



**UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA**



**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE**

**CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA BIOMEDICA**

**“SENSORI PER LO SVILUPPO SOSTENIBILE”**

**Relatore: Prof.ssa Sarah Tonello**

**Laureanda: Laura Roverso**

**ANNO ACCADEMICO 2021 – 2022**

**Data di laurea 25 Novembre 2022**

# Sommario

Introduzione.....	3
Capitolo 1: Monitoraggio della qualità dell'aria.....	4
1.1 Definizione di monitoraggio ambientale e sua contestualizzazione.....	4
1.2 Monitoraggio della qualità dell'aria.....	4
1.2.1 Classificazione degli inquinanti atmosferici.....	5
1.2.2 Classificazione di sensori di gas.....	7
1.2.3 Sensori di gas a semiconduttore – MOS type sensors.....	9
1.2.4 Sensori di gas ottici – optical gas sensors.....	12
1.2.5 Sensori di gas catalitici - catalytic gas sensor.....	19
1.2.6 Sensori di gas elettrochimici - electrochemical gas sensor.....	22
1.2.7 Sensori di particolato.....	28
Capitolo 2: Monitoraggio della qualità dell'acqua.....	34
2.1 Parametri fisici e loro monitoraggio.....	34
2.2 Parametri chimici e loro monitoraggio.....	37
2.3 Parametri biologici e loro monitoraggio.....	45
Capitolo 3: Monitoraggio del suolo.....	47
Capitolo 4: Sensori per l'energia.....	50
Capitolo 5: Sensori per l'healthcare sostenibile.....	53
Conclusione.....	56
Bibliografia.....	57

## Introduzione

*“If you don’t measure it, you can’t improve it.”*

*“You can’t manage what you don’t measure.”*

Queste due espressioni sono diventate parte del linguaggio comune da molto tempo, tanto che è difficile attribuirle con certezza ad un autore.

Tuttavia, sono in grado di condensare la motivazione con cui l’elaborato è stato scritto: l’importanza che strumenti, quali i sensori, possono avere in molteplici ambiti per fornire i dati necessari per comprendere e monitorare molti fenomeni.

*Non è possibile gestire ciò che non si misura* è l’incentivo che ha portato allo sviluppo dei sensori e il loro uso sempre più diffuso.

Il seguente lavoro si pone come obiettivo quello di raccogliere, facendone una revisione, alcune delle tecnologie di sensing che possono fornire supporto nei programmi per il raggiungimento di alcuni degli obiettivi proposti dall’Agenda 2030 per lo Sviluppo Sostenibile.

L’assemblea generale dell’Organizzazione delle Nazioni Unite ha redatto l’Agenda 2030 al fine di *“ottenere un futuro migliore e più sostenibile per tutti”* declinandola in 17 obiettivi che sono tra loro interconnessi e ambiziosi.

Vista la complessità di questo progetto risulta essenziale avere a disposizione un’abbondanza di dati che possano misurare, valutare e indirizzare le decisioni politiche, ed in quest’ottica i sensori potranno essere un valido strumento.

Nei capitoli 1, 2 e 3 vengono presentati i principali sensori utilizzati per il monitoraggio ambientale, sia dell’aria, che dell’acqua e del suolo. Attraverso questi strumenti si ha l’opportunità di raccogliere dati in grado di fornire informazioni che possono risultare utili in modo trasversale a diversi Sustainable Development Goals come, per esempio, i target di acqua pulita e servizi igienico-sanitari, consumo e produzione responsabili, lotta al cambiamento climatico e vita sott’acqua (rispettivamente numerati 6,12,13,14 nell’Agenda 2030).

Nel capitolo 4 si portano degli esempi di come i sensori possano essere utilizzati per il monitoraggio energetico e come possano essere uno strumento per l’obiettivo di energia pulita e accessibile ( il numero 7 nell’Agenda 2030).

Infine, il capitolo 5 tratta i sensori nell’ambito healthcare come mezzo per il raggiungimento del terzo obiettivo di sviluppo sostenibile di salute e benessere focalizzando l’attenzione sulla necessità di sviluppare questi sensori in modo che siano sostenibili a livello ambientale.

