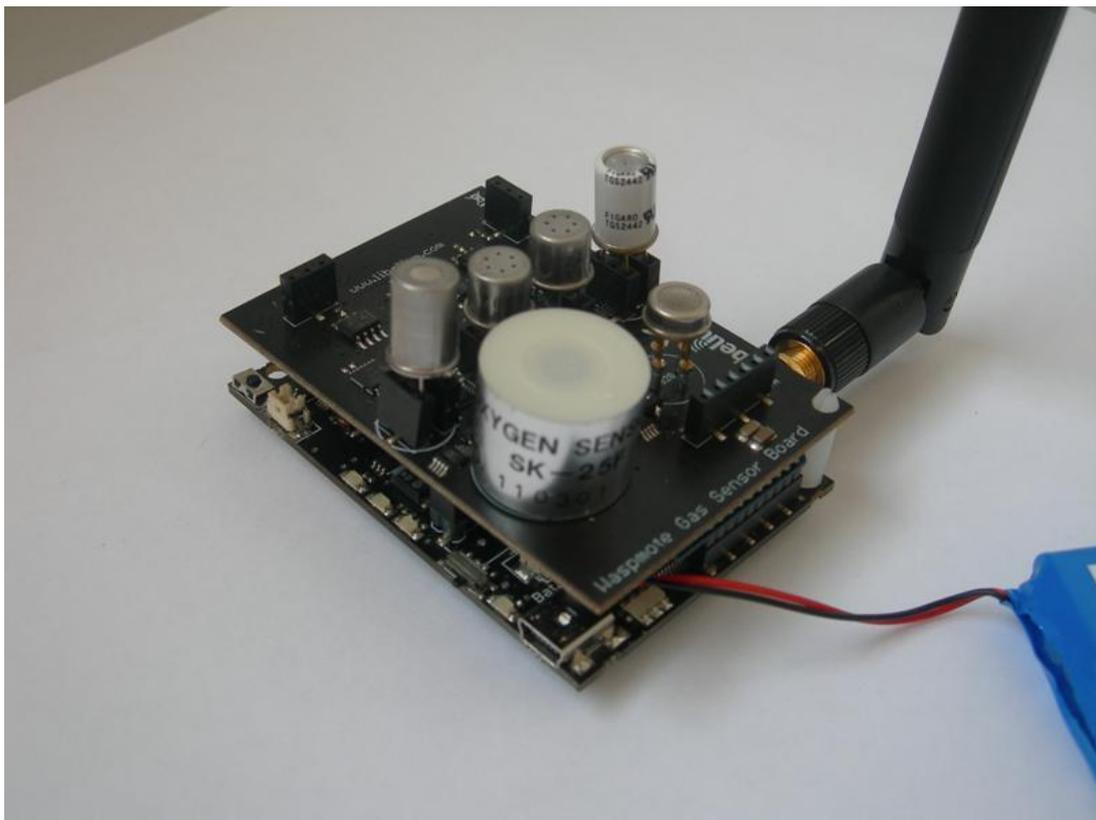


Figura 6: Nodo sensoriale Libelium con scheda madre, scheda sensori, batteria ed antenna per trasmissione e ricezione dati.

La scheda dei gas

Per reti wireless destinate a registrare la dinamica fisiologica dell'ortofrutta si utilizza una scheda di sensori di gas. La batteria dei sensori collocabili sulla scheda è in parte predefinita ed in parte configurabile liberamente, come vedremo più dettagliatamente in seguito. Inoltre, assegnato il sistema dei sensori, per ciascuno di essi è regolabile, in sede di programmazione, un'amplificazione e la resistenza della maglia di uscita. Il sistema di rilevazione ed elaborazione dei dati che contraddistingue il nodo della rete è imperniato su un meccanismo di conversione analogico-digitale a 10 bit e, se non sufficientemente amplificate, come si è già accertato in diverse prove, le variazioni del segnale possono scontrarsi con il metro risolutivo definito; viceversa, alcune misure prese in camera frigorifera Angelantoni evidenziano che per certi sensori anche modesti incrementi del guadagno saturano rapidamente il segnale, rendendo vano l'inseguimento della dinamica ambientale. La regolazione della resistenza di carico è utile per garantire adeguate condizioni di funzionamento al sensore e per modulare la sensibilità della risposta. Per esempio, la serie 26xx del costruttore Figaro prevede una maglia di alimentazione come in Figura 7, dove per la resistenza di carico si rispetta una soglia inferiore di utilizzo che garantisce un adeguato impegno di potenza sul sensore. In Figura 8, invece, si riporta un diagramma parametrico tipicamente rappresentativo della sensibilità al variare della resistenza. Va tenuto presente, inoltre, che, mentre la scheda di base della Libelium lavora con un microcontrollore ATmega a 3.3 Volt, la scheda dei gas opera necessariamente a 5 Volt, perché questa è l'alimentazione corretta per i sensori della Figaro; i valori di tensione in uscita risultano quindi compressi secondo un definito fattore di proporzionalità. Ad ogni modo, la regolazione del sistema sensoriale si presenta e si prospetta come particolarmente laboriosa per l'ampiezza dei margini di calibrazione, ma anche per l'indeterminatezza del campo applicativo, dal momento che il carico ortofrutticolo può variare significativamente per composizione, qualità e misure di conservazione; non solo, ma si è già provato come critico l'adattamento delle condizioni operative con lo sviluppo del processo di maturazione.

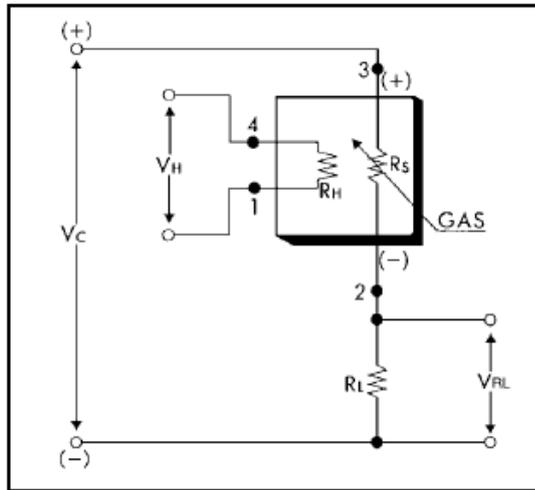


Figura 7: Maglia alimentazione sensori.

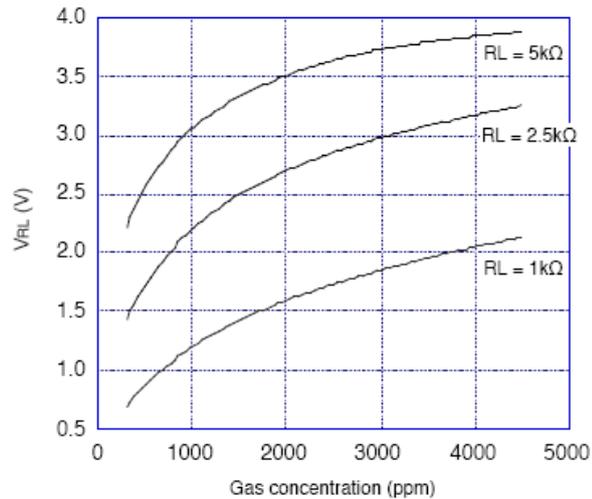


Figura 8: Esempio sensibilità vs resistenza sensore.

Le schede Libelium, equipaggiate con la parte sensoristica, sono state impegnate in diverse prove di funzionamento. Si è cercato di verificare se le caratteristiche dei nodi Libelium, per altro entro certa misura suscettibili di calibrazione o di adattamento, siano adeguate o comunque adeguabili alle esigenze operative del progetto. Si è cercato, per esempio, di saggiare in concreto l'affidabilità del processo di trasmissione in varie modalità di funzionamento oppure di trovare un compromesso operativo che consenta di rispondere in prima approssimazione al requisito di preriscaldamento che caratterizza in misura diversa tutti i sensori a stato solido impegnabili nella scheda Libelium.

Sensori utilizzabili e loro principio di funzionamento

Prima di trattare più per esteso l'ultima questione, ossia il rapporto fra affidabilità delle rilevazioni dei sensori e la necessità di effettuare un loro preriscaldamento ed alcuni risultati che hanno marcato l'esigenza di approfondire la questione, è opportuno riassumere brevemente come si configura la scheda dei gas della Libelium, quali sono i sensori collegabili, come sono strutturati e su quale meccanismo poggia la loro sensibilità ai gas. Nelle schede a gas fornite da Libelium, oltre ai sensori di umidità, pressione e temperatura, sono disponibili sei connettori: due sono dedicati a sensori specifici, mentre negli altri quattro si possono inserire, con qualche limitazione, tipi diversi di sensori dei costruttori Figaro ed E2v. Le posizioni riservate sono destinate al sensore Figaro TGS 4161, destinato alla rilevazione del CO₂, ed al sensore Figaro SK25, che è di tipo galvanico e specifico per l'accertamento della percentuale di O₂. Quanto agli altri connettori, in uno si possono collegare solo sensori della E2v, mentre nei rimanenti solo sensori della Figaro. In definitiva, i progettisti della scheda hanno predisposto delle maglie resistive di alimentazione e compensazione orientate ad accogliere quanto di meglio è disponibile in sede commerciale nel campo della sensoristica. E questo è un aspetto che è opportuno sottolineare perché è ovviamente indispensabile confrontarsi con soluzioni tecnologiche consolidate capaci di qualificare lo stato dell'arte qualora, in sede di ricerca, si tentasse di ridefinire condizioni operative e caratteristiche strutturali in grado di migliorare selettività, sensibilità o risoluzione dei sensori attualmente a disposizione.

Nei sensori della Figaro prevalentemente utilizzati, ossia a tecnologia MOS, il materiale sensibile è costituito da un ossido metallico, normalmente il biossido di stagno, che in condizioni normali subisce un fenomeno di ossidazione da parte dell'ossigeno atmosferico. Più concretamente, ciò che avviene è l'addensarsi di uno strato di ossigeno caricato negativamente in corrispondenza delle superfici intergranulari del biossido, che infaucisce il flusso elettronico ed incrementa la resistenza. In presenza di un gas riducente queste barriere di potenziale superficiale delle discontinuità microcristalline si riducono, e la resistenza elettrica del dispositivo conseguentemente diminuisce. Nelle figure 9 e 10 sono sommariamente riprodotte queste condizioni di funzionamento.

