



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione, mediante naso elettronico commerciale, dell'atmosfera interna della cella frigorifera caricata con ortofrutta fresca al fine dello sviluppo di un naso elettronico innovativo finalizzato al risparmio energetico.

L. Quercia, D. Palumbo, P. Di Lorenzo, F. Lazzaroni, A. Tati,
S. Chiavarini, T. Beltrani

CARATTERIZZAZIONE, MEDIANTE NASO ELETTRONICO COMMERCIALE, DELL'ATMOSFERA INTERNA DELLA
CELLA FRIGORIFERA CARICATA CON ORTOFRUTTA FRESCA AL FINE DELLO SVILUPPO DI UN NASO
ELETTRONICO INNOVATIVO FINALIZZATO AL RISPARMIO ENERGETICO.

L. Quercia, D. Palumbo, P. Di Lorenzo, F. Lazzaroni, A. Tatì, S. Chiavarini, T. Beltrani

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

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: Ing. Ilaria Bertini

Ilaria Bertini

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	6
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	10
2.1 CAMPAGNE SPERIMENTALI SU DIVERSI TIPI DI ORTOFRUTTA.....	10
2.1.1 <i>Albicocche di diverso tipo: esempio di metodologia di individuazione sensori</i>	12
2.1.2 <i>Clementine. Mandarino biologico tardivo di Ciaculli</i>	19
2.1.3 <i>Clementine di origine spagnola</i>	23
2.1.4 <i>Fragole biologiche del Metaponto</i>	27
2.1.5 <i>Banane</i>	32
2.2 SENSORI MAGGIORMENTE SIGNIFICATIVI DEL PEN3 E CORRISPONDENZA CON SENSORI COMMERCIALI.....	33
2.3 REALIZZAZIONE NODI SENSORIALI WIRELESS.....	35
2.4 SVILUPPO FIRMWARE PER CONFIGURAZIONE NODI SENSORIALI WIRELESS.....	39
2.5 VALUTAZIONE PRELIMINARE DELLA RISPOSTA DEI NODI SENSORIALI AI COMPOSTI ORGANICI VOLATILI EMESSI DALLE PESCHE.....	45
2.6 CARATTERIZZAZIONI PRELIMINARI DELLA RISPOSTA DEI NODI SENSORIALI AI PRINCIPALI ANALITI.....	64
2.7 SOFTWARE PER L'ACQUISIZIONE, VISUALIZZAZIONE E GESTIONE DATI DEI NODI SENSORIALI.....	77
3 CONCLUSIONI.....	82
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	84
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	86

Sommario

Lo scopo di questa attività di ricerca triennale è lo sviluppo di un sistema di monitoraggio automatico e regolazione delle condizioni di esercizio degli impianti frigoriferi per lo stoccaggio ed il trasporto refrigerato dell'ortofrutta al fine di ottimizzare il consumo energetico e migliorare la qualità organolettica dell'ortofrutta.

Il lavoro svolto nel secondo anno è stato sviluppato sulla base dei risultati ottenuti durante il primo anno di lavoro. I principali filoni di ricerca sono stati:

- Esecuzione di campagne sperimentali su vari tipi di ortofrutta monitorati mediante naso elettronico commerciale anche nelle condizioni tipiche di stoccaggio e trasporto refrigerato, utilizzando il laboratorio allestito nel primo anno, col principale obiettivo di ricavare informazioni utili a sviluppare il nostro dispositivo a basso costo;
- l'analisi critica dei risultati ottenuti con il naso elettronico commerciale nelle varie campagne sperimentali insieme ai primi risultati delle varie versioni del nostro dispositivo, realizzato a partire dallo scorso anno utilizzando la "open platform" della Libelium ha consentito di svilupparne i vari elementi compatibilmente con le caratteristiche della "open platform" e i limiti imposti dal campo applicativo;
- realizzazione e caratterizzazioni preliminari di più nodi sensoriali che possano funzionare alimentati solo da batterie al litio trasmettendo i dati dei sensori su di essi montati in modalità wireless.

Le campagne sperimentali effettuate monitorando con il naso elettronico commerciale le emissioni dell'ortofrutta refrigerata hanno confermato le potenzialità di un simile dispositivo, quasi sempre in grado di seguire l'evoluzione temporale delle emissioni anche dell'ortofrutta refrigerata, evidenziando però la criticità del sistema di campionamento utilizzato e la miniaturizzazione della camera di campionamento. E' stata operazione complessa cercare anche solo di stabilire il numero minimo, la tipologia e le condizioni di funzionamento dei sensori più significativi del PEN3 da utilizzare sul nostro dispositivo. Determinati i sensori significativi del naso commerciale si sono correlati questi sensori con i sensori commerciali ottenendo un gruppo di sensori utilizzabili in nasi elettronici progettati ad hoc allo scopo di monitorare un frutto in particolare o un gruppo di frutti. Infine il confronto tra le caratteristiche dei sensori del PEN3 con quelli compatibili con la "open platform" ci ha suggerito di utilizzare sul nostro dispositivo solo 3 sensori a ossidi metallici della Figaro (TGS 2600, TGS 2602, TGS 2620) parzialmente selettivi per identificare l'impronta odorosa mimando il naso elettronico commerciale.

L'analisi critica dei dati forniti dal PEN3 su tutte le campagne sperimentali sulla frutta ha evidenziato notevoli difficoltà nell'approccio mirante a realizzare un naso elettronico dedicato solo riducendo il numero di sensori a ossidi metallici già presenti nel PEN3. In effetti, le caratteristiche più interessanti delle "open platform" sono basate sul basso consumo energetico che rende possibile realizzare un nodo sensoriale attivo col solo ausilio di una batteria per periodi significativamente lunghi. Le dimensioni del nodo sensoriale, completamente autonomo, sono anche molto contenute aprendo la possibilità di realizzare anche più nodi sensoriali da utilizzare o comunque caratterizzabili in ambienti ristretti.

I prototipi di nodi sensoriali sono stati quindi realizzati a partire dalla "open platform" Waspmote Libelium con la scheda sensori Sensor Gases 2.0 equipaggiata con un numero limitato di sensori ad ossidi metallici (3) specifici a cui sono stati aggiunti due sensori selettivi, il TGS 4161 della Figaro, per la determinazione dell'anidride carbonica ed infine Figaro SK25 selettivo per l'ossigeno. Questi due sensori, il secondo in particolare, funziona anche a temperatura ambiente ponendo limiti meno severi dei sensori ad ossidi metallici dal punto di vista del consumo energetico. Essi verranno utilizzati in configurazione ridondante per monitorare la respirazione dell'ortofrutta, fattore critico da cui dipende poi la shelf life del prodotto.

I nodi sensoriali sono poi stati configurati mediante lo sviluppo di un firmware che definisce la configurazione di ogni singolo sensore, in particolare i tempi di accensione, per i sensori che lavorano in

temperatura, la loro lettura e le modalità di trasmissione dei dati sono le caratteristiche che influenzano poi alla fine il consumo del singolo nodo sensoriale. Nella configurazione dei singoli sensori si è dovuto cercare un compromesso tra la necessità di ridurre i consumi dei sensori ad ossidi metallici e i tempi di riscaldamento degli stessi sensori che hanno il loro funzionamento ottimale con temperature di lavoro intorno ai 300-400°C. Un altro punto delicato nella configurazione del sistema è la ricerca di un range di funzionamento dei sensori che eviti soprattutto la saturazione anche di un singolo sensore durante il funzionamento del nodo sensoriale, attraverso una opportuna definizione del valore della resistenza di carico e del guadagno dello stadio amplificatore di ogni elemento si può ottenere che tutti i sensori forniscano informazione per tutta la campagna di misura. Il range degli analiti di interesse però è tale da richiedere un'ulteriore sviluppo del firmware implementando un algoritmo che permetta di effettuare un "autorange", ottenendo così un sistema auto adattivo rispetto al contesto di esercizio.

I tre nodi sensoriali così realizzati sono stati sottoposti ad una campagna sperimentale per una valutazione preliminare della configurazione scelta in base alla loro risposta ai composti volatili organici e gas principali emessi da pesche conservate a temperatura ambiente. Tali test sono stati supportati da analisi gas cromatografica in spettrometria di massa (GC/MS) previa microestrazione in fase solida con fibra. In una prima serie di test i nodi sensoriali erano configurati per acquisire dati ogni tre ore, ma la presenza di composti organici volatili, rilevata dai sensori e poi confermata dalle analisi chimiche al GC/MS, ha evidenziato soprattutto la presenza di una frazione organica emessa dal nodo stesso. E' stata rilevata la presenza del Dimetilcarbonato e del Dietilcarbonato, componenti presenti nelle batterie a litio dei tre nodi sensoriali ed emessi dunque dalle stesse durante il funzionamento evidenziando la criticità dell'emissione di composti volatili organici dai nodi sensoriali (probabilmente dalle batterie) a cui gli stessi sono molto sensibili e la necessità di prevedere nello sviluppo dei nodi sensoriali un spazio di campionamento per i sensori in cui non sia presente almeno la batteria. Altri test, effettuati abbreviando i tempi di acquisizione e/o variando il valore della resistenza di carico, hanno evidenziato la criticità della configurazione utilizzata, la necessità di trovare il miglior compromesso nella configurazione con il consumo energetico del nodo stesso e quindi la durata del funzionamento ed infine la necessità di caratterizzazioni estese della risposta dei singoli sensori a condizioni note.

Sono state quindi effettuate caratterizzazioni dei singoli sensori utilizzando un apparato sperimentale che permette di esporre contemporaneamente i nodi allo stesso flusso di analita a concentrazione controllata. I gas usati per la calibrazione sono stati anidride carbonica ed ossigeno nel range di interesse per la messa a punto di un sistema automatico in grado di monitorare la respirazione del prodotto fresco refrigerato. Per valutare invece il funzionamento anche dei sensori rimanenti, AP1, AP2 ed SV sono state effettuate calibrazioni preliminari con vapori a concentrazioni note di ammoniaca, limonene, metanolo ed etanolo.

E' stato infine sviluppato, in ambiente Labview, un nuovo software per l'acquisizione, visualizzazione e gestione dei dati dei nodi sensoriali. La grande quantità di dati da gestire durante i vari test e le caratterizzazioni dei nodi sensoriali ha reso imprescindibile l'automatizzazione del trasferimento dei dati su computer per le opportune presentazioni degli stessi in tempo reale ed immagazzinamento per le successive analisi.

1 Introduzione

La gestione della catena del freddo è essenziale per una ottimale conservazione della qualità dei prodotti alimentari freschi e per la riduzione delle perdite. Una gestione efficace della catena del freddo dovrebbe iniziare nei campi, dove viene prodotta l'ortofrutta, e terminare solo nel frigorifero di casa del consumatore. La catena del freddo inizia quindi raffreddando la frutta appena raccolta e mantenendo la temperatura ottimale durante le fasi di impacchettamento, stoccaggio e trasporto dal frutteto fino alla vendita al dettaglio e quindi al frigorifero del consumatore. Ogni interruzione della stessa ha un effetto additivo nel ridurre la potenziale "shelf life" del prodotto, per avere un'idea dell'importanza del controllo puntuale della temperatura nel ciclo di vita dei prodotti freschi basta ricordare che alcune varietà di mele maturano tanto in 1 giorno a 21°C quanto in 10 giorni a - 1°C. Infatti anche brevi interruzioni nella catena del freddo possono avere effetti notevoli nella riduzione della shelf life e della qualità del prodotto fresco. Ne consegue che ogni sforzo volto a ridurre le interruzioni della catena del freddo, e comunque a ridurre le fluttuazioni della temperatura, avrà un effetto positivo nell'ottimizzare shelf life e qualità finale del prodotto al consumatore.

Mantenere la catena del freddo con accuratezza è importante per diverse ragioni, tutte miranti a mantenere la qualità del prodotto. Per esempio la temperatura ha un effetto diretto sulla velocità di respirazione dei prodotti che è una indicazione della rapidità di deteriorazione dello stesso. La temperatura influenza direttamente anche la velocità di crescita della marcescenza post-raccolta. Tanto più la catena del freddo viene mantenuta con accuratezza, tanto meglio questi due fattori possono essere rallentati prolungando quindi la shelf life e mantenendo la qualità del prodotto.

La stretta relazione tra velocità di respirazione dell'ortofrutta e la temperatura è bene illustrata nell'esempio riportato nella figura seguente, un aumento della temperatura di soli 10°C approssimativamente duplica o anche triplica la velocità di respirazione, impattando direttamente poi sulla shelf life del prodotto, che varia inversamente con la velocità di respirazione.

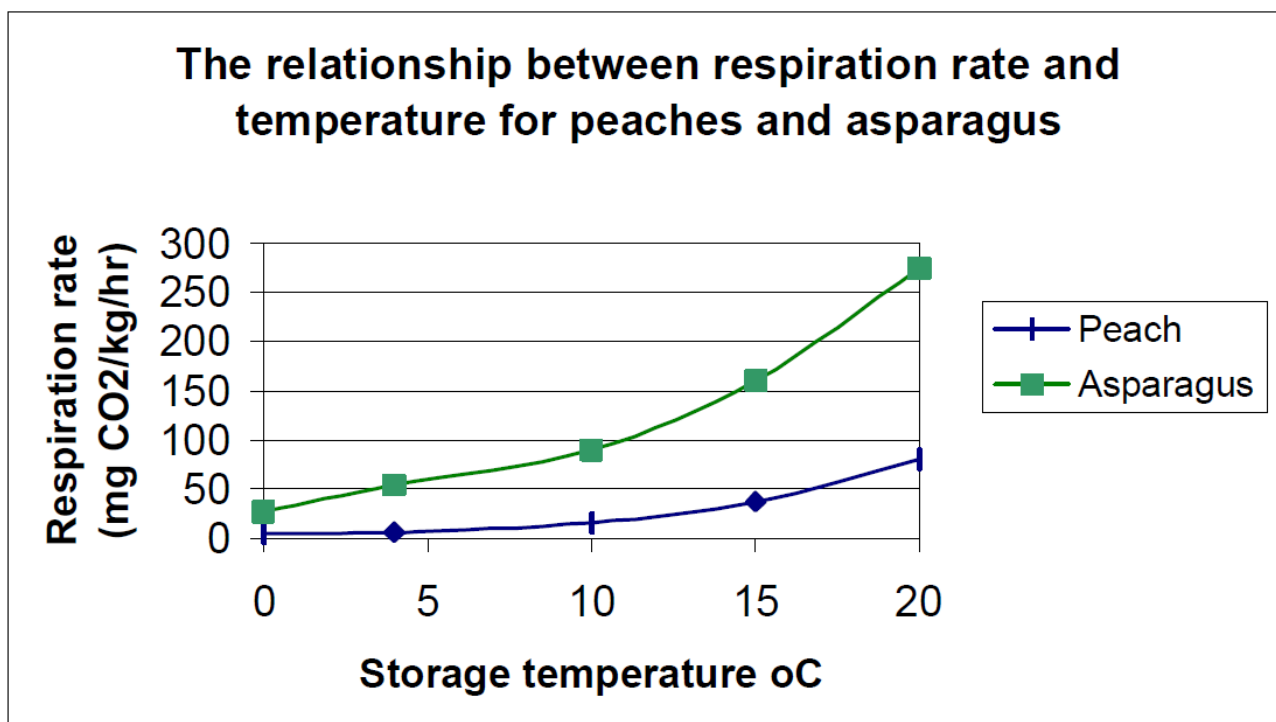


Figura 1.1: Relazione tra velocità di respirazione e temperatura per pesche ed asparagi [1]

La Figura 1.2 invece illustra un paio di esempi su come la temperatura influenzi la shelf life dei prodotti, generalmente più bassa è la temperatura di stoccaggio più lunga la durata utile del prodotto. E' importante

notare come anche solo pochi gradi possano modificare notevolmente la shelf life, ma non basta tenere la temperatura bassa, infatti ogni prodotto ha una sua temperatura ottimale di conservazione e la sua qualità può essere ridotta drasticamente anche per un eccessivo abbassamento della temperatura lungo la catena del freddo. L'asparago, per esempio, è sensibile ai danni di un eccessivo raffreddamento e la shelf life di fatto si riduce passando dalla temperatura ottimale di 2°C a 0°C. La temperatura a cui vengono conservati i prodotti sensibili ai danni del freddo deve essere mantenuta accuratamente in quanto i danni da freddo eccessivo possono essere letali, rendendo il prodotto invendibile. Il mantenimento della corretta temperatura di conservazione è critico per la qualità al consumatore del prodotto, è noto infatti, per esempio, che le banane anneriscono se conservate in frigorifero ed anche i pomodori non vanno conservati in frigorifero in quanto non sviluppano le loro caratteristiche di piena maturazione se danneggiati da freddo eccessivo.

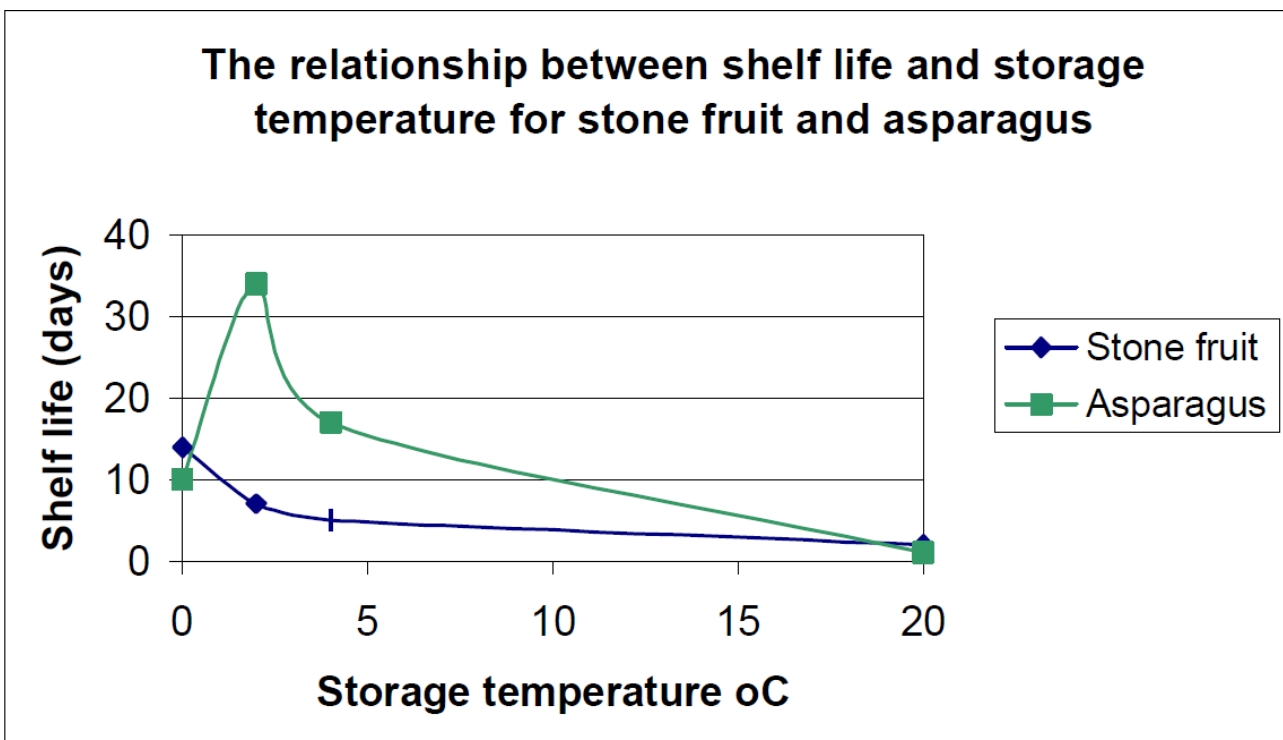


Figura 1.2: Relazione tra shelf-life e temperatura per frutta con osso ed asparagi [2].

E' quindi possibile provare a predire, anche se in modo limitato, la shelf life di un particolare prodotto quando sia nota la sua storia termica e l'atmosfera in cui è stata conservata. Un monitoraggio accurato di questi parametri e lo sviluppo della nostra conoscenza dettagliata di questi processi può conseguentemente portare ad una predizione accurata delle condizioni in cui si verrà a trovare il prodotto dopo la conservazione ed il trasporto.

Il controllo della temperatura è uno strumento chiave anche per prevenire la marcescenza post-raccolta, infatti anche la crescita dei microrganismi (batteri e funghi) che causano la marcescenza post-raccolta è controllata dalla temperatura, come esemplificato in Figura 1.3. Frutta e verdura sono entrambe suscettibili di danni causati da funghi e batteri. In genere la frutta è danneggiata da funghi essendo maggiormente resistente ai batteri per l'elevata acidità, tuttavia procedendo con la maturazione l'acidità diminuisce, la buccia si ammorbidisce, gli zuccheri aumentano e le barriere naturali di difesa si indeboliscono. La verdura invece avendo un pH quasi neutro è suscettibile di attacchi sia da parte di funghi che di batteri in egual misura. La temperatura di conservazione può influenzare il tipo di malattia che si sviluppa, per esempio nelle patate i funghi che causano una marcescenza secca crescono rapidamente già a basse temperature (15-25°C) mentre i batteri, che causano una marcescenza che le rende molli e putride, crescono rapidamente soltanto a temperature più elevate (>25°C). Qualcosa di simile avviene anche con le arance dove i funghi che causano la muffa blu crescono a bassa temperatura ed i batteri che causano la

marcescenza crescono in ambienti più caldi. Spesso i batteri riescono a crescere solo se già sono presenti i funghi che hanno loro aperto la strada permettendo che si sviluppi la vera e propria marcescenza a temperature più elevate. Il controllo della temperatura è quindi essenziale per evitare tutte le malattie post-raccolta, anche quando vengono utilizzate sostanze chimiche per controllarne alcune, e finisce per essere l'unico mezzo possibile per prodotti in cui le sostanze chimiche non sono ammesse, come per esempio nel caso delle fragole.

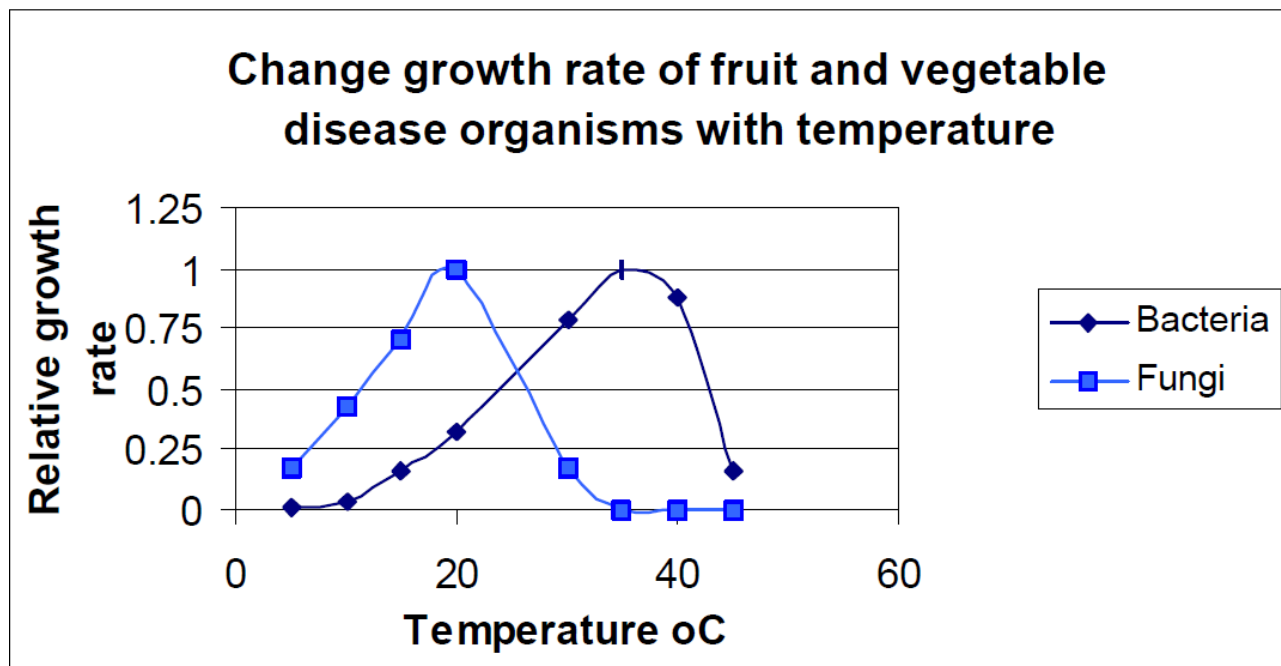


Figura 1.3: Relazione tra le relative velocità di crescita di funghi e batteri e temperatura

In definitiva la gestione ottimale della catena del freddo è essenziale per mantenere qualità e sicurezza dei prodotti freschi. La conservazione ed il trasporto alle temperature ottimali riducono le velocità di respirazione, estendono la shelf-life del prodotto e sono anche strumenti importanti per controllare la marcescenza post-raccolta. Anche brevi interruzioni nella catena del freddo o discostamenti dalla temperatura ottimale andranno a compromettere qualità e sicurezza del prodotto al consumatore.

Una gestione ottimale della catena del freddo per i prodotti freschi dalla produzione al consumo può portare sia a notevoli miglioramenti della qualità al consumatore del prodotto che a notevoli risparmi energetici: questi risparmi si possono ottenere direttamente risparmiando energia nell'ottenere determinate storie termiche del prodotto, per esempio approcciando il problema come nell'obiettivo D2 in cui si utilizzano materiali a cambiamento di fase per ridurre i consumi energetici delle celle refrigerate. In questo obiettivo si mira direttamente a sviluppare un sistema di monitoraggio automatico del prodotto fresco che attraverso la conoscenza dei parametri più importanti che determinano poi la shelf life dello, stesso, (temperatura e caratteristiche dell'atmosfera in cui viene conservato) faciliti l'individuazione dei miglioramenti da apportare lungo la catena di freddo per ottimizzarne appunto la gestione, ed è proprio con questo approccio che il risparmio energetico può essere coniugato col miglioramento della qualità finale del prodotto. L'anello di collegamento critico tra lo sviluppo di monitoraggio automatico e l'ottimizzazione nella gestione della catena del freddo sono opportuni modelli che possano fornire una stima della shelf life del prodotto a partire dai dati ottenuti dal sistema di monitoraggio automatico.

Un esempio molto interessante di modello in grado di predire la shelf life rimanente della lattuga cresciuta in serra a partire dalla conoscenza della sua storia termica è stato sviluppato da Lin e Block [3] utilizzando reti neurali. In Figura 1.4 sono riportati i dati sperimentali che mostrano la shelf life complessiva della lattuga (*Lactuca sativa L.*) cresciuta in serra e conservata a temperatura costante fino alla determinazione della shelf life effettiva. La figura mostra chiaramente che anche nelle condizioni ideali di conservazione a temperatura costante, soprattutto a 1° e 5°C, la shelf life complessiva varia in modo sostanziale. Gli autori

attribuiscono questa variabilità genericamente a fattori pre-raccolta, ma in altri termini si può vedere questa pronunciata variabilità come la mancanza di altri parametri importanti oltre la temperatura, unico parametro effettivamente controllato nella sperimentazione riportata in Figura 1.4. In secondo luogo, bisogna considerare che nella pratica commerciale anche le temperature di conservazione variano lungo la catena di distribuzione dal produttore al consumatore, quindi ci sono amplissimi margini per ottimizzare la gestione della catena del freddo puntando contemporaneamente alla riduzione dei consumi energetici ed alla qualità finale del prodotto se si lavora sinergicamente allo sviluppo di sistemi automatici per la raccolta di dati e modelli che possano valutare la shelf life del prodotto con sempre maggior accuratezza[4-7].

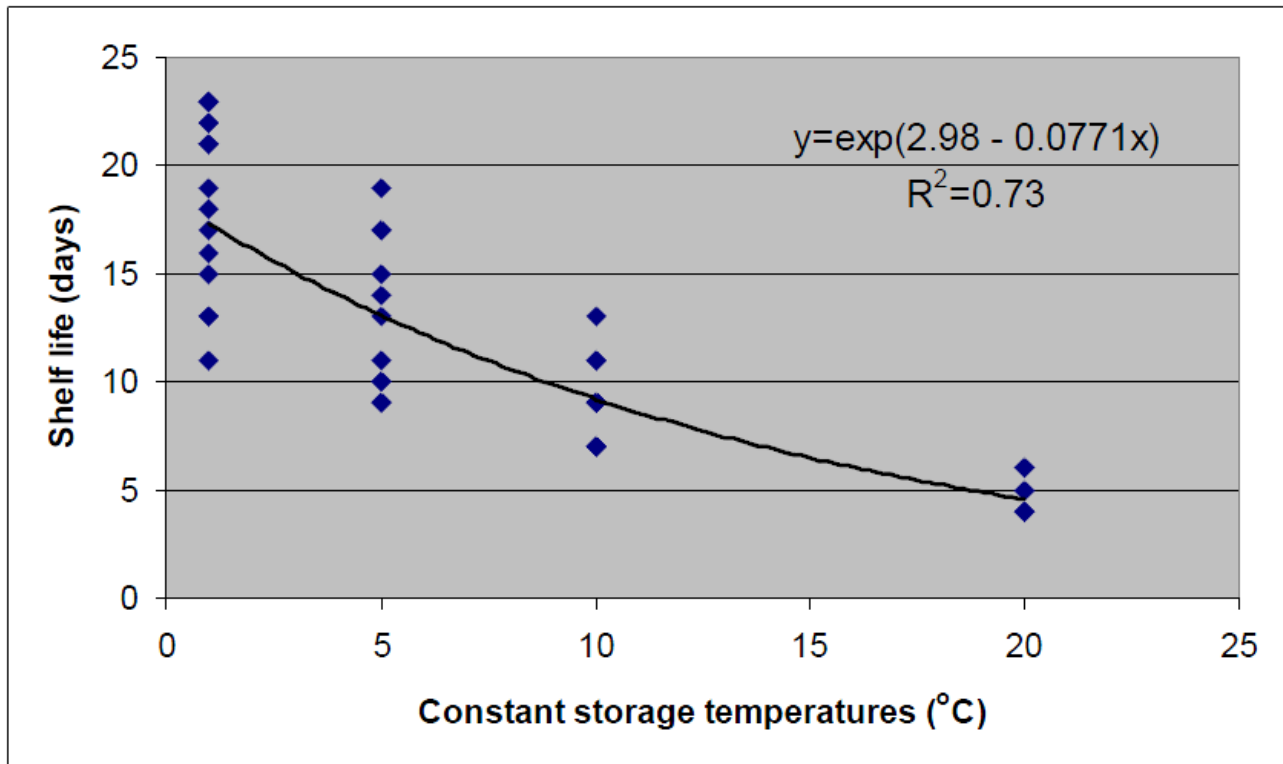


Figura 1.4: Shelf life complessiva (asse y) di lattuga fresca in funzione di una temperatura costante di conservazione (asse x) a 1°, 5°, 10° o 20°C. L'equazione esponenziale è ricavata dai dati sperimentali (rombi) utilizzando un'opportuno software [3].

Ne consegue che il sistema automatico di monitoraggio del prodotto fresco dovrebbe fornire ai modelli per la stima della shelf life oltre alla storia termica del prodotto possibilmente lungo tutta la catena di distribuzione anche qualche altro parametro che possa fare da "marker" dello stato del prodotto. Gli approcci più utilizzati finora trovati in letteratura seguono due filoni principali esemplificabili con lo sviluppo di nasi elettronici dedicati al monitoraggio dell'evoluzione dell'impronta odorosa del prodotto [8-12], oppure lo sviluppo di un sistema di sensori wireless per il monitoraggio della temperatura e della velocità di respirazione[13-19]. Il lavoro di quest'anno è stato focalizzato sullo sviluppo, realizzazione e caratterizzazione di alcuni prototipi di nodi sensoriali wireless che, sfruttando le caratteristiche della "open platform" utilizzata e dei sensori commerciali disponibili, possa fornire oltre la storia termica anche informazioni utili per monitorare lo stato del prodotto anche durante le fasi di stoccaggio e trasporto refrigerato.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Lo scopo di questa attività di ricerca triennale è lo sviluppo di un sistema di monitoraggio automatico e regolazione delle condizioni di esercizio degli impianti frigoriferi per lo stoccaggio ed il trasporto refrigerato dell'ortofrutta al fine di ottimizzare il consumo energetico e migliorare la qualità organolettica dell'ortofrutta.

Il lavoro svolto nel secondo anno è stato sviluppato sulla base dei risultati ottenuti durante il primo anno di lavoro. I principali filoni di ricerca sono stati:

- Esecuzione di campagne sperimentali su vari tipi di ortofrutta monitorati mediante naso elettronico commerciale anche nelle condizioni tipiche di stoccaggio e trasporto refrigerato, utilizzando il laboratorio allestito nel primo anno, col principale obiettivo di ricavare informazioni utili a sviluppare il nostro dispositivo a basso costo;
- l'analisi critica dei risultati ottenuti con il naso elettronico commerciale nelle varie campagne sperimentali insieme ai primi risultati delle varie versioni del nostro dispositivo, realizzato a partire dallo scorso anno utilizzando la "open platform" della Libelium ha consentito di svilupparne i vari elementi compatibilmente con le caratteristiche della "open platform" e i limiti imposti dal campo applicativo;
- realizzazione e caratterizzazioni preliminari di più nodi sensoriali che possano funzionare alimentati solo da batterie al litio trasmettendo i dati dei sensori su di essi montati in modalità wireless.

2.1 Campagne sperimentali su diversi tipi di ortofrutta

Le campagne sperimentali su diversi tipi di frutta sono state effettuate utilizzando per il monitoraggio dell'atmosfera in cui la frutta stessa era conservata il naso elettronico commerciale PEN3 della Aairsense con le celle frigorifero ed i sistemi di campionamento messi a punto nel laboratorio allestito nel corso delle attività svolte nel PAR2012. Per completezza e chiarezza espositiva, riprendiamo lo schema del PEN3 ed i relativi sensori.

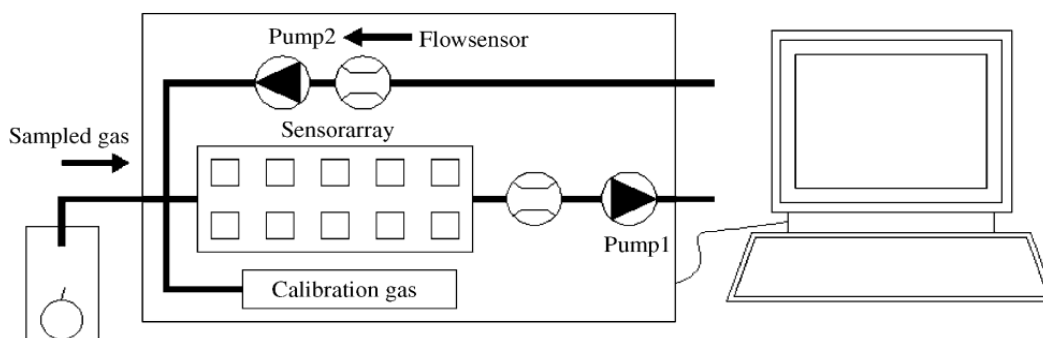


Figura 2.1.1: Schema del PEN3

Tabella 2.1.1: Caratteristiche dei sensori presenti sul PEN3.

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

Grazie alle analisi effettuate si erano definiti i sensori maggiormente significativi per monitorare ogni tipo di frutta analizzata, arrivando a definire la seguente tabella:

Tabella 2.1.2: Sensori maggiormente significativi nelle analisi effettuate.

Frutta\Sensore	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		

Oltre ai test sulla frutta mostrata nella tabelle precedente, sono stati effettuati test anche su altri tipi di frutta ed è stata definita una metodologia di determinazione dei sensori significativi.

2.1.1 Albicocche di diverso tipo: esempio di metodologia di individuazione sensori

Sono state effettuate sperimentazioni con contenitori con tre differenti numeri di albicocche:

- 15 albicocche
- 10 albicocche
- 5 albicocche

E' intuitivo che, indipendentemente dal numero di albicocche contenuto nel barattolo, occorre che l'impronta sensoriale sia sempre la stessa.

Le misure sono state effettuate nell'arco di dieci giorni su albicocche comprate in supermercato. Di seguito riportiamo l'ultima misura effettuata per ogni set con l'impronta sensoriale in evidenza. 15 albicocche:

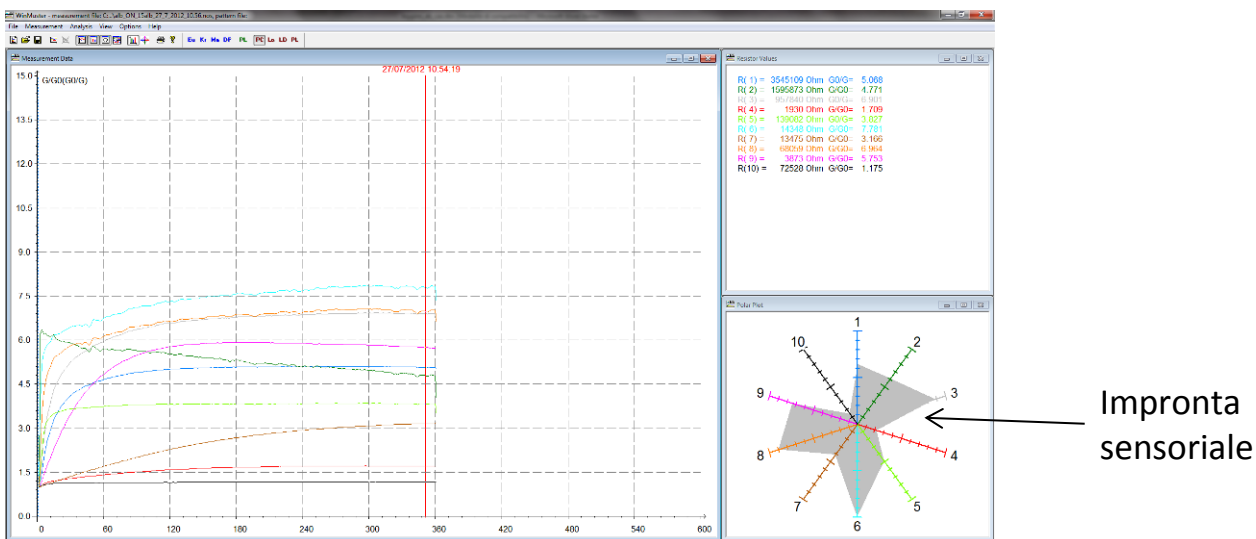


Figura 2.1.2: Albicocche, 15 frutti. Andamento finale dei sensori e relativa impronta generata da Winmuster

10 albicocche:

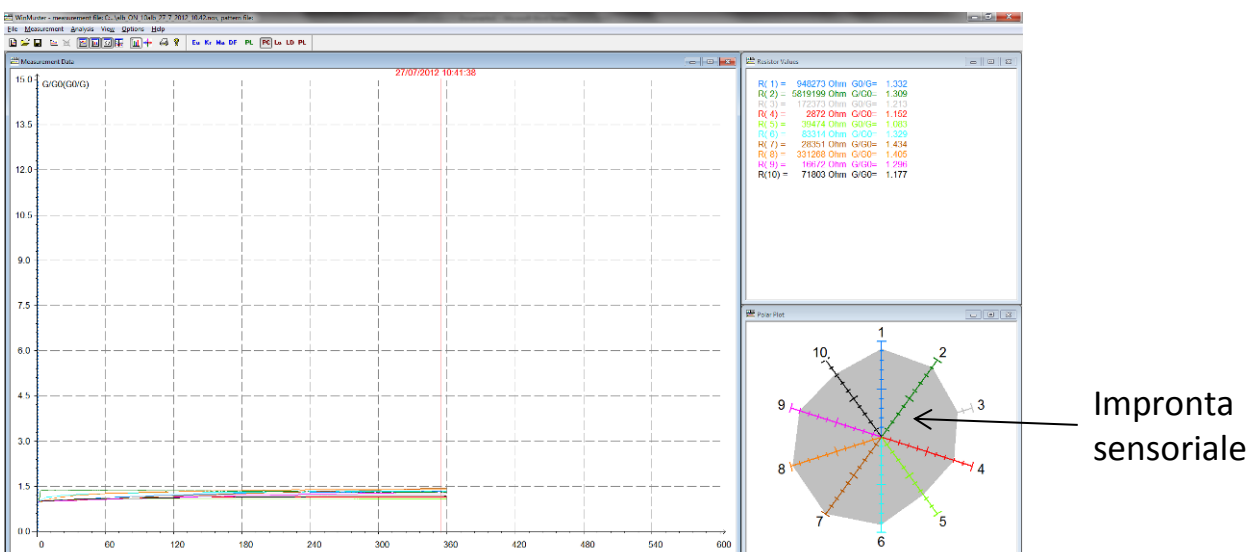


Figura 2.1.3: Albicocche, 10 frutti. Andamento finale dei sensori e relativa impronta

5 albicocche:

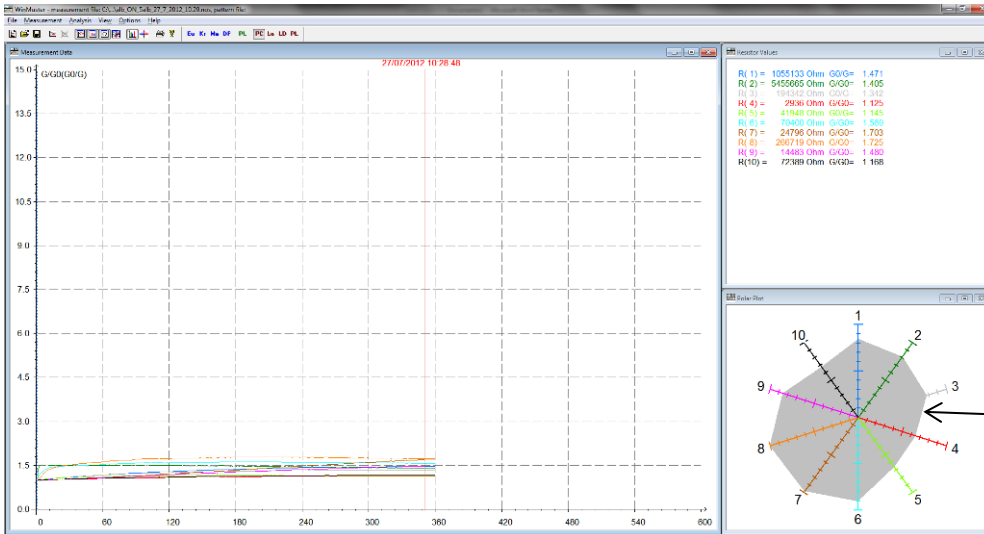


Figura 2.1.4: Albicocche, 5 frutti. Andamento finale dei sensori e relativa impronta generata da Winmuster

E' evidente la differente impronta sensoriale, soprattutto nel caso di 15 albicocche.