# Capitolo 1: Monitoraggio della qualità dell'aria

## 1.1 Definizione di monitoraggio ambientale e sua contestualizzazione

Il monitoraggio ambientale viene definito come la “*misurazione periodica e/o continua, valutazione, e determinazione di parametri ambientali e/o dei livelli di inquinamento al fine di prevenire effetti negativi e dannosi per l'ambiente*”. [1]

Il monitoraggio ambientale include 3 grandi categorie:

- monitoraggio della qualità dell'aria
- monitoraggio della qualità dell'acqua
- monitoraggio del suolo

## 1.2 Monitoraggio della qualità dell'aria

*“L'inquinamento atmosferico è la contaminazione dell'ambiente interno o esterno da parte di qualsiasi agente chimico, fisico o biologico che modifica le caratteristiche naturali dell'atmosfera.”* [2]

La presenza in atmosfera di alcune sostanze, che, a seconda della loro tipologia e del loro quantitativo, possono essere definiti contaminanti, può essere dannosa per la salute umana e per quella di altre forme di vita (sia flora che fauna), o causare danni al clima e ai materiali (ad esempio i materiali da costruzione). Per questo la World Health Organization rende pubbliche le Air Quality Guidelines (AQG) ovvero delle linee guida, (elaborate attraverso una revisione sistematica della letteratura e rigorosi metodi di valutazione, consultazioni con esperti e utenti finali), che indicano i valori limite di specifici inquinanti atmosferici.

Ad esempio, in tabella è possibile vedere un sommario dei livelli raccomandati dalle AQG a lungo e a breve termine, e di target provvisori, suddivisi per gli inquinanti principali.

Pollutant	Averaging time	Interim target				AQG level
		1	2	3	4	
PM <sub>2.5</sub> , µg/m <sup>3</sup>	Annual	35	25	15	10	5
	24-hour <sup>a</sup>	75	50	37.5	25	15
PM <sub>10</sub> , µg/m <sup>3</sup>	Annual	70	50	30	20	15
	24-hour <sup>a</sup>	150	100	75	50	45
O <sub>3</sub> , µg/m <sup>3</sup>	Peak season <sup>b</sup>	100	70	–	–	60
	8-hour <sup>a</sup>	160	120	–	–	100
NO <sub>2</sub> , µg/m <sup>3</sup>	Annual	40	30	20	–	10
	24-hour <sup>a</sup>	120	50	–	–	25
SO <sub>2</sub> , µg/m <sup>3</sup>	24-hour <sup>a</sup>	125	50	–	–	40
CO, mg/m <sup>3</sup>	24-hour <sup>a</sup>	7	–	–	–	4

<sup>a</sup> 99th percentile (i.e. 3–4 exceedance days per year).

<sup>b</sup> Average of daily maximum 8-hour mean O<sub>3</sub> concentration in the six consecutive months with the highest six-month running-average O<sub>3</sub> concentration.

Figura 1 Sintesi dei livelli di AQG raccomandati a lungo e a breve termine e obiettivi intermedi dalla WHO

Risulta perciò evidente come il monitoraggio di questi contaminanti sia di interesse per la salute pubblica.

Come indica il sommario fornito dall'Organizzazione Mondiale della Sanità gli inquinanti su cui vi è interesse nel perseguire un monitoraggio sono diversi, e suddivisibili in categorie.

### 1.2.1 Classificazione degli inquinanti atmosferici

Gli inquinanti atmosferici possono essere classificati come

- gas
- particolati
- molecole biologiche

Tuttavia, sono in uso anche altre classificazioni come quella tra inquinanti primari e secondari, in cui si differenziano come primari i composti che provengono da gas di scarico di autovetture, emissioni provenienti da camini e ciminiere delle industrie, e secondari gli inquinanti che non vengono direttamente emessi in atmosfera ma si formano in essa a causa della reazione tra i primari. In Figura 2 è stata elaborata una rappresentazione grafica che elenca gli inquinanti primari, le fonti che ne provocano l'immissione in atmosfera e i secondari.