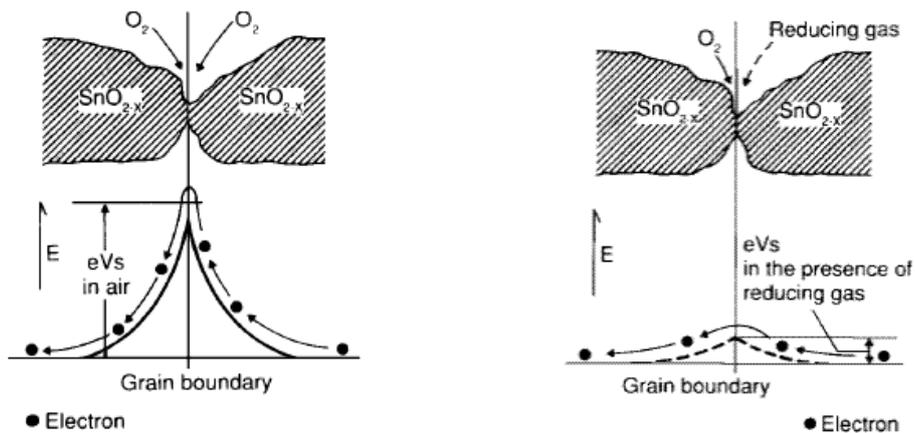


Figure 9 e 10: Schema funzionamento sensore MOS in presenza gas ossidante (9) e riducente (10)

In questo meccanismo deossidante s'instaura un rapporto di tipo logaritmico lineare fra la resistenza elettrica e la concentrazione del gas ed è su questa relazione che si fonda il principio di funzionamento del dispositivo come rilevatore di gas. Per rendere apprezzabili le grandezze in gioco è comunque indispensabile che il dispositivo lavori ad alcune centinaia di gradi ed è anche per questo che l'impiego di questo tipo di dispositivi prevede un consumo energetico non trascurabile. Un problema di questa meccanica di rilevazione è la scarsa selettività, ossia il fatto che i fattori riducenti per uno specifico sensore possono essere diversi e quindi, se intervengono più sostanze deossidanti, la variazione della resistenza non è capace di esprimere una quantificazione esatta della rinnovata composizione atmosferica. In definitiva, tenuto conto di quanto appena detto, i comportamenti di questi sensori sono rappresentati sinteticamente con diagrammi simili a quanto riportato in Figura 11.

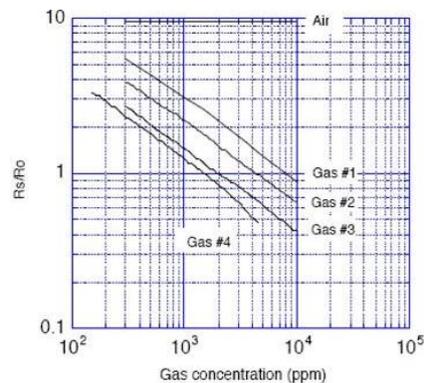


Figura 11: Risposte tipiche sensori MOS

Spettro di rilevazione dei sensori

Per registrare il quadro olfattivo di un carico ortofrutticolo e seguirne la dinamica, si è ritenuto che fossero particolarmente indicati alcuni sensori, di cui ora vedremo lo spettro applicativo ed il grado di selettività.

Il sensore TGS 2600 mostra sensibilità alle variazioni della concentrazione di diversi gas che normalmente non si trovano nella composizione atmosferica; tra questi, prevalentemente, l'Etanolo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e l'Isobutano (C_4H_{10}) e, in minor misura, il monossido di carbonio (CO) ed il metano (CH_4). E' inoltre sensibile alle variazioni di concentrazione dell'idrogeno (H_2). La resistenza di riferimento R_0 è acquisita in aria a certe

specifiche condizioni di temperatura ed umidità, dal momento che questi parametri atmosferici condizionano il processo di ossidazione del componente e si riflettono sul valore della resistenza. La resistenza del sensore in aria può variare tra 10 e 90 kΩ, con un rapporto di sensibilità compreso fra 0.3 e 0.6 per una concentrazione di 10 ppm per l'idrogeno. In figura 12 si riporta quindi lo spettro di sensibilità del sensore.

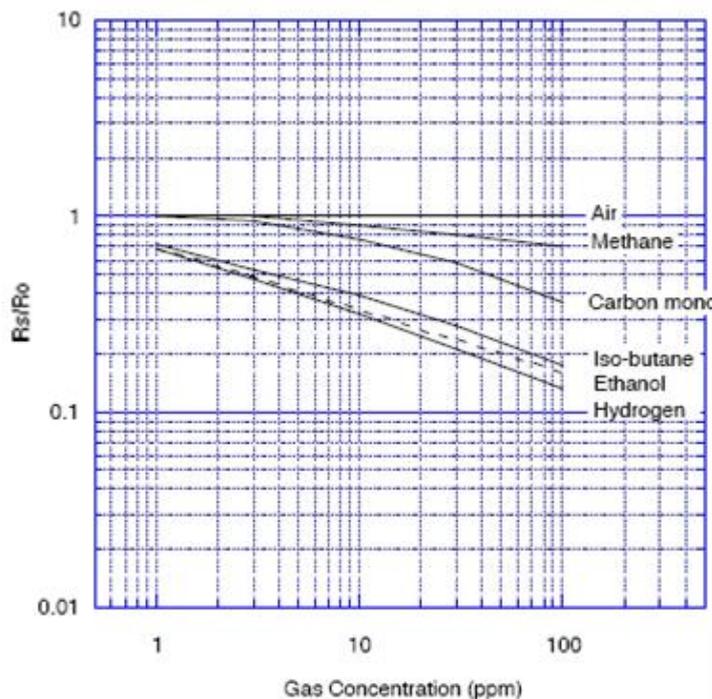


Figura 12: Risposta del TGS2600 della Figaro.

Il sensore TGS 2602 reagisce variando la sua resistenza in presenza, principalmente, del Toluene (C6H5CH3), Idrogeno Solforato (H2S), Etanolo (CH3CH2OH), Ammoniaca (NH3) ed in misura minore all'Idrogeno (H2). In aria ed in assenza di contaminanti, il sensore mostra una resistenza compresa fra i 10 kΩ ed i 100 kΩ, con una variazione del rapporto resistivo compresa fra 0.15 e 0.5 per 10 ppm di Etanolo. Cfr. figura 13.

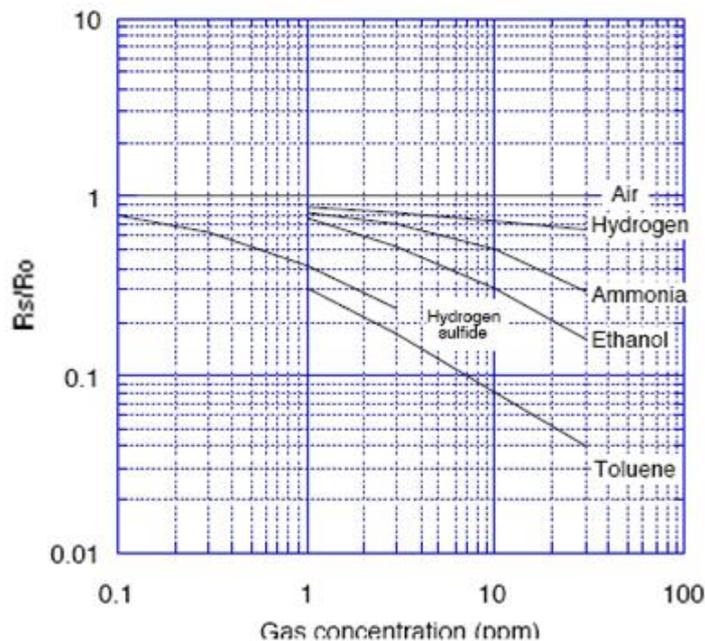


Figura 13: Risposta del TGS2602 della Figaro.

Anche il Mics 5521 è un sensore resistivo e risponde ad una grande quantità di gas, come al monossido di carbonio (CO), ed ai VOC, composti organici volatili. Lo spettro sui volatili è ampio e copre gli alcoli aromatici, alifatici, le aldeidi e gli esteri. Considerata l'ampiezza delle sue capacità di ricognizione, nella scheda tecnica è riportato l'andamento del rapporto resistivo per un unico fattore riducente: il monossido di carbonio.

Prove di funzionamento

Prima di vedere nel dettaglio alcune delle osservazioni numeriche registrate in diverse prove di funzionamento, torniamo a fare una precisazione di cui avevamo già accennato precedentemente. Con riferimento alla figura 7, ricordiamo che la tensione osservata in uscita è complementare rispetto alla tensione riscontrabile sul sensore. Quando in seguito tratteremo di valori numerici riferiti ai sensori, le cifre in questione sono quelle registrate su queste uscite ed inoltrate alla scheda di elaborazione, che fa una conversione analogico-digitale e che le comprime secondo un fattore fisso. Il rapporto in questione tiene conto della relazione fra la tensione di alimentazione delle maglie resistive dei sensori, che è di 5 Volt, e la tensione di funzionamento del microprocessore pari a 3.3 Volt. In definitiva, le cifre registrate hanno un campo di escursione compreso fra zero e 3.3 Volt ed una risoluzione di un millesimo, ossia 33 mVolt. Ci siamo limitati a lavorare, per il momento, su questi valori, che sono quelli trasmessi in prima battuta dai nodi, perché ci interessava calibrare adeguatamente il punto di funzionamento e la variazione dei vari segnali dentro il range in questione e perché, comunque, dal punto di vista della riproduzione della dinamica del fenomeno, le cose non cambiano nella sostanza. Per quanto riguarda i valori numerici riportati sugli assi orizzontali dei diagrammi che seguono, questi indicano semplicemente il numero di osservazioni effettuate. Gli intervalli temporali fra due rilevazioni successive sono normalmente dell'ordine di un'ora. Lì dove è riportato da solo l'andamento temporale dei segnali registrati dal nodo 9EBC, l'intervallo è di 30'.

Rilevazioni sulle arance

Per assicurare un adeguato range di lavoro a ciascun sensore sono state effettuate diverse prove che, come già accennato in precedenza, si dimostrano laboriose anche per la variabilità del contesto operativo e per l'incertezza della sua cinetica. Si è poi deciso di configurare le schede dei gas con sei sensori, ossia con: -

Figaro TGS 4161 -Figaro SK25 –Figaro 2600 -E2v Mics 5521 –Figaro 2602 -Figaro 2442. E' stata utilizzata la camera frigorifera Angelantoni di piccole dimensioni dove è stata collocata una cesta con 10 Kg di arance. Sono stati impiegati tre nodi: uno posizionato sopra la cesta di arance ed altri due di fianco. Nei diagrammi che seguono le serie numeriche sono contrassegnate dalle cifre 9EBC, 9ED3 e 9EBA: si tratta delle ultime quattro cifre dell'indirizzo a sedici cifre esadecimale che contraddistingue univocamente ciascun nodo di una qualsiasi rete wireless. Alcune considerazioni: a) Il punto di collocamento della scheda sembra non avere influenzato più di tanto sulle rilevazioni: il nodo sopra le arance non ha riscontrato una saturazione dei segnali, per esempio. b) Gli andamenti dei tre sensori TGS 2602 relativi ai tre nodi non sembrano del tutto coerenti fra loro, come appare evidente dalla figura 14.