Per ovviare a questa impossibilità per il naso elettronico di discernere e classificare correttamente le sostanze indipendentemente dalla loro concentrazione, occorre considerare che, nel caso di basse concentrazioni, è possibile che sensori significativi di una determinata sostanza siano a livelli così bassi che sebbene siano appunto caratteristici della sostanza in esame, si confondano con i segnali di sensori che non sono affatto caratteristici della sostanza in esame.

In questo caso è utile approntare una metodologia di analisi che tenga conto soprattutto dei segnali maggiormente significativi della sostanza in esame. In altre parole occorre determinare una decimazione del numero di sensori escludendo i sensori non rappresentativi.

La metodologia di decimazione o di ottimizzazione del numero di sensori sarà descritta più avanti.

In questo caso mettiamo solo in evidenza che riducendo il numero di sensori da 10 a 5 ed in particolare, scegliendo i sensori 6 8 3 1 9, otteniamo le seguenti immagini:

15 albicocche, sensori 6 8 3 1 9:

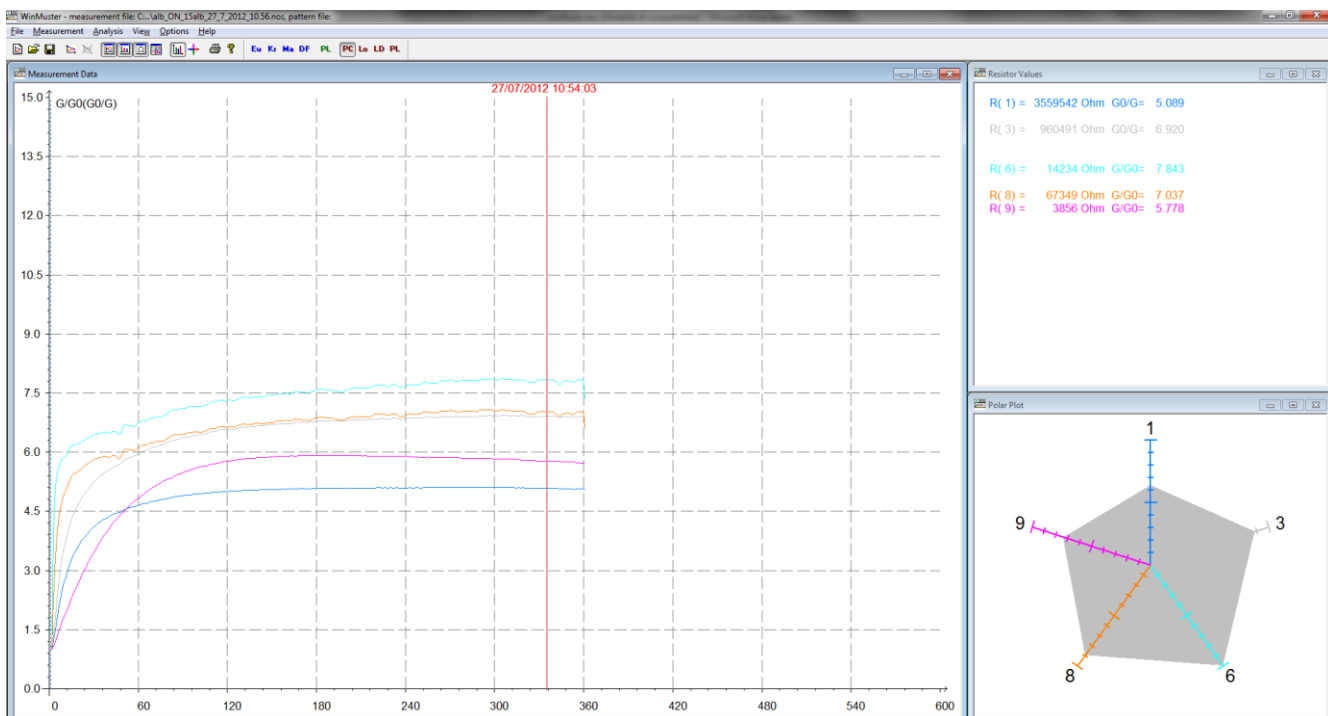


Figura 2.1.5: Albicocche, 15 frutti. Andamento finale dei sensori 6 8 3 1 9 e relativa impronta generata da Winmuster

10 albicocche, stessi sensori:

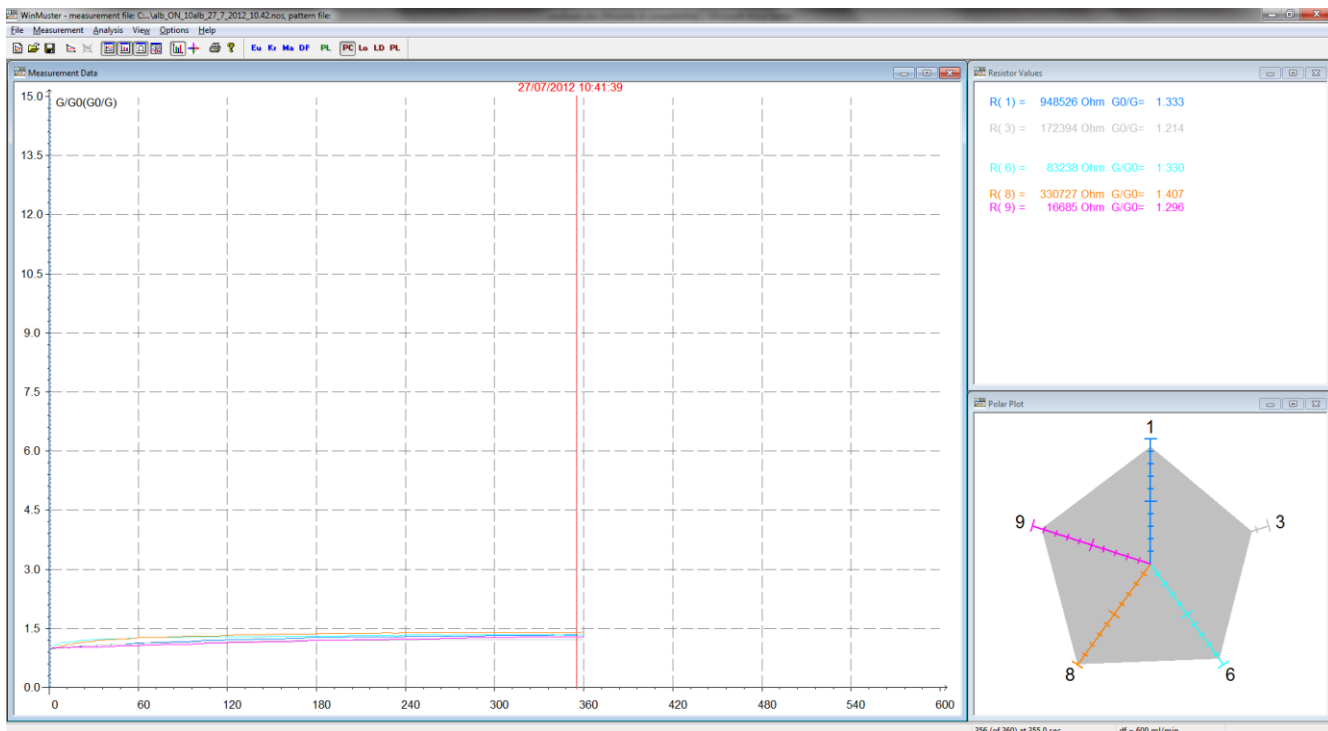


Figura 2.1.6: Albicocche, 10 frutti. Andamento finale dei sensori 6 8 3 1 9 e relativa impronta generata da Winmuster

5 albicocche, stessi sensori:

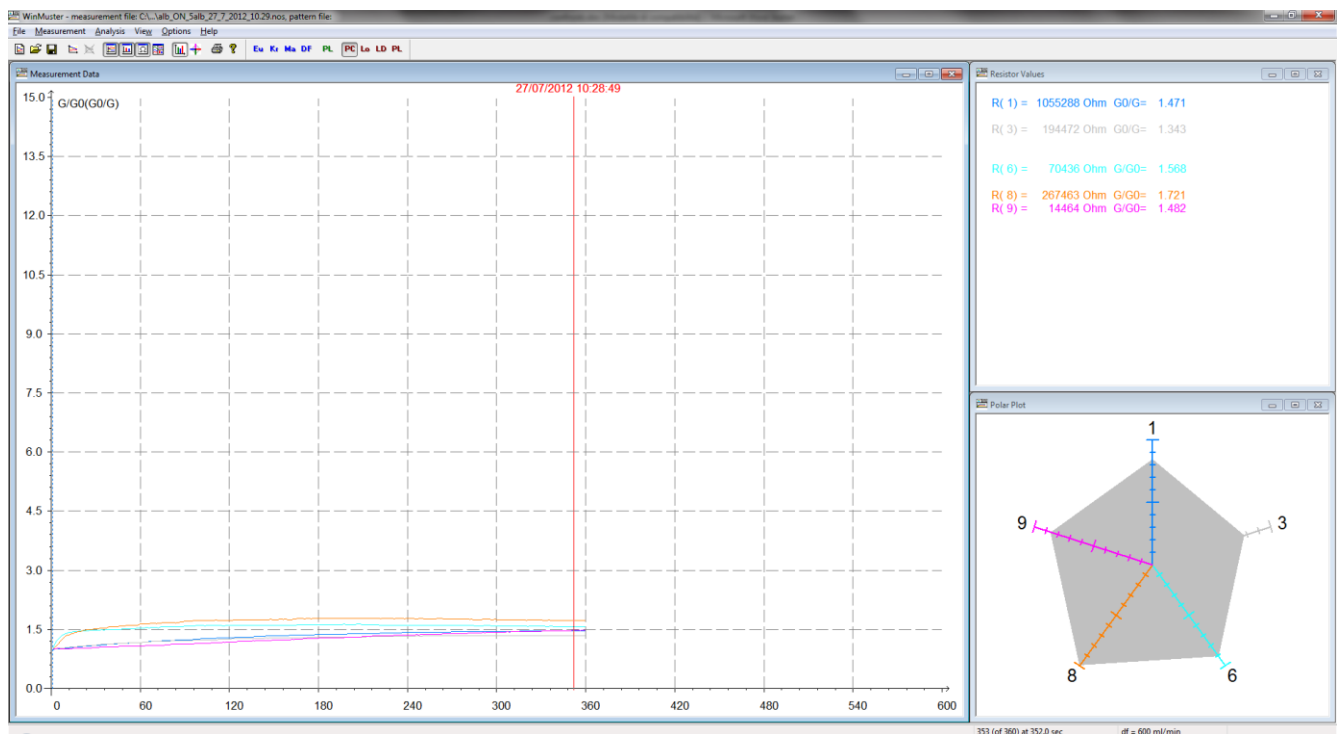


Figura 2.1.7: Albicocche, 5 frutti. Andamento finale dei sensori 6 8 3 1 9 e relativa impronta generata da Winmuster

Come si vede, l'impronta sensoriale è ora la stessa, per forma, indipendentemente dal numero di albicocche. Allo stesso modo, considerando solo i predetti sensori, possiamo determinare l'impronta sensoriale per albicocche biologiche misurate in una campagna parallela e che avevano una differente impronta da quelle biologiche, ottenendo:

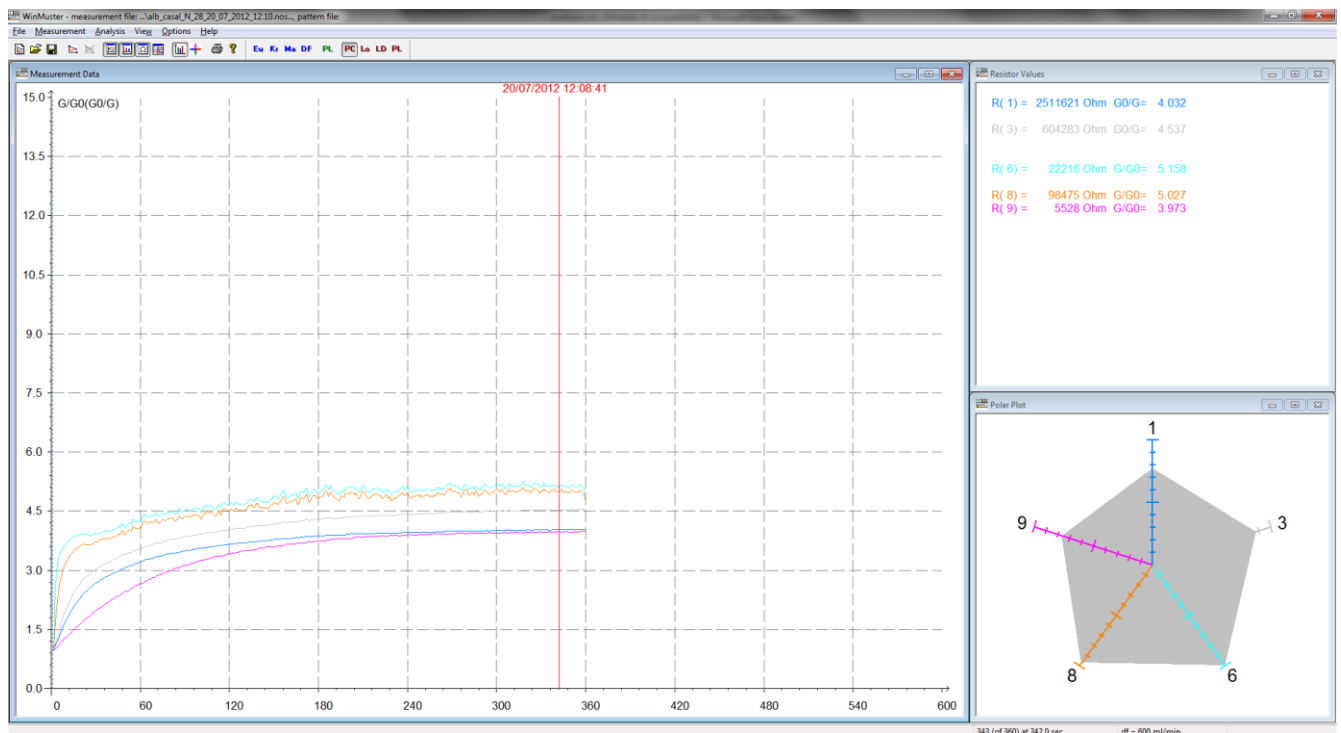


Figura 2.1.8: Albicocche biologiche. Andamento finale dei sensori 6 8 3 1 9 e relativa impronta generata da Winmuster.

L'impronta coincide con quella delle albicocche non biologiche. Con questa riduzione nel numero di sensori, si ottiene la stessa impronta sensoriale di quelle non biologiche. E' importante notare come questa riduzione nel numero di sensori non determina una grossa perdita di informazione, essendo stati considerati i sensori con la più alta varianza. I rimanenti sensori contengono una varianza trascurabile. Allo stesso modo di quanto fatto con le albicocche, possiamo determinare i sensori maggiormente significativi per ogni sostanza in esame. Per le ciliegie otteniamo i sensori 1 3 6 8 9, gli stessi delle albicocche anche se in ordine differente, ma occorre ricordare che in alcune condizioni le PCA di ciliegie e albicocche si sovrappongono, come evidenziato da una figura precedente che qui riportiamo, e quindi è ovvio che i sensori significativi siano gli stessi

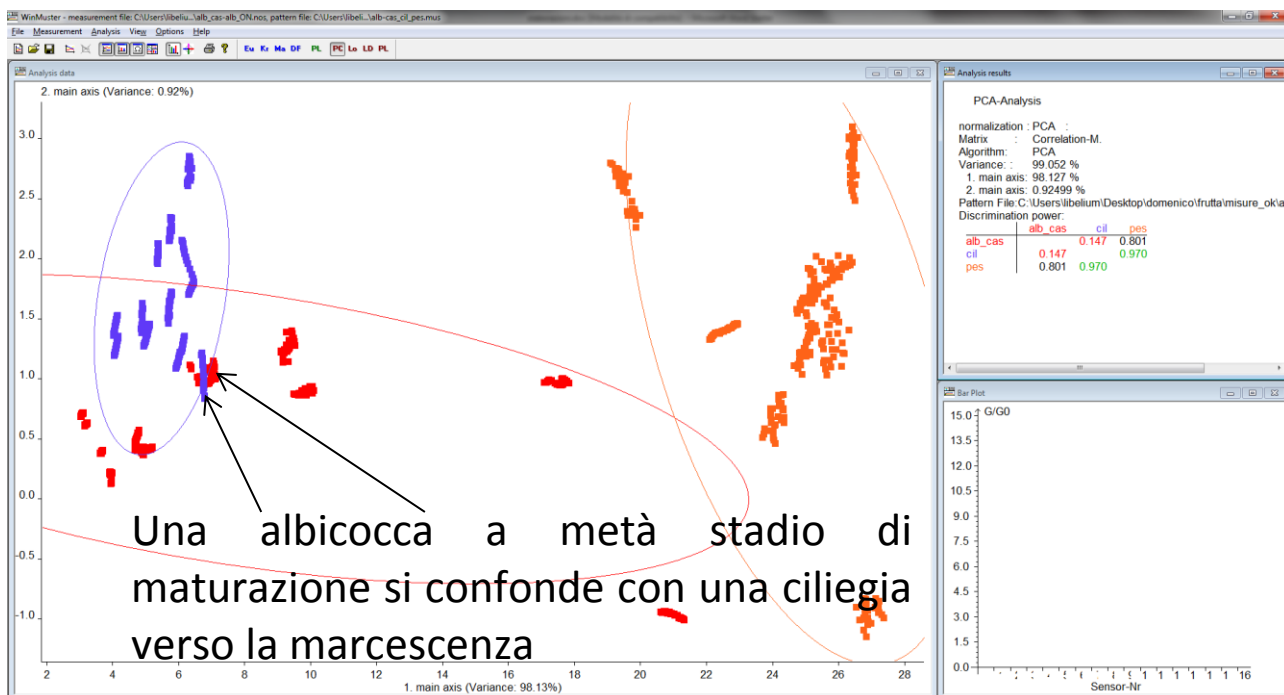


Figura 2.1.9: Confronto degli andamenti della PCA durante la sperimentazione sulle albicocche biologiche, colore rosso, ciliegie, blu e pesche, arancione.

Per l'uva i sensori significati sono i seguenti 9 7 6 8 1:

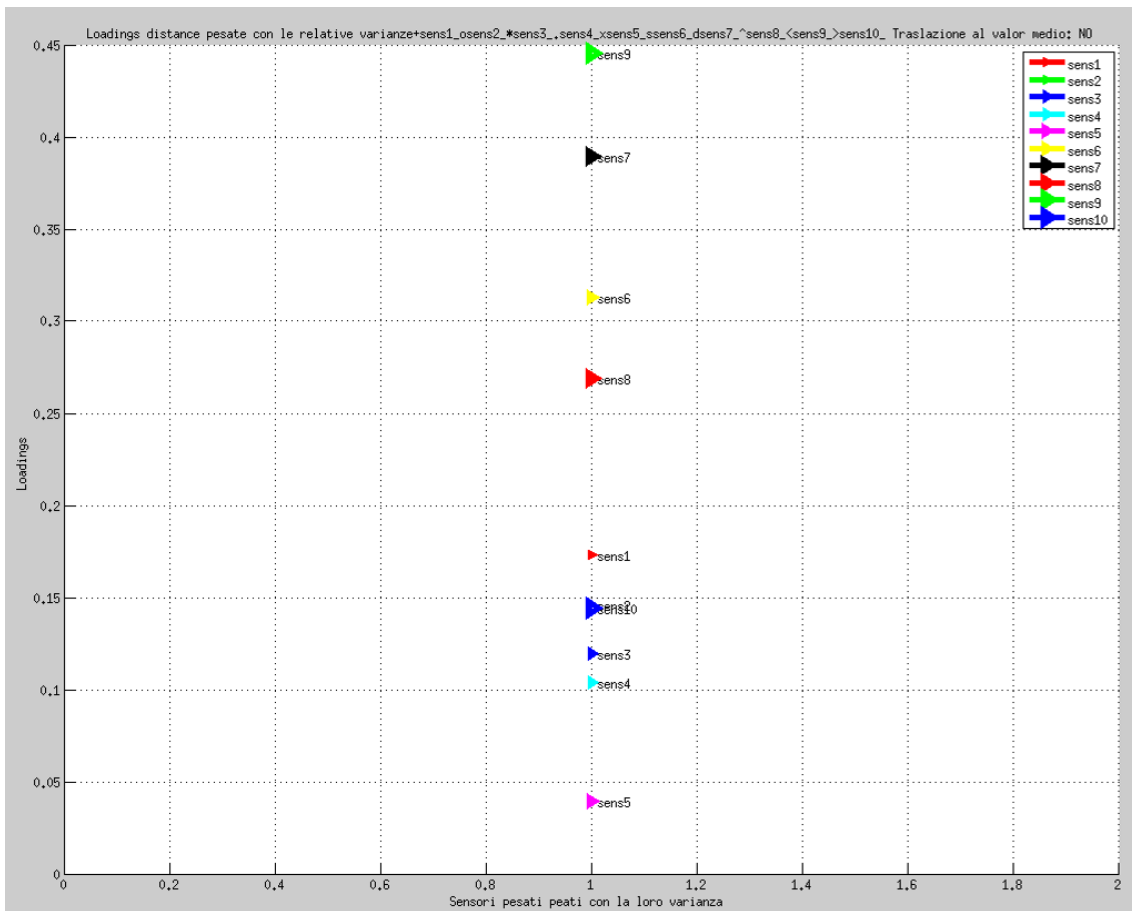


Figura 2.1.10: Sensori, loadings, calcolati dalla sperimentazione sull’uva, ordinati secondo la loro distanza dal centro delle coordinate nel loadings plot.

Per le arance 3 6 9 8 2:

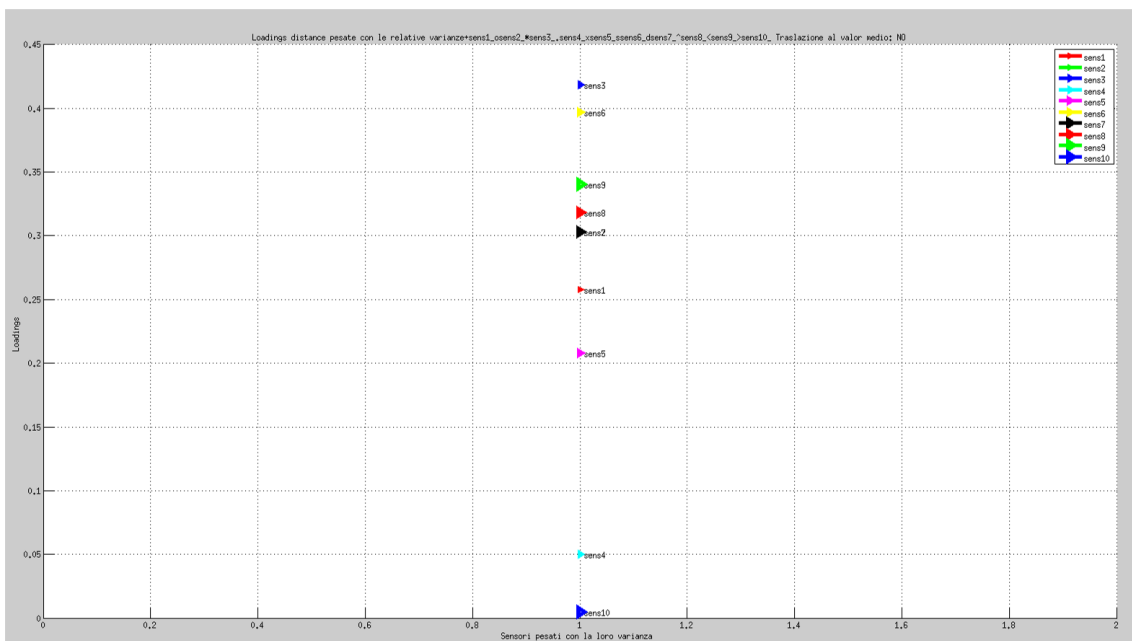


Figura 2.1.11: Sensori, loadings, calcolati dalla sperimentazione sulle arance, ordinati secondo la loro distanza dal centro delle coordinate nel loadings plot.

Per le pesche 2 6 8 3-9:

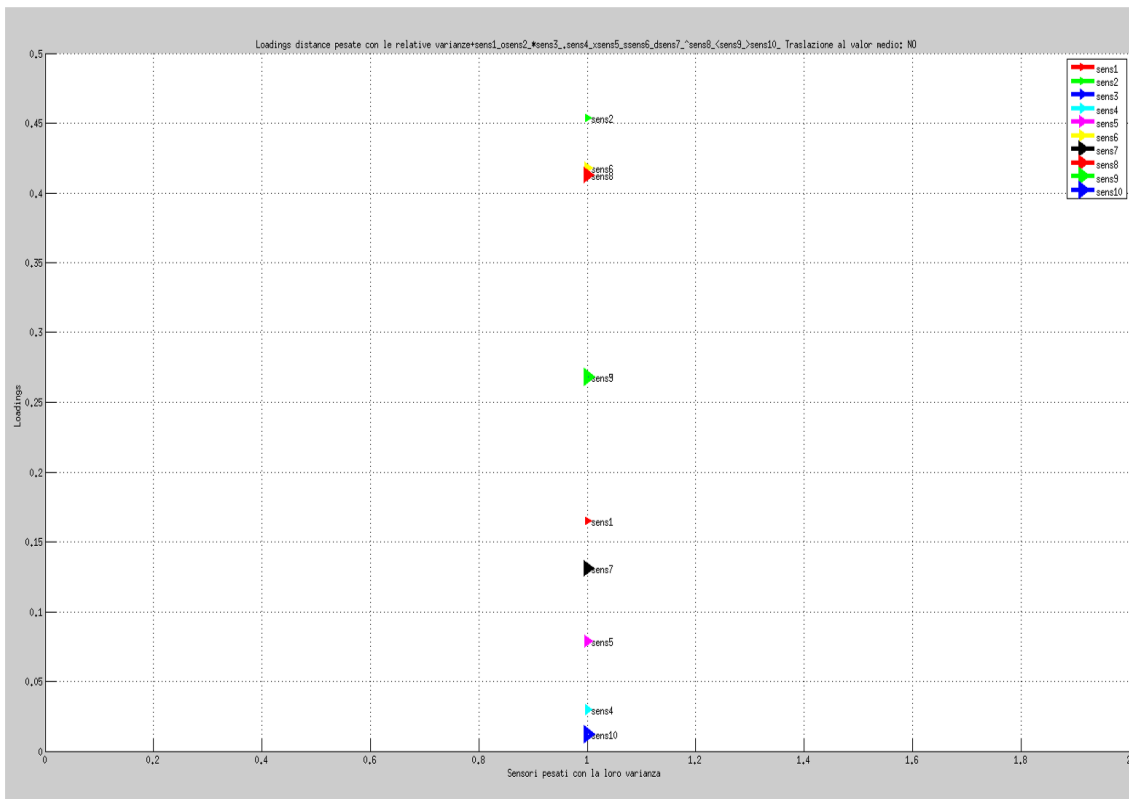


Figura 2.1.12: Sensori, loadings, calcolati dalla sperimentazione sulle pesche, ordinati secondo la loro distanza dal centro delle coordinate nel loadings plot.

A titolo di esempio, possiamo considerare solo alcuni valori dei loading pesati con la loro varianza: se consideriamo, ad esempio, i primi k sensori con maggior valore otteniamo la seguente tabella.

Tabella 2.1.3: Corrispondenza, nel caso delle pesche, tra i loadings con il loro valore ed il contenuto informativo dei primi k sensori

Valore	Sensore	Totale informazione con i primi 3 sensori	Totale informazione con i primi 4 sensori	Totale informazione con i primi 5 sensori	Totale informazione con i primi 6 sensori
0.46	2	60%	71%	83%	90%
0.43	6				
0.425	8				
0.27	9				
0.27	3				
0.17	1				
0.13	7				
0.08	5				
0.025	4				
0.0015	10				
Totale					
2.26					

Allo stesso modo si ottengono le tabelle relative agli altri frutti in esami con i valori pressoché identici. Si nota come, considerando solo 5 sensori, la quantità di informazione è intorno all'83%, relativamente alta.

2.1.2 Clementine. Mandarino biologico tardivo di Ciaculli

Sono stati analizzati trenta clementine. Le misure sono state effettuate ponendo le clementine in contenitori di 3L alla temperatura di 6 °C. Le misure hanno avuto luogo per un arco di 15 giorni. Preliminarmente sono state fatte delle prove per verificare che lo spazio di testa raggiungesse uno stato stabile. Si è verificato che in 4 ore lo spazio di testa si riequilibrava completamente. Sono stati settati quindi tempi di misura di 10 minuti con un intervallo di misura di 4 ore sullo stesso barattolo. Il contenitore è stato dotato di un coperchio con due aperture, una connessa al PEN3 ed un'altra connessa alla camera contenete tutti e tre i contenitori per non creare depressione durante l'aspirazione. Prima dell'ingresso al PEN3, si è interposto un filtro in teflon per eliminare eventuali spore che si possano formare nella camera di test. Mostriamo alcuni grafici significativi delle misure e relative elaborazioni.

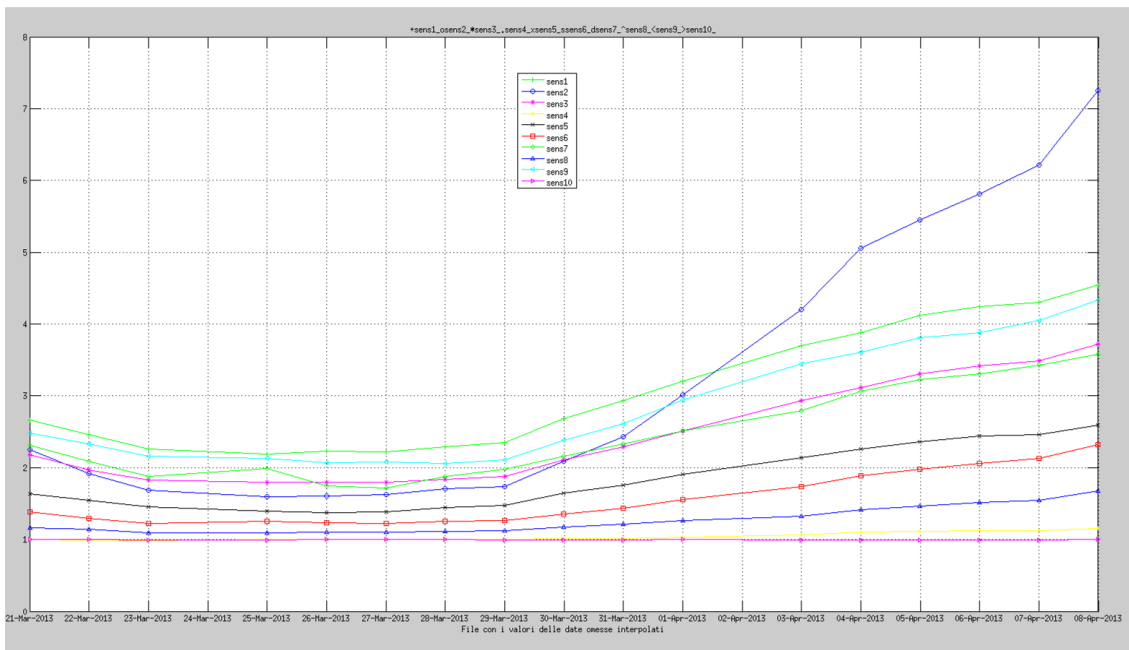


Figura 2.1.13: Clementine tal quali. Andamento giornaliero dei sensori durante tutta la sperimentazione.

Sono stati considerati gli ultimi 50 punti per ogni misura.

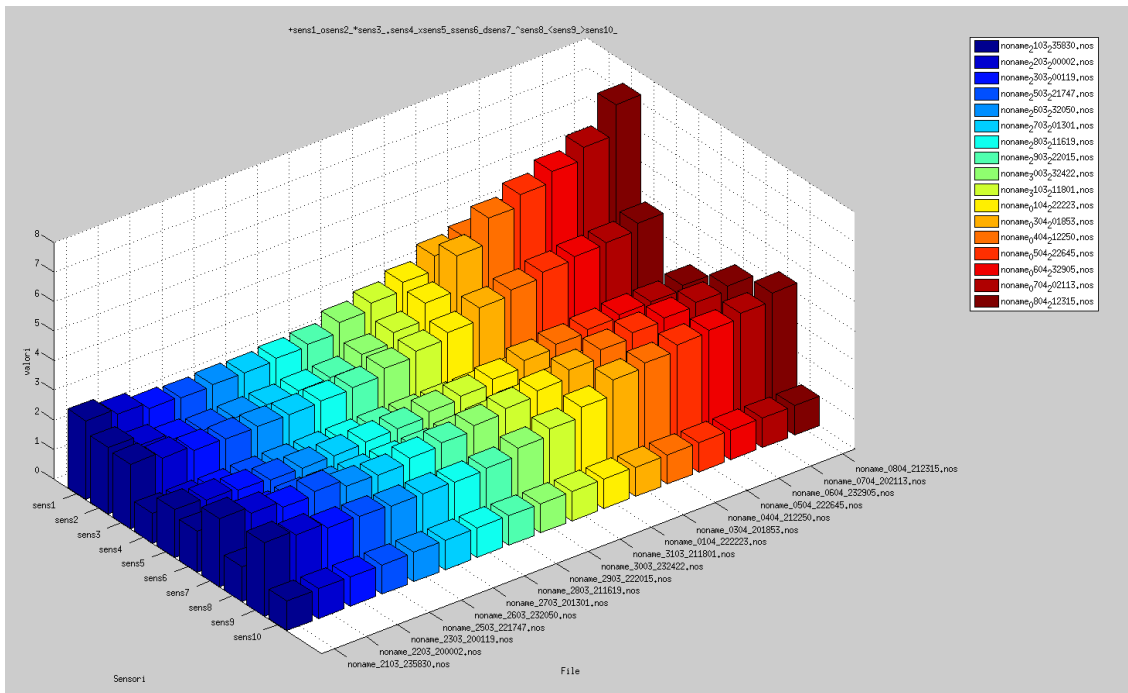


Figura 2.1.14: Clementine tal quali. Grafico a barre corrispondente al grafico precedente.

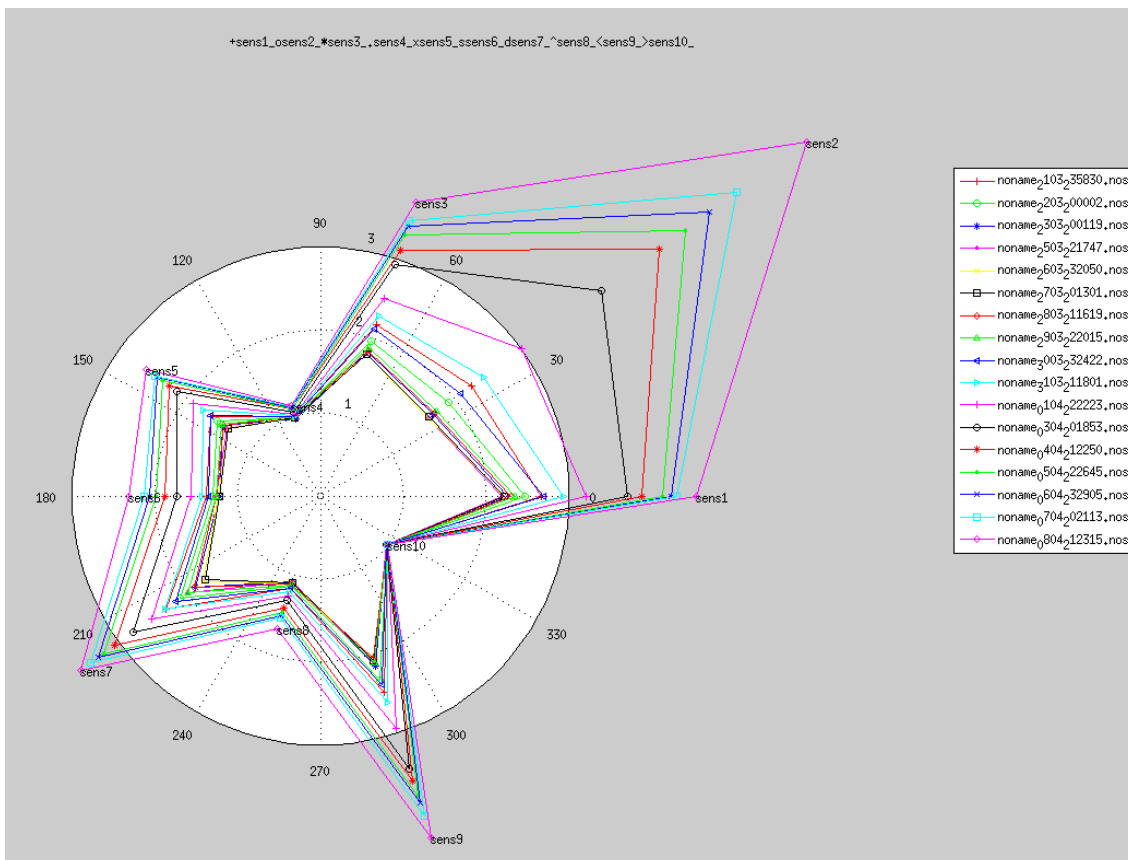


Figura 2.1.15: Clementine tal quali. Andamento giornaliero della impronta sensoriale durante tutta la sperimentazione corrispondente ai valori dei sensori dei due grafici precedenti.

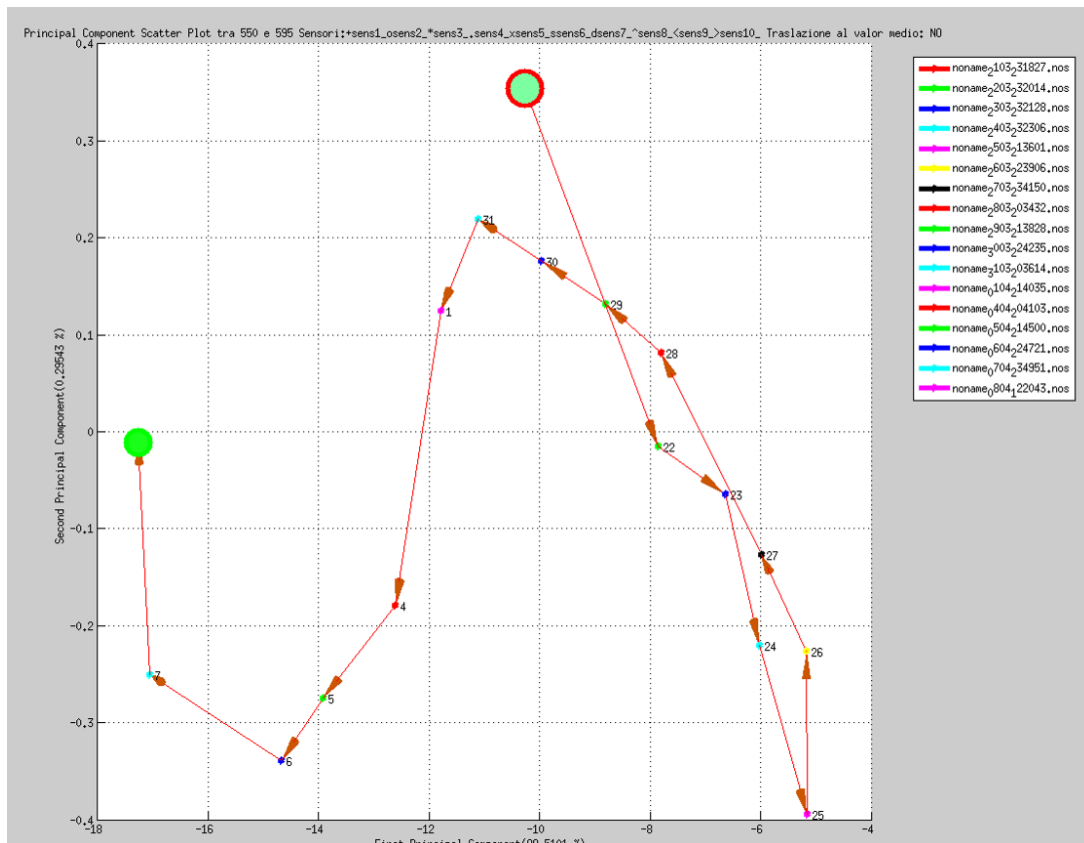


Figura 2.1.16: Clementine tal quali. Andamento giornaliero della PCA durante tutta la sperimentazione.