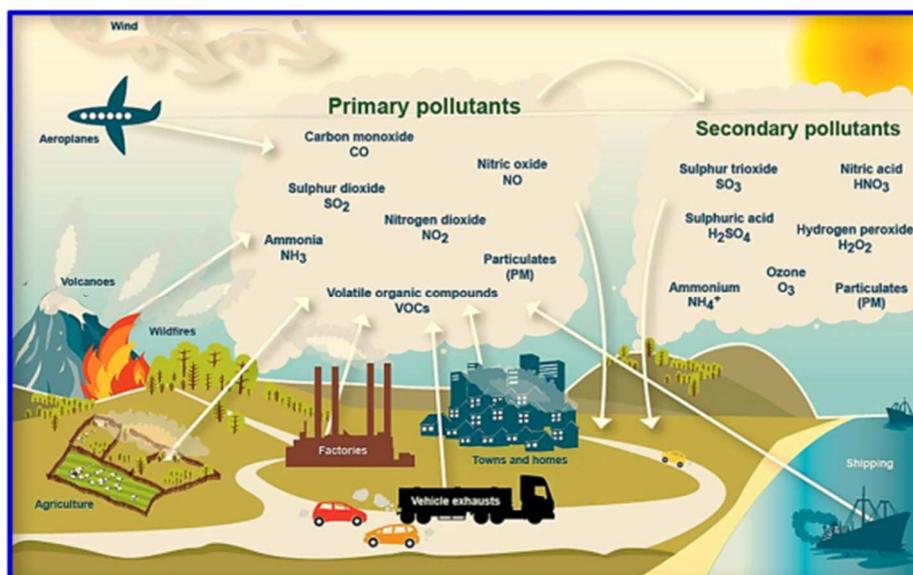


Figura 2 Inquinanti primari, secondari e loro fonti [66]

In Figura 3 vengono invece tabulati in modo puntuale gli inquinanti atmosferici più rilevanti, le loro fonti e l'impatto che possono avere.

Pollutant	Sources	Impact
Carbon dioxide (CO <sub>2</sub> )	Combustion processes, power generation, transport, landfill	Global warming
Carbon monoxide (CO)	Combustion processes, power generation, transport	Toxic to humans
Sulphur dioxide (SO <sub>2</sub> )	Power generation, industry	Acid deposition, threat to human health, smog formation
Nitrogen oxides (NO <sub>x</sub> , i.e. NO, N <sub>2</sub> O, NO <sub>2</sub> )	Power generation, industry, transport	Acid deposition, threat to human health, smog formation, O <sub>3</sub> precursor
Particulate materials (PM <sub>10</sub> , PM <sub>2.5</sub> , the subscript denotes the particle diameter in μm)	Power generation, industry, transport	Threat to human health, reduced visibility
VOCs ~ 25 individual species	Transport, industry	Global warming, photo-chemical smogs, O <sub>3</sub> precursor
Benzene, 1,3-butadiene	Transport, industry	Carcinogenic
Methane (CH <sub>4</sub> )	Landfill, agriculture, gas industry	Global warming, combustible
Ozone (O <sub>3</sub> )	Photochemical reactions between VOCs and NO <sub>x</sub>	Respiratory irritant, photo-chemical smogs, crop damage
Metals (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Pt, V, Zn, etc.)	Industry, transport	Toxic to humans and wildlife
Ammonia (NH <sub>3</sub> )	Industry, farming, refrigeration, power plant	Toxic to humans and wildlife
Dioxins and furans	Incineration, electrical equipment	Toxic to humans

Figura 3 Inquinanti atmosferici, loro fonti e impatto [65]

## 1.2.2 Classificazione di sensori di gas

Una classificazione univoca e condivisa dei sensori di gas, come quella di altre tipologie, non è chiaramente delineabile, infatti, a seconda del parametro su cui si basa la divisione un dispositivo può rientrare, ed essere definito, in diverse categorie.

È possibile scegliere una suddivisione in base al materiale sensibile al gas target oppure preferire come metro di classificazione il principio operativo: cioè su che tipo di trasduzione si basa il sistema. Di entrambe queste opzioni vediamo un esempio nelle figure riportate in seguito.