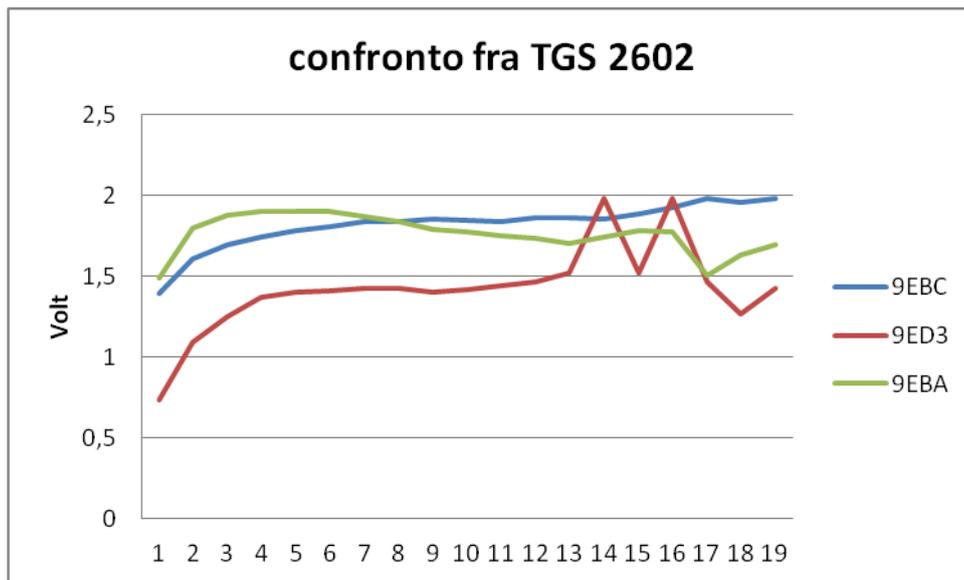


Figura 14 Andamento sensori TGS2602 relativi a tre nodi

c) Nell'andamento dei due sensori TGS 2602 e MICs 5521 si potrebbe riscontrare una deriva. Infatti, come evidenziato dalla variazione dei valori della figura 15, la serie di osservazioni ottenute nella prima parte in presenza delle arance e dall'osservazione n° 38 in poi dopo averle rimosse, evidenzia prima un calo e poi di nuovo una crescita dei segnali, mentre la composizione olfattiva, in assenza della frutta, resta sostanzialmente inalterata col passare del tempo.

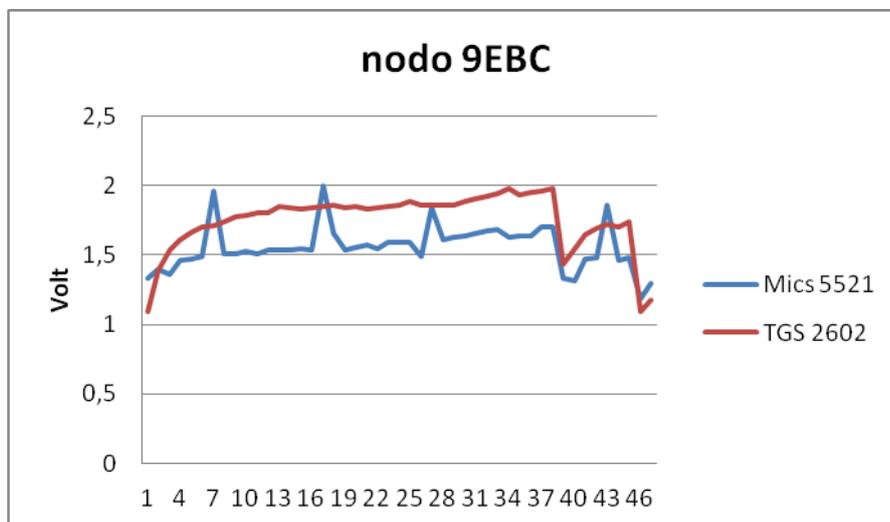


Figura 15 Andamento sensori con e senza frutta

d) Per tutti e tre i sensori del TGS 2442 si assiste presumibilmente ad una deriva ed in un caso il segnale satura. Per questo cfr. le figure 16, 17 e 18.

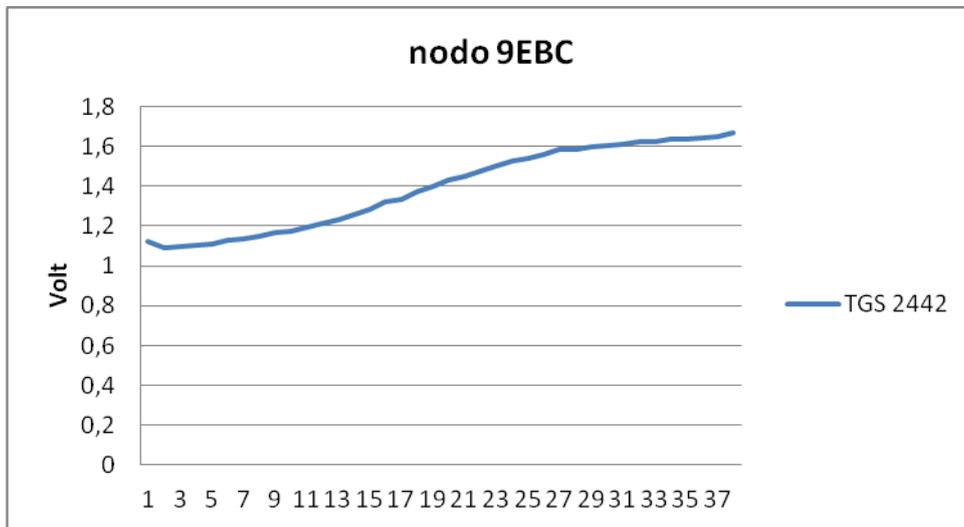


Figura 16 Deriva nodo 9EBC

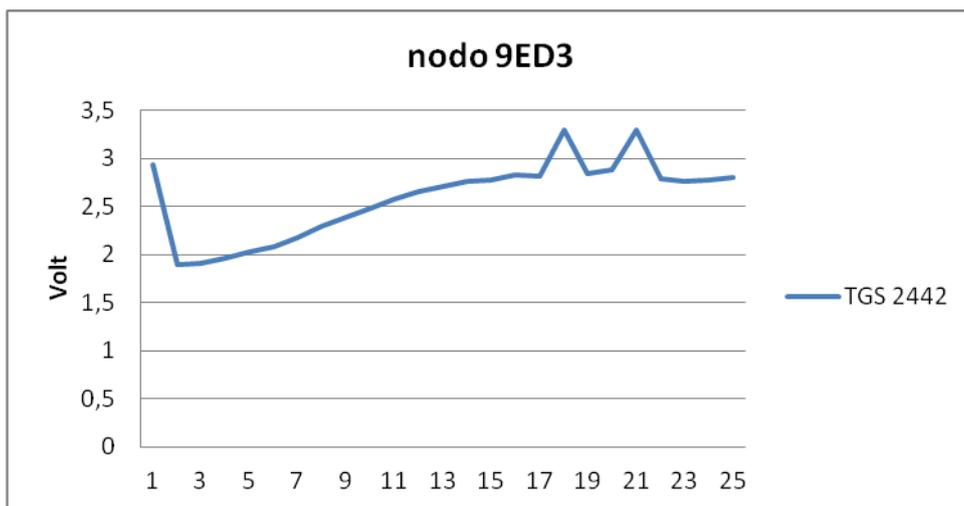


Figura 17 Deriva nodo 9ED3

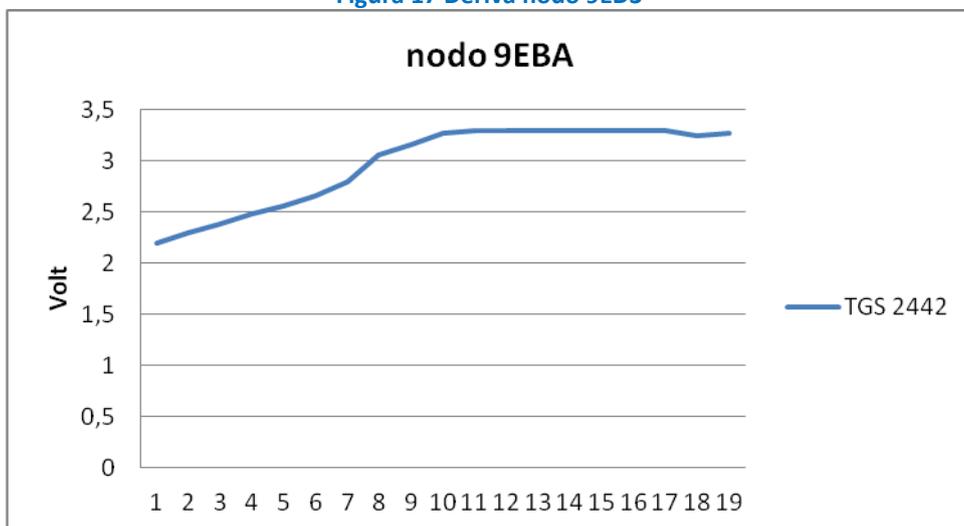


Figura 18 Deriva nodo 9EBA

e) Lavorando sui dati in arrivo, si evidenzia l'opportunità di potere usufruire di strumenti software simili a quelli a disposizione sul PEN3. Per esempio, sarebbe utile una rappresentazione in forma polare dell'array di segnali disponibili su un nodo, perchè questa consente di formalizzare una sorta d'impronta olfattiva; in questo modo si rende immediata la percezione della plausibilità di una sequenza di osservazioni e si possono raffrontare in prima approssimazione rilevazioni multiple attribuibili a nodi diversi. Viceversa, l'accostamento fra le tre figure 19, 20 e 21, che riproducono l'andamento dell'array di sensori per ciascun nodo, difficilmente permette, in prima battuta, di marcare una qualche evidenza sperimentale.