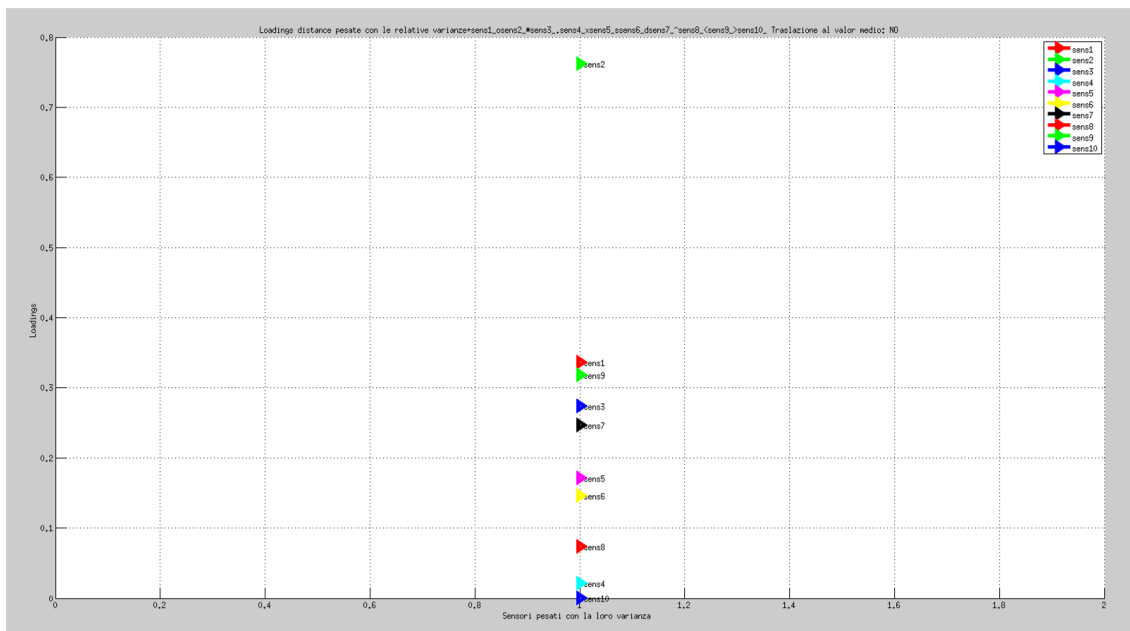


Figura 2.1.17: Clementine tal quali. Loadings calcolati dalla PCA.

E utilizzando solo i primi 3 sensori:

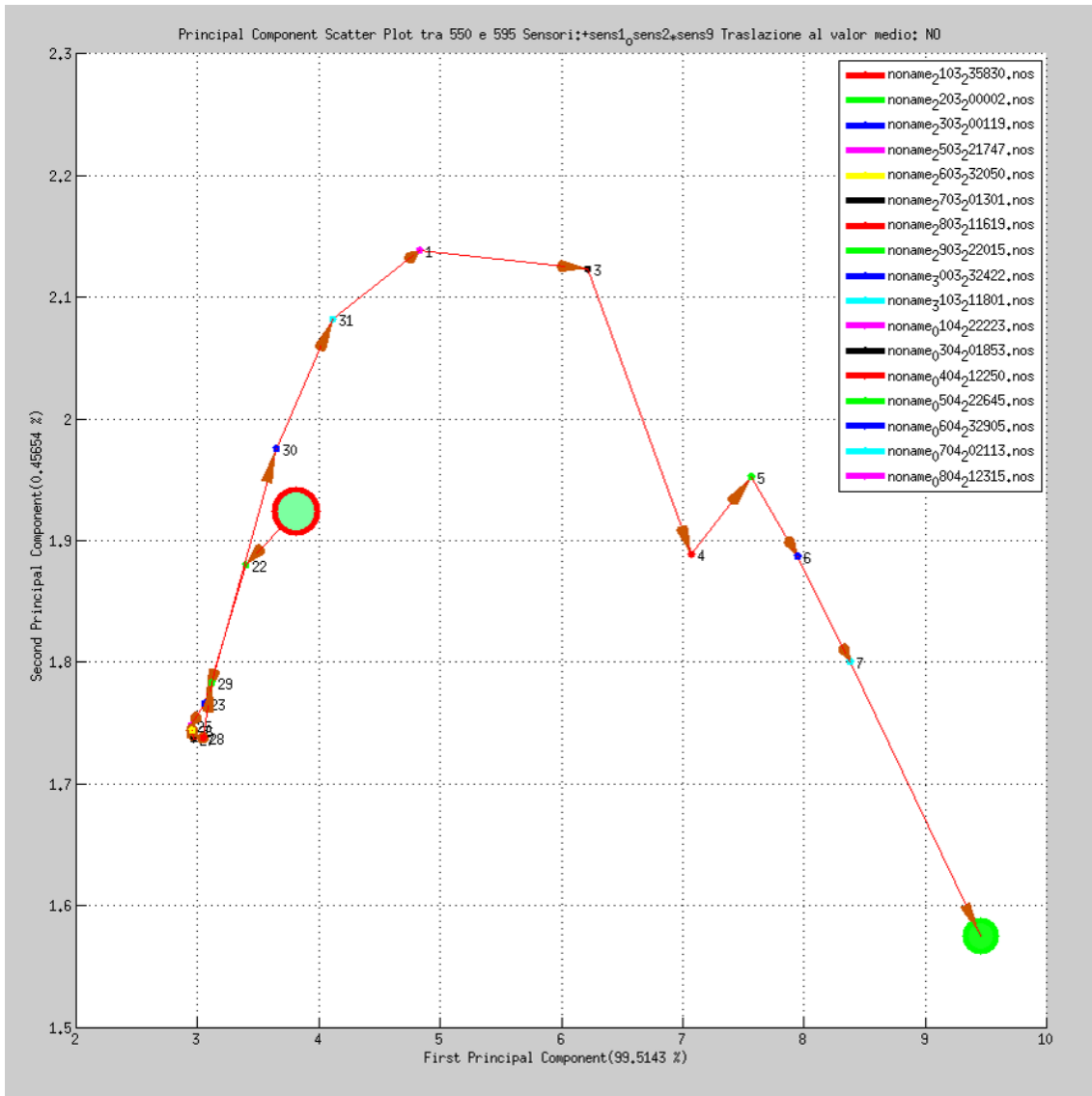


Figura 2.1.18: Clementine tal. PCA calcolata utilizzando solo i primi 3 sensori, 2, 9 e 1.

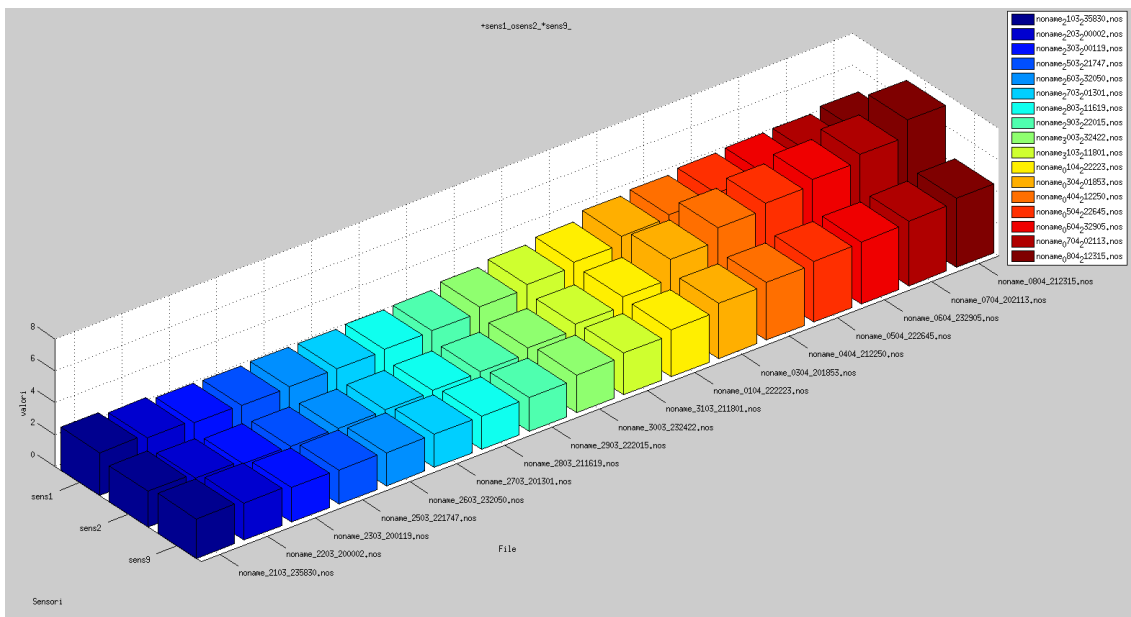


Figura 2.1.19: Clementine tal quali. Andamento dei primi 3 sensori, 2, 9 e 1.

Con i loadings in 3D:

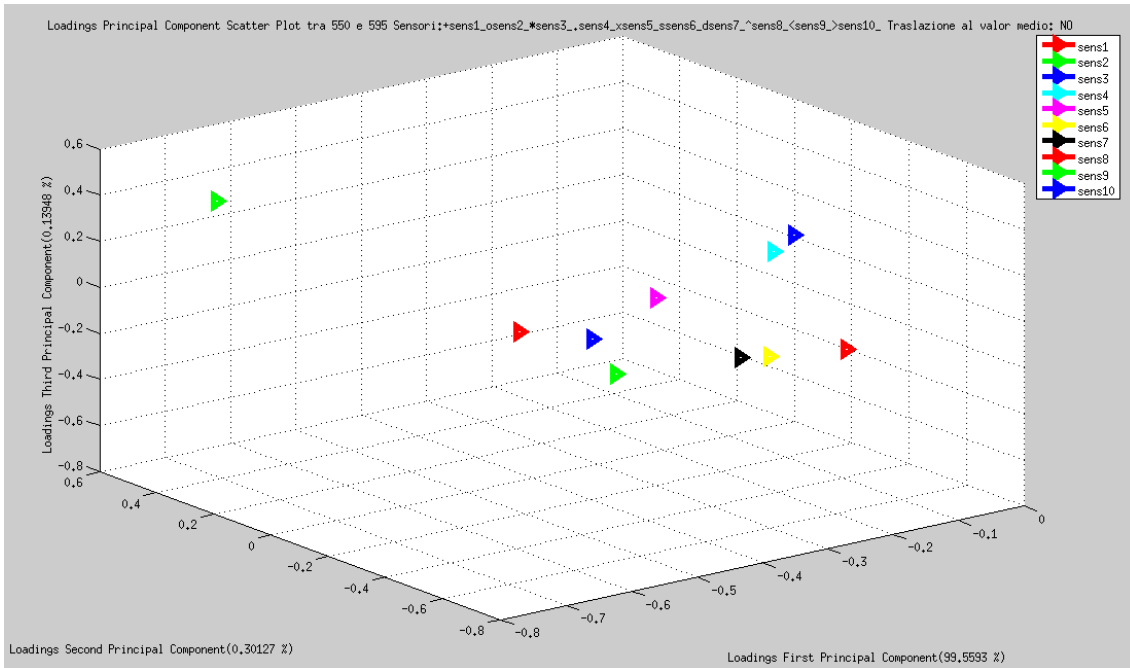


Figura 2.1.20: Loadings plot in 3D delle clementine tal quali

A titolo di esempio, possiamo considerare solo alcuni valori dei loading pesati con la varianza, così come fatto in precedenza.

Tabella 2.1.4: Corrispondenza, nel caso delle clementine tal quali, tra i loadings con il loro valore ed il contenuto informativo dei primi k sensori.

Valore	Sensore	Totale informazione con i primi 3 sensori	Totale informazione con i primi 4 sensori	Totale informazione con i primi 5 sensori	Totale informazione con i primi 6 sensori	Totale informazione con i primi 7 sensori	Totale informazione con i primi 8 sensori	Totale informazione con i primi 9 sensori
0.8	2	60%	70%	78%	87%	93%	98%	99.8%
0.35	9							
0.25	7							
0.23	6							
0.22	3							
0.20	1							
0.15	8							
0.12	5							
0.03	4							
0.005	10							

2.1.3 Clementine di origine spagnola

Le clementine sono state acquistate in un supermercato sono state caratterizzate senza sottoporle ad alcun trattamento.

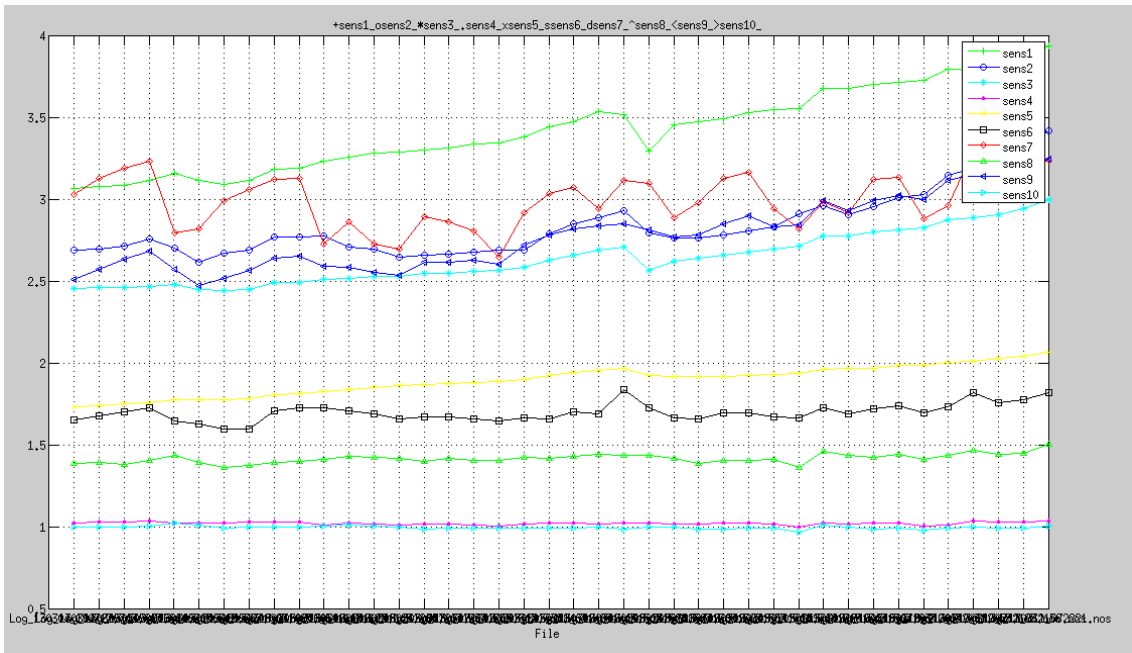


Figura 2.1.21: Clementine di origine spagnola. Andamento giornaliero dei sensori durante tutta la sperimentazione. Sono stati considerati gli ultimi 50 punti per ogni misura.

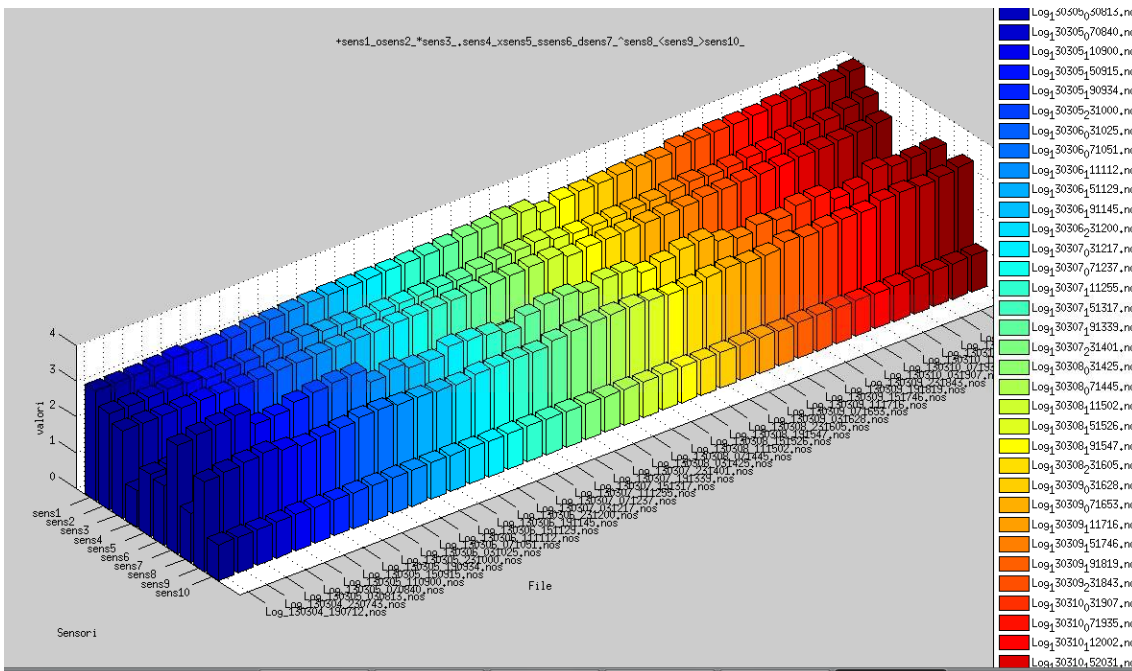


Figura 2.1.22: Clementine di origine spagnola. Grafico a barre corrispondente al grafico precedente.

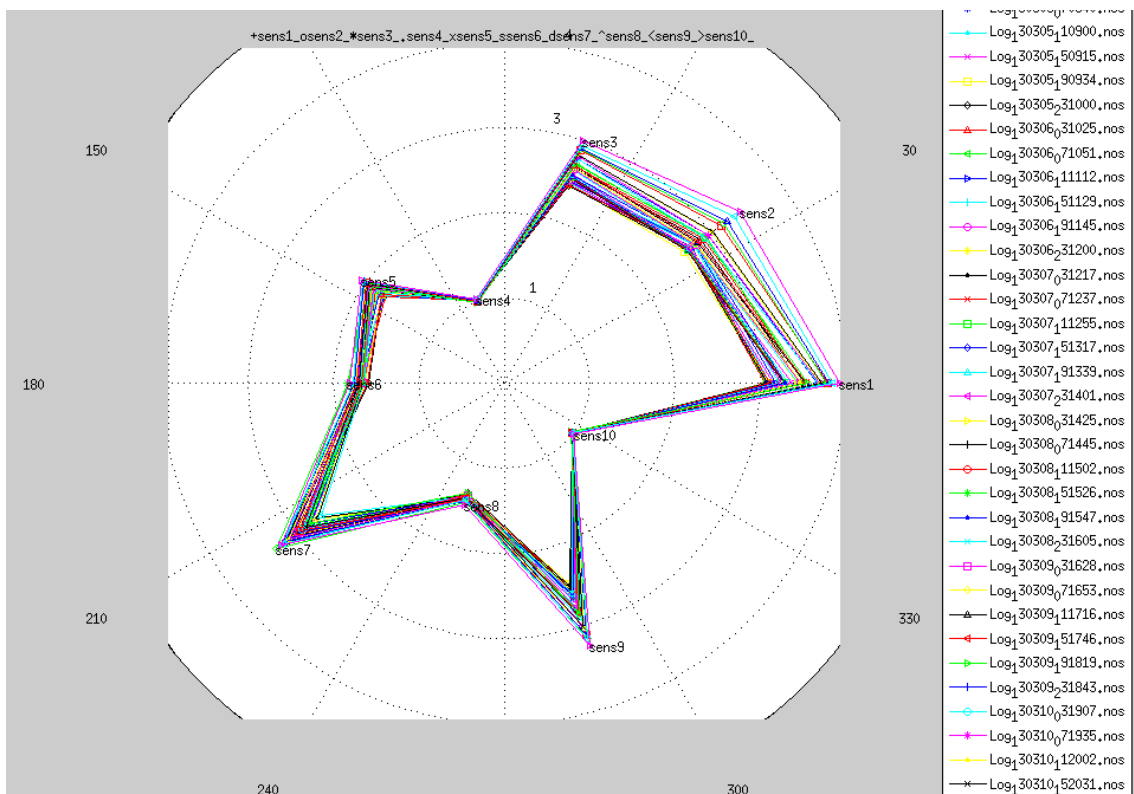


Figura 2.1.23: Clementine di origine spagnola. Andamento giornaliero della impronta sensoriale durante tutta la sperimentazione corrispondente ai valori dei sensori dei due grafici precedenti.

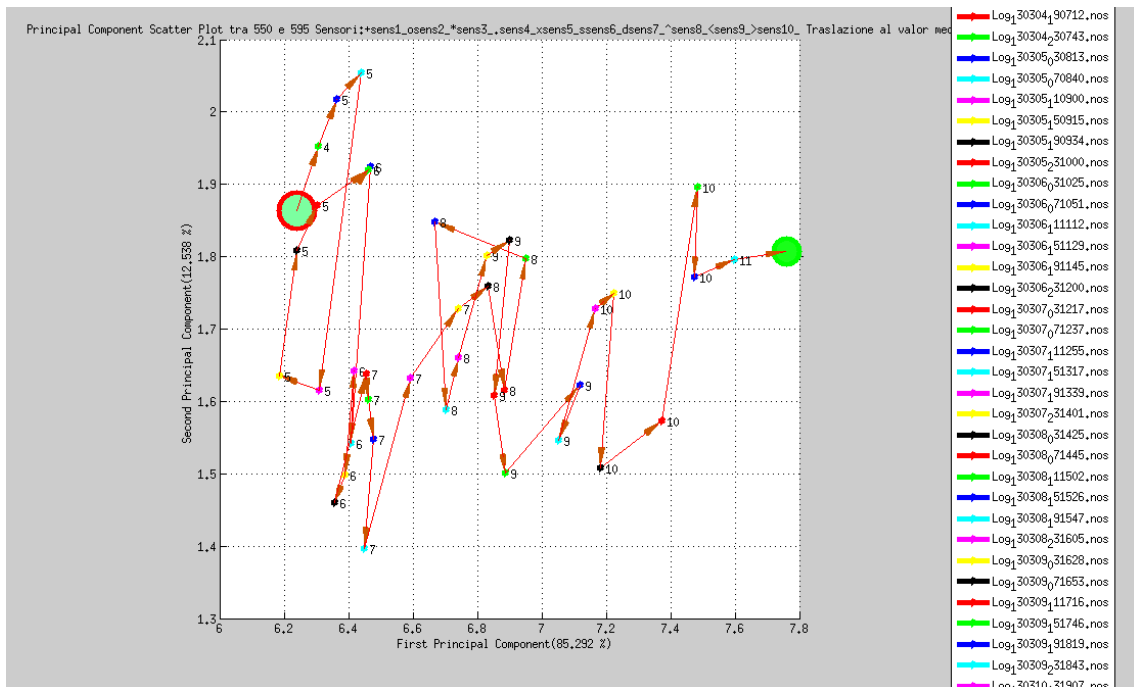


Figura 2.1.24: Clementine di origine spagnola. Andamento giornaliero della PCA durante tutta la sperimentazione.

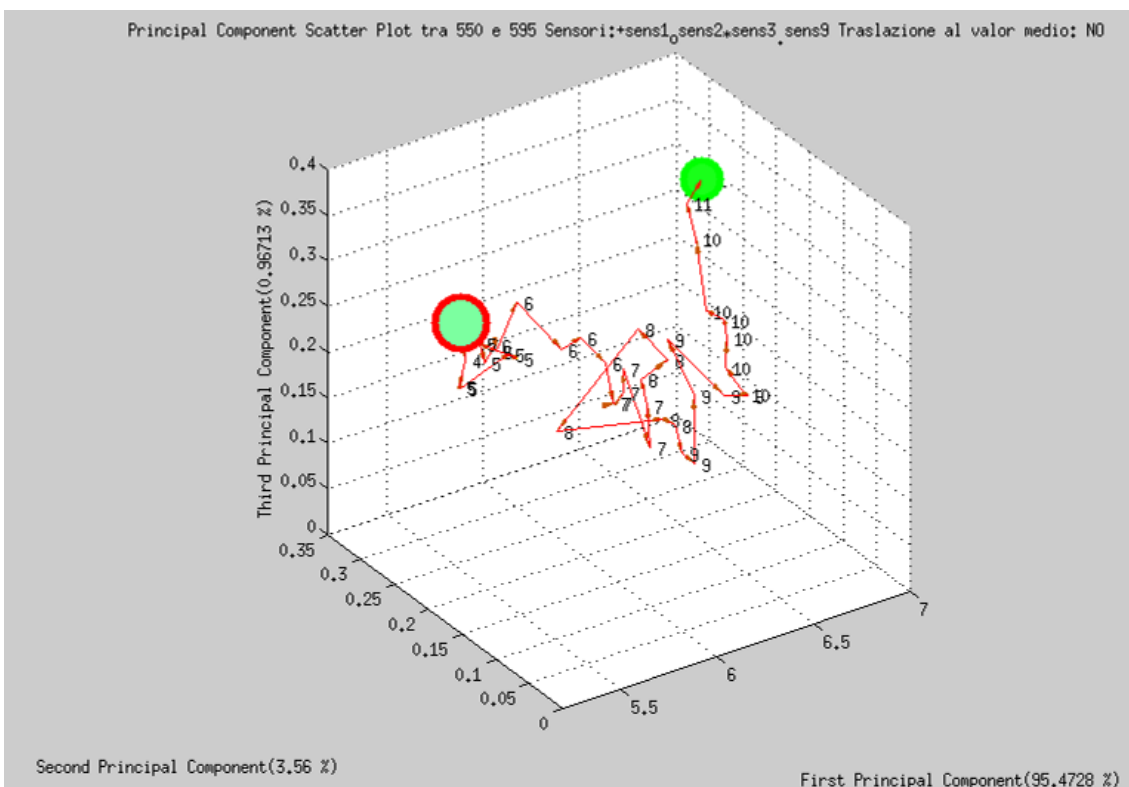


Figura 2.1.25: Clementine di origine spagnola. Andamento in 3D giornaliero della PCA durante tutta la sperimentazione.

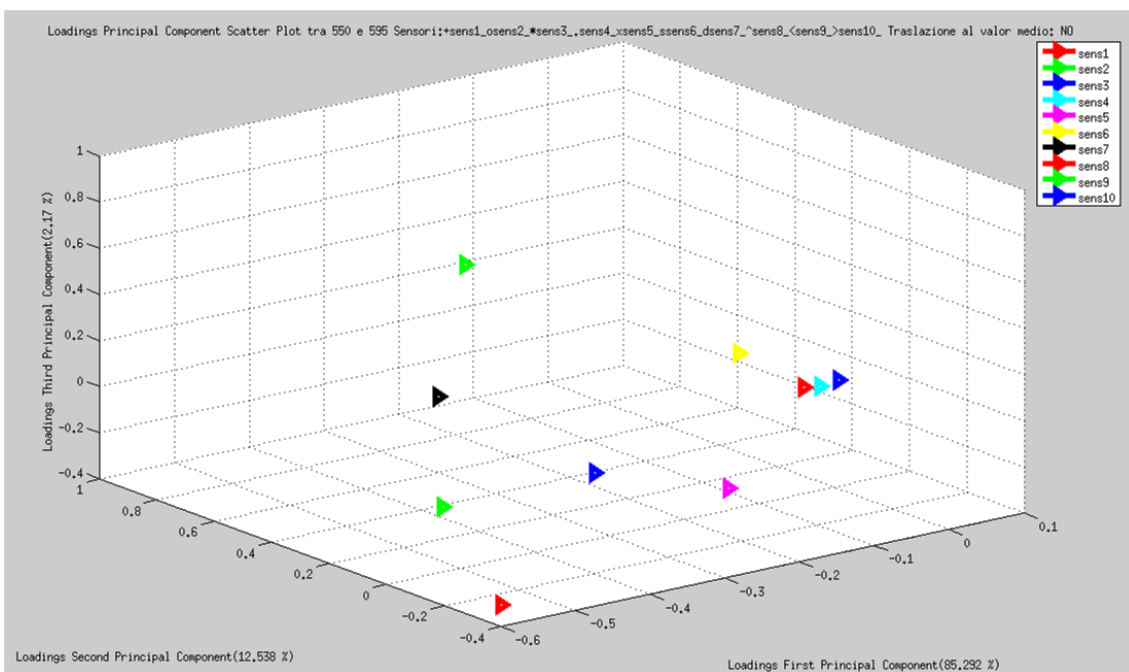


Figura 2.1.26: Clementine di origine spagnola. Andamento in 3D giornaliero dei loadings generati dalla PCA.

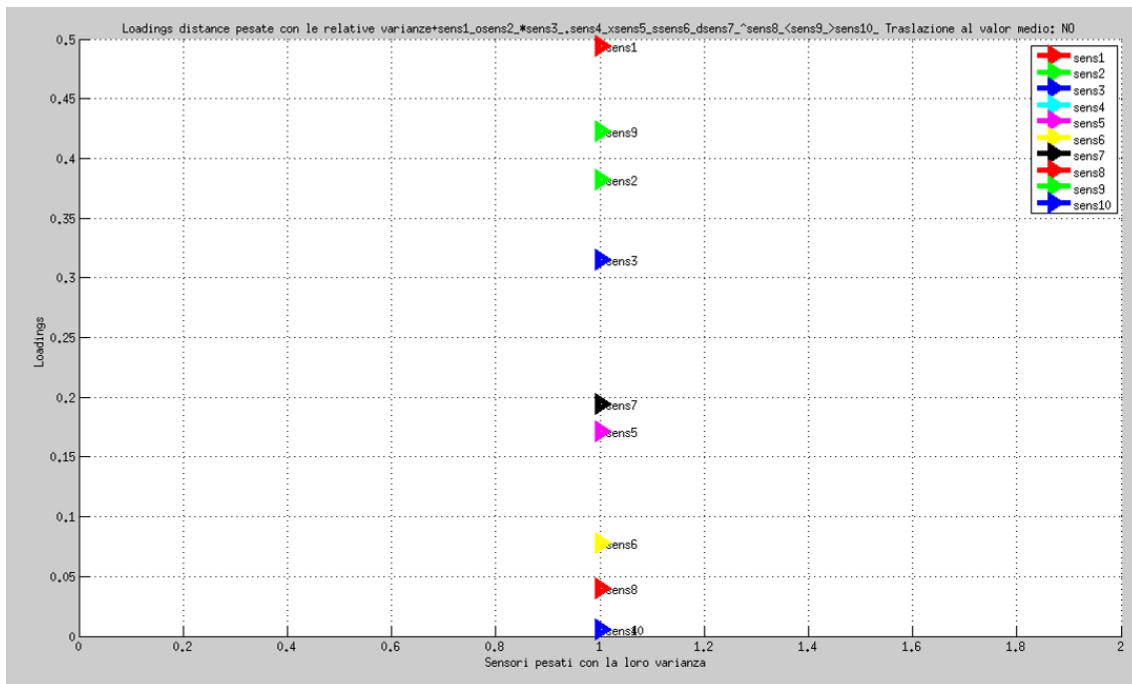


Figura 2.1.27: Clementine di origine spagnola. Loadings calcolati dalla PCA.

In questo caso i sensori sono i sensori 1 9 2 3 7, differenti da quelli delle clementine biologiche. Ciò significa che il naso elettronico riesce non solo a distinguere tra i vari tipi di frutta ma anche tra due varietà della stessa frutta.

2.1.4 Fragole biologiche del Metaponto

Un chilo di fragole biologiche del Metaponto è stato misurato ponendo le clementine in contenitori di 3L alla temperatura di 6 °C. Le misure sono state effettuate nell’arco di 15 giorni.

Preliminarmente sono state fatte delle prove per verificare che lo spazio di testa raggiungesse uno stato stabile. Si è verificato che in 4 ore lo spazio di testa si riequilibra completamente. Sono stati settati quindi tempi di misura di 10 minuti con un intervallo di misura di 4 ore sullo stesso barattolo. Prima dell’ingresso al PEN3, si è interposto anche in questo caso, un filtro in teflon per eliminare eventuali spore che si possano formare nella camera di test.

Di seguito sono mostrate le foto delle fragole alla fine della sperimentazione.

Mostriamo ora gli andamenti dei sensori, le impronte, l’analisi delle PCA, loading delle misure con i rispettivi grafici anche riferiti ai 3 maggiori sensori.

I sensori maggiormente significativi risultano essere i sensori 2 6 8 1 3.



Figura 2.1.28: Fragole tal quali alla fine del test.

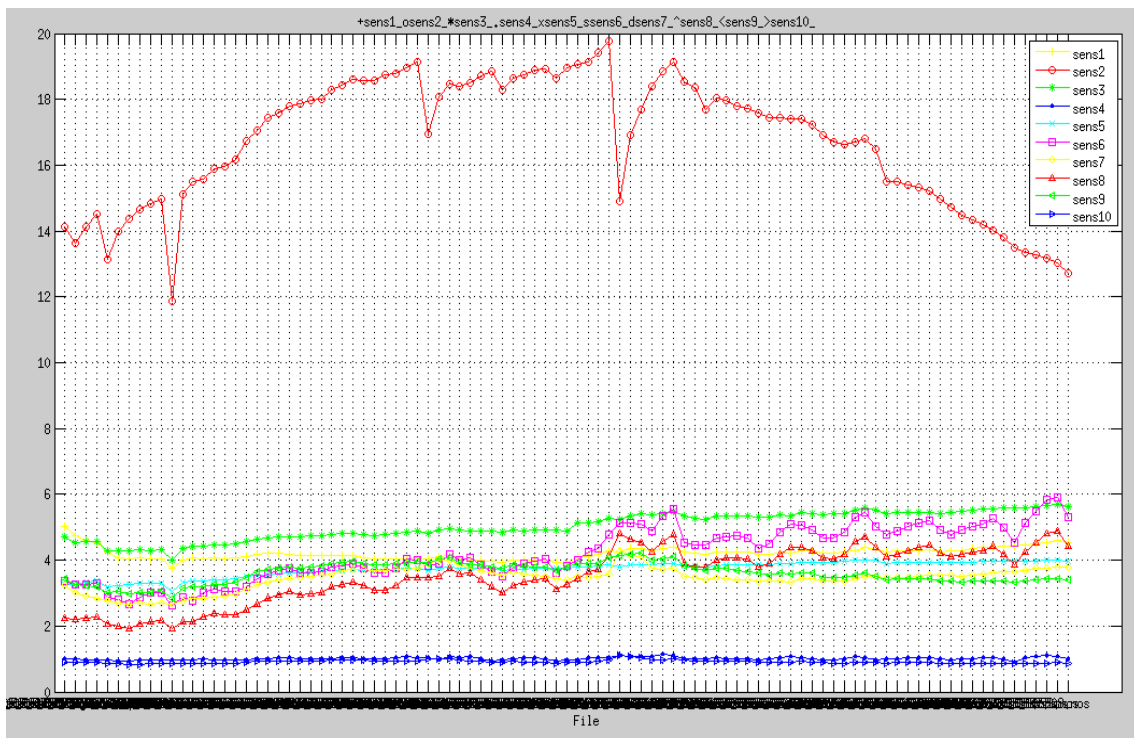


Figura 2.1.29: Fragole tal quali. Andamento ogni 4 ore dei sensori durante tutta la sperimentazione. Sono stati considerati gli ultimi 50 punti per ogni misura.

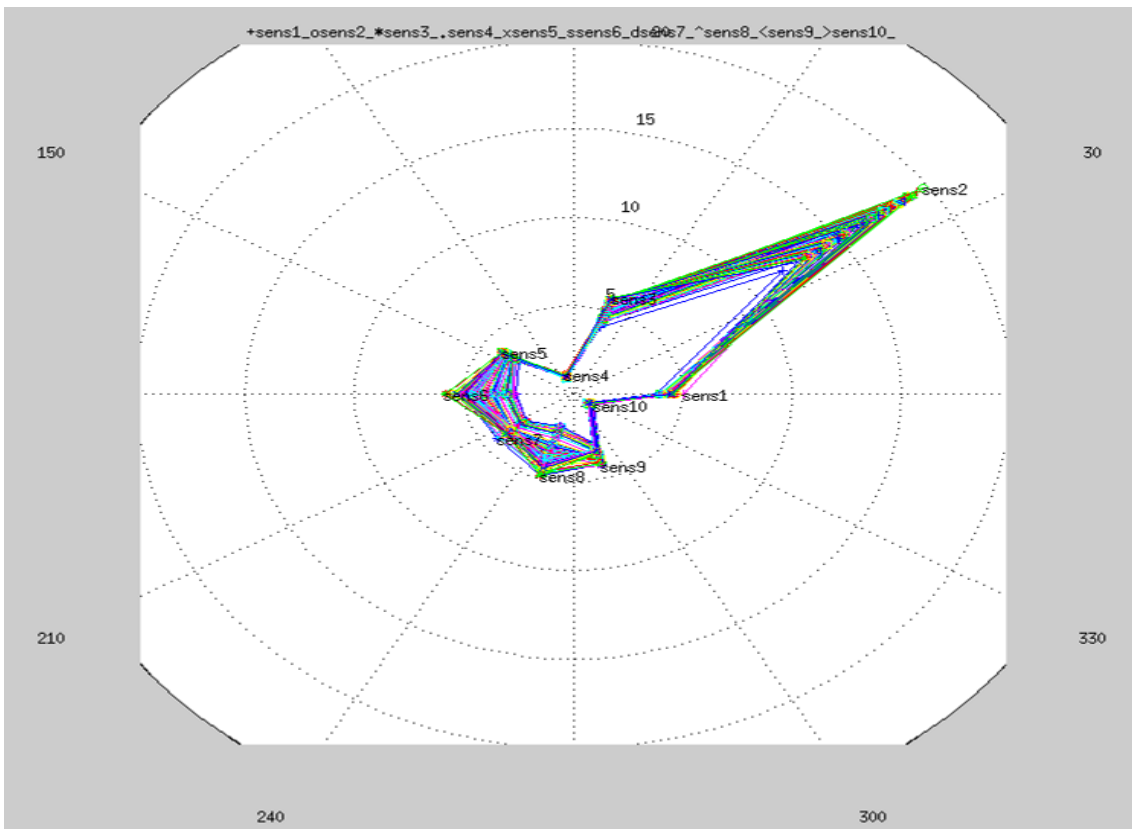


Figura 2.1.30: Fragole tal quali. Andamento ogni 4 ore della impronta sensoriale durante tutta la sperimentazione corrispondente ai valori dei sensori del grafico precedente.

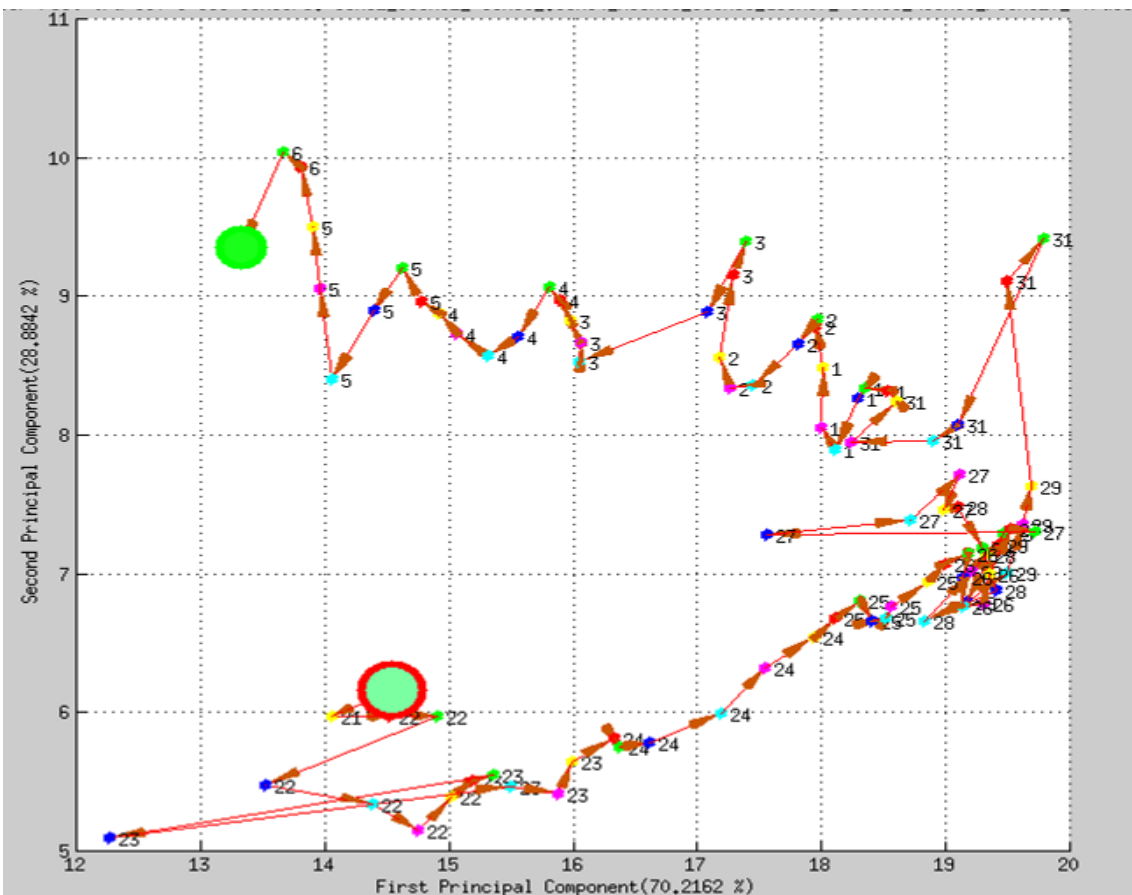


Figura 2.1.31: Fragole tal quali. Andamento ogni 4 ore della PCA durante tutta la sperimentazione.