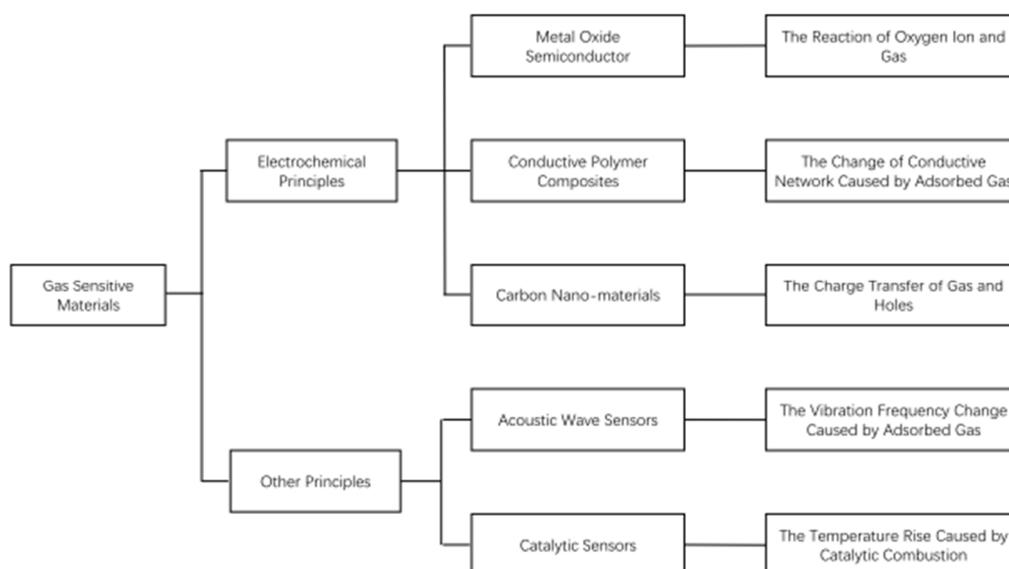


Figura 4 Classificazione dei sensori secondo la tipologia di materiale sensibile al gas target [81]

Type of Sensor	Principle of Operation
<b>Optical</b>	
Fluorescence	Evanescence field excitation or fluorescence enhancement
Reflective	Changes in thickness of polymer sensing layer when exposed to VOC
Absorption	Absorption of VOCs by porphyrins
<b>Thermal</b>	
Pellistor	Change in temperature of catalytic material
<b>Gravimetric</b>	
Quartz crystal microbalances (QCM)	Change in frequency of oscillating crystal in proportion to mass
Surface acoustic wave	Change in frequency of oscillating crystal in proportion to mass
Flexural acoustic wave	Change in frequency of oscillating crystal in proportion to mass
<b>Electrochemical: Chemiresistive</b>	
Metal oxide semiconductors	Change in resistance
Conducting Polymers	Change in resistance
<b>Electrochemical: Potentiometric</b>	
Metal oxide field effect transistor	Change in voltage measurements
Amperometric	Change in current measurements

Figura 5 Classificazione dei sensori secondo il principio operativo [82]

Nella seguente trattazione si è scelto di suddividere, e approfondire, 4 tipologie di sensori per gas che si differenziano per il loro principio operativo in quest'ordine: a semiconduttore, ottici, catalitici ed elettrochimici.

### 1.2.3 Sensori di gas a semiconduttore – MOS type sensors

Con il termine sensori a semiconduttore nella maggior parte dei casi si fa riferimento a sensori a semiconduttore a ossido metallico (Metal Oxide Semiconductors, MOS). In queste tipologie di dispositivi la grandezza elettrica che varia, e consente quindi la misura della concentrazione del gas target, è la resistenza, per questo è possibile classificare questi strumenti come sensori resistivi o chemiresistivi.

Il meccanismo di rilevamento dei sensori MOS si basa sulle reazioni che avvengono tra le specie di ossigeno adsorbite e il gas rilevato sulla superficie del sensore (Sberveglieri, 1992).

Gli elettroni del semiconduttore sono attratti dall'ossigeno presente in aria, che viene adsorbito sulla superficie catturando gli elettroni, questo provoca l'aumento della barriera di potenziale e la diminuzione del flusso di corrente (cioè un aumento della resistenza). Quando è presente in aria un gas riducente come, ad esempio, il monossido di carbonio CO, la densità dell'ossigeno adsorbito alla superficie del sensore diminuisce a causa della reazione che avviene tra il gas riducente e l'ossigeno presente sulla superficie del semiconduttore, che è possibile descrivere tramite la formula:



Gli elettroni, tornati nella banda di conduzione, sono liberi di muoversi permettendo alla corrente di fluire (cioè una diminuzione della resistenza). Nella Figura 6 vengono raffigurati i due stadi in cui può trovarsi il sensore e come ciò influisce sulla barriera di potenziale.