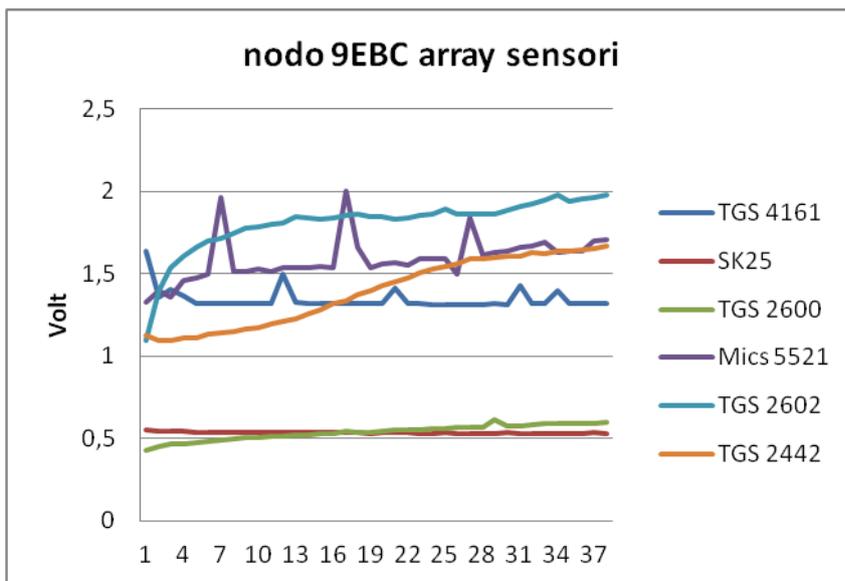


Figura 19 Andamento array completo di sensori nodo 9EBC

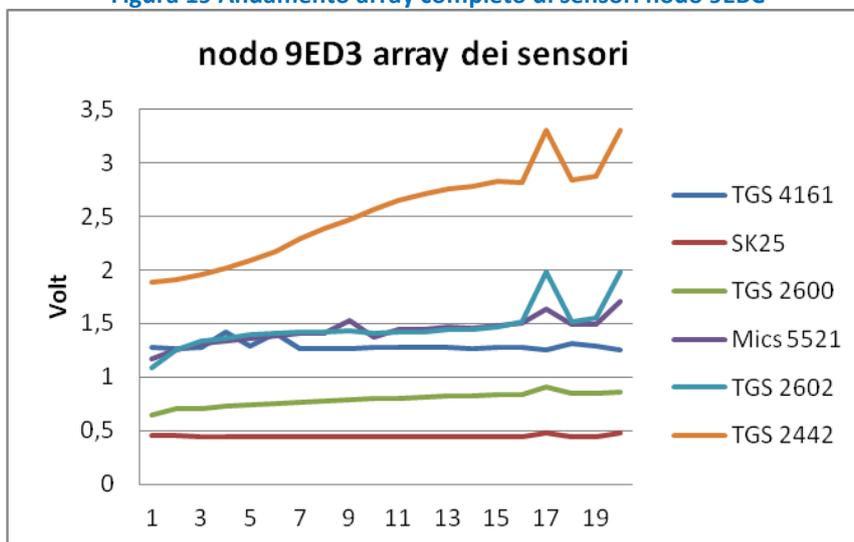


Figura 20 Andamento array completo di sensori nodo 9ED3

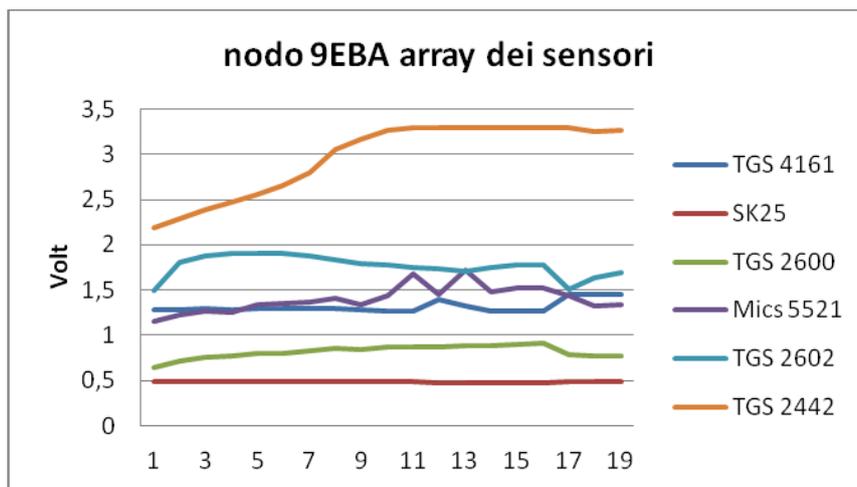


Figura 21 Andamento array completo di sensori nodo 9EBA

f) L'incertezza sulla valutazione del comportamento delle schede suggerisce l'opportunità di affiancare al funzionamento delle schede il PEN3, che permetterebbe di valutare meglio se le variazioni riscontrate sono attribuibili effettivamente all'aggiornamento del quadro olfattivo, o se sono da addebitarsi ad una qualche forma di assestamento dei sensori.

g) Completata una serie di osservazioni, sono state tolte le arance dalla camera frigorifera Angelantoni. Il sensore TGS 2602 ed il Mics 5521 subiscono un calo più o meno significativo in tutti e tre i casi, come già accennato al punto c), mentre il sensore TGS2600 sembra meno sensibile (vedi Figura 22) dove le arance vengono rimosse a partire dall'osservazione numero 38 in poi.

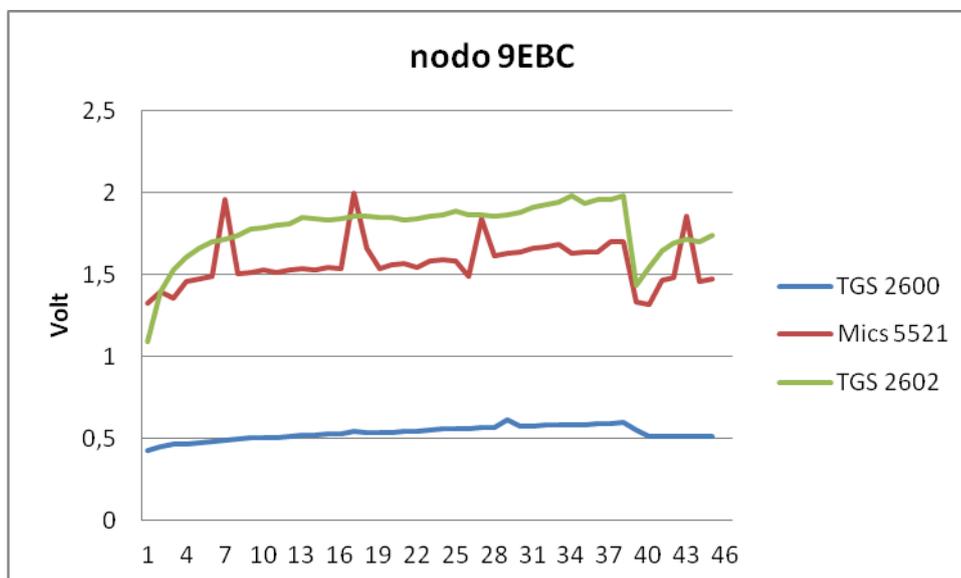


Figura 22 Scarsa sensibilità del TGS2600 alla rimozione della frutta

h) Le osservazioni, nel loro complesso, rendono necessario riconsiderare il problema del preriscaldamento dei sensori, che potrebbe essere responsabile di certi picchi poco plausibili che si riscontrano nel caso del Mics 5521, per esempio, e di altri andamenti che sembrano essere attribuibili a derive, piuttosto che all'inseguimento della dinamica olfattiva.

Preriscaldamento

Le prove effettuate per rendere soddisfacenti i campi di escursione dei sensori, quelle svolte per saggiare le diverse implementazioni delle schede e non ultime le prove riportate nel paragrafo precedente, hanno evidenziato l'opportunità di riconsiderare il problema della stabilità delle rilevazioni dei sensori. In merito a questa questione si intrecciano due problemi. Il primo consiste nella cosiddetta "initial action", caratteristica delle risposte dei sensori, e che consiste in un transitorio relativamente rapido e profondo che ha luogo nei primi secondi in cui si attiva un sensore. Nelle schede tecniche del TGS 2602 viene riportato come un fenomeno che si esaurisce in una decina di secondi, dove la resistenza del sensore precipita per un periodo breve e che consente comunque di non compromettere l'affidabilità delle acquisizioni dopo trenta secondi (vedi Figura 23).

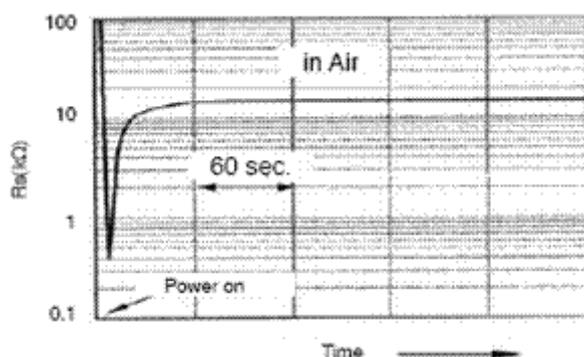


Figura 23 Tipico Initial action dei sensori TGS

La durata di questo transitorio iniziale dipende dal tipo di sensore e comunque dopo tempi di riscaldamento iniziale che variano fra trenta secondi e tre minuti si dovrebbero ottenere acquisizioni affidabili per tutti i sensori utilizzati nella nostra scheda. Nell'effettuare le nostre prove abbiamo rispettato questi tempi di riscaldamento iniziale. L'altro problema consiste nel preriscaldamento, necessario dopo periodi di inattività più o meno lunghi. Nel caso di immagazzinamenti prolungati, ossia in concreto per periodi di alcuni mesi, il preriscaldamento consigliato nelle schede tecniche varia da un minimo di 24 ore ad un massimo di sette giorni, a seconda del sensore e della lunghezza del periodo di inattività. E' ragionevole supporre che i due problemi, quello del transitorio iniziale e l'incertezza delle rilevazioni dopo lunga inattività, siano collegati fra loro: presumibilmente il transitorio si dilata col crescere del periodo di mancata alimentazione. Il motivo è forse attribuibile al fatto che, se l'alimentazione non è sufficientemente prolungata, il processo di formazione dello strato di ossigeno inter-granulare non si consolida ed anche se le sostanze riducenti che il sensore si impegna a rilevare vengono apprezzate, i valori che si ottengono riflettono comunque il sussistere di un processo di fondo che non ha trovato equilibrio. L'instabilità di un processo chimico-fisico, che ancora non ha trovato il suo equilibrio osmotico, giustificherebbe quell'andamento plausibilmente interpretabile come una deriva di cui parlavo al punto c) nel paragrafo precedente. Dal nostro punto di vista, però, un processo di preriscaldamento di alcuni giorni o di una settimana e relativo ad un sensore mal si concilia con le caratteristiche di una scheda elettronica pensata per monitorare in estrema economia il carico ortofrutticolo di un container.

Per mettere in evidenza l'instabilità dell'array di sensori è stata fatta funzionare una scheda esclusivamente con elementi che avevano ciascuno sei mesi di inattività. Le osservazioni, riportate in figura 24, sono state acquisite in laboratorio ad una temperatura di 21° ed un coefficiente di umidità del 55%. Con condizioni olfattive ambientali sostanzialmente stabili, alcuni segnali hanno mostrato enormi variazioni relative. L'impressione, comunque, è che i riscaldamenti successivi tendano a stabilizzarne il comportamento. In altre parole, la prova mostra l'inaffidabilità di misure assunte per sensori dopo lunga inattività e mancato preriscaldamento, ma lasciano spazio alla supposizione che con tempi di preriscaldamento relativamente brevi e lontani da quelli raccomandati dalle case costruttrici e

che, come già detto, evidentemente contrastano con le nostre esigenze operative, si possano comunque ottenere valori sufficientemente stabili ed affidabili.

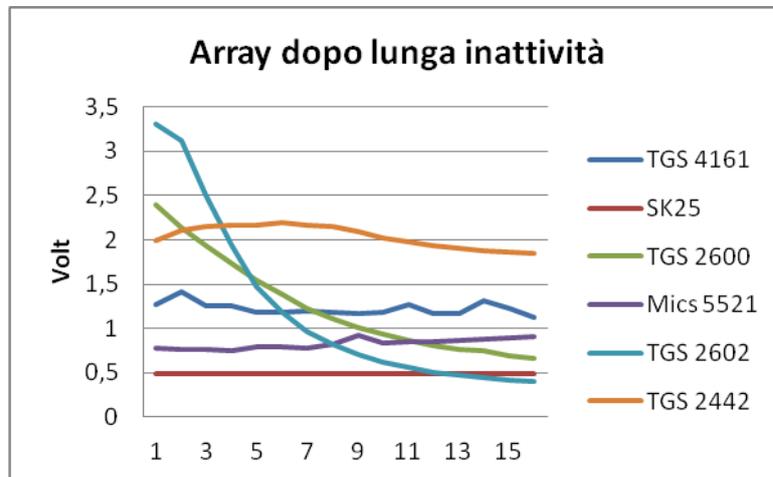


Figura 24 Andamento sensori alla riaccensione dopo 6 mesi

E' stata allora eseguita una prova con un preriscaldamento di soli 20' per ciascun sensore dell'array. Le misure sono state eseguite in condizioni identiche alla precedente, ossia in laboratorio, con valori di temperatura ed umidità stabili e con un quadro olfattivo relativamente fisso. Il risultato è illustrato in figura 25. Come si vede, oltre ad offrire variazioni percentuali molto limitate, i sensori sembrerebbero non avere processi di deriva.