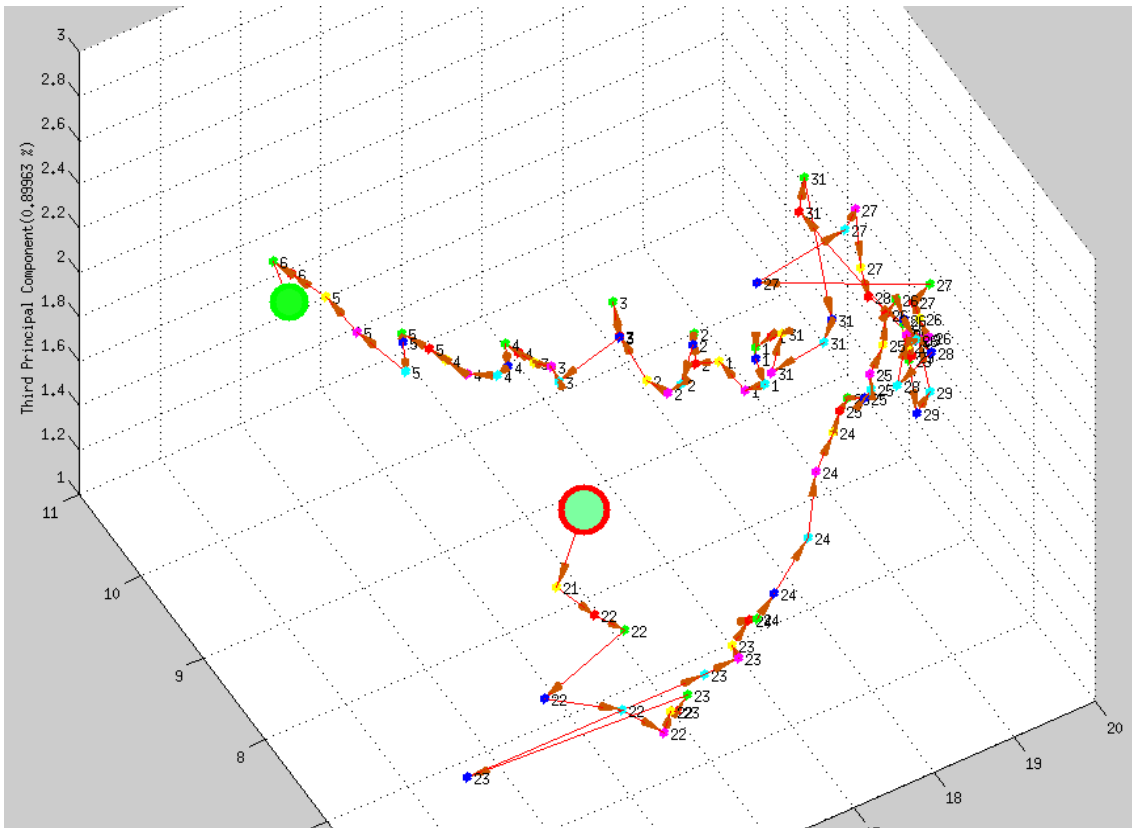


Figura 2.1.32: Fragole tal quali. Andamento ogni 4 ore della PCA durante tutta la sperimentazione.

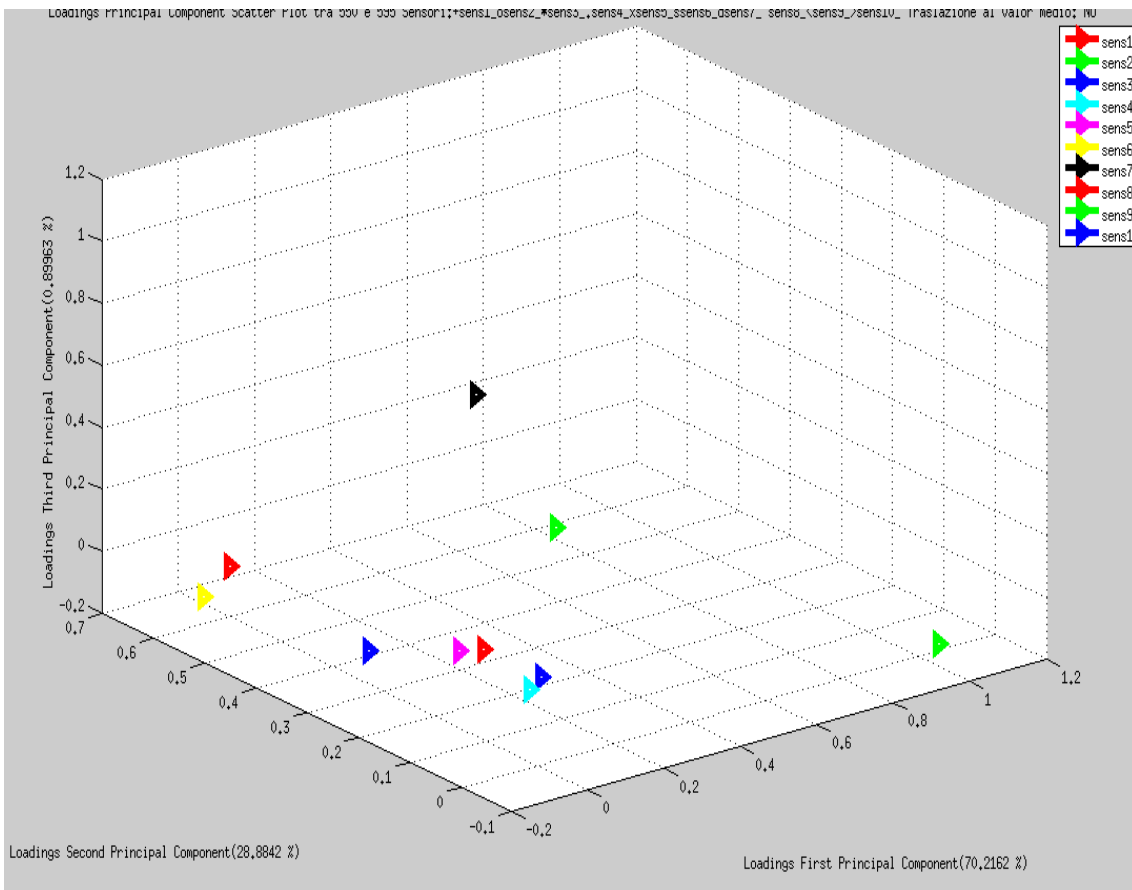


Figura 2.1.33: Fragole tal quali. Loadings calcolati dalla PCA, grafico in 3D.

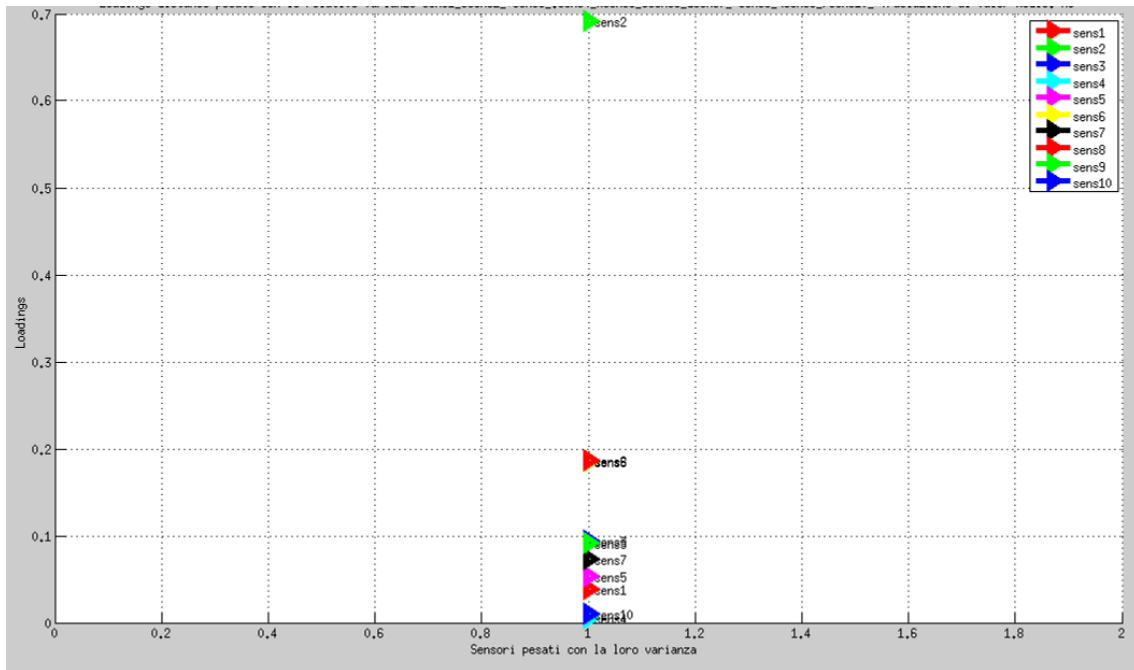


Figura 2.1.34: Fragole tal quali. Loadings calcolati dalla PCA ordinati secondo la loro distanza dal centro delle coordinate.

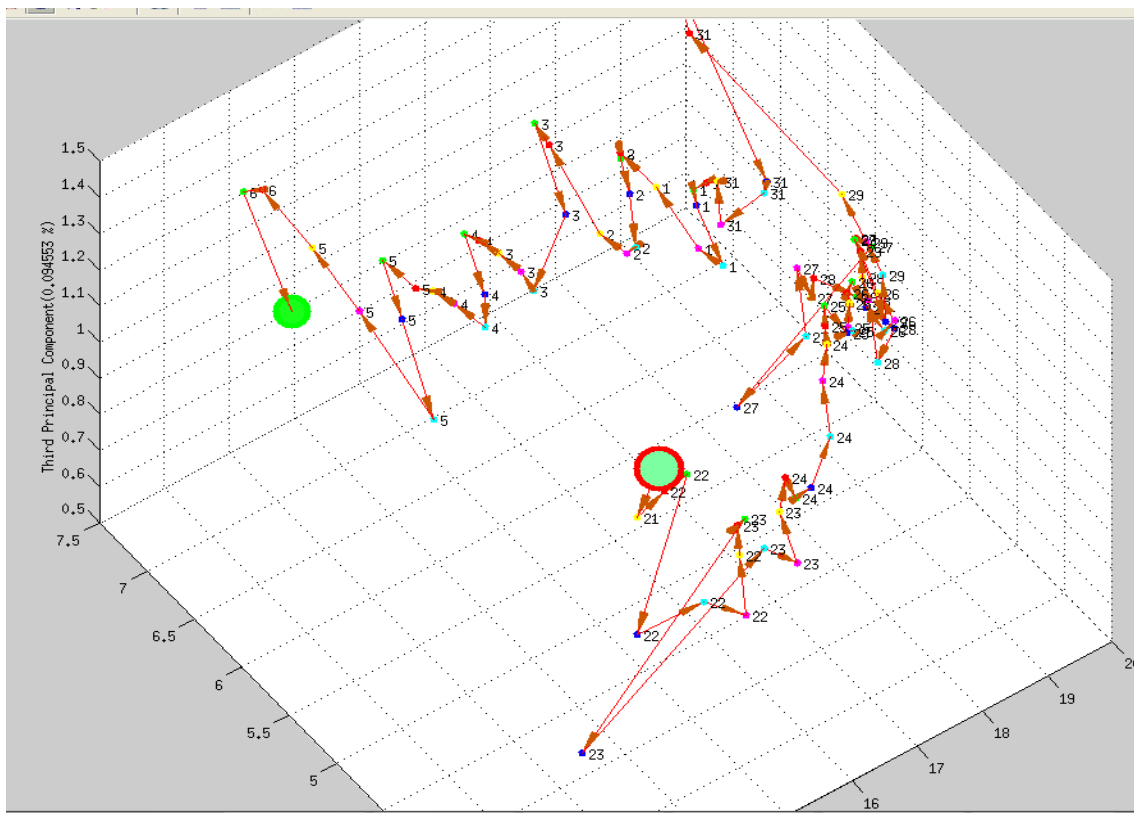


Figura 2.1.35: Fragole tal quali. Andamento ogni 4 ore della PCA dei primi 3 maggiori sensori, 2, 6 e 8, durante tutta la sperimentazione.

2.1.5 Banane

Sono state effettuati dei test sulle banane nelle stesse condizioni delle fragole biologiche del Metaponto. La temperatura del test è stata invece settata a 18°C. Le misure sulle banane sono state fatte in 3 contenitori da 3 L ognuno contenenti 2 banane ciascuno.

Le misure si riferiscono ad un arco temporale di 7 giorni.

La sperimentazione è stata interrotta quando sulle banane, diventate puntinate di macchie nere, sono spuntate delle muffe alle loro estremità.

E' risultato nettamente prevalente il valore del sensore 2 rispetto agli sensori, aventi tutti all'incirca gli stessi valori e andamento sempre crescente.

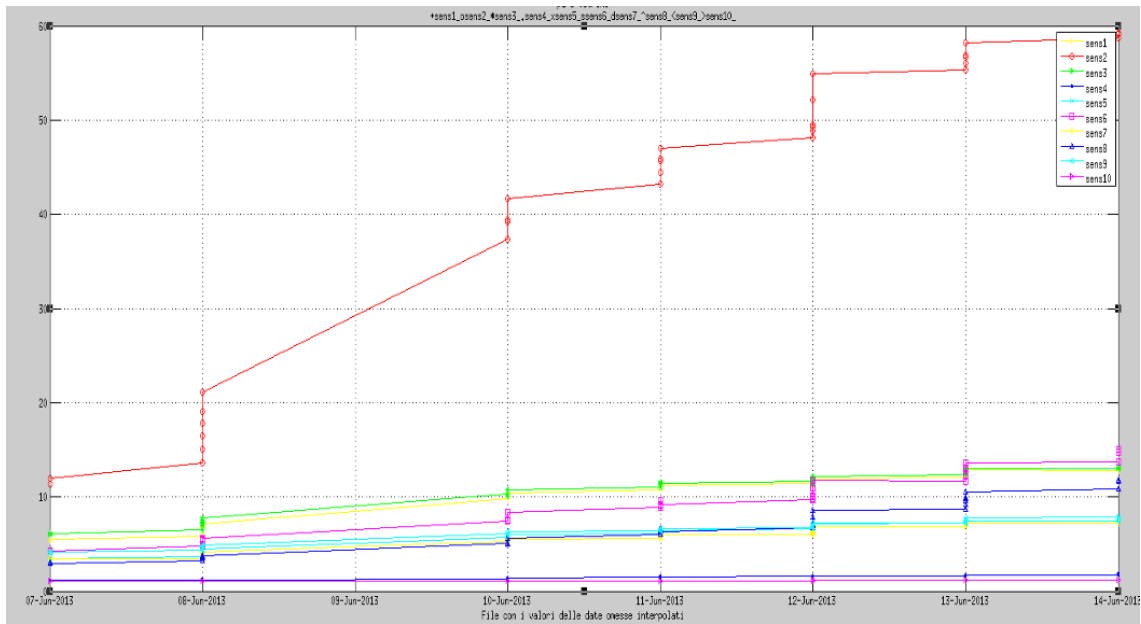


Figura 2.1.36: Andamento giornaliero dei sensori.

ed i sensori significativi sono 2 3 1 6 9.

2.2 Sensori maggiormente significativi del PEN3 e corrispondenza con sensori commerciali

Le campagne sperimentali effettuate monitorando con il naso elettronico commerciale le emissioni dell'ortofrutta refrigerata hanno confermato le potenzialità di un simile dispositivo, quasi sempre in grado di seguire l'evoluzione temporale delle emissioni anche dell'ortofrutta refrigerata, evidenziando però la criticità del sistema di campionamento utilizzato. Il PEN3 utilizza comunque sensori a ossidi metallici commerciali ma è lo sviluppo del sistema di campionamento che fondamentalemente ne determina il costo, dell'ordine dei 40KEuro, almeno un ordine di grandezza superiore ai limiti che abbiamo imposto al nostro dispositivo.

Un altro aspetto critico delle buone prestazioni del PEN3 non direttamente replicabile nel nostro dispositivo è nelle caratteristiche della camera di campionamento di dimensioni ridottissime con i 10 sensori opportunamente situati nella stessa in modo da vedere tutti assieme la stessa atmosfera lavorando ognuno alla sua temperatura di funzionamento ottimale.

Inoltre un sistema di pompe, elettrovalvole e filtri consente di aspirare a flusso controllato l'aria da campionare nella camera di misura fino a che i sensori non raggiungano il valore di resistenza all'equilibrio e poi flussare nella stessa aria "pulita" di riferimento che consente di riportare il valore della resistenza del singolo sensore ad un valore di riferimento.

Per quanto detto è operazione complessa cercare anche solo di stabilire il numero minimo, la tipologia e le condizioni di funzionamento dei sensori più significativi del PEN3 da utilizzare sul nostro dispositivo. Si è comunque cercata una metodologia di determinazione dei sensori significativi in modo da ritenere la maggior informazione utile con un numero di sensori ridotto rispetto al naso commerciale utilizzato. Accoppiando questa informazione su ogni tipo di frutto con quella degli altri frutti si è determinata una "classifica" dei sensori significativi per il cluster di frutti presi in esame.

Riassumendo le misure effettuate su diversi tipi di frutta ed espandendo la Tabella 2.2.1, risultano i seguenti sensori significativi:

Tabella 2.2.1: Sensori maggiormente significativi nelle analisi effettuate.

Frutto	Sensori più significativi	Number in array	Sensor name	General description	Reference
Albicocche	6 8 3 1 9				
Ciliege	1 3 6 8 9	1	W1C	Aromatic compounds	Toluene, 10 mg/kg
Uva	9 7 6 8 1	2	W5S	Very sensitive, broad range sensitivity, react on nitrogene oxides, very sensitive with negative signal	NO ₂ , 1 mg/kg
Arance	3 6 9 8 2	3	W3C	Ammonia, used as sensor for aromatic compounds	Benzene 10 mg/kg
Pesche	2 6 8 3 9	4	W6S	Mainly hydrogen, selectively, (breath gases)	H ₂ , 0.1 mg/kg
Clementine "Mandarino tardivo di Ciaculli"	2 9 7 6 3	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
Clementine di origine spagnola	1 9 2 3 7	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
Fragole	2 6 8 1 3	10	W3S	Reacts on high concentrations > 100 mg/kg, sometime very selective (methane)	CH ₃ , 10 CH ₃ , 100 mg/kg
Banane	2 3 1 6 9				

Considerando la tabella precedente e pesando i sensori in funzione della varianza degli stessi, otteniamo la seguente classificazione dei sensori per discriminare i frutti: 2 1 3 6 9 8 7.

Il sensore 2 è quindi quello a maggiore fattore discriminatorio, seguito dal sensore 1, quindi dal 3 ecc.

Tenendo presente quali siano i sensori del PEN3, abbiamo la corrispondenza:

Tabella 2.2.2: Sensori maggiormente significativi nelle analisi effettuate.

Sensore	Sensore PEN3	Sensibile a
2	W5S	Largo spettro, sensibile a ossidi di azoto (NO ₂)
1	W1C	composti aromatici (Toluene)
3	W3C	Composti aromatici (Benzene), ammoniaca (NH ₃)
6	W1S	Largo spettro, sensibile al metano (CH ₄)
9	W2W	Composti organici, composto aromatici solforosi (H ₂ S)
8	W2S	Largo spettro (CO), alcool
7	W1W	Composti solforosi (H ₂ S)

2.3 Realizzazione nodi sensoriali wireless

La realizzazione di un naso elettronico a basso costo, che possa seguire l'evoluzione temporale dell'atmosfera in una cella frigorifero carica di prodotti freschi durante le fasi di stoccaggio e trasporto, passa in primo luogo dalla riduzione del numero di sensori utilizzati. Il primo risultato che può fornire un'analisi dei dati delle campagne sperimentali sui diversi tipi di frutta è proprio una stima quantitativa del contenuto informativo che forniscono i singoli sensori del naso commerciale ai modelli utilizzati per discriminare e monitorare nel tempo l'atmosfera delle celle frigorifero cariche di frutta.

In Figura 2.3.1 viene mostrato un esempio dell'informazione che è stata ottenuta dai sensori del naso elettronico commerciale in funzione appunto del numero di sensori utilizzati per creare il modello.

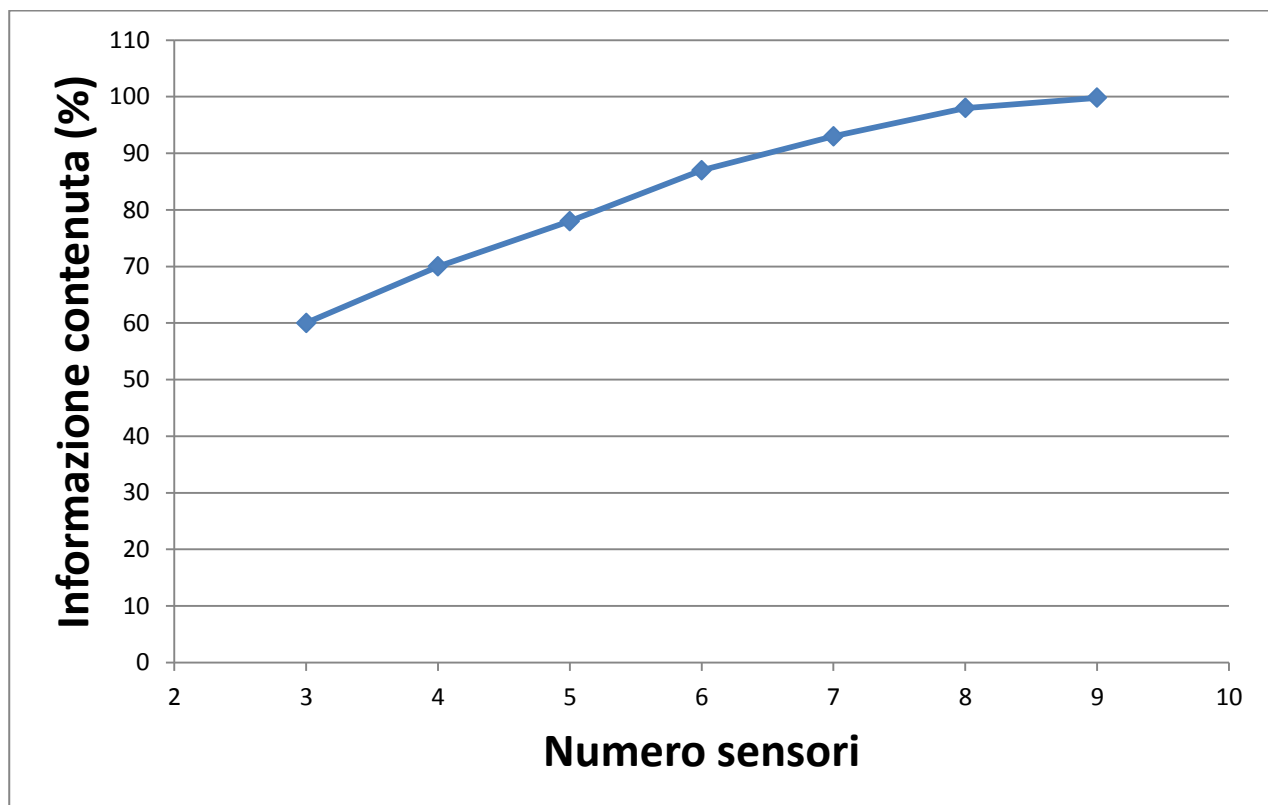


Figura 2.3.1: Corrispondenza numero di sensori – contenuto informativo utilizzando il naso commerciale

Quantitativamente abbiamo osservato che utilizzando i 5 sensori maggiormente significativi, si riesce ad avere un contenuto informativo intorno all'80% mentre con 3 ci aggiriamo intorno al 60%. Considerando complessivamente le potenzialità del naso elettronico commerciale di seguire l'evoluzione temporale delle emissioni anche dell'ortofrutta refrigerata e le sue capacità discriminative nelle campagne sperimentali effettuate, si potrebbe tranquillamente scegliere di utilizzare anche solo tre sensori per realizzare un naso elettronico a basso costo. Non si può tuttavia dimenticare che le caratteristiche critiche di uno strumento come il naso elettronico commerciale della Aisense non sono tanto numero e tipo di sensori utilizzati, quanto le condizioni di lavoro ottimizzate dei singoli sensori e il sistema di campionamento utilizzato. Il PEN3 utilizza solo sensori a ossidi metallici commerciali ma è lo sviluppo del sistema di campionamento che fondamentalmente ne determina il costo, dell'ordine dei 40KEuro, almeno un ordine di grandezza superiore ai limiti che abbiamo imposto al nostro dispositivo. Un altro aspetto critico delle buone prestazioni del PEN3 non direttamente replicabile nel nostro dispositivo è nelle caratteristiche della camera di campionamento di dimensioni ridottissime con i 10 sensori opportunamente situati nella stessa in modo da vedere tutti assieme la stessa atmosfera lavorando ognuno alla sua temperatura di funzionamento ottimale. Inoltre un sistema di pompe, elettrovalvole e filtri consente di aspirare a flusso controllato l'aria da campionare nella camera di misura fino a che i sensori non raggiungano il valore di resistenza

all'equilibrio e poi flussare nella stessa aria "pulita" di riferimento che consente di riportare il valore della resistenza del singolo sensore ad un valore di riferimento. Per quanto detto è operazione complessa cercare anche solo di stabilire il numero minimo, la tipologia e le condizioni di funzionamento dei sensori più significativi del PEN3 da utilizzare sul nostro dispositivo.

A partire dall'attività dell'anno passato abbiamo montato e valutato il comportamento di vari sensori commerciali compatibili con la "open platform" Libelium da noi utilizzata per monitorare lo stato di alcuni tipi di frutta, come riassunto nella tabella seguente:

Tabella 2.3.1: Sensori utilizzati nella "open platform" Libelium.

Sensore commerciale	Caratteristiche principali
TGS 2600 (Figaro)	AP1: etanolo, isobutano (++) monossido di carbonio, metano(+) idrogeno(-)
TGS 2602 (Figaro)	AP2: toluene, idrogeno solforato, etanolo, ammoniaca(++)
TGS 2620 (Figaro)	SV: etanolo, monossido di carbonio, metano, iso-butano, idrogeno (+)
Mics 5521 (E2V)	composti volatili organici(VOC ++), monossido di carbonio (+)
TGS 4161 (Figaro)	anidride carbonica (++) monossido di carbonio (-)
TGS 2442 (Figaro)	monossido di carbonio (++)
SK-25F (Figaro)	ossigeno(+++) virtualmente selettivo

Dalla precedente tabella ed utilizzando le informazioni delle specifiche dei sensori commerciali predetti della Figaro ed e2v, oltre che le sperimentazioni con le schede di acquisizione Libelium, la cui sperimentazione è stata descritta dettagliatamente nel rapporto precedente, abbiamo costruito la seguente tabella di corrispondenza tra sensori del naso elettronico PEN3 e sensori commerciali da montare sul nostro dispositivo.

Tabella 2.3.2: Sensori maggiormente significativi e corrispondenza con i sensori commerciali utilizzati.

N sensore PEN3	Nome sensore PEN3	Caratteristiche sensibilità	Sensori commerciali sperimentati
2	W5S	Largo spettro, sensibile a ossidi di azoto (NO ₂)	e2v Mics 5521
1	W1C	composti aromatici (Toluene)	Figaro TGS 2602
3	W3C	Composti aromatici (Benzene), ammoniaca (NH ₃)	Figaro TGS 2602
6	W1S	Largo spettro, sensibile al metano (CH ₄)	Figaro TGS 2600
9	W2W	Composti organici, composto aromatici solforosi (H ₂ S)	Figaro TGS 2602
8	W2S	Largo spettro(CO), alcool	Figaro TGS 4161 Figaro TGS 2442
7	W1W	Composti solforosi (H ₂ S)	Figaro TGS 2602
Senza corrispondenza		O ₂	Figaro SK25

Il quadro delle corrispondenze suggerito nella Tabella 2.3.2 traccia delle corrispondenze che sono valide solo in prima approssimazione ma è stato utile per procedere operativamente nel definire un profilo da assegnare al nodo sensoriale.

L'analisi critica dei dati forniti dal PEN3 su tutte le campagne sperimentali sulla frutta ha evidenziato notevoli difficoltà nell'approccio mirante a realizzare un naso elettronico dedicato solo riducendo il numero di sensori a ossidi metallici già presenti nel PEN3. In effetti, le caratteristiche più interessanti delle "open platform" sono basate sul basso consumo energetico di tutta la piattaforma, in particolare la scheda madre ha una architettura hardware progettata con interruttori digitali che consentono di accendere e spegnere a piacimento sia le interfacce dei sensori che il modulo radio di trasmissione dei dati, rendendo possibile la realizzazione di un nodo sensoriale anche complessivamente a basso consumo che può funzionare col solo ausilio di una batteria per periodi significativamente lunghi.

Le dimensioni del nodo sensoriale, completamente autonomo, sono anche molto contenute (scheda madre: 73.5 x 51 x 13 mm, nodo completo di batteria: 73.5 x 51 x 60 mm) aprendo la possibilità di realizzare anche più nodi sensoriali da utilizzare o comunque caratterizzare in ambienti ristretti (vedi Figura 2.3.2).



Figura 2.3.2: Nodi sensoriali realizzati e caratterizzati per il monitoraggio ortofrutta.

I nodi sensoriali mostrati in figura sono stati realizzati a partire dalla "open platform" Waspmote Libelium con la scheda sensori Sensor Gases 2.0 equipaggiata con i sensori riportati in Tabella 2.3.3. I sensori sono raggruppati in tre categorie, contrassegnate nella Tabella con tre colori diversi, per evidenziarne sia il diverso obiettivo che le diverse caratteristiche operative.

I sensori di temperatura ed umidità relativa sono stati scelti sia perché fondamentali nella gestione della catena del freddo sia in quanto consentono di ottenere una misura abbastanza accurata di due parametri critici con ridotti costi in termini energetici e di implementazione su nodi sensoriali wireless.

I sensori selettivi di ossigeno e anidride carbonica sono stati aggiunti con l'obiettivo di seguire il metabolismo del prodotto fresco, tenuto conto che la velocità di respirazione è un parametro comunque critico nella gestione della catena del freddo. Sono stati inseriti due sensori selettivi ma ridondanti considerando che il sensore di ossigeno, che ha il vantaggio di lavorare a temperatura ambiente e quindi un consumo energetico trascurabile, segue la concentrazione di ossigeno da qualche punto percentuale fino al 20% ambientale, mentre il sensore di anidride carbonica, che purtroppo lavora ad elevate temperature e quindi consumo energetico, può seguire l'anidride carbonica a partire dai 300-350ppm, valore ambientale, fino ai 10000ppm. La respirazione dei prodotti freschi avviene proprio producendo anidride carbonica a spese dell'ossigeno presente, quindi il sensore di anidride carbonica, ridondante inizialmente potrebbe essere utile quando il sensore di ossigeno ha difficoltà a misurare basse concentrazioni. L'aggiunta dei sensori che mirano a seguire la velocità di respirazione non ha in principio elevati costi energetici in quanto il sensore di ossigeno lavora a temperatura ambiente e quello per l'anidride carbonica potrebbe non essere necessario, ma il costo di implementazione sul nodo sensoriale è certamente in termini di necessità di definizione di un sistema di campionamento opportuno.

Infine gli ultimi 3 sensori scelti hanno l'obiettivo di seguire l'evoluzione dell'impronta olfattiva complessiva dell'ambiente in cui si trova il prodotto fresco, sono quelli la cui implementazione sul nodo sensoriale richiede il maggior costo complessivo, soprattutto in termini di consumo energetico. La scelta di questi tre sensori, come ampiamente descritto nel corso della relazione, è anche quella più difficile e laboriosa.

Tabella 2.3.3: Dettaglio sensori nei nodi sensoriali mostrati in Figura2.3.2 ed utilizzati nel PAR2013.

Sigla	Misura	Range	Sensitivity	Accuracy	Response time	Average consumption
MCP9700A	temperatura	40°C,125°C	10mV/°C	2°C	1.65s	6 µA
808H5V5	R.H.%	0-100% R.H.		<6%	<15s	0.38 mA
SK-25	O ₂	0-30%			15s	0 µA
TGS4161	CO ₂	350- 10000ppm	44-72mV nel range		1.5min	50 mA
TGS2600	AP1	1-100ppm	0.3-0.6 R(10ppmH2)/(Rair)		30s	46mA
TGS2602	AP2	1-30ppm	0.15-0.5 R(300ppm)/(R50ppm)		30s	61mA
TGS2620	SV	50- 5000ppm	0.3-0.5 R(10ppmEtanolo)/(Rair)		30s	46mA

2.4 Sviluppo firmware per configurazione nodi sensoriali wireless

Il sistema da noi sviluppato, basato sulla piattaforma Libelium, è stato fatto funzionare in modalità semicontinua, cioè all'avvio del nodo, sequenzialmente, si accendono i vari sensori (ad esclusione del sensore di O₂, Umidità e Temperatura), si attendono circa 35sec per il preriscaldamento e si effettua la misurazione del valore di tensione in uscita; in particolare, in base alla tipologia di sensore, questa viene letta direttamente ai capi degli stessi per l'O₂ (SK25) ed il CO₂ (TGS4161), mentre per l'AP1 (TGS2600), AP2 (TGS2602) e SV (TGS2620) viene letta ai capi di una resistenza di carico che fa da partitore. In cascata entrambe le configurazioni presentano uno stadio amplificatore a guadagno variabile. In figura si riportano gli schemi delle due configurazioni.

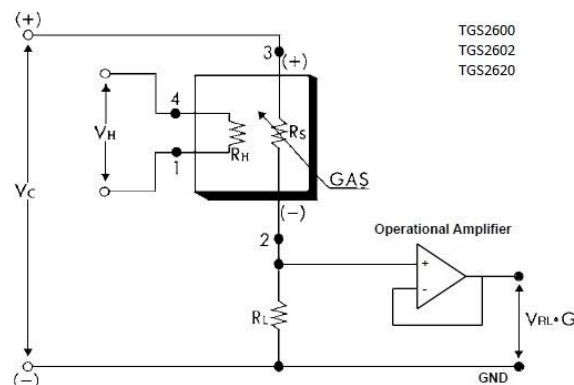


Figura 2.4.1: Configurazioni circuitali condizionamento sensori.

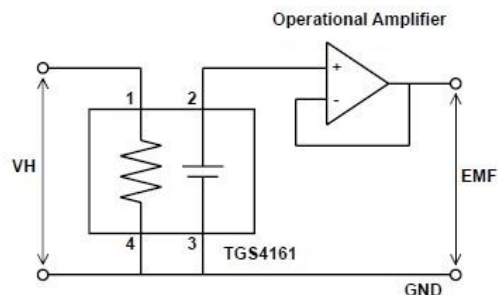


Figura 2.4.2: Configurazioni circuitali condizionamento sensori

Come ampiamente discusso nella precedente relazione, la regolazione della resistenza di carico è fondamentale per stabilire il range di funzionamento del sensore direttamente dipendente dalle concentrazioni dei composti da misurare; essa comunque va scelta in un intervallo di valori possibili tali da rispettare una soglia minima di consumo di potenza sul sensore per evitarne la rottura.

Durante tutti i test effettuati, i circuiti di condizionamento dei sensori sono stati impostati partendo dal valore più basso indicato nei rispettivi data sheet del costruttore, ovvero la resistenza di carico uguale a quella iniziale del sensore in aria libera in modo da ottenere una tensione letta intorno alla metà del range d'ingresso del convertitore A/D (0-3.3V, quindi solitamente circa 1.6V).

Questa scelta, considerata l'indeterminatezza del campo applicativo (variabilità di frutta, stato di maturazione, quantità, etc) e seppur limitando di molto la dinamica operativa dei sensori, ci ha comunque permesso di ottenere dei buoni risultati.

Di seguito un estratto del codice sorgente caricato sui nodi sensoriali Libelium.

```

/*
* ----- Codice per il Wasmote Pro v1.2 + Gases Sensor Board v2.0 + scheda XBee-ZigBee + SD -----
*
* Connettore S1A -> TGS4161 -> CO2
* Connettore S1B -> SK25F -> O2

```

```

* Connettore S2A -> 2600    -> AirContaminants I
* Connettore S3  -> 2602    -> AirContaminants II
* Connettore S4  -> 2620    -> Solvent Vapors
* Connettore SH  -> 808H5V5 -> Umidità relativa in %
* Connettore ST  -> MCP9700A -> Temperatura in °C
*
* La temporizzazione per l'invio dei dati è definita dalla costante 'sleepTime'
* Tempo totale: tempo di pausa + invio dati
* il file dati è X:/DatiMis/Misure.txt
*
*/

const char* sleepTime = "00:00:02:20";    // Tempo in cui il nodo rimane in DeepSleep

float CO2FloatValue= 0.0;
#define CO2IntGain 7

float O2FloatValue= 0.0;
#define O2IntGain 100

float S2600FloatValue= 0.0;
#define S2600IntGain 1
#define S2600_Resistor 10

float S2602FloatValue= 0.0;
#define S2602IntGain 1
#define S2602_Resistor 10

float S2620FloatValue= 0.0;
#define S2620IntGain 1
#define S2620_Resistor 5

void loop()
{

////////////////////////////////////
// 3. Accensione e lettura dei sensori
////////////////////////////////////

// 3.2 Accendo l'RTC
RTC.ON();
delay(100);
// 3.1 Accendo la sensor board
SensorGasv20.ON();
    // 3.4 Accendo in sequenza i vari sensori e ne leggo il valore

    //+++++++ TGS4161 -> CO2  ++++++++
    //Configuro, accendo ed aspetto che si stabilizzi il sensore di CO2
    SensorGasv20.configureSensor(SENS_CO2, CO2IntGain);
    SensorGasv20.setSensorMode(SENS_ON, SENS_CO2);
    previous = millis();

```



```

while (millis() - previous < 35000)
{
    // Condizione anti overflow (NON RIMUOVERE)
    if (millis() < previous)
    {
        previous = millis();
    }
}

// Leggo il valore del sensore di CO2
CO2FloatValue = SensorGasv20.readValue(SENS_CO2);
// Spengo il sensore
SensorGasv20.setSensorMode(SENS_OFF, SENS_CO2);

//+++++++ SK25F -> O2 ++++++++
// Configuro e accendo il sensore di O2
SensorGasv20.configureSensor(SENS_O2, O2IntGain);
SensorGasv20.setSensorMode(SENS_ON, SENS_O2);
delay(10);
// Read the sensor
O2FloatValue = SensorGasv20.readValue(SENS_O2);

//+++++++ 2600 -> AirContaminants II ++++++++
//Configuro, accendo ed aspetto che si stabilizzi il sensore AirContaminants II
SensorGasv20.configureSensor(SENS_SOCKET2A, S2600IntGain, S2600_Resistor);
SensorGasv20.setSensorMode(SENS_ON, SENS_SOCKET2A);
previous = millis();
while (millis() - previous < 35000)
{
    // Condizione anti overflow (NON RIMUOVERE)
    if (millis() < previous)
    {
        previous = millis();
    }
}
// Read the sensor
S2600FloatValue = SensorGasv20.readValue(SENS_SOCKET2A);
// Spengo il sensore
SensorGasv20.setSensorMode(SENS_OFF,SENS_SOCKET2A);

//+++++++ 2602 -> AirContaminants I ++++++++
//Configuro, accendo ed aspetto che si stabilizzi il sensore AirContaminants I
SensorGasv20.configureSensor(SENS_SOCKET3A,S2602IntGain, S2602_Resistor);
SensorGasv20.setSensorMode(SENS_ON, SENS_SOCKET3A);
previous = millis();
while (millis() - previous < 35000)
{
    // Condizione anti overflow (NON RIMUOVERE)
    if (millis() < previous)
    {
        previous = millis();
    }
}

```

```

    }
}
// Read the sensor
S2602FloatValue = SensorGasv20.readValue(SENS_SOCKET3A);
// Spengo il sensore
SensorGasv20.setSensorMode(SENS_OFF,SENS_SOCKET3A);

//+++++++ 2620 -> Solvent Vapors ++++++
//Configuro, accendo ed aspetto che si stabilizzi il sensore AirContaminants I
SensorGasv20.configureSensor(SENS_SOCKET4A,S2620IntGain, S2620_Resistor);
SensorGasv20.setSensorMode(SENS_ON, SENS_SOCKET4A);
previous = millis();
while (millis() - previous < 35000)
{
    // Condizione anti overflow (NON RIMUOVERE)
    if (millis() < previous)
    {
        previous = millis();
    }
}
// Read the sensor
S2620FloatValue = SensorGasv20.readValue(SENS_SOCKET4A);
// Spengo il sensore
SensorGasv20.setSensorMode(SENS_OFF,SENS_SOCKET4A);

//+++++++ Temperatura ++++++
// Effettuo 10 misurazioni e ne faccio la media
temperatureFloatValue = 0.0;
for (int i=0; i<10; i++)
{
    temperatureFloatValue = temperatureFloatValue +
SensorGasv20.readValue(SENS_TEMPERATURE);
    delay(50);
}
temperatureFloatValue = temperatureFloatValue / 10 ;

//+++++++ Umidità ++++++
// Effettuo 10 misurazioni e ne faccio la media
humidityFloatValue = 0.0;
for (int i=0; i<10; i++)
{
    humidityFloatValue = humidityFloatValue + SensorGasv20.readValue(SENS_HUMIDITY);
    delay(50);
}
humidityFloatValue = humidityFloatValue / 10 ;

// 3.5 Spengo la Sensors Board
SensorGasv20.OFF();

// 4.2 Compongo il Frame senza utilizzare la libreria Frame.
//frame.addSensor(SENSOR_TIME, RTC.hour, RTC.minute, RTC.second );

```

```

sprintf(StringaData,"%s#CO2:%s#O2:%s#AP1:%s#AP2:%s#SV:%s#T:%s#UR:%s#s:%u#%s:%02u%02u%02u_
%02u%02u%02u\r\n",
  id_mote,
  CO2String,
  O2String,
  S2600String,
  S2602String,
  S2620String,
  temperatureString,
  humidityString,
  BATTERY, batteryLevel,
  TIME_STAMP , RTC.date, RTC.month, RTC.year, RTC.hour, RTC.minute, RTC.second);

////////////////////////////////////
// 5. Scrittura dati su SD Card
////////////////////////////////////
SD.ON(); // Attivo la SD
delay(100);
writeState = SD.append(filename, StringaData); // Scrivo i dati nel file in append

////////////////////////////////////
// 6 Invio dati
////////////////////////////////////

xbeeZB.ON(); // 6.1 Accendo il modulo XBee
delay(6000);
// 6.3 clean buffer
xbeeZB.flush();
// 6.4 Setto i parametri del pacchetto XBee
packet=(packetXBee*) calloc(1,sizeof(packetXBee)); // Alloco la memoria
packet->mode=BROADCAST; // Invio in Broadcast mode
// 6.6 Set destination XBee parameters to packet
xbeeZB.setDestinationParams(packet, "000000000000FFFF", StringaData);
// 6.7 Invio dei dati
xbeeZB.sendXBee(packet);
// 6.8 Rilascio le var
free(packet);
packet=NULL;
// 6.9 Spengo il modulo XBee
xbeeZB.OFF();
delay(100);

////////////////////////////////////
// 7. Entro in Deep Sleep mode
////////////////////////////////////

PWR.deepSleep(sleepTime, RTC_OFFSET, RTC_ALM1_MODE1, ALL_OFF);
}

```

Successivamente si è deciso quindi di implementare un algoritmo che permettesse di effettuare un “autorange” adeguando automaticamente il valore della resistenza di carico e del guadagno dello stadio amplificatore, ottenendo così un sistema auto adattivo rispetto al contesto di esercizio. Inoltre, i valori di uscita non sono più espressi in tensione ma bensì direttamente come valore di resistenza del sensore; questo ci permette di avere una scala continua di valori anche cambiando resistenza di carico e/o guadagno.