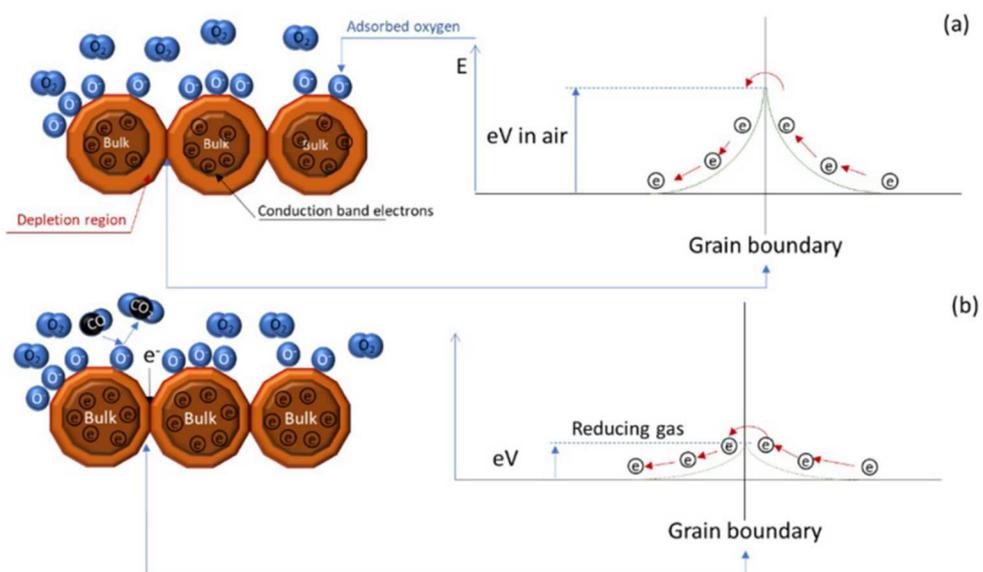


Figura 6 Funzionamento del rilevamento dei gas su substrato MOS di tipo n con gas riducenti [84]

La variazione della resistenza (aumento o diminuzione) dipende dalla tipologia del semiconduttore (n-type o p-type) e dal gas a cui viene esposto il sensore (ossidante o riducente).

Dalla teoria segue l'equazione che descrive come il sensore a ossido metallico cambi la sua resistenza a seconda della composizione dell'atmosfera che lo circonda; la corrispondenza tra variazione della resistenza e concentrazione del gas target non è lineare e viene descritta come segue:

$$R_S = R_b + R_g \sum_{i \in G} f_i(a_i([G_i]), T_a, T_h) + R_{err}$$

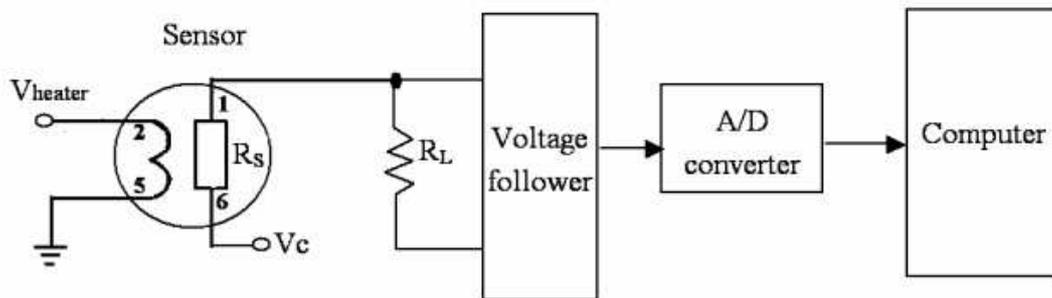
Dove con  $G_i$  si indica il gas target e con  $[G_i]$  la sua concentrazione, mentre  $a_i$  è una funzione che indica il rapporto tra la quantità del gas target adsorbita sulla superficie del sensore e l'intera superficie del semiconduttore,  $T_a$  è la temperatura atmosferica e  $T_h$  è la temperatura dell'elemento sensibile, mentre le resistenze  $R_b$  e  $R_g$  sono quella di base e quella dovuta alla sensibilità al gas, infine  $R_{err}$  indica i possibili errori. Infine,  $f$  è una funzione non lineare specifica per ogni gas in atmosfera. [3]

La sensibilità di queste tipologie di sensori è fortemente influenzata dalle caratteristiche e dalla struttura del layer di ossido metallico semiconduttore, ma anche dalla temperatura operativa (caratteristica che va a influenzare anche il costo, in termini energetici, dell'utilizzo del sensore) che è necessario mantenere elevata perché possa manifestarsi il fenomeno di adsorbimento e il successivo deadsorbimento. Inoltre, è stato provato che la sensibilità e il tempo di risposta vengono notevolmente migliorate quando il materiale utilizzato è nanostrutturato (ad esempio sfruttando nanofili semiconduttori).