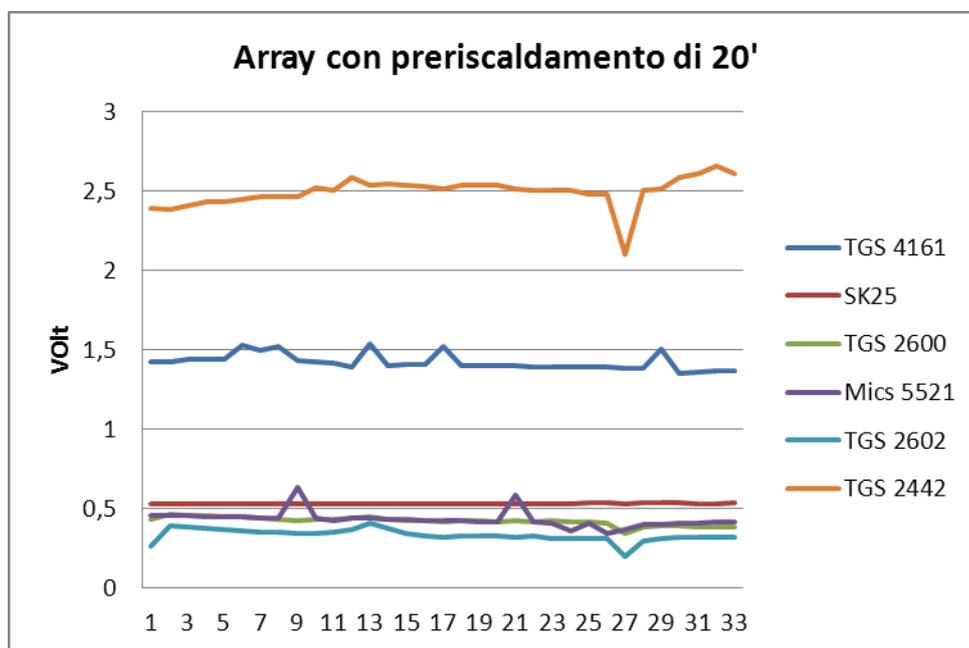


Figura 25 Andamento array completo di sensori con preriscaldamento di 20'

Programma di acquisizione dati Libelium

In una delle modalità in cui si può configurare una rete, la ricezione dei dati ed il loro passaggio all'elaboratore è una funzione svolta dal Gateway; in concreto si tratta di un modulo elettronico fornito di antenna e connesso ad una porta USB ed è comunque privo di processore perché non ha il compito di accogliere ed elaborare programmi, ma funziona come un portale, come un Gateway per l'appunto. La

Libellium, fornisce un ambiente di programmazione integrato (IDE Integrated Development Environment) che incorpora un programma Terminal tramite il quale è possibile visualizzare i dati ricevuti dal modulo Gateway; esso però non consente né la memorizzazione né il riversamento su altra applicazione. Viste le nostre esigenze di trattamento dei dati, o anche più semplicemente di rappresentazione grafica delle rilevazioni numeriche, si è reso perciò indispensabile progettare uno strumento di acquisizione e rappresentazione dei segnali con caratteristiche pensate per la nostra specifica esigenza.

E' stato quindi sviluppato un programma (vedi figura 26) in ambiente LabView (pacchetto di sviluppo della National Instrument), che ci ha permesso oltre che l'acquisizione delle stringhe inviate in modalità wireless dai nodi Libellium, anche diverse elaborazioni per l'estrazione, salvataggio, rappresentazione grafica delle misure dei sensori e stato dei nodi (informazioni tipo: MAC address dei nodi, data e ora, stato della batteria, misura dei sensori installati ecc.)

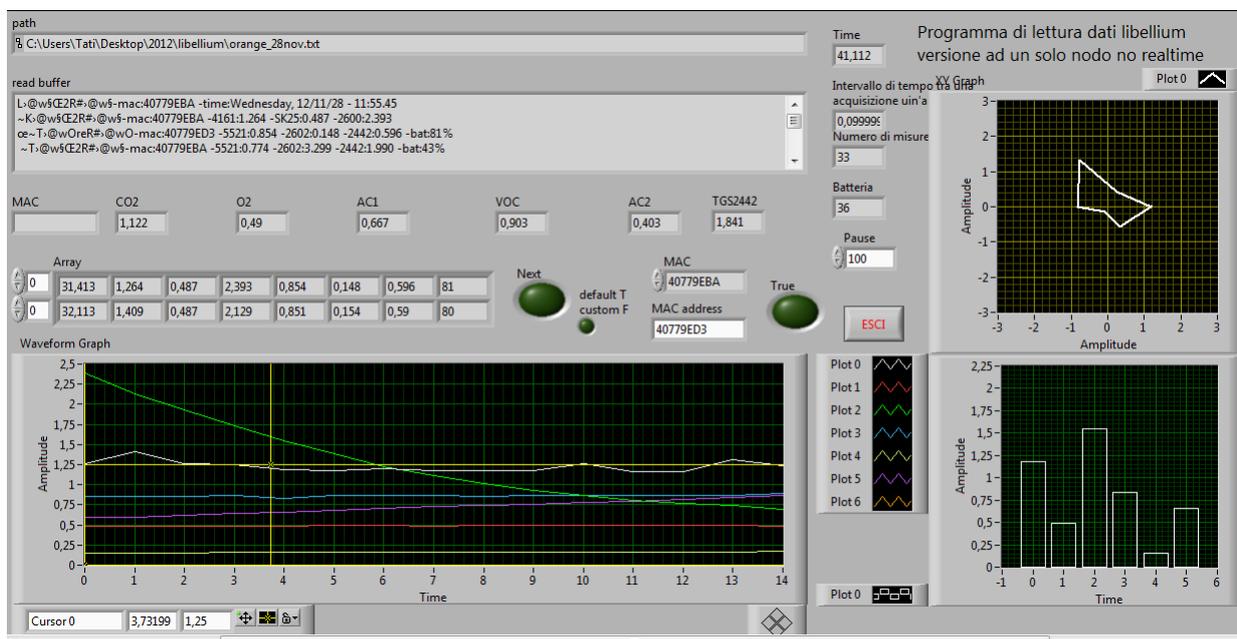


Figura 26 Finestra principale del programma di acquisizione sviluppato

L'interfaccia utente del programma sviluppato (vedi figura 26) mostra le stringhe ricevute e visualizza i dati estrapolati sotto forma di grafici temporali ed istogrammi. Una volta elaborati, i dati possono essere salvati in formato ASCII, per essere fruibili da programmi di elaborazione dati (per es. Excel), o salvati in un diverso formato.

2.3 Sviluppo ed allestimento laboratorio

In questa sezione, organizzata in uno o più capitoli, si descrive il lavoro svolto (teoria, metodologie sperimentali utilizzate, tecnologie sviluppate, ecc.) e si illustrano i risultati ottenuti ed eventuali prodotti realizzati

È stato allestito un laboratorio per simulare le condizioni chimico-fisiche dei prodotti ortofrutticoli sia durante la fase di trasporto in container, che durante la fase di stoccaggio in cella frigorifero.

Il laboratorio simulacro è stato progettato, realizzato ed attrezzato in modo da costituire un ambiente controllato per i test nelle condizioni di funzionamento più vicine possibili a quelle reali.

L'attrezzatura presente in laboratorio è composta da: una camera di test refrigerata e ventilata piccola dove sono state eseguite prove preliminari (vedi Figura 27), una camera refrigerata grande da 4 m³, un sistema retro-azionato per la produzione controllata di ozono (vedi Figura 30), uno strumento di analisi on-line modello PEN 3 della Airsense Analytics, corredato di una serie di sensori a stato solido ad ossidi metallici e di un sistema di pattern recognition in grado di riconoscere odori semplici e complessi, una workstation HP per il controllo delle apparecchiature e per l'analisi dei dati.

La camera utilizzata per i test preliminari ha le seguenti caratteristiche:

- range di temperatura: -30°C..+95°C
- umidità relativa: 10%..98% (+5°C..+95°C)
- pareti in acciaio inox
- volume utile: 110 l (~0.1 m³)
- dimensioni interne 54x44x44 cm (LxHxP)
- possibilità di aspirazione in vuoto: ~100 mbar
- illuminazione interna



Figura 27: Camera di test Angelantoni e naso elettronico Airsense PEN3

I test preliminari in camera piccola da 0,1 m³ hanno portato alla definizione di procedure ottimali per le misurazioni da effettuare nella camera di test definitiva da 4 m³ (vedi Figura 29), le cui dimensioni nette sono 200x163x123cm, in scala 1:20 in volume rispetto ad un semirimorchio frigo reale delle dimensioni di 1333x244x255cm (~839 m³).

Lo strumento di analisi utilizzato è un naso elettronico commerciale professionale Airsense PEN3 (vedi Figura 27), dotato di 10 sensori MOS allo scopo di fornire la caratterizzazione di una emissione odorosa (VOC) nel periodo di interesse. Per effettuare misure direttamente in camera, su diversi punti o contenitori ad intervalli di tempo regolari oltre che a rendere le misure il più possibile esenti da errori accidentali e di ripetibilità, lo strumento PEN3 è stato accoppiato ad un sistema automatico di campionamento appositamente realizzato (vedi Figura 28). Esso è formato da una scheda a microcontrollore programmabile via terminale seriale (Terminal) che gestisce l'apertura e chiusura di 7 elettrovalvole, la sincronizzazione dei tempi con il PEN3 ed un display per il controllo visivo dei tempi e dello stato del campionamento.

La tecnica di misura adottata è quella dello 'spazio di testa statico' in cui il campione, chiuso in un contenitore pulito, è mantenuto ad una temperatura nota per un certo periodo di tempo in modo da permettere il raggiungimento dell'equilibrio tra i composti volatili emessi dal campione e quelli nella fase vapore. Il volume d'aria statica all'interno del contenitore è stato prelevato ed analizzato dal PEN3.