La funzione che esprime R_s è:

Equazione 2.4.1

$$R_s = \frac{V_c * R_l * G}{V_o} - R_l$$

con V_c tensione di alimentazione, R_l resistenza di carico, G guadagno dello stadio amplificatore, V_o tensione letta ai capi del sensore.

Il firmware sviluppato effettua ciclicamente letture di tensione (V_o) dai vari sensori, verifica che ci si trova intorno alla metà del range d’ingresso del convertitore A/D altrimenti effettua un aggiustamento di R_l entro i limiti imposti dal costruttore e/o del guadagno G , poi calcola R_s come dato d’uscita. In questo modo riusciamo a sfruttare in maniera abbastanza precisa tutta la dinamica operativa dei sensori e quindi seguire la dinamica ambientale.

2.5 Valutazione preliminare della risposta dei nodi sensoriali ai Composti Organici Volatili emessi dalle pesche

In questo paragrafo verranno esposti i risultati ottenuti da una serie di test che sono stati condotti a temperatura ambiente sui 3 nodi sensoriali allo scopo di individuare quali/e tra essi possa/no essere utilizzato/i per valutare lo stato di conservazione delle pesche valutando la loro risposta ai composti organici volatili (VOCs) emessi da queste ultime. Tali risultati sono stati supportati da analisi gas cromatografica in spettrometria di massa (GC/MS) previa microestrazione in fase solida con fibra di silice fusa ricoperta da un sottile strato di materiale assorbente di Carboxen/polidimetilsilossano.

Si riportano nella seguente tabella le caratteristiche e le potenziali applicazioni dei sensori presenti nei tre nodi testati.

Tabella 2.5.1: Caratteristiche e applicazioni dei sensori presenti sui tre nodi sensoriali.

Sigla del sensore	Caratteristiche	Applicazioni
TGS 2602-SV	<ul style="list-style-type: none"> • High sensitivity to VOCs and odorous gases • Low power consumption • High sensitivity to gaseous air contaminants • Long life • Uses simple electrical circuit • Small size 	<ul style="list-style-type: none"> • Air cleaners • Ventilation control • Air quality monitors • VOC monitors • Odor monitors
TGS2600-AP1	<ul style="list-style-type: none"> • Low power consumption • High sensitivity to gaseous air contaminants • Long life and low cost • Uses simple electrical circuit Small size 	<ul style="list-style-type: none"> • Air cleaners • Ventilation control • Air quality monitors
TGS2620-AP2	<ul style="list-style-type: none"> • Low power consumption • High sensitivity to alcohol and organic solvent vapors • Long life and low cost • Uses simple electrical circuit 	<ul style="list-style-type: none"> • Alcohol testers • Organic vapor detectors/alarms • Solvent detectors for factories, dry cleaners, and semiconductor industries.
SK 25 F – O₂	<ul style="list-style-type: none"> • Virtually no influence from CO₂, CO, H₂S, NO_x, H₂ • Operates in normal ambient temperatures • Good linearity • No position dependency • Stable output signal • No external power supply required for sensor operation • No warmup time is required 	<ul style="list-style-type: none"> • Biotechnology - Oxygen incubators, anaerobic cultivators • Food industry - Refrigeration, greenhouses • Safety - Air conditioners, oxygen detectors, fire detectors, fuel cell systems
808H5V5-UR%	<ul style="list-style-type: none"> • Low cost, capacitor polymer sensor • Voltage output linear response relative humidity • High accuracy, long term stability • interchangeable • colophony enveloped, can work even in bad environment 	Meteorological instrumentation, industrial process control, RH measurement instrumentation etc.
TGS 4161-CO₂	<ul style="list-style-type: none"> • High selectivity to CO₂ • Compact size • Low dependency on humidity • Long life and low cost • Low power consumption 	<ul style="list-style-type: none"> • Indoor air quality control • CO₂ monitors

Per il monitoraggio dei composti organici volatili emessi dalle pesche è stato messo a punto un apparato sperimentale, come mostrato in Figura 2.5.1, in cui sono state impiegate buste di Tedlar (<http://www.dupont.com/products-and-services/membranes-films/pvf-films/brands/tedlar-pvf-films/uses-and-applications/tedlar-gas-sample-bag-applications.html>) da circa 20 L in cui in una busta sono state inserite due pesche insieme ai nodi sensoriali identificati come 1 e 3, ed in un'altra solo il nodo sensoriale 2, usata come controllo positivo. I test sono stati condotti a temperatura ambiente e le pesche refrigerate a 7°C tra un test e l'altro.



Figura 2.5.1: Configurazione sperimentale per valutazione preliminare risposta sensori.

Lo studio dei composti organici volatili di un alimento ha l'obiettivo di fornire la caratterizzazione del profilo aromatico, permettendo in tal modo di individuare i composti più importanti presenti nell'alimento stesso. La determinazione delle sostanze volatili della frutta riveste un ruolo di notevole importanza: tali sostanze sono infatti responsabili dell'odore del prodotto, che può rientrare nei canoni di normalità ed accettabilità ed essere addirittura una caratteristica peculiare del prodotto o presentare anomalie dovute alla presenza di sostanze che impartiscono un odore sgradevole, i cosiddetti "off-flavours".

Risulta quindi importante identificare e quantificare i composti normalmente presenti nella frazione volatile della frutta, allo scopo di caratterizzarne il profilo aromatico e di studiarne le variazioni in funzione della provenienza geografica, dell'origine, della tecnologia di produzione, della stagionatura o dell'interazione con il materiale di imballaggio. Risulta altresì importante individuare i composti responsabili di alterazioni organolettiche e determinare il contenuto, in modo da poterne ipotizzare l'origine e rimuovere le cause che ne hanno determinato la presenza.

I composti volatili possono essere estratti mediante diverse tecniche di campionamento tra cui la più recente e ampiamente diffusa è la Micro-Estrazione in Fase Solida (altrimenti nota come SPME - Solid Phase

Micro-Extraction SPME). Questa è una tecnica di campionamento avanzata per gas cromatografia basata sull'utilizzo di una sottile fibra di silice fusa rivestita da un opportuno materiale assorbente in grado di campionare diversi composti presenti sia in matrici liquide che solide. Il campionamento delle sostanze può avvenire per esposizione della fibra sia nello spazio di testa sovrastante la matrice (tecnica idonea per analiti volatili) che per immersione. L'estrazione degli analiti può essere facilitata dal riscaldamento del campione o da un'opportuna agitazione magnetica.



Figura 2.5.2: Campionamento dei VOCs emessi dalle pesche mediante Solid Phase Micro-Extraction, SPME.

La procedura analitica da noi utilizzata è basata sulla SPME con l'uso della Gas Cromatografia accoppiata alla spettrometria di massa. L'estrazione dei gas dalle buste (vedi Fig.2.5.2) avviene mediante una fibra di silice fusa ricoperta da un sottile strato di materiale assorbente (75 μ m) Carboxen/polidimetilsilossano(<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/57319?lang=it®ion=IT>).

I parametri relativi al trattamento del campione, tempi di esposizione della fibra (15 minuti), temperatura (300°C), volume di estrazione e i parametri analitici sono stati opportunamente calibrati e raffrontati con quanto disponibile dalla letteratura. Dopo l'estrazione, la fibra è trasferita con l'ausilio di un fiber holder per campionamento manuale, allo strumento analitico per la separazione, l'individuazione e la quantificazione degli analiti. Nello specifico la strumentazione analitica è costituita da un gas-cromatografo (Fig.2.5.3) Agilent 7890 GC/ 5975 MS Colonna capillare SPB-604 (Supelco), 60m x 0.32 mm x 1.80 micron Carrier elio a 1.5 mL/min programma termico 35°C x 0 min, 20°C/min fino a 80°C x 4 min, 4°C/min fino a 220°C x 3 min Iniettore MultiMode splitless per 1 min con programma termico da 40°C a 300°C a 500°C/min, 300°C x 2 min. Acquisizione di massa: solvent delay 5 min, Scan da 20 a 250 m/z.



Figura 2.5.3: Spettrometro di massa accoppiato al Gascromatografo.

Si riportano di seguito i risultati dei vari test eseguiti sulle pesche adottando la strumentazione, le tecniche e le procedure sopra esposte. Nel **TEST 1** una busta è stata riempita con 2 pesche, acquistate in mattinata, e che si presentano ad occhio poco mature con il nodo sensoriale 1 e 3. La busta di riferimento contiene il nodo sensoriale 2. In questo test i sensori dei 3 nodi hanno effettuato una lettura ogni tre ore. Si riportano nelle Fig. 2.5.4-5-6 le risposte dei nodi sensoriali 1, 2 e 3 rispettivamente.

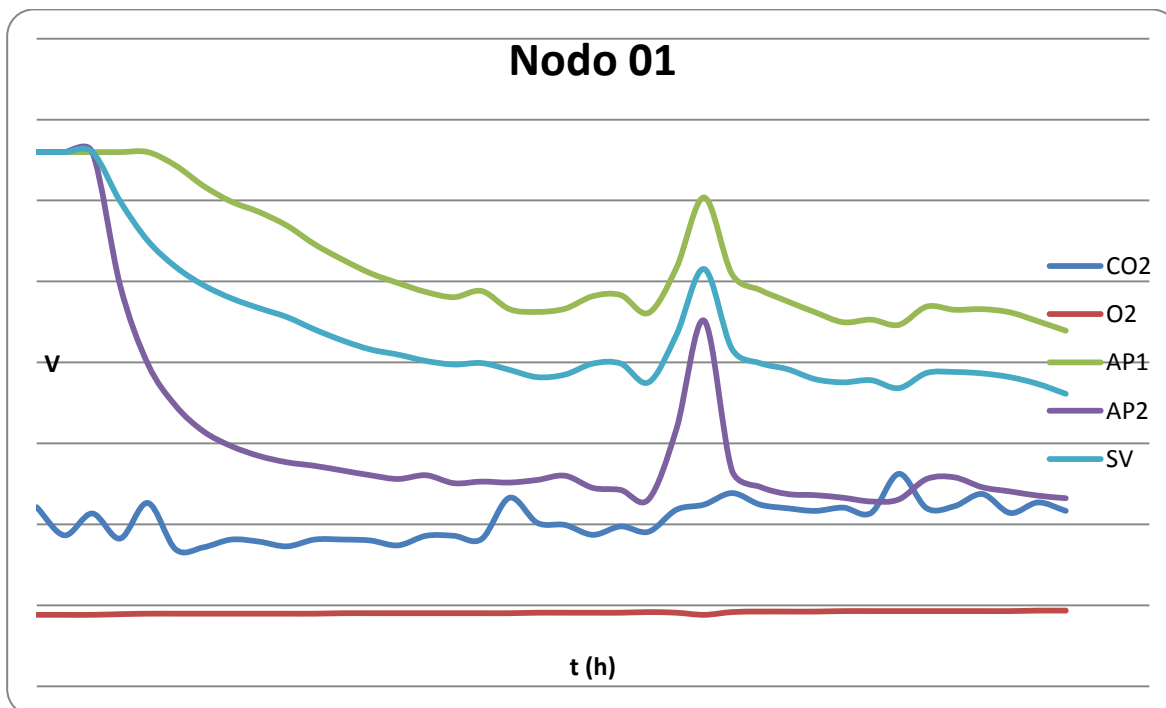


Figura 2.5.4: Risposta nodo sensoriale 1- Test 1

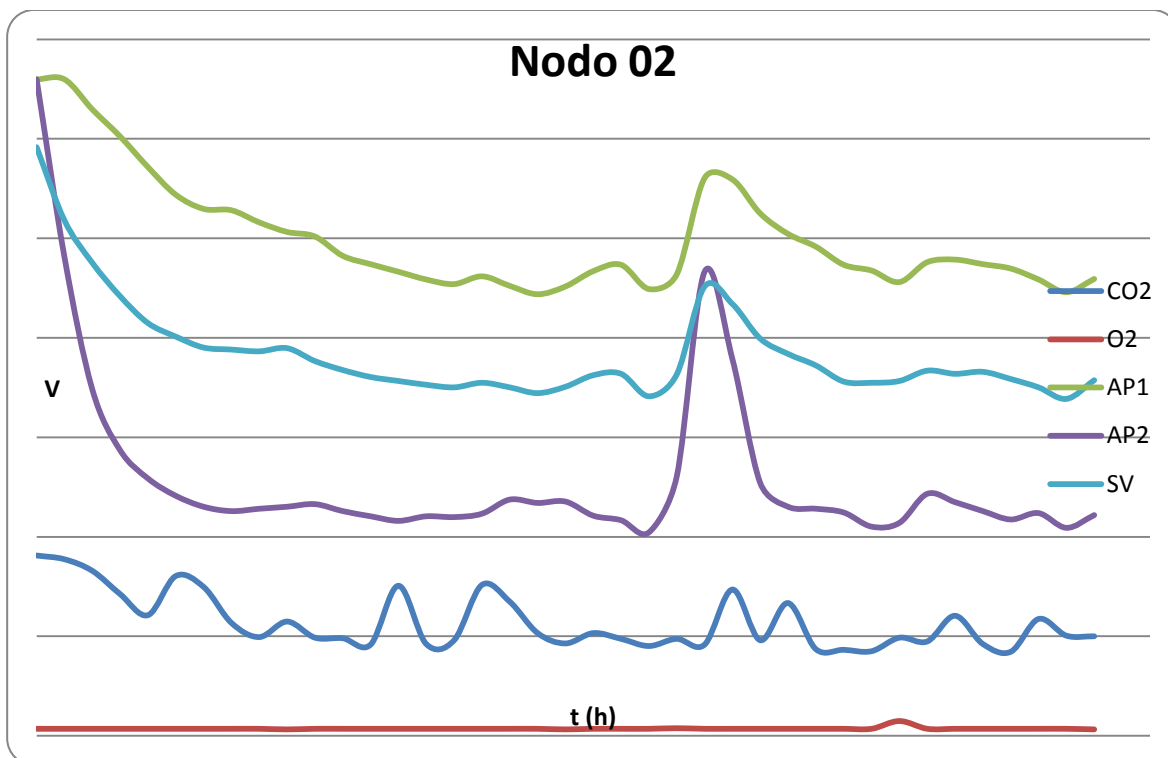


Figura 2.5.5: Risposta nodo sensoriale 2 - Test 1

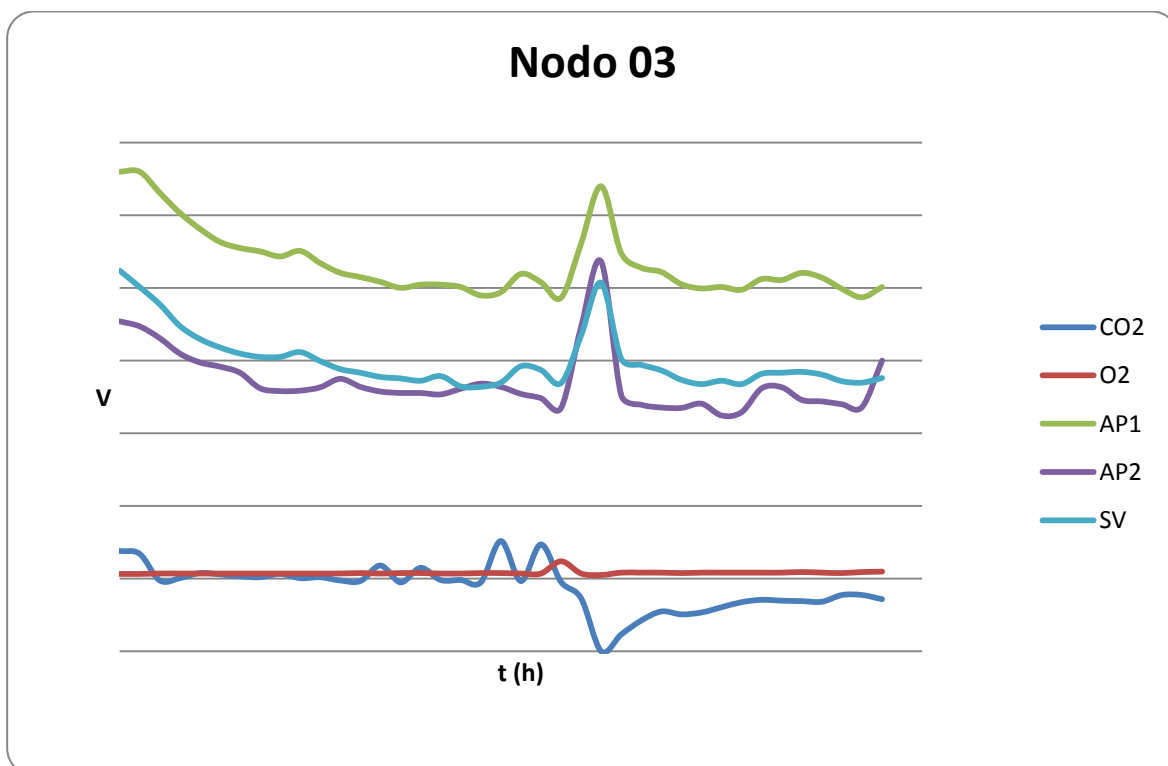
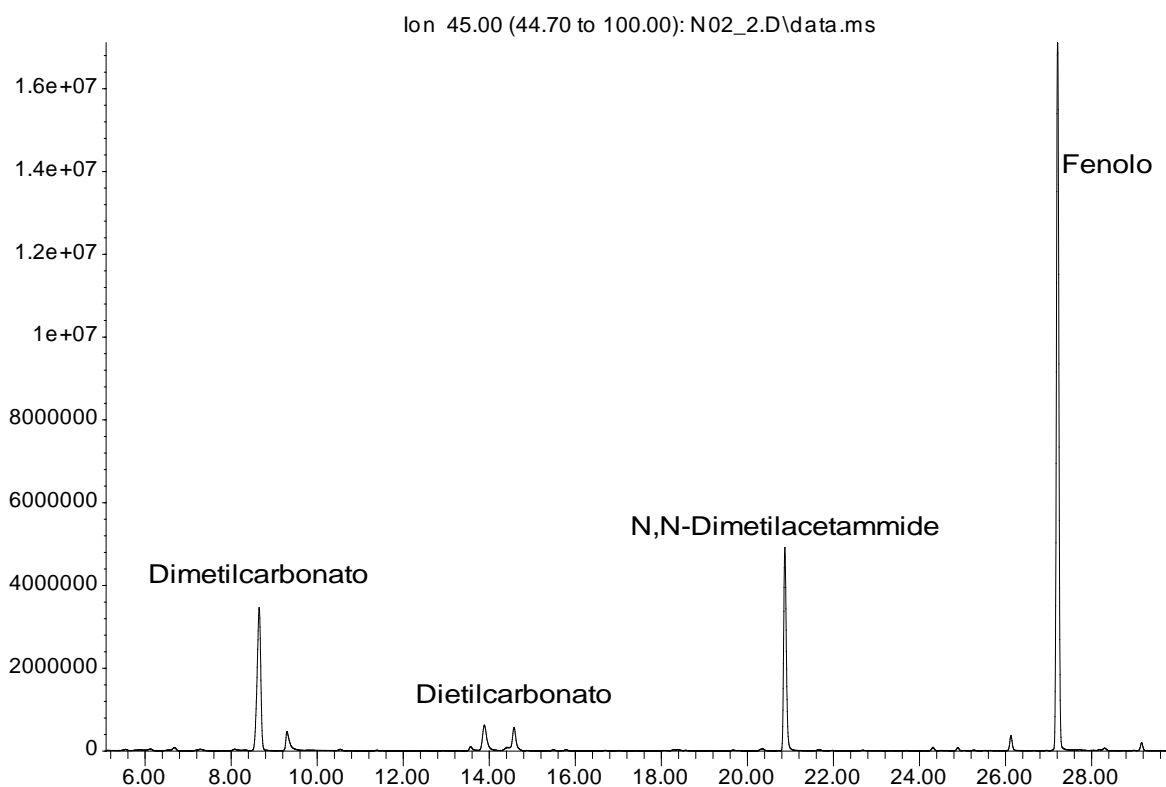


Figura 2.5.6: Risposta nodo sensoriale 3 - Test 1

La presenza di composti organici volatili rilevata dai 3 sensori AP1, AP2 e SV dal nodo 2 presente nella busta di riferimento ci induce a ipotizzare la presenza di una frazione organica emessa dalla busta di Tedlar o dal nodo stesso. Le analisi chimiche hanno confermato i risultati ottenuti le risposte dei nodi sensoriali. Si riporta qui di seguito in Fig.2.5.7 il meta cromatogramma ottenuto dall'analisi al GC/MS. Si rileva la presenza del fenolo e N,N-dimetilacetammide presente anche se in piccole quantità nelle buste di Tedlar [20-22] e il Dimetilcarbonato e il Dietilcarbonato componenti presenti invece nelle batterie a litio dei 3 nodi sensoriali [23-25].

Abundance



Time-->

Figura 2.5.7: Cromatogramma TEST 1

Allo scopo di eliminare il fenolo e la N,N-Dimetilacetammide dalle buste di Tedlar abbiamo condizionato queste ultime a 60°C in stufa per 2 giorni e poi successivamente verificato al GC/MS che tali composti erano al di sotto dei limiti di rilevabilità strumentali.

E' stato condotto successivamente un **TEST 2** in cui è stata variata sia la resistenza di carico al sensore AP2 da 10 kΩ a 5 kΩ per verificare se c'era un cambio nella risposta del sensore alla presenza di VOCs che i tempi di lettura dei sensori da 3 ore a 3 minuti al fine di ridurre il disturbo dell'emissione dei VOCs liberati dai nodi stessi.

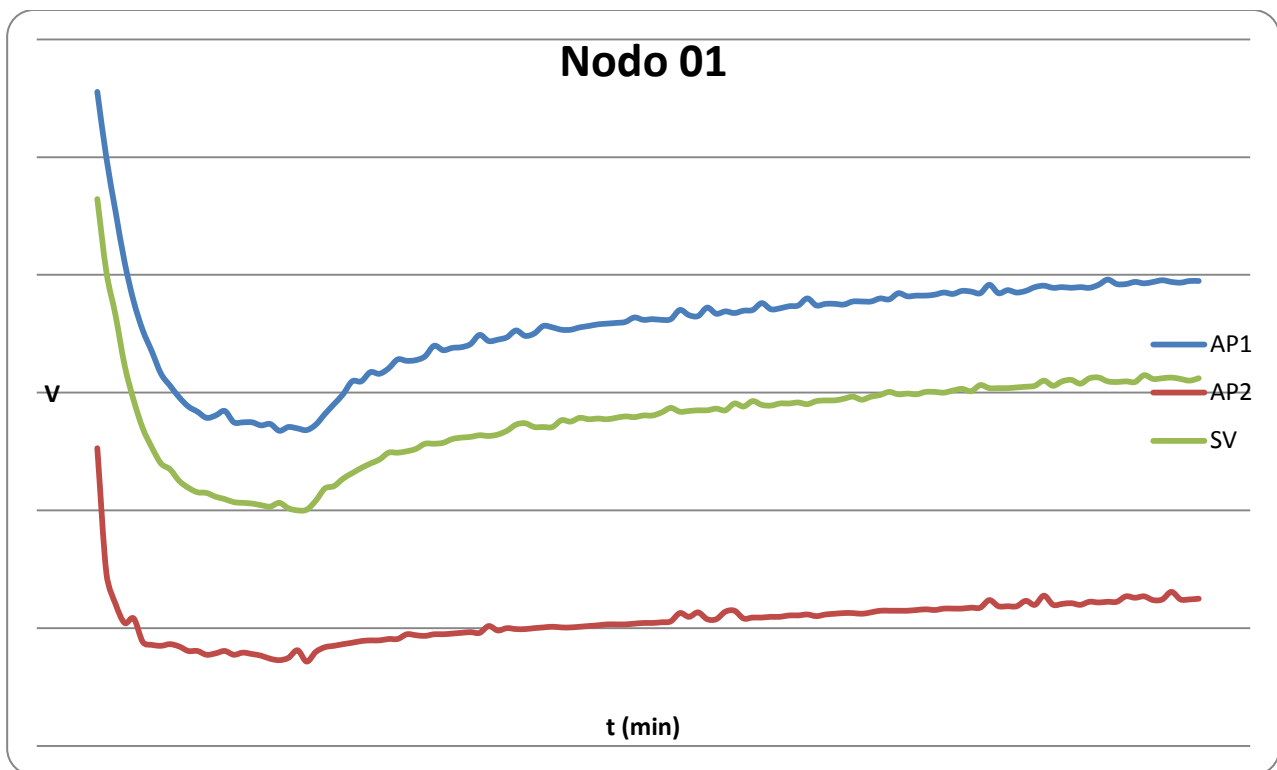


Figura 2.5.8: Risposta nodo sensoriale 1- Test 2.

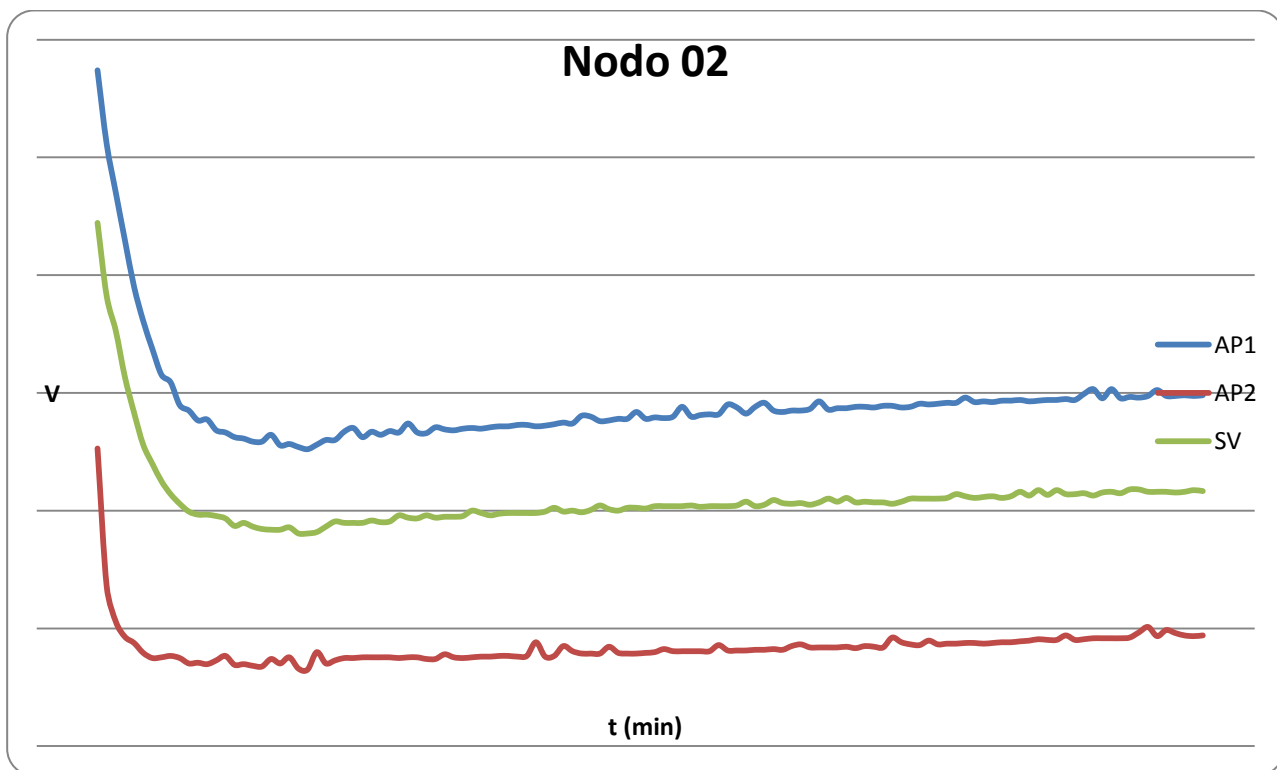


Figura 2.5.9: Risposta nodo sensoriale 2 – Test 2.

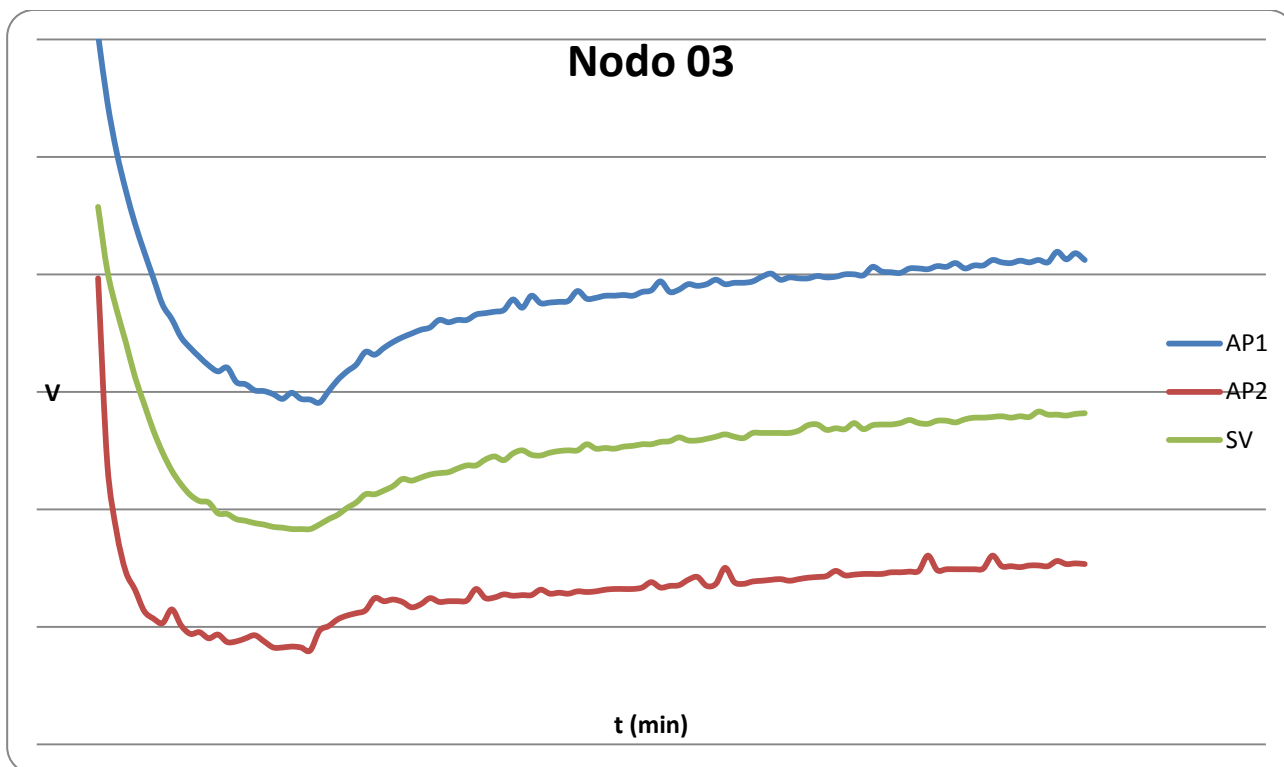


Figura 2.5.10: Risposta nodo sensoriale 3 – Test 2.

I grafici riportati nelle figure 2.5.8 e 2.5.10 mostrano che il sensore AP2 ha perso di sensibilità nei confronti dei VOCs emessi dalle pesche. Il confronto tra i tre sensori di VOCs presenti nei tre nodi sensoriali è riportato nelle figure 2.5.11, 2.5.12 e 2.5.13 e, mostrano come il sensore AP2 ha perso di sensibilità rispetto ai sensori SV e AP1.

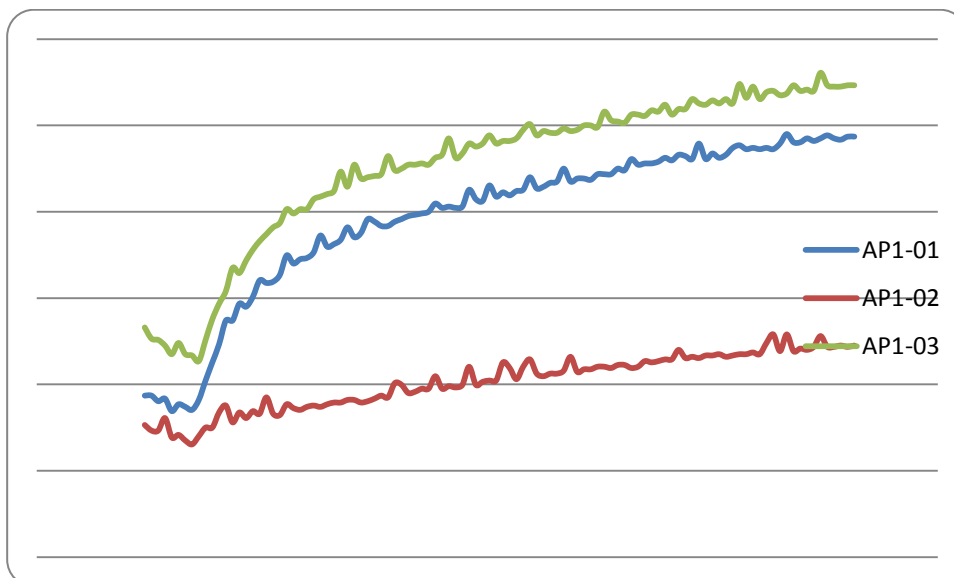


Figura 2.5.11: Confronto sensori AP1 Test 2.

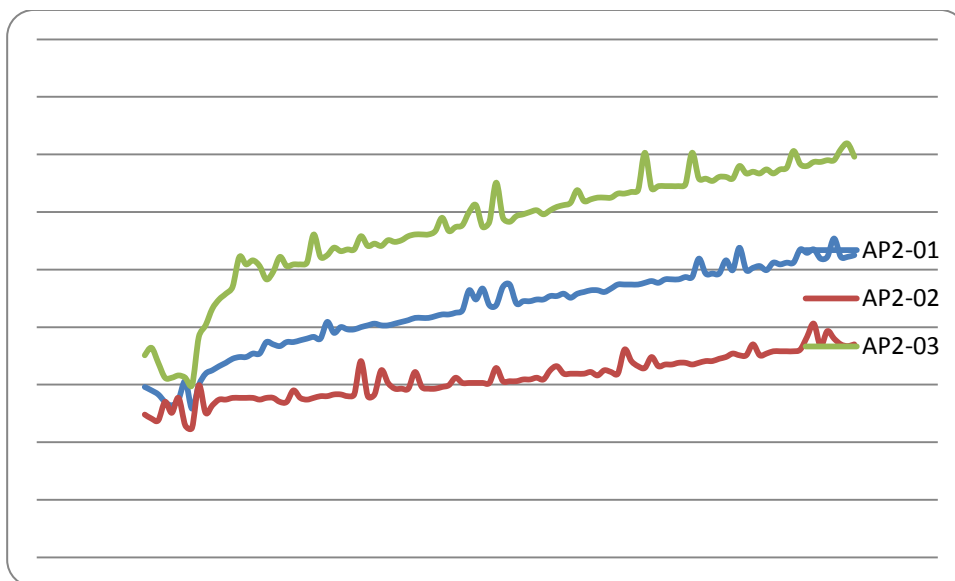


Figura 2.5.12: Confronto sensori AP2 Test 2.

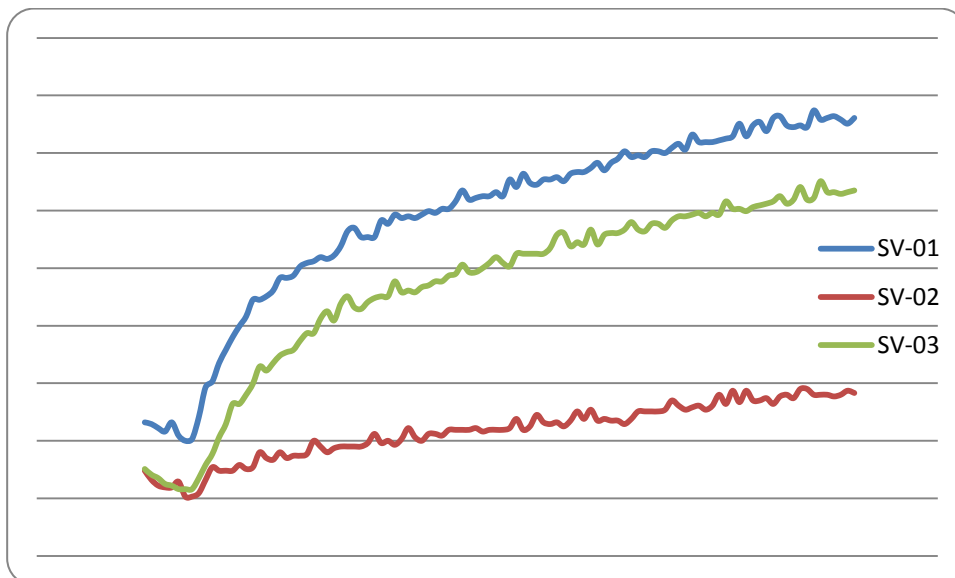
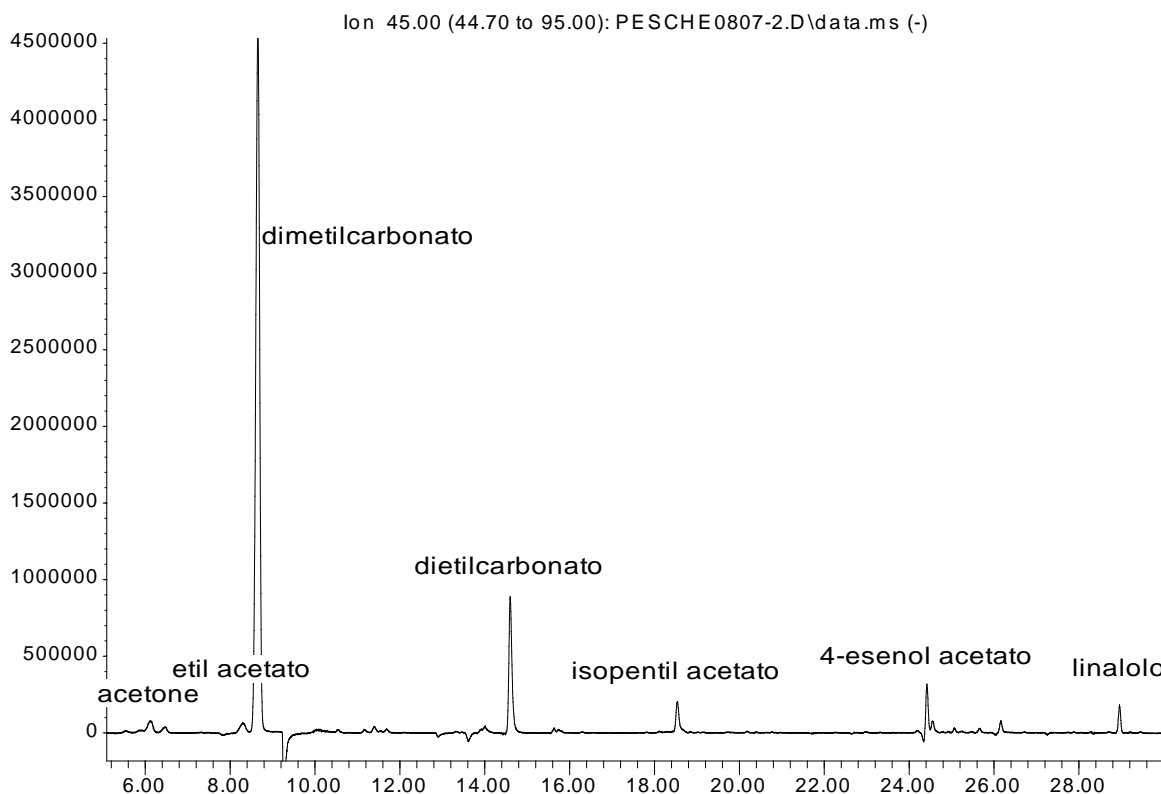


Figura 2.5.13: Confronto sensori SV Test 2.