La temperatura operativa influenza anche la selettività: ad esempio in un sensore a base di ossido di stagno ( $\text{SnO}_2$ ) per rilevare il metano ( $\text{CH}_4$ ) la temperatura ottimale è di  $400^\circ$  mentre per rilevare il monossido di carbonio ( $\text{CO}$ ) è di  $90^\circ$ . Nonostante l'esempio appena riportato, per molte applicazioni, la selettività di questa tipologia di device rimane bassa. Per migliorare questo parametro è possibile effettuare un drogaggio della superficie con un adeguato materiale catalitico, oppure utilizzare un array di sensori costituiti da materiali sensibili diversi a cui si pospone un circuito di riconoscimento.

Quando si utilizzano sensori resistivi, come i sensori MOS, le topologie per il sistema di misura utilizzate più di frequente sono il partitore di tensione, adeguato per ridotte variazioni di resistenza, e il ponte di Wheatstone, quasi sempre preferito grazie alla sua capacità di fornire un output lineare indipendente dall'entità della variazione misurata.

La figura che segue mostra un esempio di architettura di un circuito di misura con sensore resistivo integrato in un partitore di tensione, per applicazioni con ridotte variazioni di temperatura.



Essa è caratterizzata innanzitutto dalla presenza dell'elemento necessario a portare il sensore alla temperatura operativa.

Una volta raggiunta tale temperatura, il sensore, posto all'interno di un partitore di tensione, viene ad un capo alimentato con  $V_C$ , una tensione fissa e nota, così misurando la tensione ai capi della resistenza  $R_L$ , posta in serie a  $R_S$ , è possibile ricavare la resistenza (e la sua variazione) del sensore invertendo la seguente formula del partitore di tensione:

$$V_M = V_C \frac{R_L}{R_S + R_L}$$

Tra il partitore di tensione e il convertitore analogico-digitale viene interposto un inseguitore di tensione al fine di separare la parte circuitale dove è presente il sensore dai blocchi successivi, prevenendo possibili interferenze.

### 1.2.4 Sensori di gas ottici – optical gas sensors

I sensori ottici sono una delle tipologie più diffuse per il rilevamento dei gas; sono una classe ampia con diversi principi di funzionamento che tuttavia si basa essenzialmente sull'interazione tra onde elettromagnetiche e materia.

L'autore Robert Bogue ha elencato nella tabella riportata in Figura 7 le tecniche ottiche per il rilevamento dei gas. [4]

Principle	Specific techniques
Absorption	Non-dispersive infra-red (NDIR) UV absorption Fourier transform infra-red (FTIR) Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) Photoacoustic spectroscopy (PAS) Cavity ring-down spectroscopy (CRDS) Tuneable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) Differential absorption LIDAR* (DIAL) Gas cloud imaging
Luminescence/fluorescence	Chemiluminescence (CL) UV fluorescence (UVF)
Ionisation	Photoionisation detection/detector (PID)
Note: * LIDAR – light detection and ranging	

Figura 7 Tecnologie ottiche di rilevamento dei gas

È evidente che il principio di assorbimento sia il più utile e utilizzato tra le tecnologie ottiche per il rilevamento dei gas, anche, più in generale, rispetto ad altre tipologie di sensing in quanto ha il vantaggio di poter sfruttare le proprietà di assorbimento uniche e distinguibili delle specie gassose. [5]

Il principio fondamentale che sta alla base di queste misurazioni è la spettroscopia di assorbimento molecolare che permette di trarre informazioni su molte specie chimiche in base al loro assorbimento nelle regioni dell'UV/visibile e nel vicino o medio infrarosso dello spettro elettromagnetico.