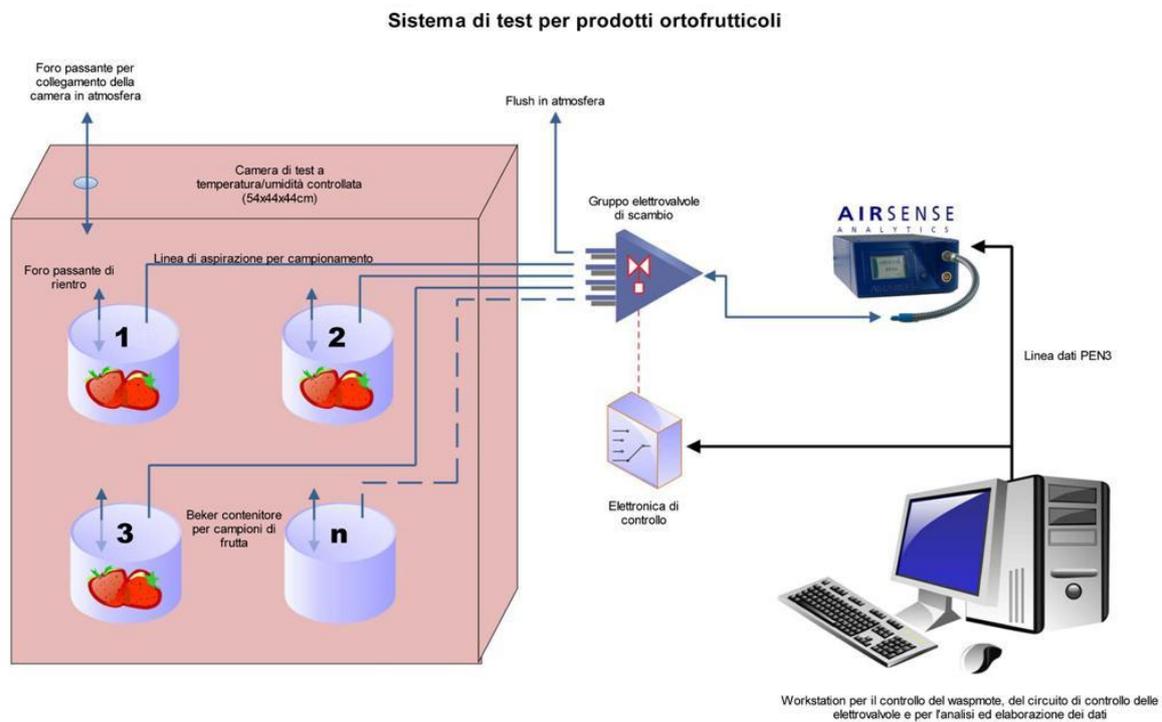




Figura 28: Schema sistema automatico di sampling e realizzazione

Questi test ci hanno permesso di stabilire il numero minimo e quali sensori utilizzare oltre a quelli di temperatura ed umidità nel sistema 'naso elettronico' semplificato e dedicato da realizzare; quest'ultimo permetterà di trasformare gli attuali sistemi di refrigerazione da anello aperto, a sistemi autonomi ad anello chiuso (retroazionati) aumentandone così l'efficienza energetica, obiettivo finale del progetto.

Le caratteristiche della camera di test definitiva dove affineremo e proveremo il prototipo di naso elettronico dedicato, sono:

- volume utile: 4000l (~4 m³)
- dimensioni interne 200x163x123 cm (LxHxP)
- impianto frigorifero costituito da un parte esterna alla camera con un motore compressore ermetico alimentato a 220V da 0.5HP e da un'unità evaporatore all'interno in rame/alluminio con ventola di diffusione da 30cm, range di temperatura: 0/+8°C con una resa di 1150W a 32°C
- quadro comando a microprocessore con timer, termostato e termometro digitale con connessione seriale per data logger
- rievaporazione dell'acqua di sbrinamento e condensa automatica
- illuminazione interna
- pareti formate da pannelli in lamiera plastificata bianca atossica con uno spessore di 60mm con isolamento di schiuma poliuretana iniettata con densità 38 Kg/ m³ con una trasmittanza termica K=0.336 W/ m² K e provvista di due 2 sportelli a tampone con luce netta di 61x80h cm per l'accesso.



Figura 29: Camera di test refrigerata da 4m³

Il sistema per la produzione di ozono installato (vedi Figura 30) è della MET s.r.l, azienda italiana, modello Air Twin Generator con tecnologia di produzione a scarica a corona, in grado di creare atmosfere con concentrazioni da 0,1 a 4,5 ppm di ozono, permetterà di valutare l'influenza di un altro importante parametro per controllare la conservazione dell'ortofrutta anche a temperature più elevate migliorandone la qualità al consumatore e riducendo i consumi energetici per il raffreddamento.

Il generatore è esterno alla cella refrigerata e presenta due condotti in Teflon, uno per l'immissione in camera e l'altro per l'aspirazione verso il sensore di ozono interno alla macchina; in questo modo si ha un controllo ad anello chiuso tale da garantire il valore di concentrazione impostato per la massima sicurezza di utilizzo. Tutti i componenti e le funzioni del generatore sono gestiti da un PLC che attraverso un pannello di controllo (vedi Figura 31) mostra lo stato di funzionamento con tutti i valori impostati, letti ed eventuali allarmi od anomalie.

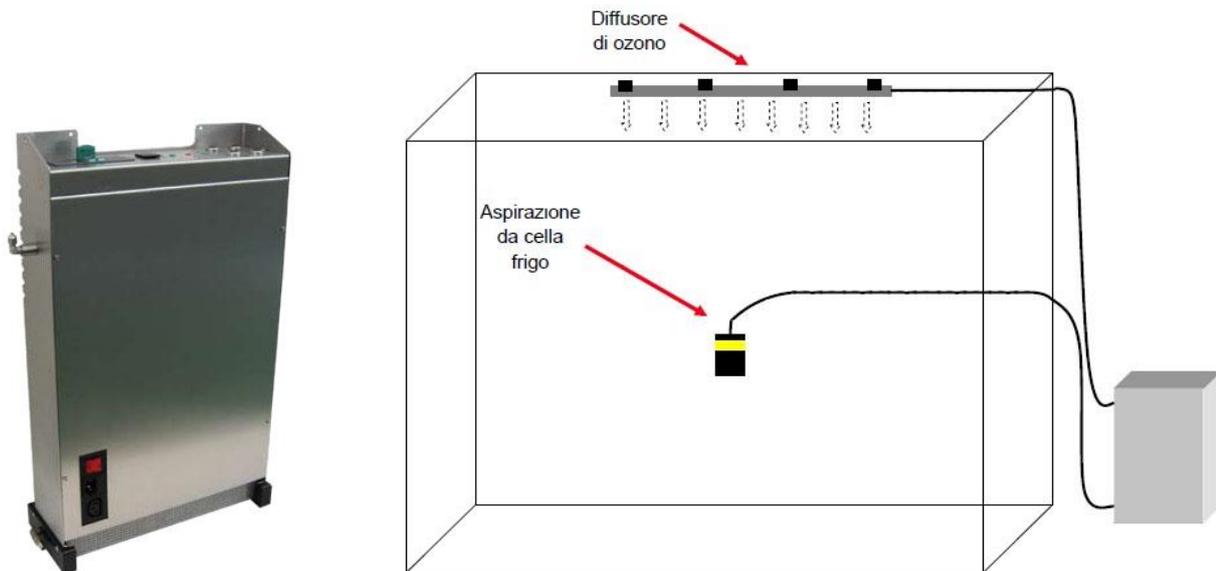


Figura 30: Sistema Air Twin Generator per la produzione di Ozono



Figura 31: Pannello di controllo Air Twin Generator

Il problema principale nello stoccaggio, conservazione e trasporto di prodotti freschi e facilmente deperibili è quello di mantenere la loro freschezza più a lungo possibile, preservandone la qualità ed i sapori iniziali. Tutte le tecnologie impiegate fino ad oggi per la conservazione di prodotti ortofrutticoli freschi prevedono l'utilizzo di sostanze chimiche che hanno però il grande limite di danneggiare la qualità e la naturalezza dei prodotti stessi.

Tra le nuove tecniche di trattamento c'è l'utilizzo dell'ozono [10] (celle di frigo di stoccaggio e conservazione in atmosfera di ozono) che si va sempre più affermando, soprattutto dopo la certificazione come agente GRAS (Generally Recognized As Safe) da parte della US Food and Drug Administration (FDA) per il trattamento degli alimenti. L'ozono può sostituire gli agenti sanitizzanti tradizionali, come il cloro e i suoi composti, rispetto ai quali presenta un potere ossidante superiore che gli conferisce uno spettro antibatterico più ampio oltre all'assenza di sottoprodotti nocivi per la salute dell'uomo e dell'ambiente.

Inoltre l'ozono con la sua capacità ossidante elimina i contaminanti atmosferici, degrada i metaboliti prodotti dai microrganismi e l'etilene prodotto dalla maturazione dei frutti stessi. L'etilene è considerato l'ormone vegetale della maturazione e solitamente questo effetto si combatte (ad eccezione dell'utilizzo per la maturazione controllata di frutti come banane, kiwi, kaki, mango, avocado ed altri prodotti esotici e per favorire la deverdizzazione degli agrumi). L'abbattimento dell'etilene negli ambienti frigo di conservazione quindi porta al grande vantaggio di ritardare la maturazione e la senescenza dei frutti con il conseguente prolungamento della Shelf Life, una minore disidratazione ed aiuta a mantenerne intatta la consistenza.

Si riporta una tabella di confronto con uno dei metodi di trattamento convenzionale:

	FUNGHICIDI	OZONO SANIFICAZIONE
CONTROLLO DELLE MUFFE	NON EFFICACI CONTRO TUTTE LE MUFFE	EFFICACE CONTRO TUTTE LE MUFFE
CONTROLLO ETHYLENE	NO	CONVERTE L'ETHYLENE IN ACQUA E ANIDRIDE CARBONICA (PROCESSO ESTERNO ALLA FRUTTA)
RESIDUI SULLA FRUTTA	SI	NESSUNO
DOSAGGIO APPLICAZIONE	IRRIGAZIONE	APPLICATA AD INTERVALLI REGOLARI, COSTANTE MONITORAGGIO DELLE MUFFE ED ETHYLENE
SAPORE	PUO' ESSERE MODIFICATO	MANTIENE INALTERATO IL SAPORE NATURALE
CORROSIONE ATTREZZATURE	SI	NO AI LIVELLI PREVISTI DI APPLICAZIONE
CONFORMITA' NORME	SMALTIMENTO OBBLIGATORIO DEI RESIDUI	NORME ANTINCENDIO

Tabella 2: Confronto metodi di trattamento

Ozono: descrizione caratteristiche e sicurezza

L'Ozono è un gas formato da atomi di ossigeno, ma a differenza dell'ossigeno che respiriamo (simbolo chimico O₂) la sua molecola è formata da 3 atomi invece che da 2. Si tratta pertanto di uno stato allotropico dell'ossigeno, con simbolo chimico O₃. L'ozono in natura viene generato a bassa quota durante i temporali con fulmini (scariche elettriche) e ad alta quota per radiazione ultravioletta solare. E' percepibile all'olfatto a concentrazioni molto basse 0,02 PPM (parti per milione), è il classico odore della pioggia primaverile e di fresco pulito. E' un gas fortemente instabile e decade più o meno rapidamente, soprattutto in relazione alla temperatura, trasformandosi in ossigeno O₂. Così a 0 °C il tempo di dimezzamento (emivita) è di 140 minuti, a 20 °C è di 40 minuti. A causa della sua instabilità non può essere né immagazzinato né trasportato; questo limite impone che esso sia generato il più vicino possibile al punto di utilizzo. Artificialmente viene prodotto per effetto corona facendo fluire ossigeno puro o aria debitamente trattata attraverso un campo elettrico alternato ad alta intensità (7.000 – 15.000 Volt). E' il metodo maggiormente utilizzato per la produzione di ozono per i suoi più ampi vantaggi: adeguate concentrazioni ottenibili, maggiore durata del sistema, maggiore possibilità di controllo, ecc Ad elevate concentrazioni, l'ozono è un gas tossico per via inalatoria e per questo motivo si raccomanda che l'ambiente sia sgombro da persone ed animali durante il

trattamento. A puro titolo indicativo, riportiamo comunque quanto segue: - da prove di laboratorio viene considerata pericolosa una esposizione superiore a 0,06 ppm mantenuta per 8 ore consecutive e per 5 giorni settimanali. - il nostro olfatto rileva la presenza di ozono già a concentrazioni di 0,02 ppm (parti per milione). L'ozono è riconoscibile per il suo odore pungente caratteristico, lo stesso che accompagna talvolta i temporali, dovuto proprio all'ozono prodotto dalle scariche dei fulmini. Infine, si rammenta che alcuni materiali sono sensibili alla presenza dell'ozono e potrebbero subire danni in concentrazioni elevate.