Invece, le analisi cromatografiche condotte sia sulla busta contenente le pesche che su quella di riferimento (dopo una settimana dal TEST 1) mostrano la presenza di alcune componenti organiche emesse dalla frutta come mostrato in figura 2.5.14.

Si nota dal meta-cromatogramma ottenuto dalla differenza a tre ore di distanza un lieve incremento di alcuni composti tipici dell'aroma della pesca come linalolo, 4-esenol acetato e isopentilacetato, ma soprattutto di quelli emessi dalle batterie dei sensori (TEST 1). Praticamente assente la presenza di alcol etilico e bassissima quella di etil acetato.

Abundance



Time-->

Figura 2.5.14: Cromatogramma Test 2.

Alla luce dei risultati ottenuti dal TEST 2 è stato condotto il **TEST 3** in cui è stata ripristinata la tensione di carico da 10 MΩ sul sensore AP2 e le misure sono state condotte dai nodi sensoriali con un intervallo di 3 minuti. Inoltre, in questo test abbiamo anche effettuato una valutazione preliminare della sensibilità dei tre sensori AP1, SV e AP2 all'umidità iniettando a tempi diversi aliquote diverse di acqua nella busta di riferimento contenente il nodo sensoriale 2. Le risposte ottenute dai tre sensori AP1, AP2 e SV dei tre nodi sensoriali sono state graficate e riportate rispettivamente nelle figure 2.5.15, 2.5.16 e 2.5.17.

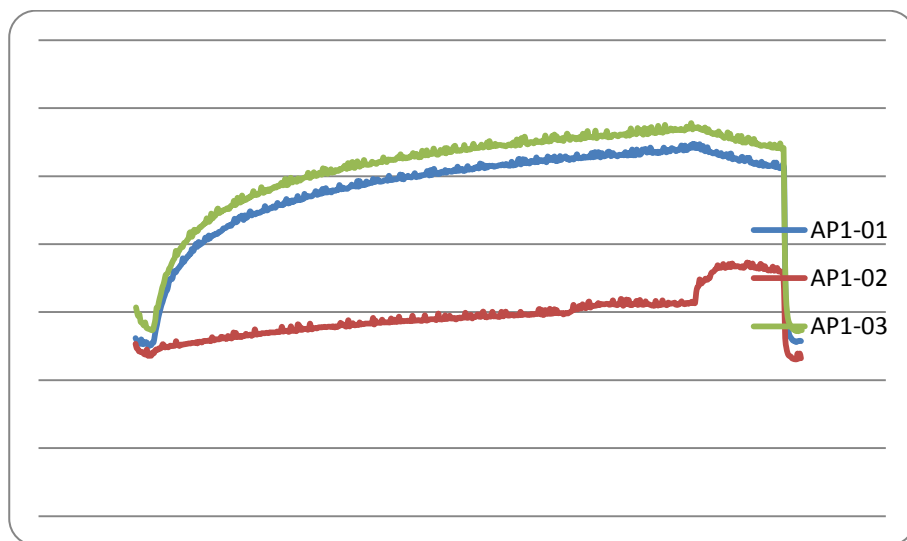


Figura 2.5.15: Confronto sensori AP1 Test 3.

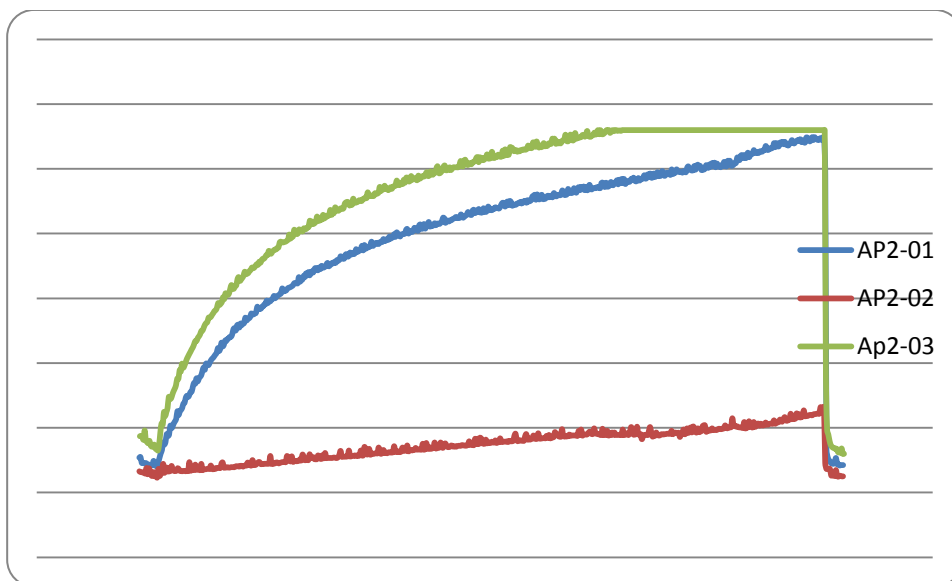


Figura 2.5.16: Confronto sensori AP2 Test 3.

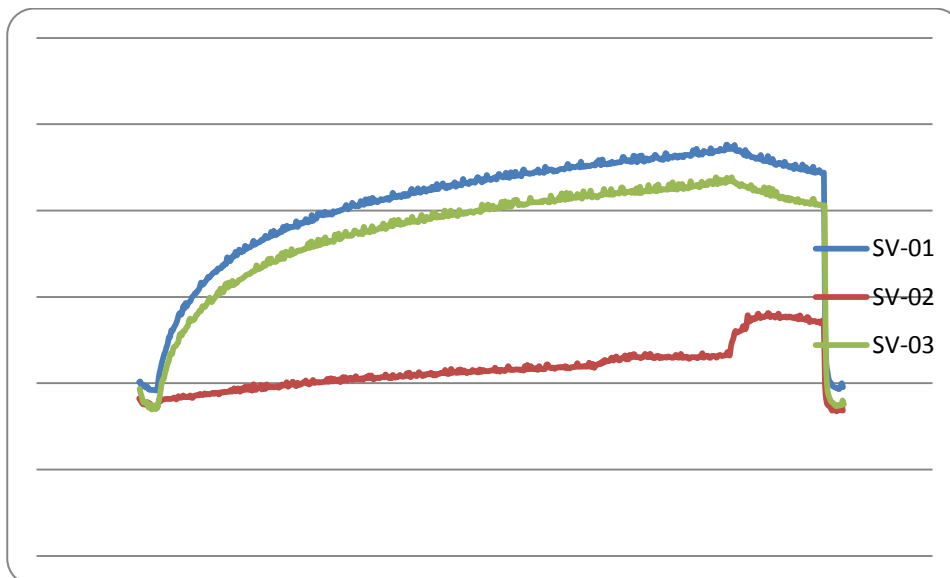


Figura 2.5.17: Confronto sensori SV Test 3.

Dalle figure 2.5.15, 2.5.16 e 2.5.17 possiamo innanzitutto dire che i tre sensori AP1, SV e AP2 del nodo 1 e 3, esposti ai gas emessi dalle pesche, hanno dato una risposta positiva rispetto ai rispettivi sensori del nodo 2 presente nella busta di riferimento. Inoltre, come si evince dal confronto delle relative risposte dei 3 sensori dei 3 nodi (Fig. 2.5.15, 2.5.16 e 2.5.17) il sensore AP2 è molto più sensibile ai VOCs rispetto ai sensori AP1 ed SV per ciascun nodo sensoriale.

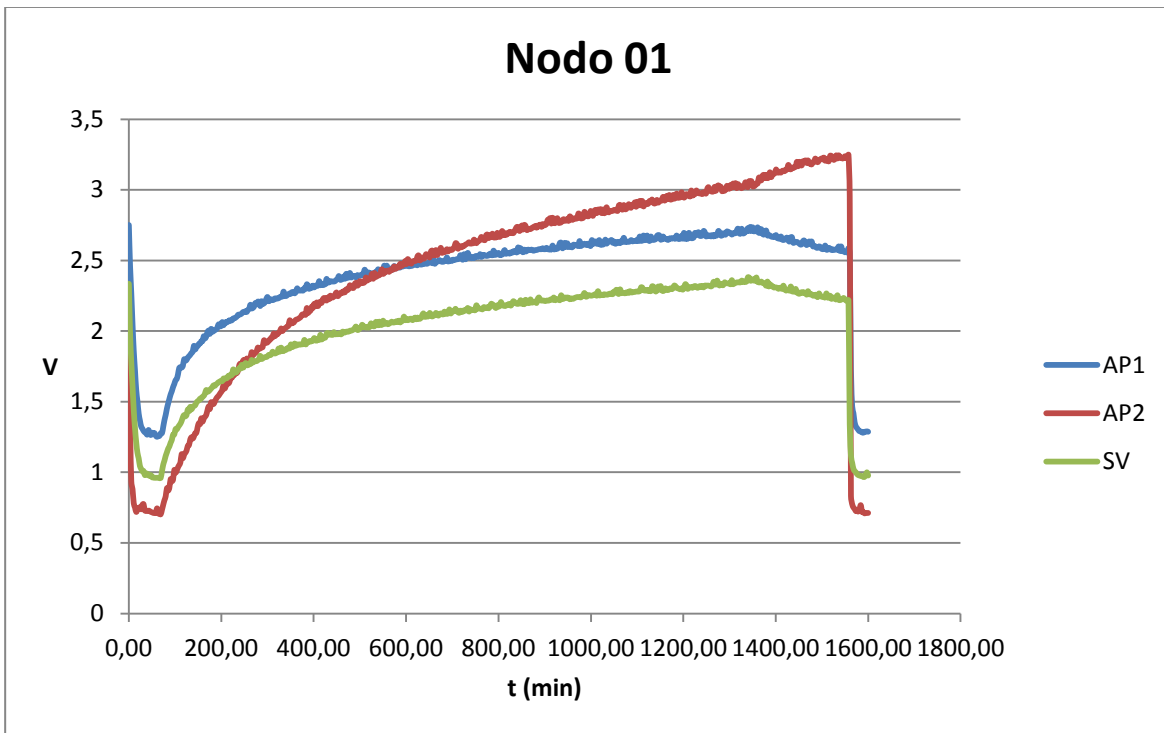


Figura 2.5.18: Risposta nodo sensoriale 1 – Test 3.

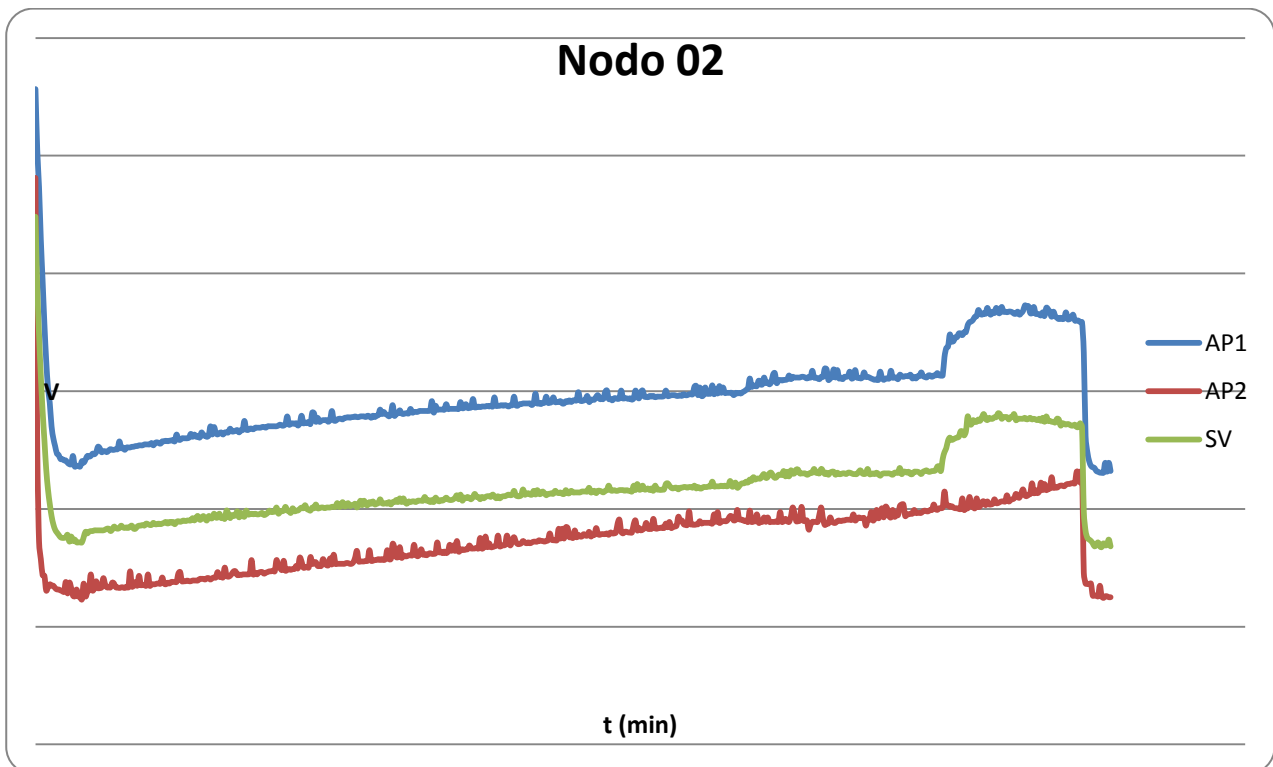


Figura 2.5.19: Risposta nodo sensoriale 2 – Test 3.

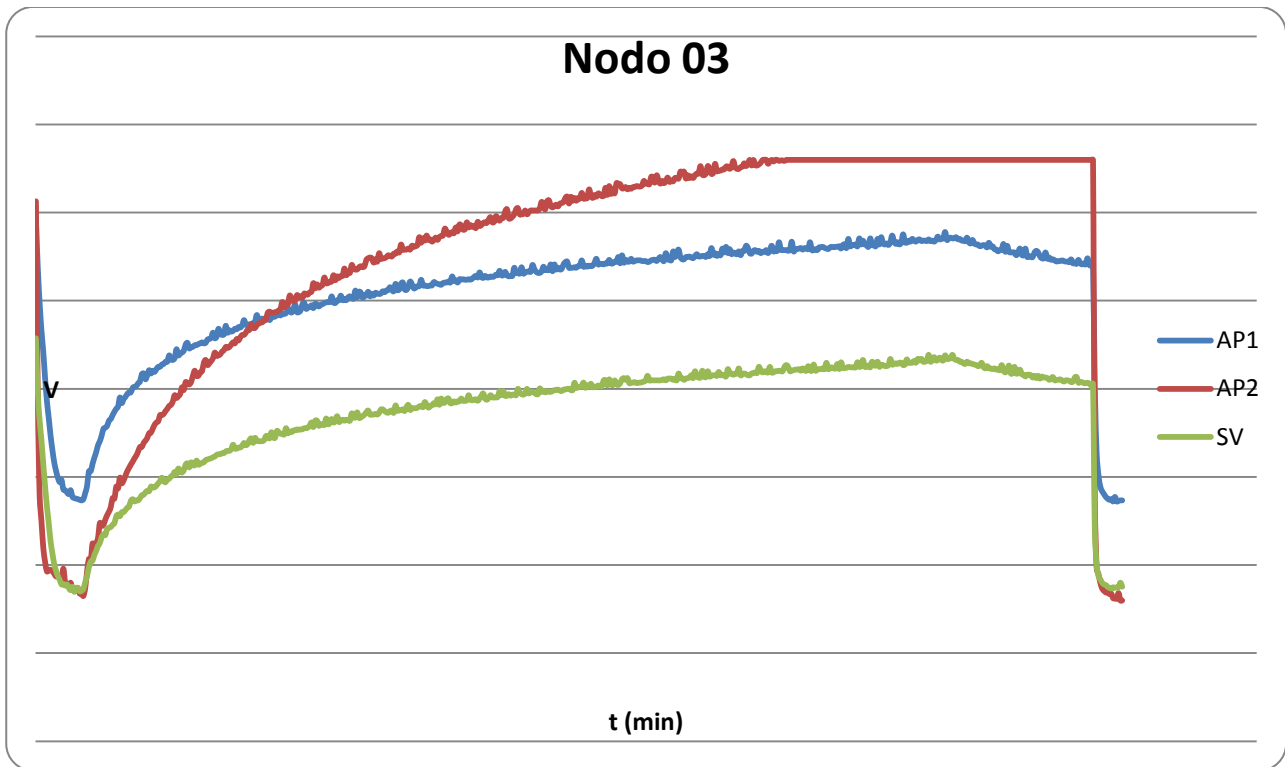


Figura 2.5.20: Risposta nodo sensoriale 3 – Test 3.

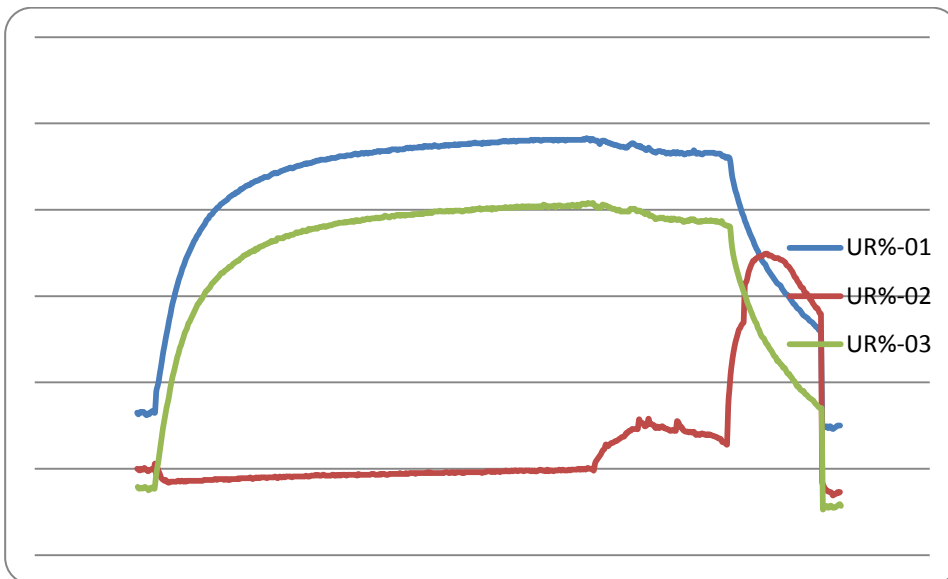
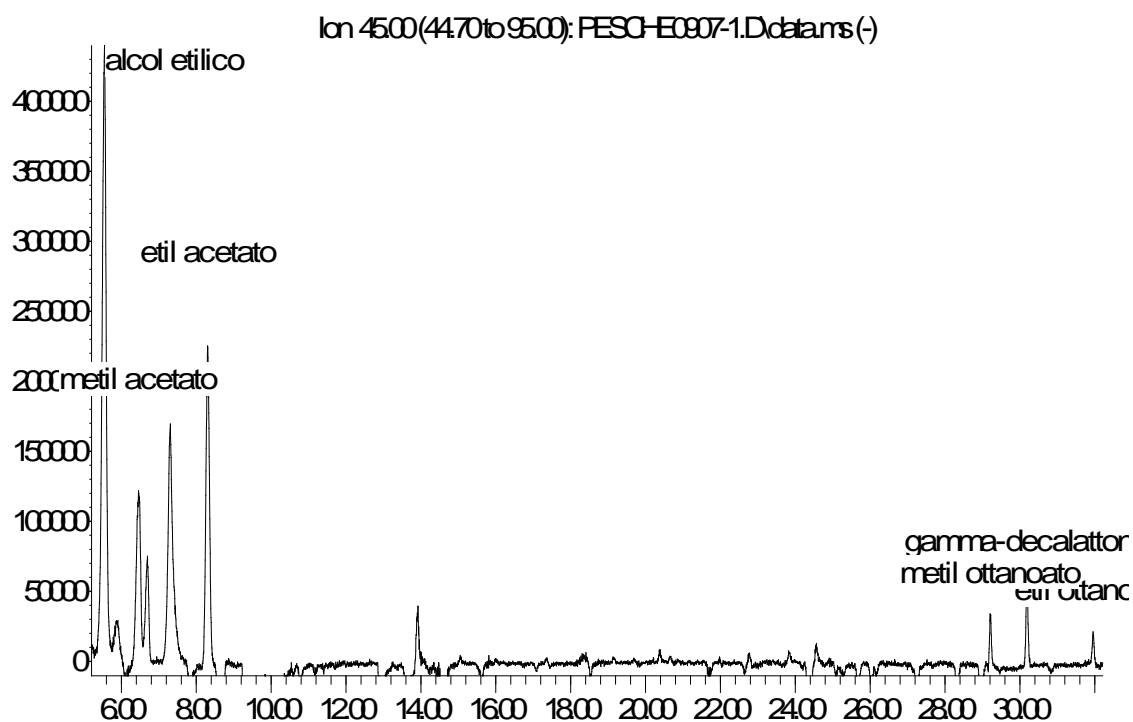


Figura 2.5.21: Confronto sensori UR% - Test 3.

Inoltre, dalle figure sopra riportate (Figure 2.5.15-2.5.21) si nota come i sensori AP1 e SV siano quelli più sensibili all'umidità, l'interferente più abbondante che ci si aspetta nelle reali condizioni di funzionamento.

Abundance



Time->

Figura 2.5.22: Meta-cromatogramma derivante dalla differenza tra i cromatogrammi del Test3 e del Test2.

Le analisi cromatografiche condotte sui gas emessi dalle pesche dopo 9 giorni dal TEST 1 sono riportate in figura 2.5.22. Si evidenzia il chiaro aumento di alcol etilico e relativi esteri anche metilici. Le analisi cromatografiche condotte dopo 10 giorni dal TEST 1 e dopo 24 ore di accumulo sono riportate in Figura 2.5.23. L'intensità dei picchi è circa 20 volte quella del corrispondente cromatogramma ottenuto dal Test 3.

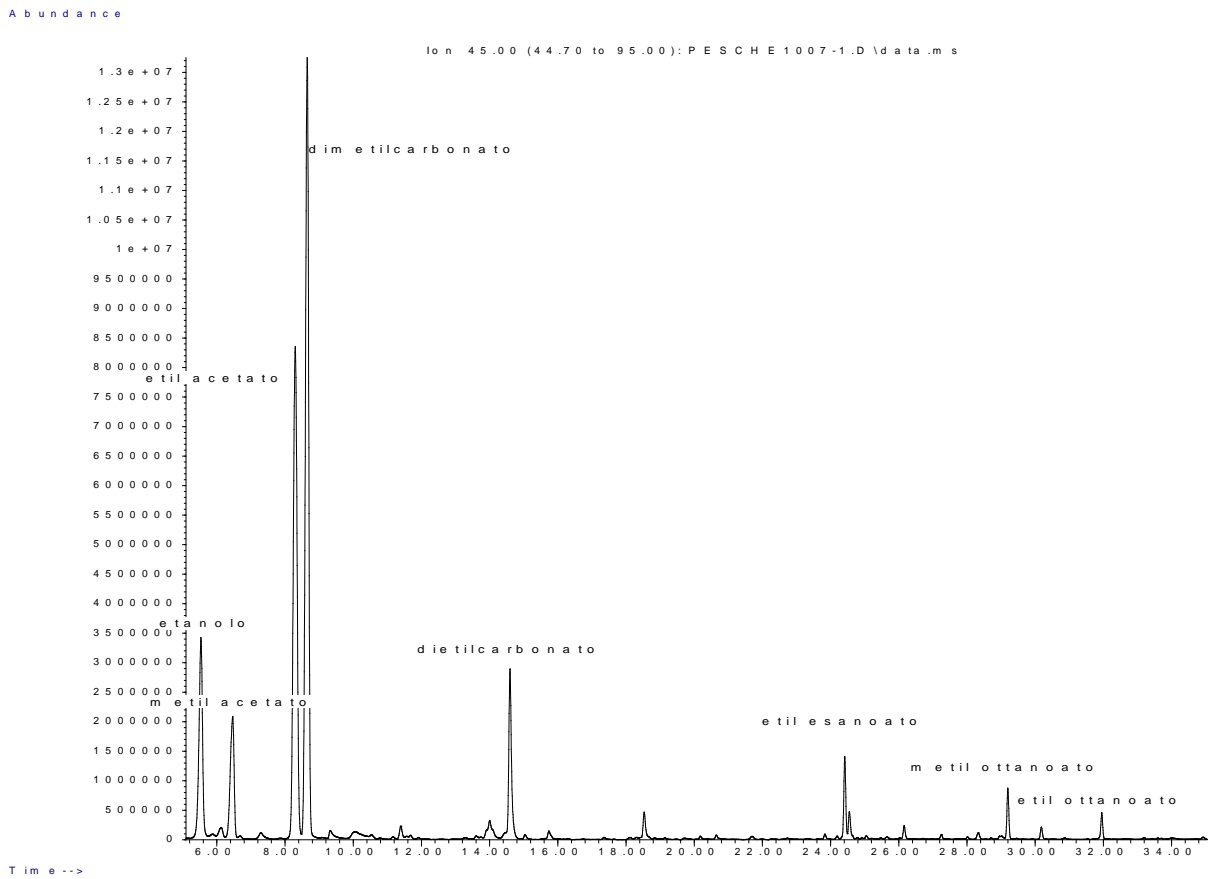


Figura 2.5.23: Cromatogramma del 10/07 dopo 24h di accumulo.

E' stato poi condotto il **Test 4** 15 giorni dopo il Test 1, in cui la stessa pesca, tenuta a temperatura ambiente per 5 giorni è stata questa volta inserita in una busta di Tedlar insieme al nodo 1. Sono stati poi confrontate le risposte dei sensori con quelle ottenute dal nodo 2 posto in un'altra busta di Tedlar in cui è stata inserita un'altra pesca abbastanza matura, proveniente dalla mensa ENEA CASACCIA. Infine è stata inserita in un'altra busta di Tedlar il nodo 3, come riferimento positivo.



Figura 2.5.24: Risposta nodo sensoriale 1 – Test 4.

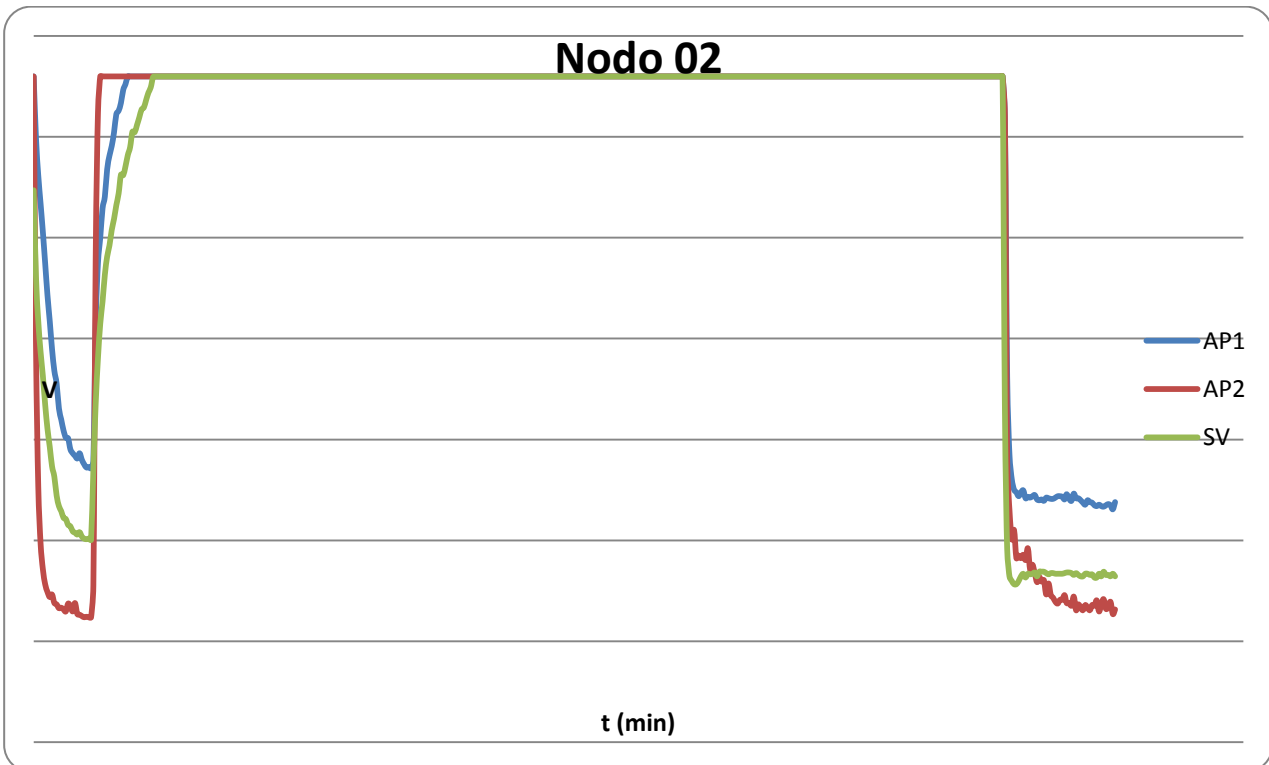


Figura 2.5.25: Risposta nodo sensoriale 2 – Test 4.

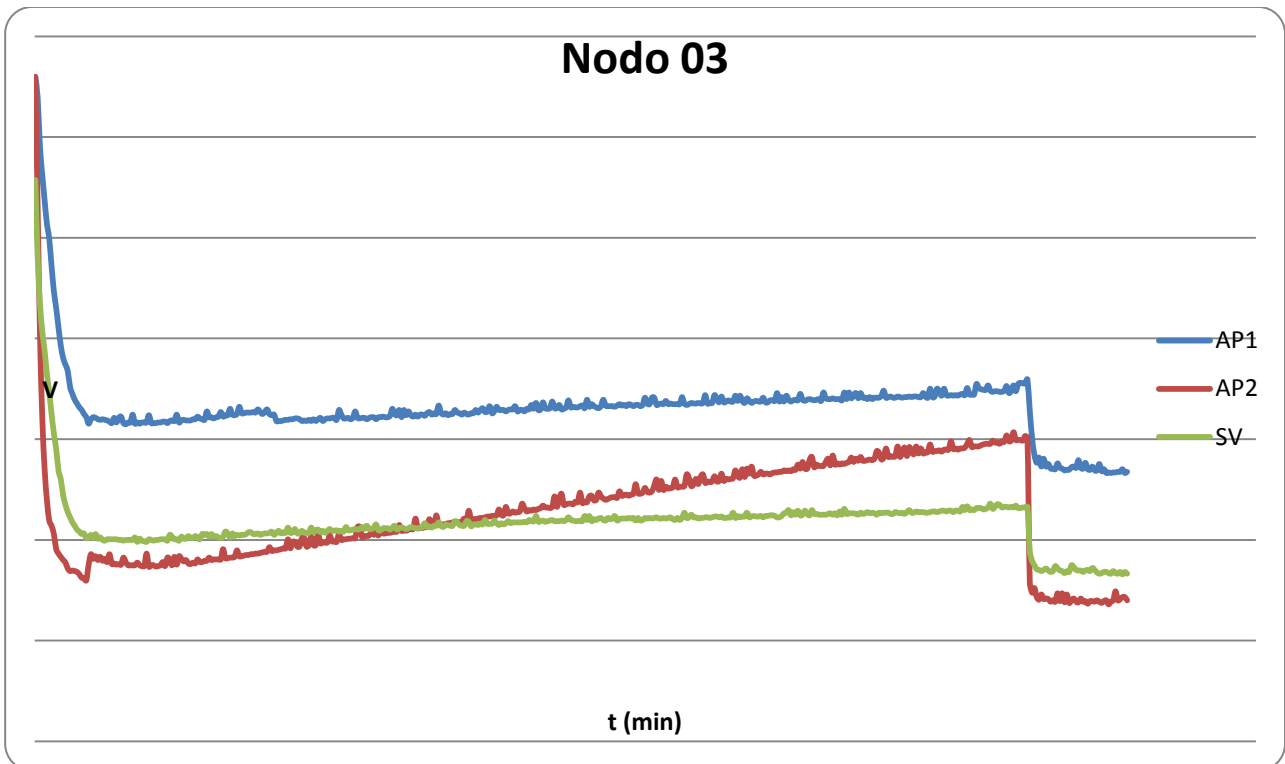


Figura 2.5.26: Risposta nodo sensoriale 3 – Test 4.

Possiamo notare che il sensore AP2 si satura dopo 10 minuti mentre nel test precedente impiegava un giorno. Si riporta nelle figure successive un confronto fra i tre sensori.

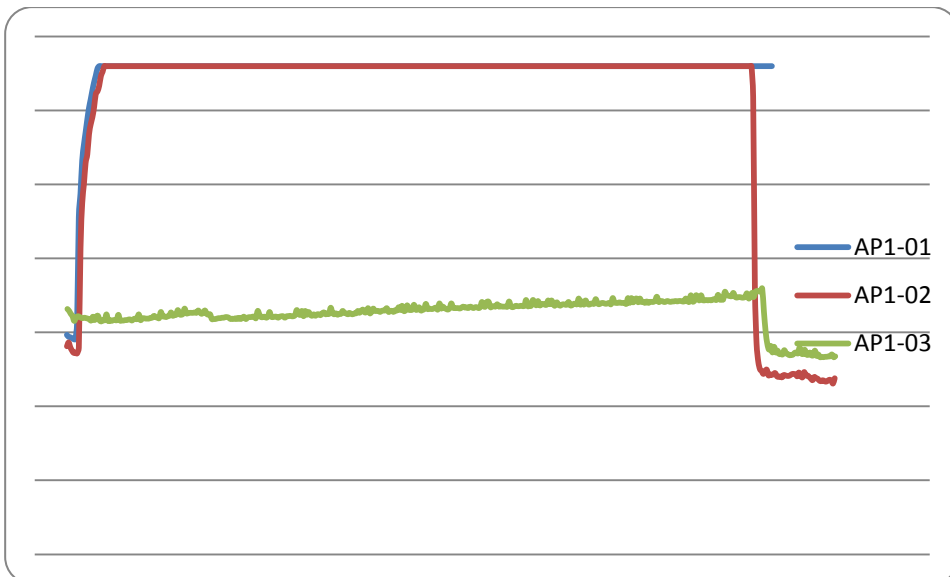


Figura 2.5.27: Confronto sensori AP1 Test 4.

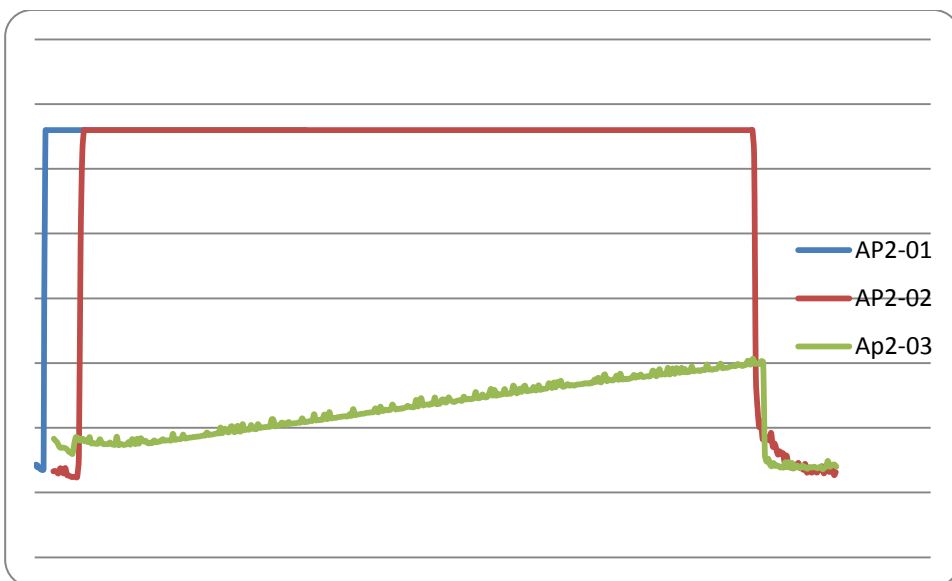


Figura 2.5.28: Confronto sensori AP2 Test 4.

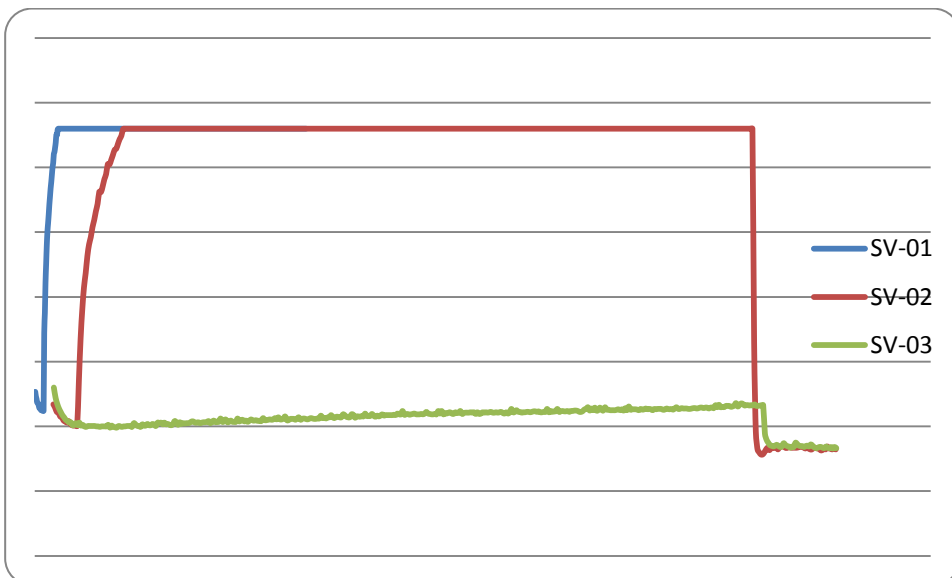


Figura 2.5.29: Confronto sensori SV Test 4.

Come si vede i tre sensori vanno subito a saturazione dopo 10 minuti mentre il nodo 3 il riferimento resta a valori bassi.

Inoltre, le pesche tenute a temperatura ambiente per diversi giorni mostrano perdita di volume ma non marcescenza e le analisi chimiche effettuate sui gas emessi (15 giorni dopo il Test 1) evidenziano come si nota dalla Figura 30 il rilascio di etanolo in grandi quantità così come per gli esteri relativi. Da un punto di vista cromatografico le due pesche provenienti da due negozi differenti risultano uguali. Inoltre dai confronti tra i sensori dei tre nodi sensoriali (Figura 2.5.27-2.5.29), finora eseguiti, si rileva una differente risposta “numerica” dei sensori di ciascuno nodo (Nodo 1 e Nodo 2) pur mantenendo lo stesso trend.

Abundance

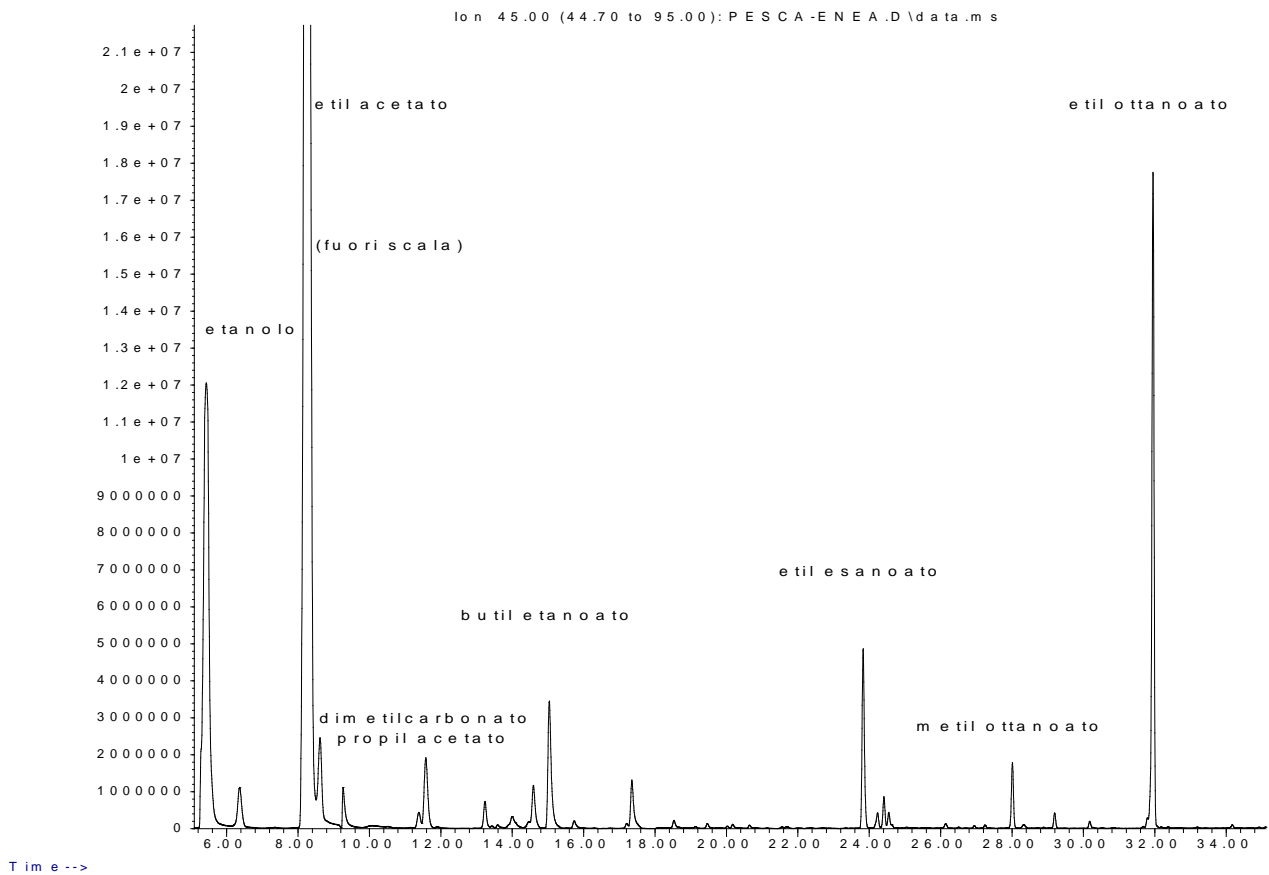


Figura 2.5.30: Cromatogramma Test 4.