L'origine degli spettri di assorbimento nelle diverse regioni dello spettro elettromagnetico ha cause differenti come hanno schematizzato Hodgkinson e Tatam nella seguente tabella [6]

Spectral region	Cause of absorption
UV (200–400 nm)	Electronic transitions
Near IR (700 nm–2.5 $\mu\text{m}$ )	Molecular vibration and rotation, first harmonic
Mid IR (2.5–14 $\mu\text{m}$ )	Molecular vibration and rotation, fundamental

La non-dispersive infra-red (NDIR) è la tecnica di assorbimento più semplice e più utilizzata ed è stata la prima ad essere sviluppata, da Luft nel 1943. [4]

Il forte interesse e sviluppo di tecnologie che sfruttano la regione spettrale dell'infrarosso (e più in particolare del medio infrarosso) è giustificata dal fatto che è proprio in questa regione che molti dei gas che siamo interessati a rilevare presentano un forte assorbimento con bande strette e perlopiù non completamente sovrapposte tra loro.

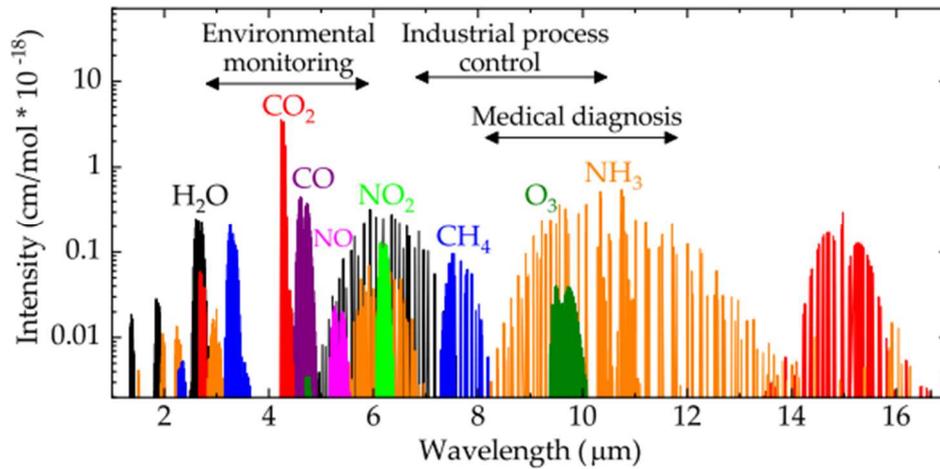


Figura 8 Spettri di assorbimento nel medio infrarosso di molecole selezionate con le loro intensità relative [60]

Tuttavia, va segnalato che la luce IR solitamente non è in grado di eccitare le molecole simmetriche (come, ad esempio, i gas biatomici) perché non presentano un dipolo al loro interno; quindi, questa tecnica di sensing non è applicabile a queste tipologie di gas.

La luce (più ampiamente la radiazione) assorbita dal gas viene posta in relazione con la concentrazione del gas stesso facendo uso della legge di Beer-Lambert:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)cl}$$

dove  $I(\lambda)$  è l'intensità della radiazione rilevata alla particolare lunghezza d'onda  $\lambda$  mentre  $I_0(\lambda)$  è l'intensità della radiazione emessa alla particolare lunghezza d'onda  $\lambda$ . Mentre con  $\alpha(\lambda)$  si indica il coefficiente di assorbimento molare del gas, con  $c$  la concentrazione del gas e con  $l$  la lunghezza del percorso ottico.

In spettroscopia si usa definire la trasmittanza ( $T$ ) come

$$T = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

Usando la definizione di trasmittanza elaboriamo come segue la legge di Beer-Lambert:

$$T = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-\alpha(\lambda)cl}$$

Applicando ambo i membri l'operatore logaritmo si ottiene

$$\ln \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = -\alpha(\lambda)cl$$

da cui è possibile ricavare la concentrazione.

Il set-up di questi sensori (un esempio è raffigurato in Figura 9) comprende i seguenti elementi fondamentali: un emettitore che andrà a costituire la sorgente della radiazione (infrarossa nel caso di sensori NDIR) di intensità  $I_0(\lambda)$ , la cella di gas ovvero un percorso di lunghezza caratteristica  $l$  che fornisce lo spazio in cui la radiazione può interagire con il gas, un filtro ottico per selezionare la gamma di lunghezze d'onda caratteristiche del gas bersaglio, un rivelatore per acquisire il dato sull'intensità della radiazione dopo aver interagito con il gas cioè  $I(\lambda)$ .