Si riporta una tabella che riassume il comportamento di alcuni materiali a contatto con atmosfere ricche di ozono (1000ppm):

Materiale	Valutazione
Magnesio	D-Disgregante
Monel	C-Moderato
Gomma Naturale	D-Disgregante
Neoprene	C-Moderato
Noryl	N/A- non applicabile
Nylon	D-Disgregante
Peek	A-Eccellente
Poliacrilato	B-Buono
Poliammide	D-Disgregante
Policarbonato	A-Eccellente
Polietilene	C-Moderato
Polipropilene	C-Moderato
Polisulfide	B-Buono
Poliuretano	A-Eccellente
Ryton	N/A- non applicabile
Teflon	A-Eccellente
PVC	B-Buono
PVDF-Kinar	A-Eccellente
Santoprene	A-Eccellente
Silicone	A-Eccellente
Acciaio inox AISI 304	B-Buono
Acciaio inox AISI 316	A-Eccellente
Acciaio	D-Disgregante
Titanio	A-Eccellente
Viton	A-Eccellente
Zinco	D-Disgregante

Materiale	Valutazione
ABS	B-Buono
Delrin	C-Moderato
Alluminio	B-Buono
Ottone	B-Buono
Bronzo	B-Buono
Nitrile	D-Disgregante
Butile	A-Eccellente
Ghisa	C-Moderato
Rame	B-Buono
Polivinil-Cloride	A-Eccellente
Duriclor	A-Eccellente
Durlon	A-Eccellente
EPDM	A-Eccellente
EPR	A-Eccellente
Epossidica	N/A- non applicabile
Etilene-Propilene	A-Eccellente
Flexelene	A-Eccellente
Fluorosilicone	A-Eccellente
Ferro Zincato	C-Moderato
Vetro	A-Eccellente
Hastelloy	A-Eccellente
HDPE	A-Eccellente
PCTFE	A-Eccellente
Hitrel	C-Moderato
Inconel	A-Eccellente
LPDE	B-Buono

NOTE: Questi materiali sono stati testati a livelli di Ozono pari a 1.000 PPM	
Valutazioni	
A.	Eccellente – Nessun Effetto sul materiale
B.	Buono – Effetti Minimi sul materiale
C.	Moderato – Effetti Moderati sul materiale, non è consigliato l'uso continuato
D.	Disgregante – Non raccomandato per NESSUN uso
E.	N/A – Informazioni non disponibili

Tabella 3: Comportamento materiali con ozono

OZONO	ICSC: 0068
<p>ICSC # 0068 CAS # 10028-15-6 RTECS#RS8225000</p>	<p style="text-align: right;">O₃ Massa molecolare: 48.0 (cylinder)</p>

TIPO DI RISCHIO	RISCHI ACUTI	PREVENZIONE	MEZZI ESTINGUENTI
INCENDIO	Non combustibile ma facilita la combustione di altre sostanze. Molte reazioni possono provocare incendi o esplosioni.	NO fiamme libere, NO scintille e NON fumare. NO contatto con sostanze combustibili.	In caso di incendio nell'ambiente circostante: utilizzare appropriati mezzi antincendio.
ESPLOSIONE	Rischio di incendio ed esplosione. a contatto con sostanze combustibili.	Sistemi chiusi, ventilazione, materiale elettrico e impianto di illuminazione antideflagranti.	In caso di incendio: mantenere fredde le bombole ecc., bagnandole con acqua. Combattere l'incendio da una posizione riparata.

RISCHIO ESPOSIZIONE	SINTOMI	PREVENZIONE	PRIMO SOCCORSO
<input checked="" type="checkbox"/> INALAZIONE	Mal di gola. Tosse. Mal di testa. Respiro affannoso. Difficoltà respiratoria.	Ventilazione, aspirazione localizzata, o protezione delle vie respiratorie.	Aria fresca, riposo. Posizione semi eretta. Sottoporre all'attenzione del medico.
<input checked="" type="checkbox"/> CUTE	AL CONTATTO CON IL LIQUIDO: CONGELAMENTO.	Guanti isolanti dal freddo.	IN CASO DI CONGELAMENTO: sciacquare con abbondante acqua, NON rimuovere i vestiti. Sottoporre all'attenzione del medico.
<input checked="" type="checkbox"/> OCCHI	Arrossamento. Dolore.	Visiera o protezione oculare abbinata a protezione delle vie respiratorie.	Prima sciacquare con abbondante acqua per alcuni minuti (rimuovere le lenti a contatto se è possibile farlo agevolmente), quindi contattare un medico.
<input checked="" type="checkbox"/> INGESTIONE	Non è prevista come via di contaminazione		

INFORMAZIONI	
ICSC: 0068	Preparata nel contesto della cooperazione tra l'International Programme on Chemical Safety & la Commissione della Comunità Europea (C) 1999

OZONO		ICSC: 0068
D A T I I M P O R T A N T I	STATO FISICO; ASPETTO: GAS INCOLORE O BLUASTRO ,CON ODORE CARATTERISTICO.	VIE DI ESPOSIZIONE: La sostanza può essere assorbita nell'organismo per inalazione.
	PERICOLI FISICI: Il gas è più pesante dell'aria.	RISCHI PER INALAZIONE: Causa una perdita, può essere raggiunta molto rapidamente una concentrazione dannosa di questo gas in aria .
	PERICOLI CHIMICI: La sostanza si decompone per riscaldamento producendo ossigeno causando pericolo di incendio e esplosione. Reagisce violentemente con inorganici e composti organici causando pericolo di incendio e esplosione. Attacca la gomma. 2009 updated	EFFETTI DELL'ESPOSIZIONE A BREVE TERMINE: La sostanza e' irritante per gli occhi e il tratto respiratorio . La sostanza può determinare effetti sul sistema nervoso centrale , causando ridotta funzionalità . L'inalazione del gas a una concentrazione superiore a 5 ppm può causare edema polmonare (vedi Note). Gli effetti possono essere ritardati. Il liquido può causare congelamento.
	LIMITI DI ESPOSIZIONE OCCUPAZIONALE: TLV: (lavoro leggero) 0.1 ppm come TWA TLV: (lavoro moderato) 0.08 ppm come TWA TLV: (lavoro pesante) 0.05 ppm come TWA TLV: (lavoro pesante, moderato o leggero) <= 2 ore 0.2 ppm come TWA A4 (non classificabile come cancerogeno per l'uomo); (ACGIH 2009). MAK: Classe di cancerogenicità: 3B; (DFG 2008).	EFFETTI DELL'ESPOSIZIONE RIPETUTA O A LUNGO TERMINE: I polmoni possono essere danneggiati per un'esposizione ripetuta o prolungata ai gas.
PROPRIETA FISICHE	Punto di ebollizione: -112°C Punto di fusione: -193°C	Solubilità in acqua: insolubile Densità di vapore relativa (aria=1): 1.6
DATI AMBIENTALI	Questa sostanza può essere pericolosa per l'ambiente; una attenzione particolare deve essere posta alle piante.	
NOTE		
I sintomi dell'edema polmonare o dell'asma spesso non si manifestano prima di alcune ore e sono aggravati dallo sforzo fisico. Sono pertanto essenziali il riposo e l'osservazione medica. Si deve prevedere l'immediata somministrazione di una appropriata terapia inalatoria da parte di un medico o personale da lui autorizzato.		
INFORMAZIONI SUPPLEMENTARI		
Incompatibilità : L'ozono è un potente ossidante e può reagire con materiali ossidabili. Alcune reazioni sono altamente esplosive, vedasi i seguenti elementi: Alkenes, Benzene e altri composti aromatici, gomme naturali, Dicyanogen (Oxanonitrile), Bromine diethyl ether, dinitrogen tetroxide (perossido d'azoto), hydrogen bromide (bromuro di idrogeno), tetrafluorohydrazine, Carbone, per quest'ultimo si raccomanda di non utilizzarlo MAI come abbattitore. I filtri al Carbone se vengono attraversati dall'Ozono per catalizzarlo , dopo una breve esposizione possono prendere fuoco o esplodere! E' bene ricordare inoltre che tutti i materiali che entrano a contatto con l'ozono devono essere Oil Free Si veda capitolo 11		

Tabella 4: Scheda di sicurezza ozono

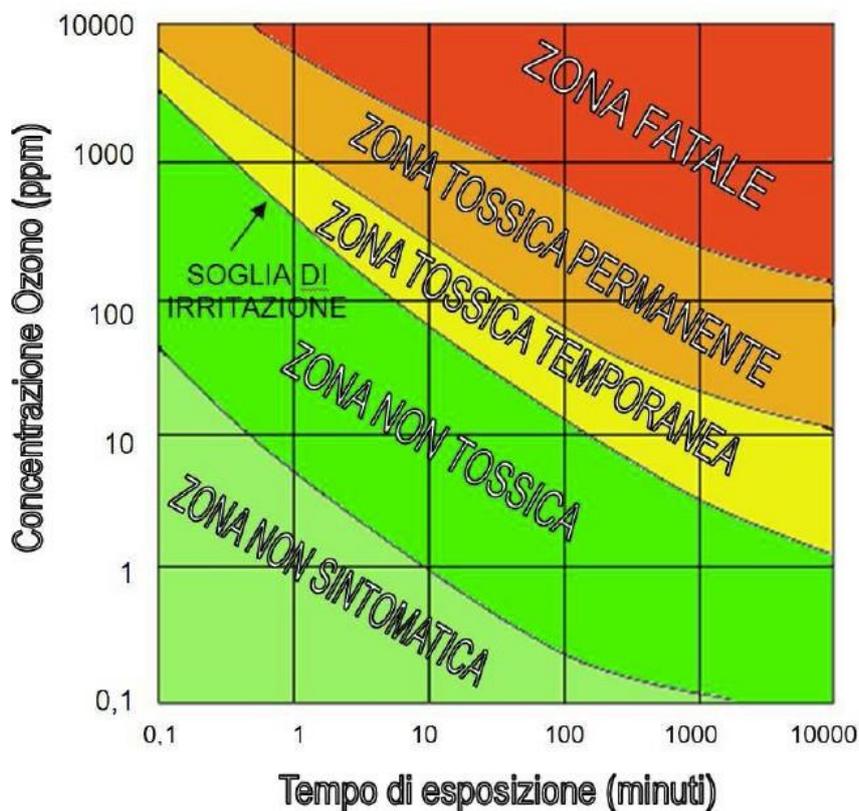


Figura 32: Grafico tossicità ozono

3 Conclusioni

Le campagne sperimentali e effettuate su diversi tipi di frutta hanno fornito le prime indicazioni sulle caratteristiche del naso elettronico commerciale necessarie al monitoraggio dell'ortofrutta refrigerata, individuando mediante opportuna analisi dei dati la tipologia dei sensori commerciali necessari alla discriminazione tra le situazioni di maggior interesse: tre o quattro sensori commerciali, tra i 10 attualmente in uso sul naso elettronico commerciale, sembrano sufficienti a discriminare lo stato di conservazione dell'ortofrutta refrigerata, almeno finché si esamina lo spazio di testa della frutta nei contenitori posti nella cella frigorifero. Le campagne sperimentali saranno estese non solo ad altri tipi di ortofrutta appena disponibili, ma soprattutto va verificato se la sensibilità dei sensori è sufficiente a discriminare lo stato di conservazione anche nella nuova cella refrigerata carica di frutta che può simulare le condizioni reali di stoccaggio e trasporto.