Possiamo quindi concludere dicendo che i test preliminari effettuati con l'ausilio di analisi al GC/MS hanno evidenziato soprattutto la necessità di tarare i singoli sensori in condizioni note di esposizione ai composti volatili organici e ai gas più importanti.

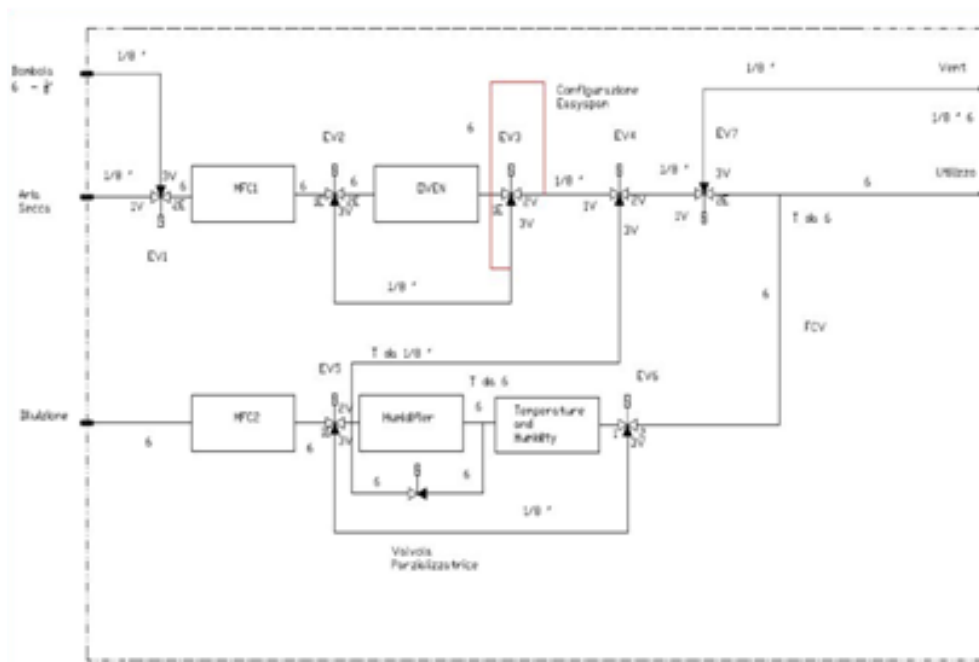
2.6 Caratterizzazioni preliminari della risposta dei nodi sensoriali ai principali analiti

Le caratterizzazioni preliminari dei nodi wireless rispetto a sostanze di interesse nel monitoraggio dei prodotti ortofrutticoli (O_2 , CO_2 , NH_3 , (+)-Limonene) sono state effettuate mediante il generatore di atmosfere controllate ETG Gas Generator CALG100 (Fig. 2.6.1a). Tale dispositivo, il cui modello di funzionamento è schematizzato in Fig. 2.6.1b, è dotato di 2 mass-flow control e 7 elettrovalvole che consentono la miscelazione dei gas in varie proporzioni.



a)

Figura 2.6.1(a): Calibratore ETG CALG100



b)

Figura 2.6.1(b): Rappresentazione schematica del calibratore ETG CALG100

Come si può apprezzare dallo schema, il calibratore può lavorare utilizzando come sorgente di analita alternativamente delle bombole o dei tubi a permeazione. In quest'ultimo caso, il tubo a permeazione viene posto all'interno di un fornello in teflon a temperatura controllata e l'analita viene trasportato da un flusso regolabile di aria secca. In entrambi i casi, il flusso contenente l'analita può essere diluito da un flusso di aria, consentendo il raggiungimento della concentrazione desiderata. Il sistema consente una diluizione massima di circa 60 volte in modalità "tubo a permeazione" e di circa 300 volte in modalità "bombola". Il calibratore è inoltre munito di un gorgogliatore e di un sensore di umidità, che consentono di monitorare e regolare il livello di umidità della miscela in uscita.

Per tutte le calibrazioni, i nodi sono stati posti all'interno di una "gas bag" preparata in laboratorio (Fig. 2.6.2), munita di tubi di ingresso e di uscita, ed esposti per tempi variabili a flussi di miscele gassose contenenti lo specifico analita in concentrazione nota. In tutti gli esperimenti, i sensori sono stati inizialmente esposti per diversi minuti al solo flusso di diluizione fino ad ottenere valori stabili per tutti i sensori.



Figura 2.6.2: Alloggiamento dei nodi libelium durante la loro calibrazione con CO₂, NH₃, O₂ e (+)-Limonene

Tutti i nodi sono stati settati in modo da inviare un segnale ogni 4 secondi circa e gli esperimenti hanno avuto tutti una durata di diverse ore. Questo ha portato alla generazione di un elevato numero di dati, la cui acquisizione ed analisi ha richiesto lo sviluppo di un apposito software in ambiente labview, descritto in dettaglio nel paragrafo 2.7.

Caratterizzazione della risposta alla CO₂

La caratterizzazione del sensore TGS4161, specifico per il rilevamento dell'anidride carbonica, dei nodi 2 e 3 è stata effettuata utilizzando come sorgente di analita una bombola di CO₂ all' 1%_{v/v} in N₂ (Airliquide), opportunamente diluita con un flusso di N₂ puro (99,99% - Airliquide). Il controllo del livello dell'anidride

carbonica risulta particolarmente importante nel campo del monitoraggio dei prodotti ortofrutticoli, poiché può essere collegato al livello di respirazione dei prodotti freschi e quindi, indirettamente, al loro grado di maturazione. La calibrazione è stata effettuata nel range di concentrazione 350 ppm (approssimativamente la concentrazione atmosferica) - 3500 ppm, rivelando una buona risposta dei sensori TGS4161, ma tempi di recupero piuttosto lunghi. Le figure mostrano anche il corrispondente comportamento dei sensori AP1 e SV.

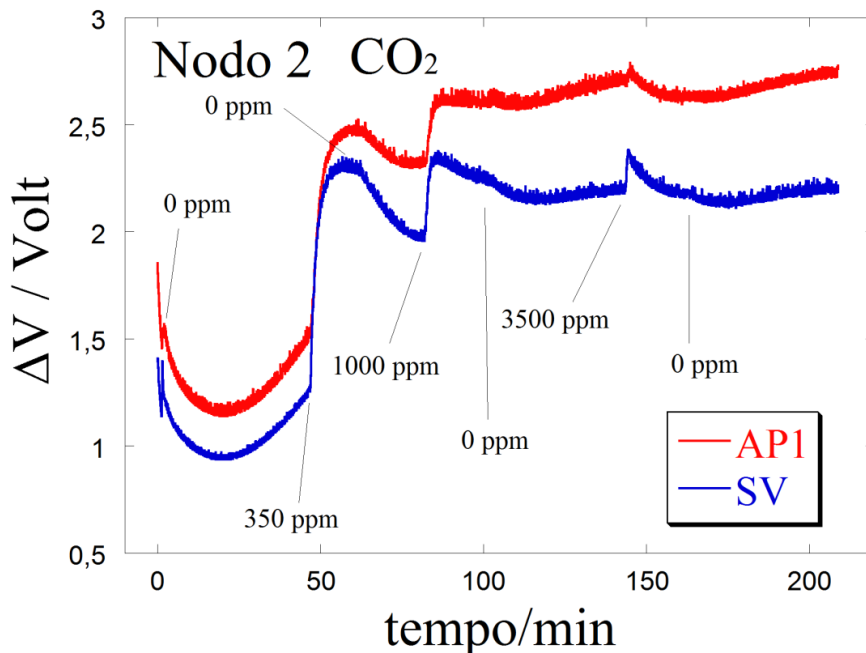


Figura 2.6.3: Risposta dei sensori AP1 e SV del nodo 2 al variare della concentrazione di CO₂.

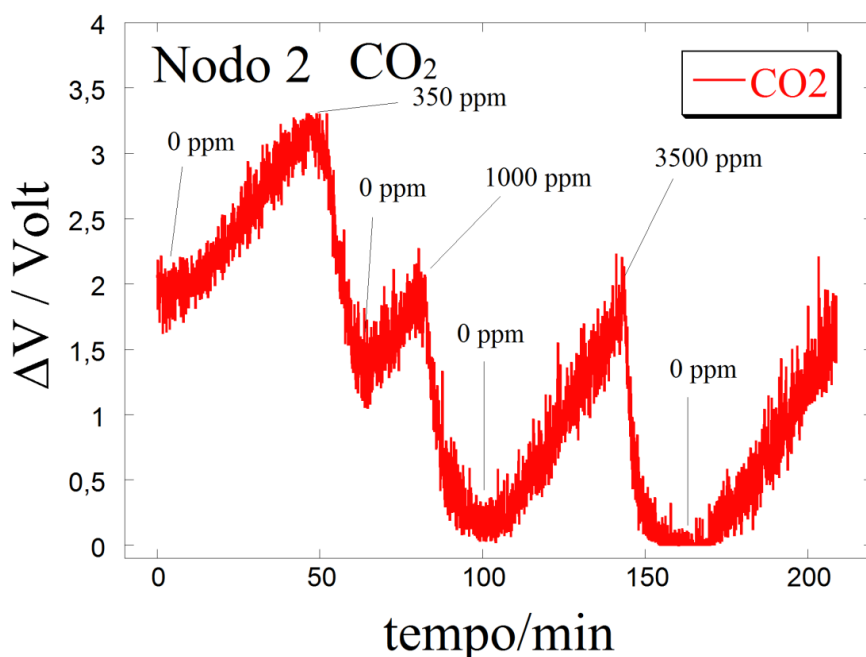


Figura 2.6.4: Risposta del sensore TGS4161 al variare della concentrazione di CO₂.

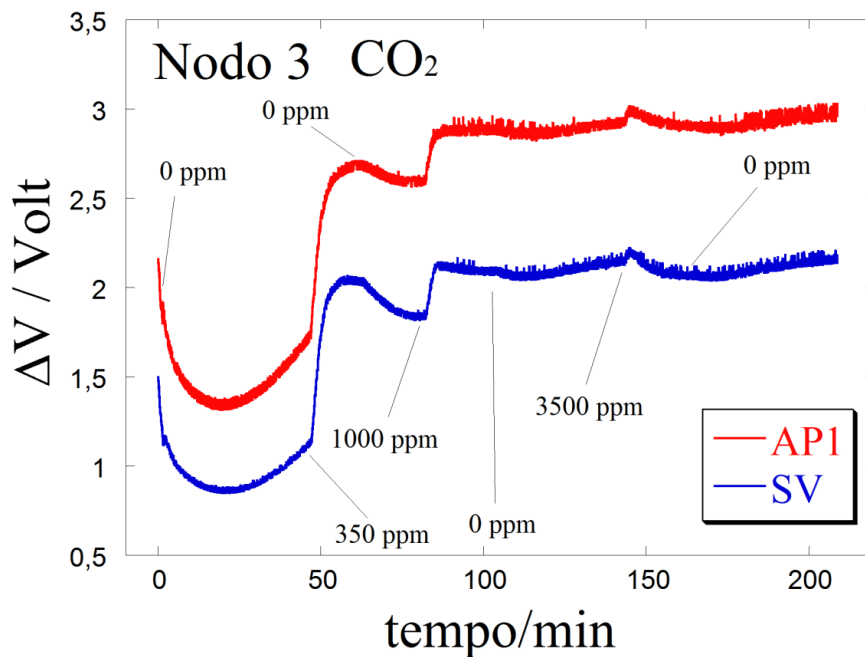


Figura 2.6.5: Risposta dei sensori AP1 e SV del nodo 3 al variare della concentrazione di CO₂.

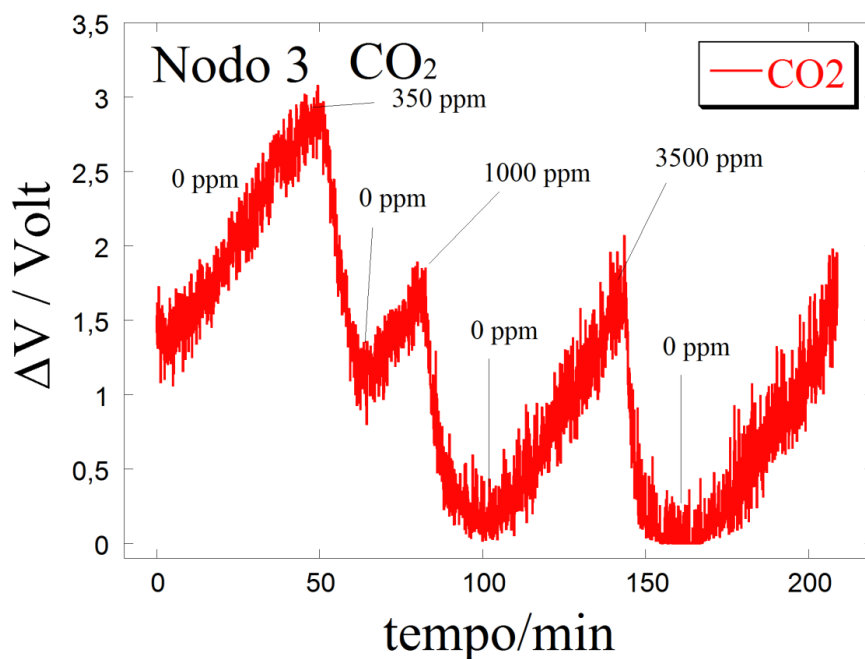


Figura 2.6.6: Risposta del sensore TGS4161 del nodo 3 al variare della concentrazione di CO₂.

Caratterizzazione della risposta a O₂

La caratterizzazione del sensore SK-25 nei confronti dell'O₂, per il quale risulta altamente selettivo, è stata effettuata sui nodi 1 e 2 utilizzando come sorgente di analita una bombola di aria secca (O₂ = 20%_{v/v}; N₂ = 80%_{v/v} - Airliquide) opportunamente diluita con N₂ puro (99,99% - Airliquide). La caratterizzazione è stata effettuata in un range di concentrazione compresa tra lo 0%_{v/v} e il 20%_{v/v} (che equivale

approssimativamente alla concentrazione atmosferica). Come si può apprezzare dai grafici sottostanti, che riportano anche le corrispondenti risposte dei sensori AP1, AP2 e SV alla variazione di concentrazione di O₂, il sensore SK-25 del nodo 1 ha mostrato una buona sensibilità, una discreta velocità di recupero e, soprattutto, un'eccellente linearità nell'intervallo di concentrazioni studiato. Sfortunatamente, invece, il sensore relativo al nodo 2 non ha mostrato alcuna risposta, denotando problemi di funzionamento che sono attualmente in via di risoluzione.

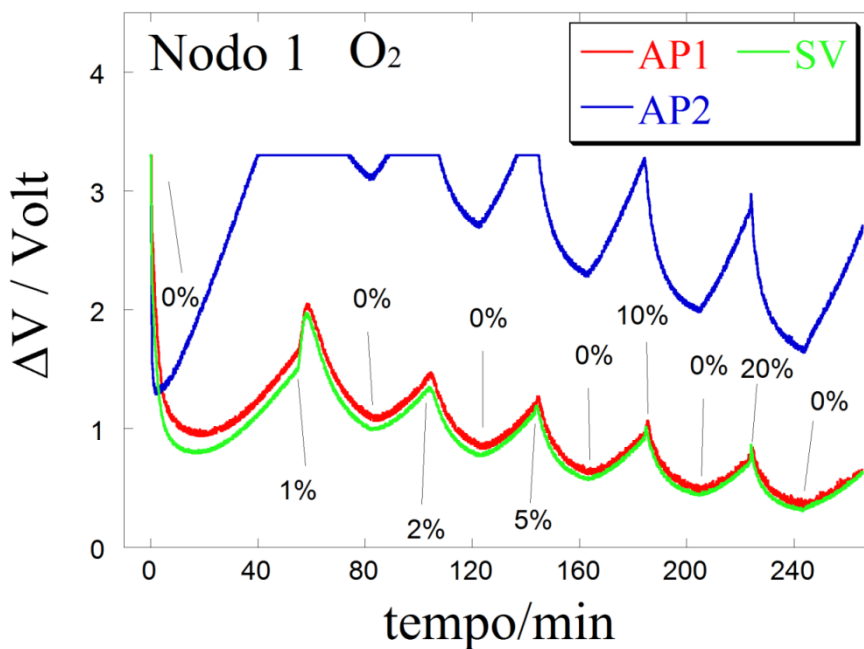


Figura 2.6.7: Risposta dei sensori AP1, AP2 e SV del nodo 1 al variare della concentrazione di O₂.

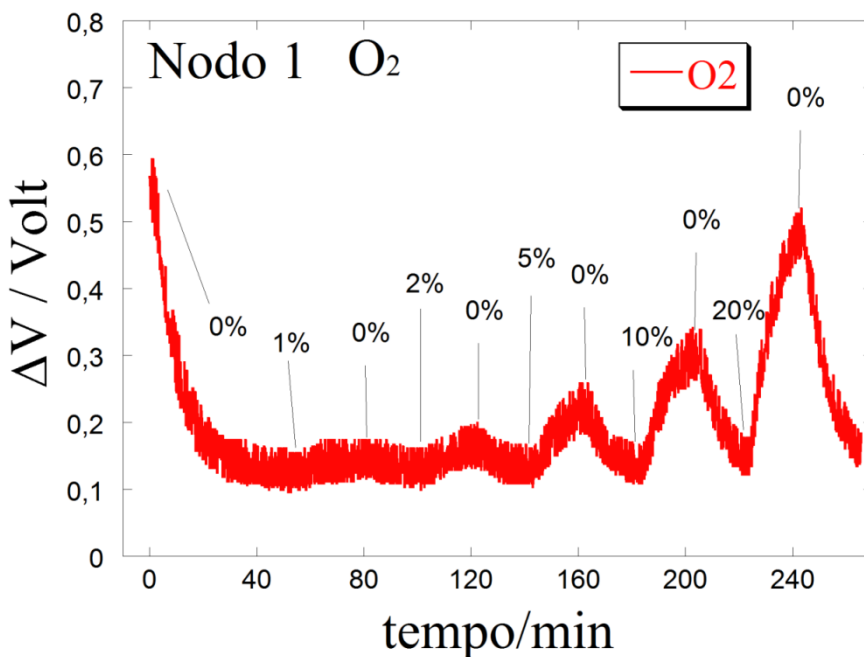


Figura 2.6.8: Risposta del sensore SK 25 al variare della concentrazione di O₂.

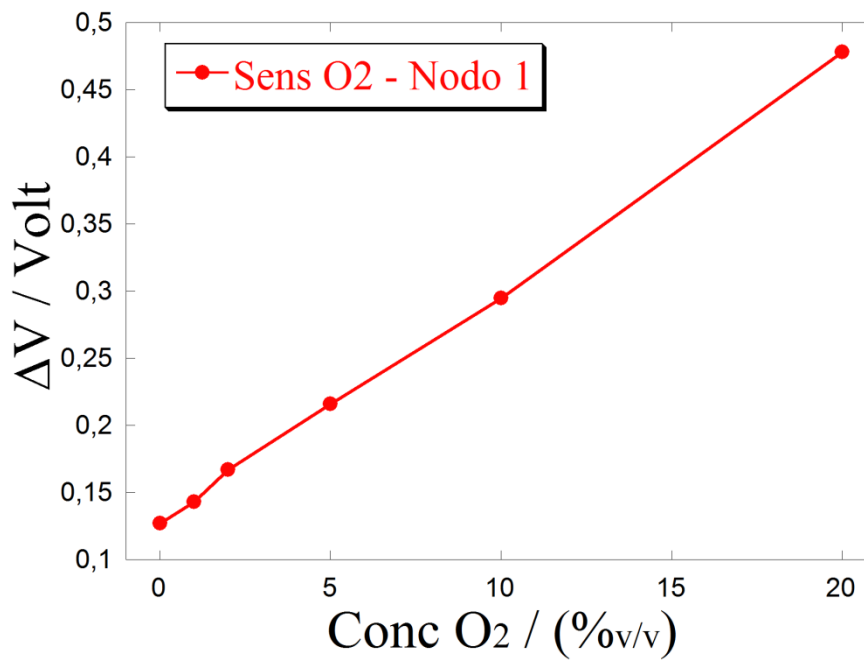


Figura 2.6.9: Risposta del sensore SK 25 del nodo 1 in funzione della concentrazione di O₂.

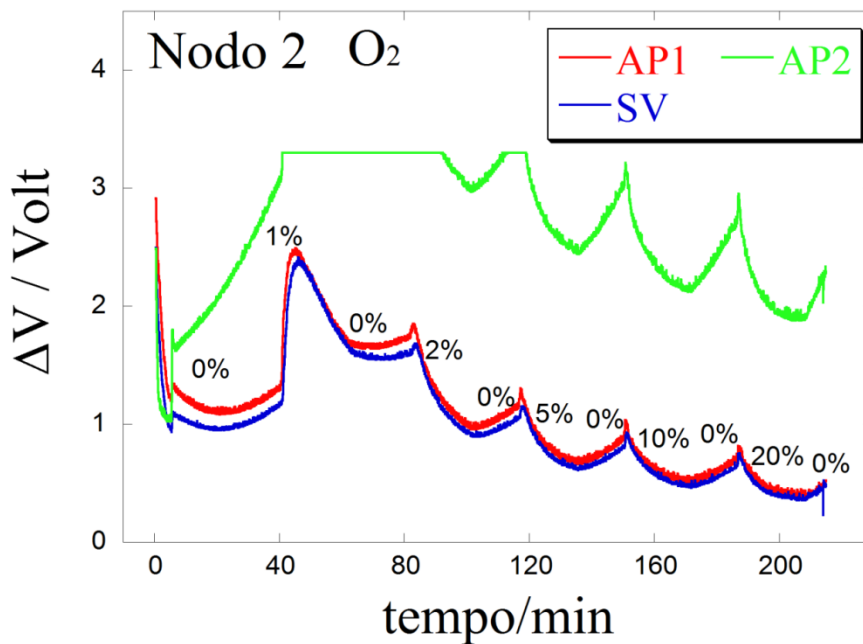


Figura 2.6.10: Risposta dei sensori AP1, AP2 e SV del nodo 2 al variare della concentrazione di O₂.

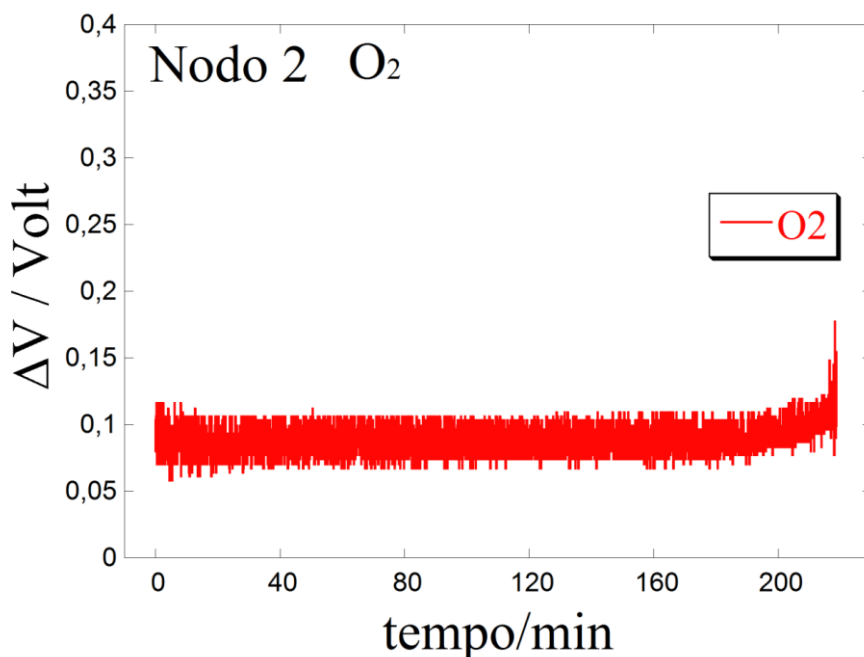


Figura 2.6.11: Risposta del sensore SK 25 del nodo 2 al variare della concentrazione di O₂.

Caratterizzazione della risposta a NH₃

Contrariamente agli esperimenti descritti precedentemente, per la calibrazione dei sensori AP1, AP2 e SV nei confronti dell'ammoniaca è stato utilizzato come sorgente un opportuno tubo a permeazione a rilascio costante certificato (10.04 µg/min ± 5% a 40°C – Fine permeation tubes) e come “carrier gas” un flusso di aria secca (O₂ = 20%_{v/v}; N₂ = 80%_{v/v} - Airliquide) tenuto costante a 72.2 mL/min, corrispondente ad una concentrazione di NH₃ di 200 ppm. Le concentrazioni desiderate sono state quindi ottenute diluendo ulteriormente tale flusso con opportune quantità di aria secca. Va sottolineato come, lavorando con il generatore in modalità “tubo a permeazione”, non sia possibile alterare la concentrazione dell’analita nella miscela senza variare il flusso totale della miscela stessa; i flussi totali sono stati indicati nei grafici sottostanti insieme alle corrispondenti concentrazioni.

Le prove, svolte su tutti e tre i nodi in un intervallo di concentrazioni compreso tra 0 e 200 ppm, hanno rivelato una sensibile risposta da parte di tutti i sensori in esame. In particolare, i sensori AP1 e SV di tutti i nodi hanno mostrato, nei confronti dell’analita, una sensibilità paragonabile in tutto l’intervallo di concentrazioni studiato, mostrando una buona linearità nell’intervallo 0-30 ppm ma una minore efficacia a concentrazioni superiori, evidenziando la tendenza alla saturazione del segnale. Al contrario i sensori AP2, pur con alcune differenze tra i vari nodi, hanno raggiunto tutti il valore di fondo scala già a basse concentrazioni di analita.

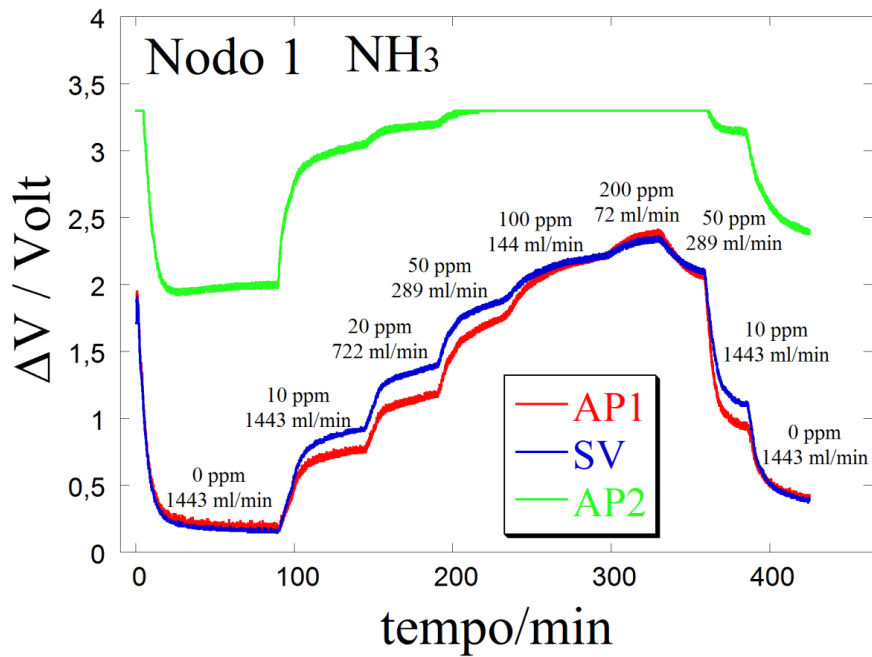


Figura 2.6.12: Risposta dei sensori AP1, AP2 e SV relativi al nodo 1 al variare della concentrazione di NH_3 .

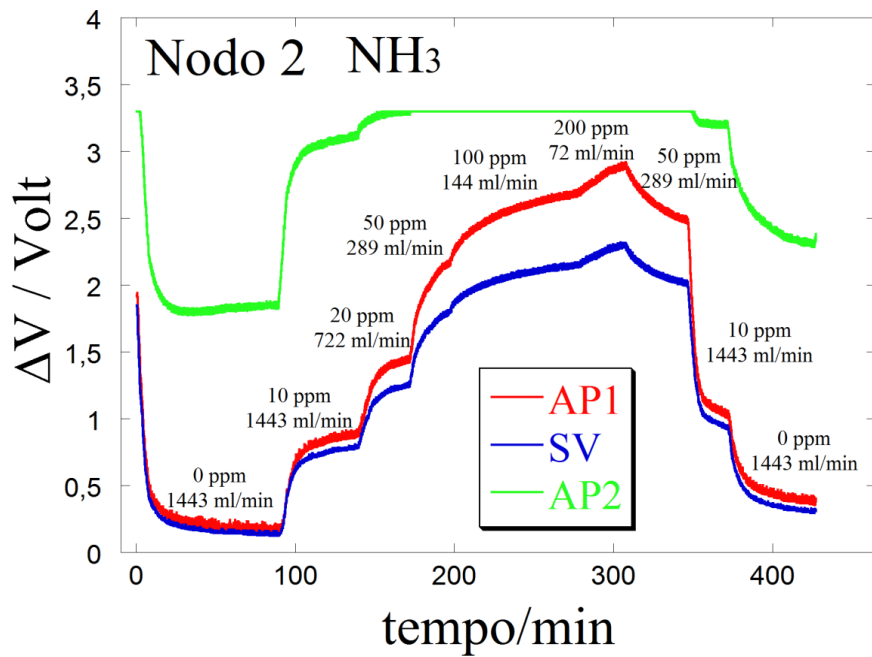


Figura 2.6.13: Risposta dei sensori AP1, AP2 e SV del nodo 2 al variare della concentrazione di NH_3 .

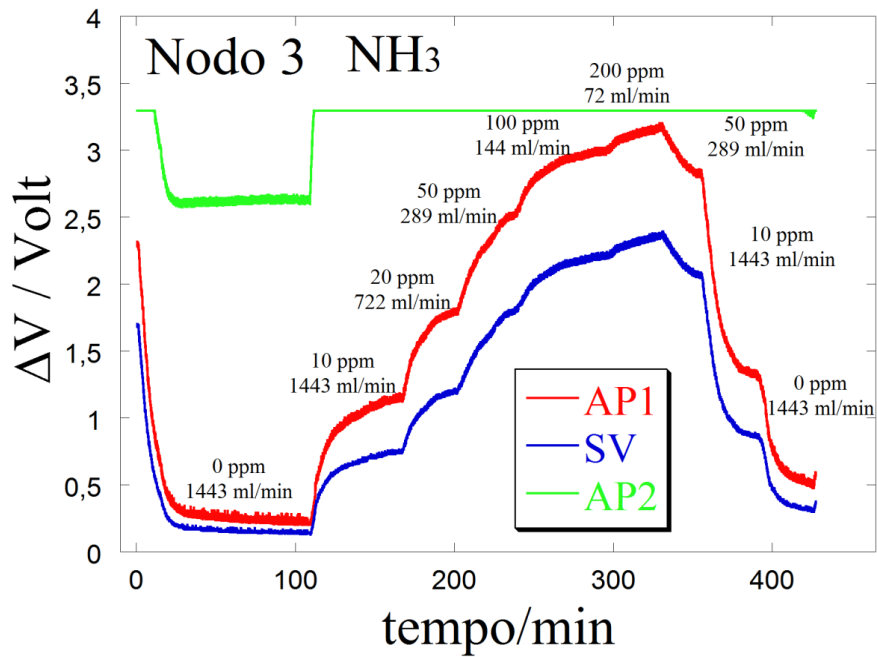


Figura 2.6.14: Risposta dei sensori AP1, AP2 e SV del nodo 3 al variare della concentrazione di NH₃.

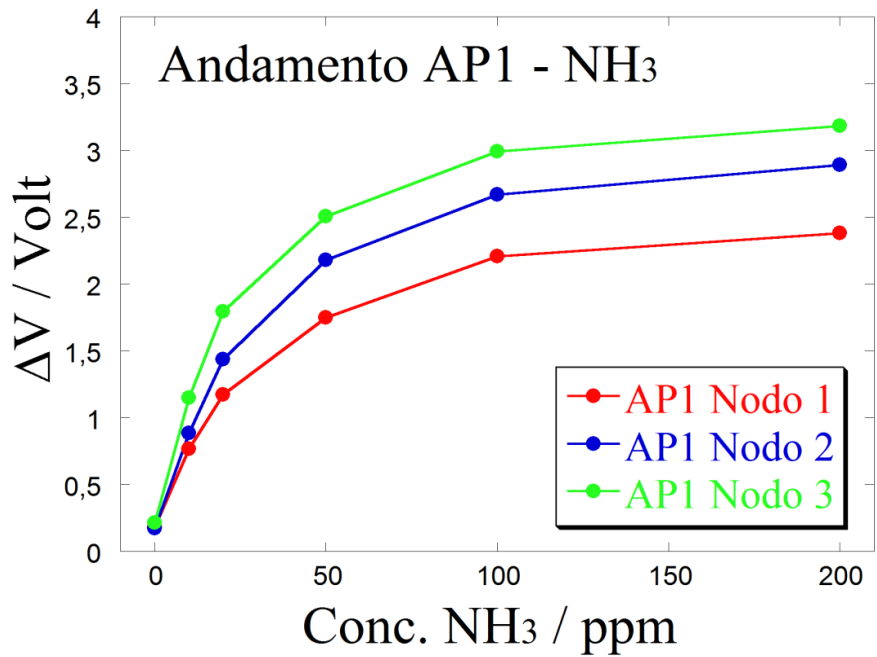


Figura 2.6.15: Risposta dei sensori AP1, dei tre nodi in funzione della concentrazione di NH₃.

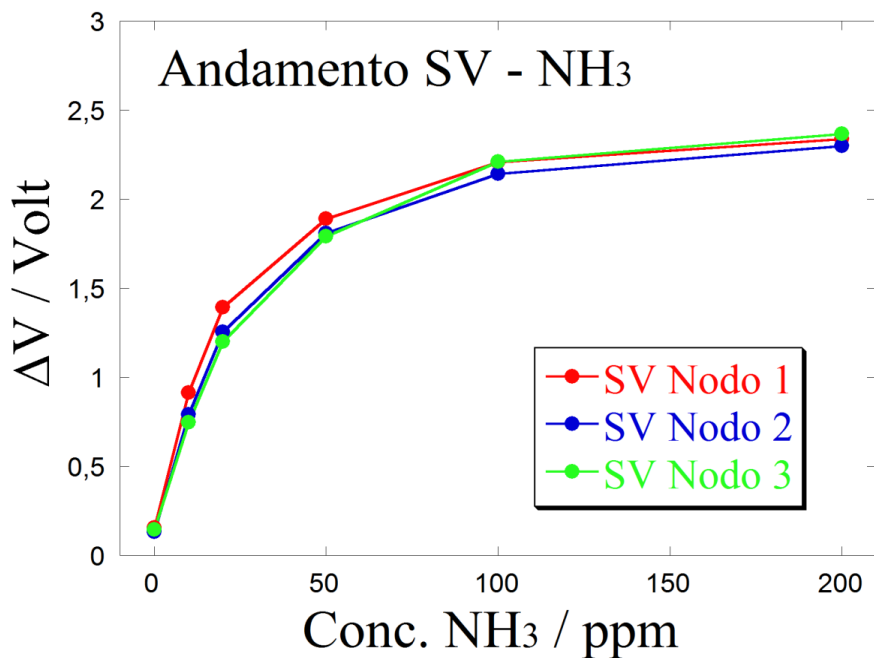


Figura 2.6.16: Risposta dei sensori SV dei tre nodi in funzione della concentrazione di NH₃.

Caratterizzazione della risposta a (+) - Limonene (C₁₀H₁₆)

Analogamente a quanto visto per gli esperimenti con NH₃ precedentemente descritti, anche la calibrazione dei sensori AP1, AP2 e SV dei nodi 2 e 3 nei confronti del (+) – Limonene (C₁₀H₁₆) è stata effettuata usando come sorgente di analita un tubo a permeazione (1752 ng/min ± 5% a 40°C – Fine permeation tubes) le cui emissioni sono state opportunamente diluite da un flusso variabile di aria secca (O₂ = 20%_{v/v}; N₂ = 80%_{v/v} - Airliquide) di 60 mL/min, 90 mL/min e 180 mL/min, corrispondenti a concentrazioni di 100 ppb, 200 ppb e 300 ppb, rispettivamente. Bisogna sottolineare come, in questo caso, la concentrazione di 300 ppb fosse la più alta producibile con l'apparato sperimentale usato.

Nonostante le concentrazioni molto basse tutti i sensori hanno mostrato una buona sensibilità nei confronti dell'analita, sebbene, anche in questo caso, si sia registrata la tendenza dei sensori di tipo AP2 a raggiungere rapidamente il valore di fondo scala già a concentrazioni molto basse. La risposta dei sensori AP1 e SV, inoltre, ha mostrato una discreta linearità nell'intervallo di concentrazioni considerato.

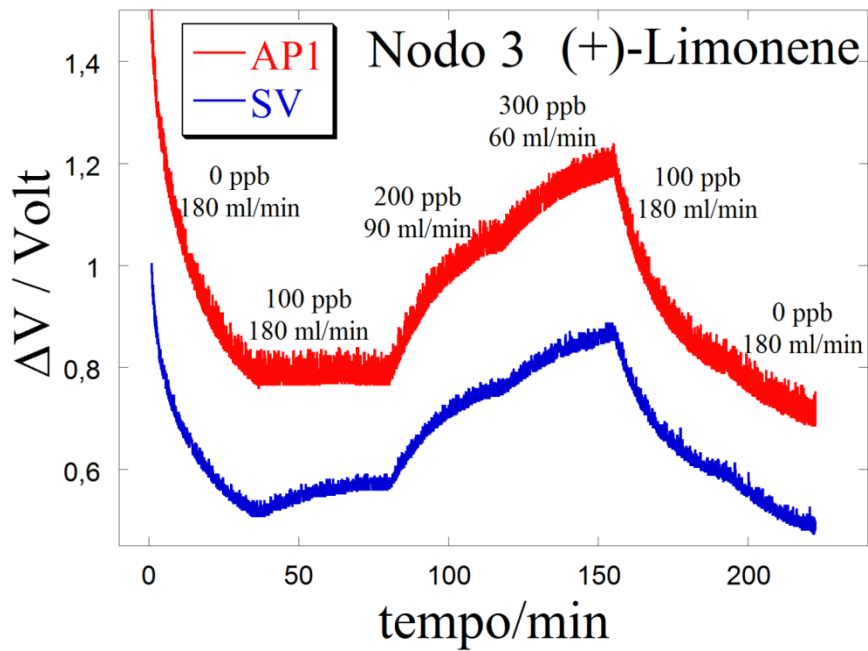


Figura 2.6.17: Risposta dei sensori AP1 e SV del nodo 3 al variare della concentrazione di (+)-Limonene.

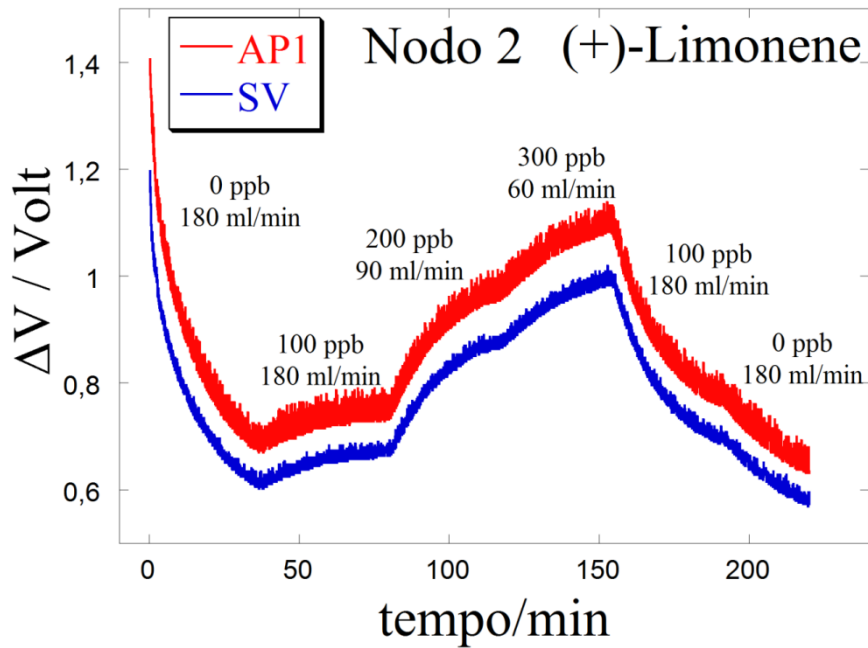


Figura 2.6.18: Risposta dei sensori AP1 e SV del nodo 2 al variare della concentrazione di (+)-Limonene.

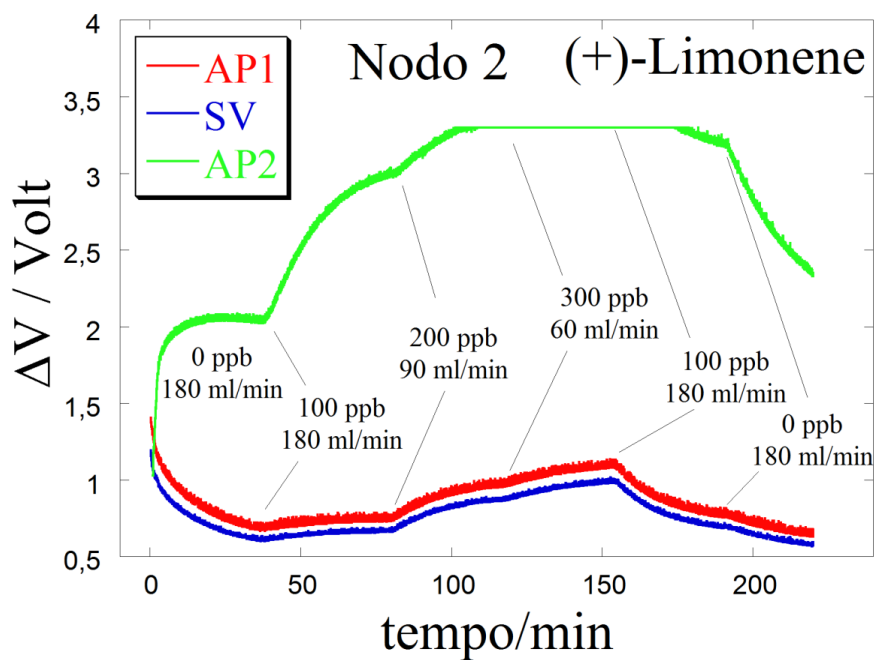


Figura 2.6.19: Risposta dei sensori AP1, AP2 e SV del nodo 2 al variare della concentrazione di (+)-Limonene.

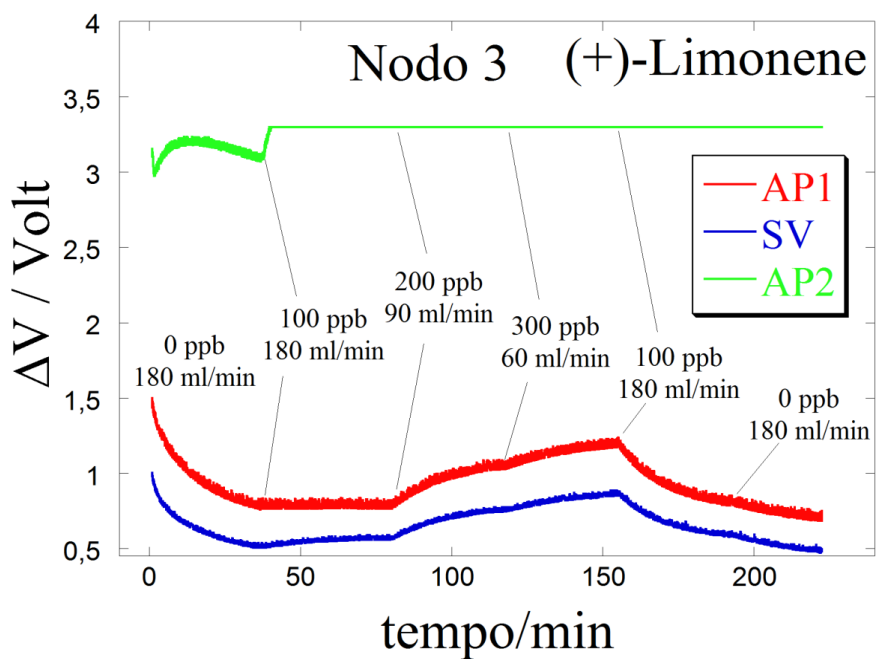


Figura 2.6.20: Risposta dei sensori AP1, AP2 e SV del nodo 3 al variare della concentrazione di (+)-Limonene.

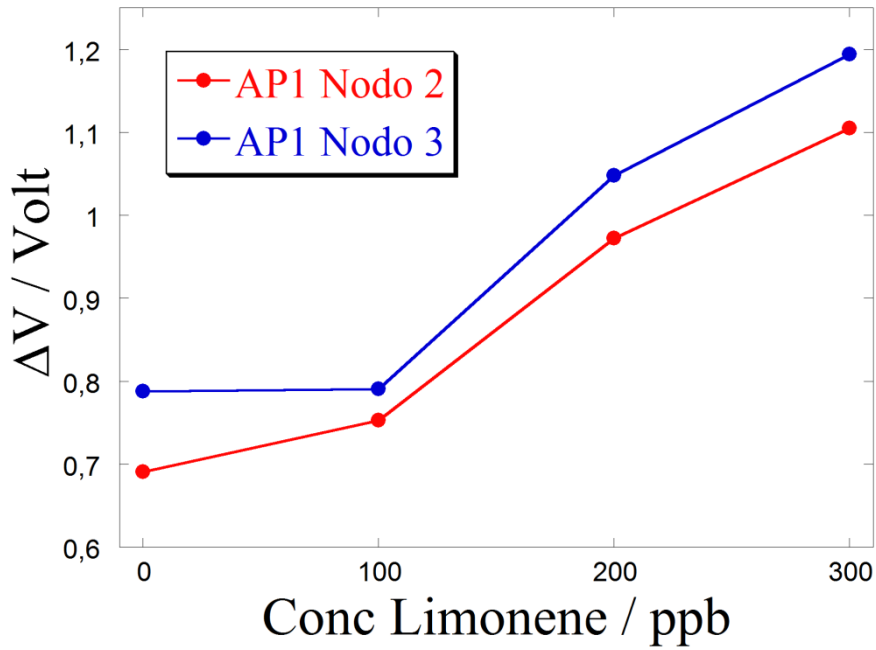


Figura 2.6.21: Risposta dei sensori AP1 dei tre nodi sensoriali in funzione della concentrazione di (+)-Limonene.

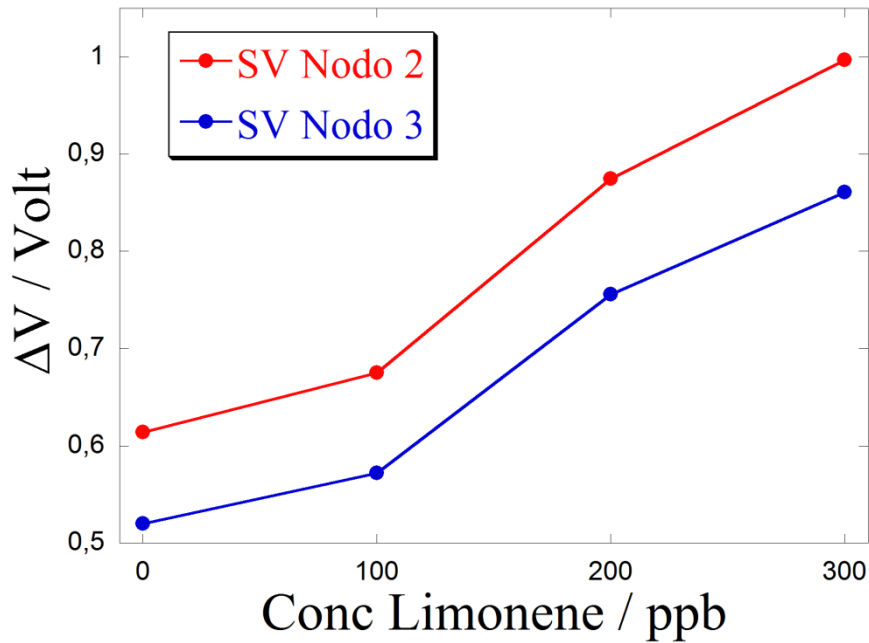


Figura 2.6.22: Risposta dei sensori SV dei tre nodi sensoriali in funzione della concentrazione di (+)-Limonene.

2.7 Software per l'acquisizione, visualizzazione e gestione dati dei nodi sensoriali

Il programma è stato sviluppato per comunicare con più dispositivi Libelium in contemporanea, presentare i dati dei singoli sensori in tempo reale e salvare i dati finali in formato Excel 2007 .

I dispositivi Libelium trasmettono i dati tramite protocollo Zigbee. Un'unità di ricezione centrale, collegata al computer con la porta USB, riceve i dati dalle centraline, il programma acquisisce le stringhe da quest'ultima unità. Il programma associa a questa porta USB del computer una porta seriale virtuale chiamata COM21.

Le stringhe ricevute hanno il formato :

N01#CO2:0.125#O2:0.512#AP1:1.358#AP2:1.977#SV:1.296#T:33.61#UR:44.1#PW:8#TS:230714_141333F~

dove i caratteri hanno questo significato:

Tabella 2.7.1: Prefisso dei sensori e valori estratti per ogni stringa libelium

Stringa	Significato	Valore
N01	unità libelium	01
CO₂:0.125	Anidride Carbonica	0.125 Volts
O₂:0.512	Ossigeno	0.512
AP1:1.358	Air Pollution 1	1.358
AP2:1.977	Air Pollution 2	1.977
SV:1.296	Solvent Vapour	1.296
T:33.61	Temperatura	33.61°
UR:44.1	Umidità relativa	44.1 %
PW:8	Carica Batteria	8%
TS:230714_141333	Tempo e data di acquisizione	23 luglio 2014 ore 14.13.33

L'algoritmo di riconoscimento delle stringhe analizza il flusso di stringhe ricevute dall'unità libelium riconoscendo l'unità trasmittente e salvando i dati dei sensori ad essa associata.

Ad ogni unità viene associato un array contenente i valori dei sensori in funzione del tempo di acquisizione.

Tabella 2.7.2: Valori dei sensori in funzione del tempo

TIME	CO ₂	O ₂	AP1	AP2	SV	T °	UR %	PW %
0	0.025	0.551	1.332	1.741	1.187	32.83	46.9	9
6	0.296	0.516	1.29	1.729	1.187	31.99	46.8	9
16	0.161	0.525	1.319	1.732	1.206	33	46.9	11
22	0.287	0.5	1.329	1.754	1.209	32.64	46.7	9
31	0.07	0.509	1.29	1.741	1.206	32.77	47.1	9
37	0.041	0.567	1.29	1.777	1.206	32.67	46.7	9
44	0.196	0.506	1.3	1.732	1.216	32.54	46.8	11

un grafico con i cinque sensori del naso elettronico

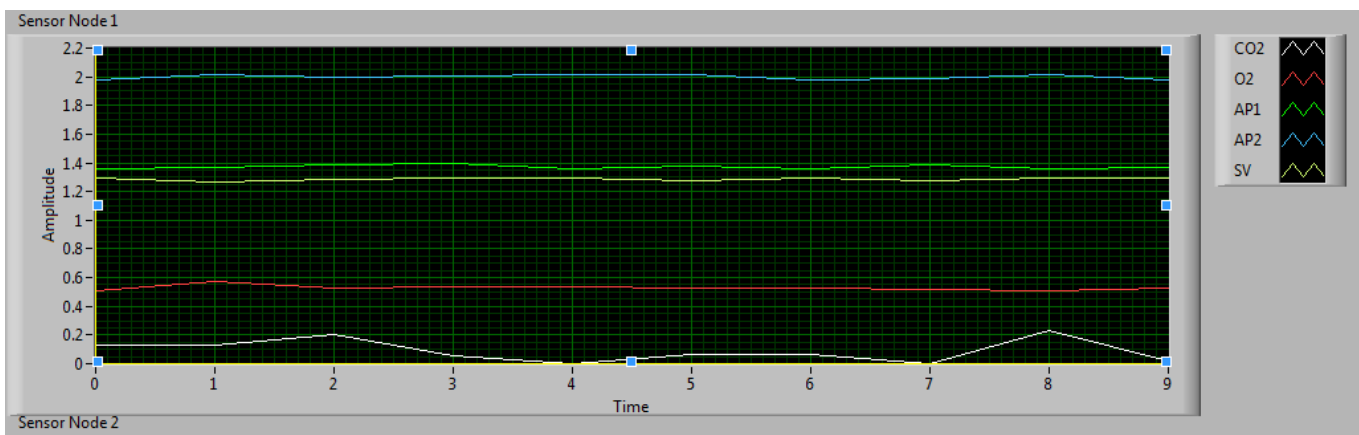


Figura 2.7.1: Grafico in cui si riportano le risposte dei 5 sensori del naso elettronico.

un grafico con la temperatura Umidità e carica della batteria

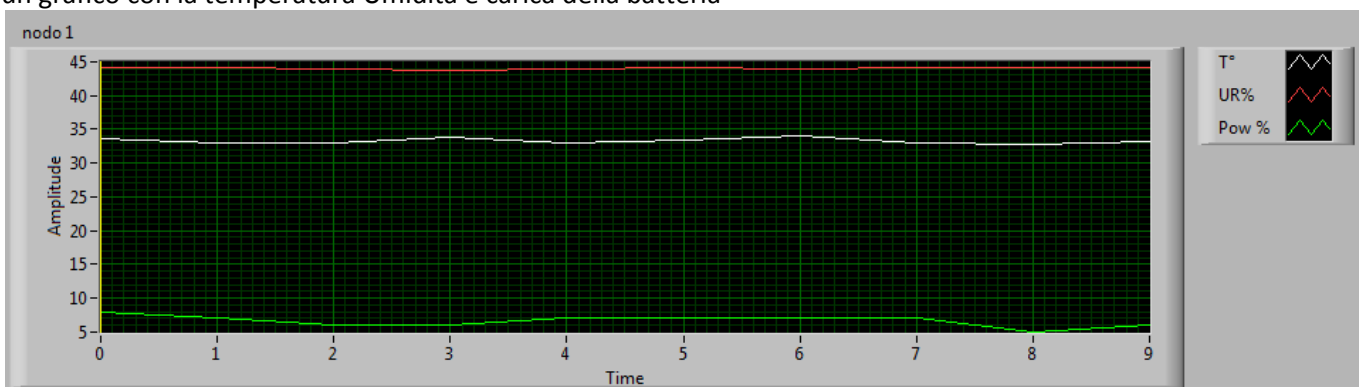


Figura 2.7.2: Grafico in cui si riportano le risposte dei sensori di umidità, temperatura e carica della batteria del naso elettronico.

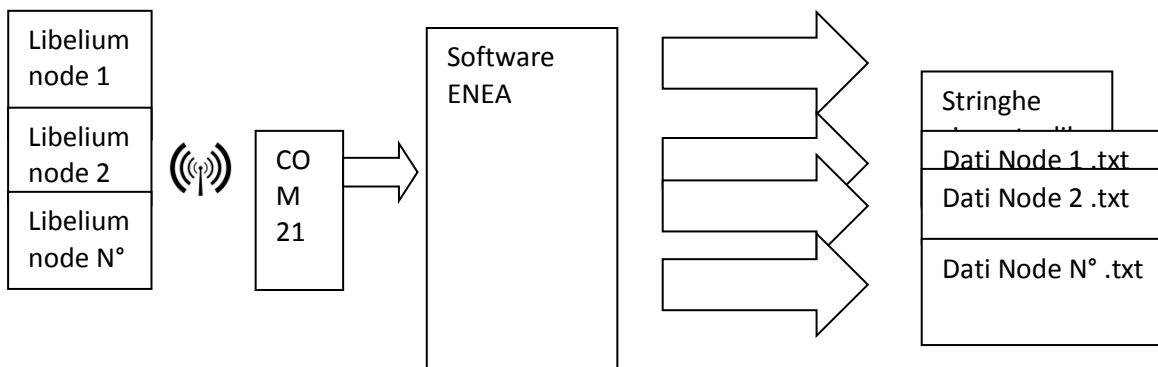


Figura 2.7.3 Schema della connessione e interfaccia software

Il programma si avvia premendo start in alto a destra, ogni stringa viene processata estraendo i dati in essa contenuti. Data e tempo di acquisizione determineranno la scala dei tempi del file **txt**. Ad ogni stringa il programma memorizza tutte le informazioni sia sulla memoria RAM che sul disco rigido per evitare la perdita dei dati per spegnimento o blocco non previsto del computer. I tasti in alto a sinistra permettono di fermare l'acquisizione dei dati dalle unità. I dati vengono salvati con due estensioni **lib** e **txt**. Il file con estensione **lib** memorizza il flusso di dati proveniente dalle unità Libelium. I file con estensione **txt** contengono i valori dei sensori in funzione del tempo e divisi per unità Libelium





Nome	Ultima modifica	Tipo	Dimensione
 NH3_23_07_2014_12_44_33	23/07/2014 12:44	File LIB	107 KB
 NH3_23_07_2014_12_44_33node 1	23/07/2014 12:44	Documento di testo	1 KB
 NH3_23_07_2014_12_44_33node 2	23/07/2014 12:44	Documento di testo	2 KB
 NH3_23_07_2014_12_44_33node 3	23/07/2014 12:44	Documento di testo	2 KB

Figura 2.7.4: File salvati durante la misura e da 3 unità Libelium

Per esempio nel file **NH3_23_07_2014_12_44_33.lib** vengono salvate tutte le stringhe ricevute:

```

~_h□_ç_@~?>äÜ_N03#CO2:0.029#O2:0.567#AP1:1.516#AP2:2.241#SV:0.977#T:31.83#UR:39.4#PW:25#TS:230714_123723~_h□_ç_@~?>äÜ_N03#CO2:0.029#O2:0.567#AP1:1.516#AP2:2.241#SV:0.977#T:31.83#UR:39.4#PW:25#TS:230714_123723÷~_g□_ç_@~?:ðÀ_N01#CO2:0.064#O2:0.535#AP1:1.312#AP2:1.722#SV:1.203#T:31.93#UR:47.4#PW:9#TS:230714_123630
W~_h□_ç_@~?>äÜ_N03#CO2:0.074#O2:0.590#AP1:1.532#AP2:2.238#SV:0.961#T:31.80#UR:39.3#PW:27#TS:230714_123727
ü~_h□_ç_@`b`Íq_N02#CO2:0.000#O2:0.119#AP1:1.225#AP2:1.554#SV:1.067#T:31.90#UR:40.6#PW:25#TS:230714_123652~_h□_ç_@~?>äÜ_N03#CO2:0.029#O2:0.567#AP1:1.516#AP2:2.241#SV:0.977#T:31.83#UR:39.4#PW:25#TS:230714_123723÷~_g□_ç_@~?:ðÀ_N01#CO2:0.064#O2:0.535#AP1:1.312#AP2:1.722#SV:1.203#T:31.93#UR:47.4#PW:9#TS:230714_123630
W~_h□_ç_@~?>äÜ_N03#CO2:0.074#O2:0.590#AP1:1.532#AP2:2.238#SV:0.961#T:31.80#UR:39.3#PW:27#TS:230714_123727

```

Nel file **NH3_23_07_2014_12_44_33node 1.txt** vengono salvati i dati dei sensori estratti dalle stringhe del nodo 1:

```

[Data]
;23/07/2014 12:47:54
TIME CO2 O2 AP1 AP2 SV T° UR % PW %
0.000 0.025 0.551 1.332 1.741 1.187 32.830 46.900 9.000
6.000 0.296 0.516 1.290 1.729 1.187 31.990 46.800 9.000
16.000 0.161 0.525 1.319 1.732 1.206 33.000 46.900 11.000
22.000 0.287 0.500 1.329 1.754 1.209 32.640 46.700 9.000
31.000 0.070 0.509 1.290 1.741 1.206 32.770 47.100 9.000
37.000 0.041 0.567 1.290 1.777 1.206 32.670 46.700 9.000
44.000 0.196 0.506 1.300 1.732 1.216 32.540 46.800 11.000

```

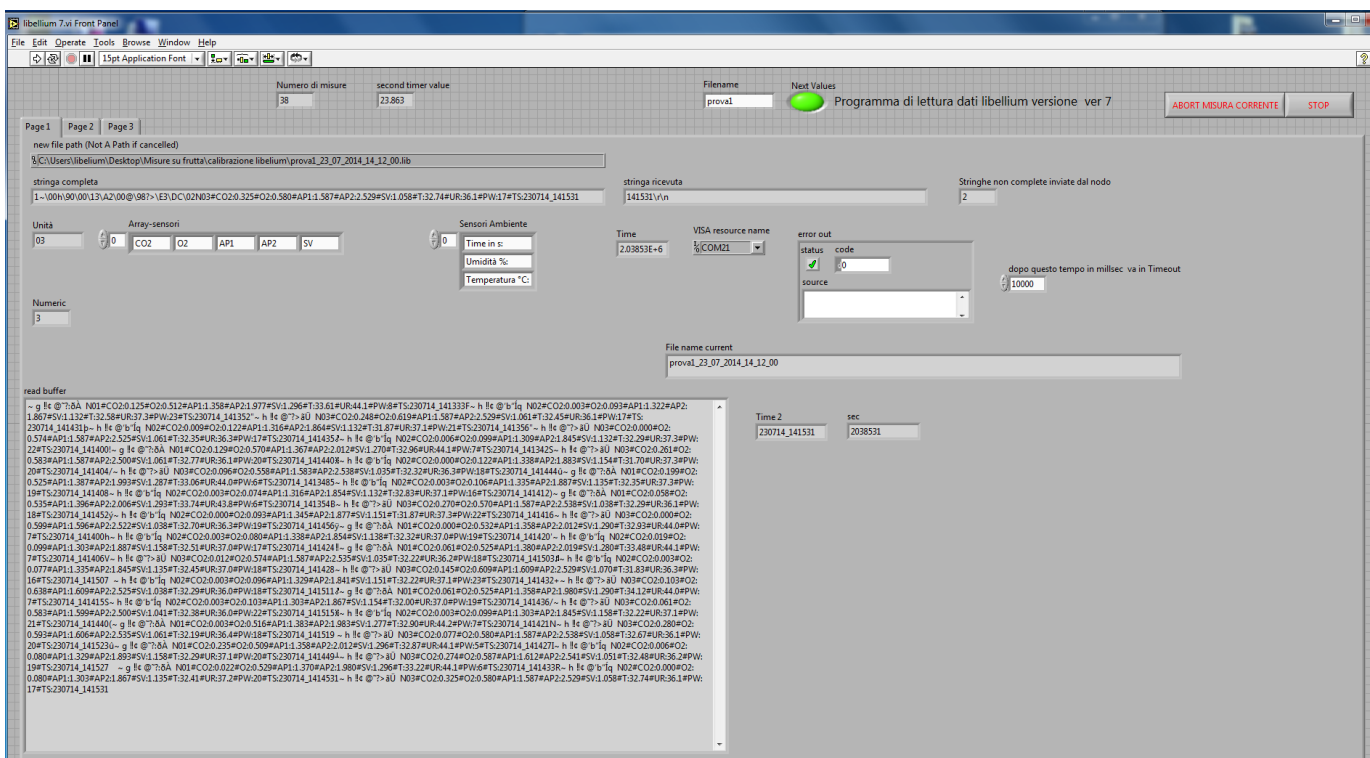


Figura 2.7.5: Schermata principale

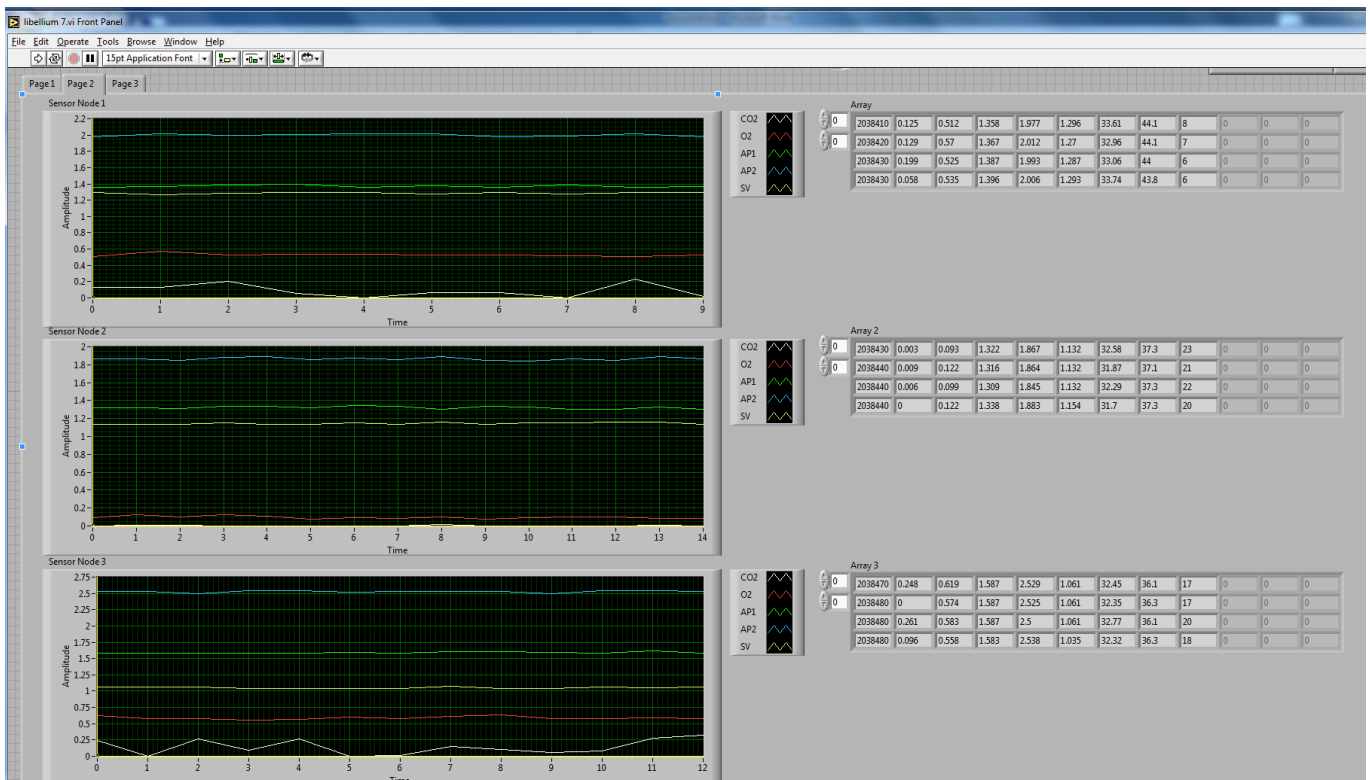


Figura 2.7.6: Time history dei sensori chimici per ogni nodo sensoriale (n° 3)

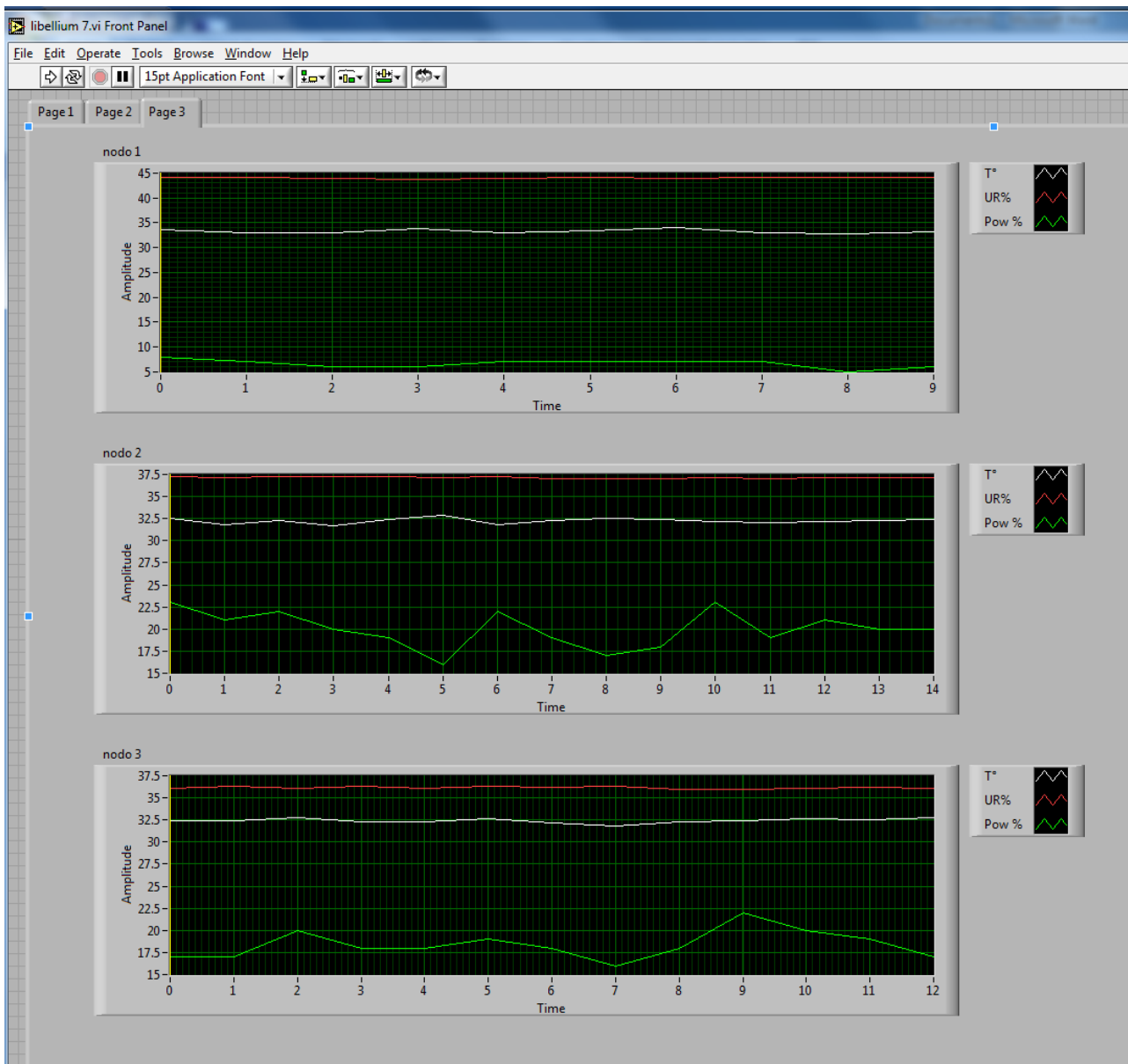


Figura 2.7.7: Time history della temperatura, Umidità e carica della batteria per ogni singolo nodo sensoriale.

3 Conclusioni

Le campagne sperimentali eseguite utilizzando il naso elettronico commerciale su varie tipologie di frutta, anche nelle condizioni tipiche di stoccaggio e trasporto refrigerato, hanno evidenziato l'utilità del laboratorio allestito nel primo anno al fine di esaminare nel dettaglio quali caratteristiche costruttive e di funzionamento del naso elettronico commerciale consentissero di produrre informazioni utili all'ottimizzazione della gestione della catena del freddo per i prodotti in esame.

Partendo dalla "open platform" già individuata lo scorso anno, Parallelamente abbiamo sviluppato un nostro dispositivo cercando di definirne elementi e funzioni compatibilmente con le caratteristiche della piattaforma Libelium, i limiti imposti dal campo applicativo e l'obiettivo di sviluppare il nostro dispositivo a basso costo.

L'analisi critica dei risultati ottenuti con il naso elettronico commerciale nelle varie campagne sperimentali insieme ai primi risultati delle varie versioni del nostro dispositivo, pur confermando le notevoli potenzialità di un simile dispositivo, quasi sempre in grado di seguire l'evoluzione temporale delle emissioni anche dell'ortofrutta refrigerata, ha d'altro canto evidenziato la criticità dei tre fattori principali che poi vanno a determinare il costo di uno strumento come il PEN3: il sistema di campionamento utilizzato, la miniaturizzazione della camera di campionamento, la possibilità di mantenere ogni sensore alla sua temperatura ottimale di lavoro. Sono stati comunque determinati i sensori più significativi del PEN3 ed il loro contenuto informativo in relazione ad ogni tipo di frutta o gruppo di frutti esaminato. E' stata invece operazione complessa ed approssimativa cercare anche solo di stabilire il numero minimo, la tipologia e le condizioni di funzionamento dei sensori più significativi del PEN3 da utilizzare sul nostro dispositivo in quanto non solo non sono noti i corrispettivi sensori commerciali rispetto a quelli evidenziati del PEN3, ma anche la loro configurazione e condizione di funzionamento è protetta da brevetto.

Il confronto tra le caratteristiche dei sensori del PEN3 con quelli compatibili con la "open platform" ci ha suggerito di utilizzare sul nostro attuale prototipo di dispositivo solo 3 sensori a ossidi metallici della Figaro, parzialmente selettivi per identificare l'impronta odorosa mimando il naso elettronico commerciale. A questi sensori aspecifici sono stati aggiunti due sensori selettivi per l'ossigeno e l'anidride carbonica che mirano al monitoraggio della velocità di respirazione, parametro fondamentale per ottimizzare la gestione della catena del freddo. La piattaforma è equipaggiata anche con sensori di umidità relativa e temperatura che la rendono quindi potenzialmente adatta al monitoraggio della temperatura e della velocità di respirazione fornendo, oltre la storia termica, altri parametri utili per monitorare lo stato del prodotto fresco anche durante le fasi di stoccaggio e trasporto refrigerato.

I nodi sensoriali sono stati configurati cercando un compromesso tra la necessità di ridurre il consumo energetico del nodo sensoriale e la quantità di informazione utile che se ne può ricavare, la maggiore criticità è legata alle necessità di riscaldamento a temperature elevate dei sensori a ossidi metallici e del sensore per l'anidride carbonica che pongono i vincoli maggiori nella ricerca di un compromesso utile. Un altro punto delicato nella configurazione del sistema è la ricerca di un range di funzionamento dei sensori che eviti la saturazione dei sensori durante il funzionamento del nodo sensoriale. Il range degli analiti di interesse è tale da richiedere un'ulteriore sviluppo del firmware implementando un algoritmo che permetta di effettuare un "autorange", ottenendo così un sistema auto adattivo rispetto al contesto di esercizio.

I nodi sensoriali così configurati, sottoposti ad una campagna sperimentale per una valutazione preliminare della configurazione scelta in base alla loro risposta ai composti volatici organici e gas principali emessi da pesche conservate a temperatura ambiente, hanno fornito utili indicazioni sulle direttrici dei futuri sviluppi. E' stata rilevata la presenza del Dimetilcarbonato e del Dietilcarbonato, componenti presenti nelle batterie a litio dei nodi sensoriali ed emessi dunque dalle stesse durante il funzionamento evidenziando la criticità dell'emissione di composti volatili organici dai nodi sensoriali (probabilmente dalle batterie) a cui gli stessi sono molto sensibili e la necessità di prevedere nello sviluppo dei nodi sensoriali bisognerà un spazio di campionamento per i sensori in cui non sia presente almeno la batteria. Altri test hanno evidenziato la criticità della configurazione utilizzata, la necessità di trovare il miglior compromesso nella configurazione con il consumo energetico del nodo stesso e quindi la durata del funzionamento.

La caratterizzazione delle risposte ad analiti a concentrazione nota dei singoli sensori opportunamente configurati sui nodi sensoriali ha fornito un quadro delle potenzialità e delle direttrici di sviluppo del sistema di monitoraggio automatico che si vuole realizzare. I sensori di ossigeno, SK-25, l'unico che funziona a temperatura ambiente, ha mostrato una buona sensibilità, tempi di risposta e di recupero accettabili e soprattutto un'eccellente linearità nell'intervallo di concentrazioni di interesse. Il sensore di anidride carbonica, TGS 4161, dall'elevato consumo energetico avendo un punto di lavoro ad elevata temperatura, richiede invece un'ottimizzazione della configurazione soprattutto per i tempi di recupero e di risposta incompatibili con l'applicazione. I tre sensori aspecifici hanno mostrato una buona sensibilità sia per l'ammoniaca che soprattutto per il limonene, rivelabile chiaramente anche a concentrazioni di 100ppb. Complessivamente le risposte dei tre sensori confermano le interessanti potenzialità della terna che, opportunamente configurata, dovrebbe essere in grado di funzionare come "naso elettronico dedicato" per monitorare l'evoluzione temporale dell'atmosfera dei prodotti freschi anche durante lo stoccaggio ed il trasporto refrigerato.

4 Riferimenti bibliografici

1. R.E. Hardenburg, A.E. Watada, C.Y. Wang, "The commercial storage of fruits, vegetables, and florist and nursery stocks. Agriculture Handbook Number 66"; United State Department of Agriculture: Washington, D.C., 1986, 60-61.
2. B. Evans "Keeping your cool – a quest for quality", Primary Industries SA 1996.
3. W.C. Lin, G.S. Block "Neural network modeling to predict shelf life of greenhouse lettuce", *Algorithms* 2009, 2, 623-637.
4. Lin, W.C.; Hall, J.W. Shelf life of greenhouse lettuce affected by growing and postharvest conditions. *Acta Hort.* 2003, 628, 129-134.
5. W.C. Lin, J.W. Hall, "Shelf life prediction for greenhouse lettuce. In Proc. Improving Postharvest Technologies of Fruits, Vegetables and Ornamentals" Artes, F., Gil, M.I., Conesa, M.A., Eds.; Murcia, Spain, 19-21 October, 2000, 1, 66-71.
6. G. Zurera-Cosano, R.M. Garcia-Gimeno, M.R. Rodriguez-Perez, C. Hervas-Martinez, "Validating an artificial neural network model of *Leuconostoc mesenteroides* in vacuum packaged sliced cooked meat products for shelf-life estimation", *Eur. Food Res. Technol.* 2005, 221, 717-724.
7. A.R. East, A.J. Mawson, K.M. Maguire, D.J. Tanner, J. Jobling, "Modelling fruit quality in variable temperature scenarios: Can we assume history independence", *Acta Hort.*, 2005, 674, 165171.
8. T. Konduru, "Development of metal oxide semiconductor based gas sensor array for onion post-harvest disease detection", College of Engineering, University of Georgia, Georgia USA, Thesis 2013.
9. L. Abbey, J. Aked, D.C. Joyce, " Discrimination amongst Alliums using an electronic nose", *Annals of Applied Biolog*, December 2001, 139, Issue 3, 337–342.
10. K.T. Tang, S.W. Chiu, C.H. Pan, H.Y. Hsieh, Y.S. Liang, S.C. Liu, "Development of a portable electronic nose system for the detection and classification of fruity odors"; *Sensors (Basel)*, 2010, 10, 9179-93.
11. C. Li, G.W. Krewer, P. Ji, H. Scherm, S.J. Kays, "Gas sensor array for blueberry fruit disease detection and classification"; *Postharvest Biology and Technology*, 2010, 55, 144–149
12. C. Li, N.E. Schmidt, R. Gitaitis, "Detection of onion postharvest diseases by analyses of headspace volatiles using a gas sensor array and GC-MS"; *LWT-Food Science and Technology*, 2001, 44, 1019-1025.
13. M.M. Lokke, H.F. Seefeldt, G. Edwards, Ole Green, "Novel wireless sensor system for monitoring oxygen, temperature and respiration rate of horticultural crops post harvest" *Sensors* 2011, 9, 8456-8468.
14. T. Iqbal, F.A.S. Rodrigues, P.V. Mahajan, J.P. Kery, "Mathematical modeling of the influence of temperature and gas composition on the respiration rate of shredded carrots", *J. Food Eng.*, 2009, 91, 325–332.
15. M.L.A.T. Hertog, H.A.M. Boerrigter, G.J.P.M. van den Boogaard, L.M.M. Tijskens, A.C.R. van Schaik, "Predicting keeping quality of strawberries (cv. 'Elsanta') packed under modified atmospheres: An integrated model approach", *Postharvest Biol. Technol.*, 1999, 15, 1–12.
16. H. Manolopoulou, P. Papadopoulou, "A study of respiratory and physico-chemical changes of four kiwi fruit cultivars during cool-storage", *Food Chem.*, 1998, 63, 529–534.
17. L. Ruiz-Garcia, L. Lunadei, P. Barreiro, J.I. Robla, "A review of wireless sensor technologies and applications in agriculture and food industry: State of the art and current trends", *Sensors*, 2009, 9, 4728–4750. [PMC free article] [PubMed].
18. M. Ruiz-Altisent, L. Ruiz-Garzia, G.P. Moreda, R. Lu, N. Hernandez-Sanchez, E.C. Correa, B. Diezma, B. Nicolai, J. Garcia-Ramos, "Sensors for product characterization and quality of speciality crops", *Review. Comput. Electron. Agric.*, 2010, 74, 176–194.
19. N. Wang, N.Q. Zhang, M.H. Wang, "Wireless sensors in agriculture and food industry—Recent development and future perspective", *Comput. Electron. Agric.*, 2006, 50, 1–14.

20. Y-H. Kim, K-H. Kim, S-H Jo, E-C. Jeon, J.R. Sohn, D.B. Parker, "Comparison of storage stability of odorous VOCs in polyester aluminum and polyvinyl fluoride Tedlar® bags" *Analytica Chimica Acta* 2012, 712, 162-167.
21. J.A. Koziel, J.P. Spinhirne, J.D. Lloyd, D.B. Parker, D.W. Wright, F.W. Kuhrt, "Evaluation of Sample Recovery of Odorous VOCs and Semi-VOCs From Odor Bags, Sampling Canisters, Tenax TA Sorbent Tubes, and SPME" *Agricultural and Biosystems Engineering Presentations, Posters and Proceedings* 2009, 55, 1137.
22. L. Terborg, S. Weber, F. Blaske, S. Passerini, M. Winter, U. Karst, S. Nowak " Investigation of thermal aging and hydrolysis mechanisms in commercial lithium ion battery electrolyte, *J.Power Sources* 2013, 242, 832-837.
23. L. Terborg, S. Weber, S. Passerini, M. Winter, U. Karst, S. Nowak, "Development of gas chromatographic methods for analyses of organic carbonate- based electrolytes", *J.Power Sources* 2014, 245, 836-840.
24. G. B. Appelecchi, G. Dautzenberg, B. Scrosati, "A new class of advanced polymer electrolytes and their relevance in plastic- like, rechargeable lithium batteries", *J. Electrochemical Soc.* 1986, 143, 6-12.

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.

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.