E' stata anche individuata ed acquisita la piattaforma hardware che verrà utilizzata per sviluppare il naso elettronico dedicato, equipaggiata con i sensori commerciali equivalenti suggeriti dalle campagne sperimentali col naso elettronico commerciale. La piattaforma utilizzata consente anche la comunicazione wireless delle misure dei singoli sensori direttamente su un personal computer (PC) aprendo la possibilità di sviluppare una rete di nasi elettronici wireless in cui ogni singolo nodo, alimentato da una propria batteria, può inviare al PC i dati dei sensori che lo costituiscono. Sono state effettuate le prime prove di utilizzazione di nodi Libelium alla ricerca di un buon compromesso tra la durata delle batterie e le impostazioni dei tempi e modalità di misura e alimentazione dei singoli sensori. Sono stati sviluppati i primi software per visualizzare memorizzare opportunamente i dati dei sensori sui vari nodi sensoriale sul PC in modo da poter analizzare i dati anche off-line con i vari metodi matematici e statistici già presenti sul naso elettronico commerciale. I nodi sensoriali vanno utilizzati nelle campagne di misura della nuova camera refrigerata insieme al naso elettronico commerciale per cercare le condizioni di funzionamento che

permettano di minimizzarne le limitazioni intrinseche (mancanza di possibilità di calibrazione con aria di riferimento, limiti di energia disponibile per il riscaldamento dei sensori, la misura e la trasmissione dati) sfruttandone i vantaggi (riduzione del costo del singolo nodo wireless e possibilità di monitoraggio in più punti della cella costituendo una rete wireless) al fine di ottenere un monitoraggio online in cella frigorifero che possa evidenziare anomalie nello stato di conservazione dell'ortofrutta.

E' stato allestito un laboratorio con celle frigorifero e sistemi automatici di prelievo e analisi dello spazio di testa dell'ortofrutta refrigerata che consenta di caratterizzare, con il naso elettronico commerciale, con i nodi wireless dedicati ed eventuali altri sensori ed analizzatori, l'atmosfera di una cella refrigerata carica di frutta anche in presenza di atmosfera controllata o modificata, in particolare aggiungendo ozono in concentrazioni note per valutarne, in condizioni molto vicine a quelle reali, l'influenza sulla Shelf Life e qualità dell'ortofrutta durante lo stoccaggio ed il trasporto, auspicabilmente attraverso un risparmio energetico derivante dalla ricerca di temperature di conservazione più elevate. La nuova cella frigorifero dovrà essere utilizzata per nuove campagne di misura caricandola direttamente con quantitativi di ortofrutta significativi per simulare le reali condizioni sperimentali di stoccaggio e/o trasporto al fine di testare significativamente il naso elettronico commerciale, per portare avanti lo sviluppo dell'hardware e del software del naso elettronico dedicato, per testare l'effetto complessivo sulla shelf life e stato di conservazione della temperatura e del controllo dell'atmosfera, in particolare attraverso il controllo della concentrazione di ozono in cella.

4 Riferimenti bibliografici

1. Katherine Ubina Flores Rojas, "Determinacion no destructiva de parametros de calidad de fruta y hortaleza mediante espectroscopia de reflectancia en el infrarojo cercano", PhD del Dipartimento di Bromatologia e Tecnologia degli Alimenti, Università di Cordoba, Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba (2009), 30-43.
2. A.R. Lawton, "Measurement of Ethylene Gas Prior to and During Transport", 19th International Congress of Refrigeration, International Institute of Refrigeration/Institut International du Froid, Montreal, 1991, 1-12.
3. G. De Martino, "Controllo della maturazione post-raccolta della banana (Musa sp.) attraverso l'inibizione della percezione dell'etilene: effetto dell'1-metilciclopropene (1-MCP)", PhD Thesis 2005 Dottorato di Ricerca in Biotecnologie degli Alimenti XIX ciclo Università della Tuscia, 9-26.
4. J.L. Smilanick, "Use of Ozone in storage and packing facilities" Washington Tree Fruit Postharvest Conf., December 2nd and 3rd, 2003, Wenatchee, WA, 2003 Proceedings, page 1 – 10.
5. M. V. Russo, I. Fratoddi, I. Venditi, "Preparazione di materiali nano-strutturati innovativi a base polimerica e compositi come assorbitori di etilene prodotto dalla frutta nelle fasi di stoccaggio e trasporto", Report RdS/2013/106 dell'Accordo di Programma MiSE ENEA Ricerca Sistema Elettrico.
6. C. Lang, T. Hübert, "A Colour Ripeness Indicator for Apples", Food Bioprocess Technol (2012) 5:3244–3249, 5 October 2011 # Springer Science Business Media, LLC 2011.
7. L.P. Pathange; P. Mallikarjunan,; R.P. Marini; S. O'Keefe; D. Vaughan , "Non-destructive evaluation of apple maturity using an electronic nose system", J. Food Engin. 2006, 77,1018-1023.

8. S. Oshita; K. Shima; T. Haruta; Y. Seo; Y. Kawagoe; S. Nakayama; H. Takahara, "Discrimination of odors emanating from "La France" pear by semi-conducting polymer sensors", *Computers Electr. Agric.* 2000, 26, 209-216.
9. A.H. Gómez; G. Hu; J. Wang; A.G. Pereira, "Evaluation of tomato maturity by electronic nose", *Computers Electr. Agric.* 2006, 54, 44-52.
10. A.H. Gomez, J. Wang, G. Hu, A.G. Pereira, "Discrimination of storage shelf-life for mandarin by electronic nose technique", *LWT* 40 (2007) 681–689.
11. S. Benedetti, S. Buratti, A. Spinardi, S. Mannino, I. Mignani, "Electronic nose as a non-destructive tool to characterise peach cultivars and to monitor their ripening stage during shelf-life", *Postharvest Biology and Technology* 47 (2008) 181–188.
12. G. Echeverria; J. Graell; M.L. Lopez; J. Brezmes; X. Correig, "Volatile production in "Fuji" apples stored under different atmospheres measured by headspace/gas chromatography and electronic nose", *Acta Hort.* 2005, 682, 1465-1470.
13. J. Bremes, E. Lobet, X. Villanove, J.Orts, G. Saiz, X. Correig, "Correlation between electronic nose signals and fruit quality indicators on shelf-life measurements with pinklady apples", *Sensors and Actuators B* 80 (2001) 41-51, June 2001
14. G. Costa; M. Noferini; M. Montefiori; S. Brigati, "Non-destructive assessment methods of kiwifruit quality", *Acta. Hort.* 2003, 610, 179-189.
15. M. Riva; S. Benedetti; S. Mannino, "Shelf life of fresh cut vegetables as measured by an electronic nose: preliminary study", *Ital. Food Techn.* 2002, 27, 5-11.
16. M. Lebrun, A. Plotto, K. Goodner, M.N. Ducampa, E. Baldwin, "Discrimination of mango fruit maturity by volatiles using the electronic nose and gas chromatography", *Postharvest Biology and Technology* 48 (2008), 122–131.
17. Y. Jiang, D.C. Joyce, L.A. Terry, "1-Methylcyclopropene treatment affects strawberry fruit decay", *Postharvest Biol. Technol.* 23, (2001),227-232.
18. V.V.V. Ku, R.B.H. Wills, S. Ben-Yehoshua, "1-Methylcyclopropene can differentially affect the postharvest life of strawberries exposed to ethylene", *Horticultural Science* 34, (1999),119-120.

5 Abbreviazioni ed acronimi

SHELF LIFE: Vita del prodotto sullo scaffale. Periodo di tempo in cui la merce, in base alla scadenza riportata sulla confezione, può rimanere in stock.

PEN3: Naso elettronico commerciale portatile (Portable Electronic Nose) sviluppato dalla Airsense Analytics, scelto come analizzatore sensoriale (intelligent chemical sensor) generale.

VOC: (Volatile Organic Compound) Composti volatili organici.

Sensore MOS: (Metal Oxide Sensor) Chemiresistore che varia la propria resistenza in base alla presenza di gas o VOC

PCA: (Principal Component Analysis) L'analisi delle componenti principali ha lo scopo di rappresentare un insieme di dati con matrice di covarianza non diagonale e di dimensione N in uno spazio di dimensioni minori di N in cui gli stessi siano rappresentati da una matrice di covarianza diagonale.

LDA: (Linear Discriminant Analysis) L'analisi discriminante è un metodo di analisi statistica multivariata che permette di attribuire degli individui a uno di più gruppi. Per giungere ad un criterio ottimale si utilizzano funzioni discriminanti, le quali ricevono come valori variabili che si ritiene abbiano un'importanza per la bontà dell'attribuzione.

ZigBee: protocollo di comunicazione di alto livello, basato sullo standard wireless IEEE 802.15.4 standardizzato principalmente per l'automazione e la sensoristica, quindi per soluzioni che prevedono la creazione di Wireless Personal Area Network (WPAN) a basso costo e a basso consumo e con un alto numero di nodi. La lunga autonomia dei dispositivi è legata al bassissimo data rate delle trasmissioni (da 20 a 250 Kb/s).

MICROCONTROLLORE: sistema a microprocessore (*RISC Reduced Instruction Set Computing*) integrato su un unico chip, che comprende, oltre alla CPU, una memoria RAM per risultati di elaborazione e per lo stack, periferiche di I/O specializzate (timer, contatori, PWM, comparatori, seriali ecc) e memoria Flash per dati residenti.

NODO SENSORIALE: dispositivo autonomo distribuito spazialmente equipaggiato con uno o più tipi di sensori che complessivamente svolge la funzione di monitoraggio di determinate grandezze fisiche (ad esempio temperatura, pressione, vibrazioni, gas, ecc.). Il nodo è costituito, oltre che da una parte sensoriale, anche da un trasmettitore/ricevitore radio (o altro apparato di comunicazione wireless) e da un microcontrollore adeguato al carico di lavoro richiesto dal nodo stesso (tipicamente la capacità di calcolo di questo genere di dispositivi è ridotta) e da una sorgente energetica (solitamente una batteria). Più nodi formano una Wireless Sensor Network (WSN).