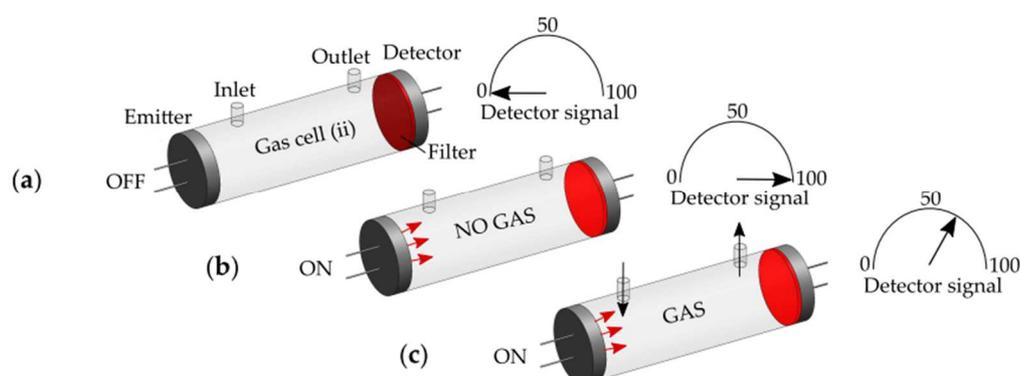


Figura 9 Sensore ottico di gas basato sulla legge di Beer-Lambert. (a) Non è percepito nessun segnale quando l'emettitore è spento (b) Il segnale rilevato è al suo massimo quando l'emettitore è acceso e non è presente nessun gas e (c) diminuisce con la concentrazione  $c$  del gas quando esso è presente [60]

Per quanto riguarda i rivelatori per i sensori di gas NDIR ne esistono di diverse tipologie come [5]:

- termopila
- piroelettrico
- fotodiode
- bolometro

I rivelatori a termopila convertono l'energia termica in energia elettrica sfruttando l'effetto Seebeck. Quest'ultimo si manifesta quando in un circuito costituito da conduttori metallici (o semiconduttori), una differenza di temperatura genera una differenza di potenziale.

Usiamo il circuito in Figura 10 per introdurre la formulazione matematica di cui si fa uso:

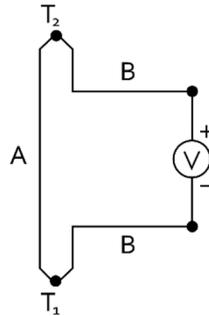


Figura 10 Configurazione circuitale esemplificativa dove con A e B si indicano due materiali metallici diversi [68]

La tensione che ne risulta matematicamente può essere espressa come segue

$$V = \int_{T_1}^{T_2} (S_B(T) - S_A(T)) dT$$

dove  $S_A$  e  $S_B$  sono i coefficienti di Seebeck dei relativi due metalli mentre  $T_1$  e  $T_2$  sono le temperature delle due giunzioni. I coefficienti di Seebeck sono degli indici che riflettono la propensione di un materiale a manifestare l'effetto omonimo. Questi dipendono dalla temperatura ma se si sceglie un intervallo di temperature in cui è possibile ritenerli costanti la formula in forma integrale viene approssimata come segue:

$$V = (S_B - S_A) \cdot (T_2 - T_1)$$

Da quest'ultima formula risulta evidente come l'effetto Seebeck possa essere sfruttato per misurare una differenza di temperature attraverso una differenza di potenziale generata in un circuito composto da fili di materiale diverso.

Un dispositivo di questo genere prende il nome di termocoppia e può essere rappresentato come in Figura 11.

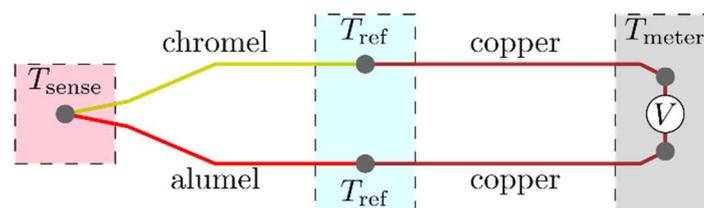


Figura 11 Rappresentazione circuitale di una termocoppia [69]

Nell'esempio riportato i due conduttori sono cromo e alluminio, e la giunzione utilizzata per la misurazione viene chiamata giunzione calda mentre l'altra giunzione fredda. Quest'ultima deve essere ad una temperatura di riferimento nota perché dalla misurazione di differenza di potenziale possa essere ricavata la temperatura oggetto di misura. Una termopila (Figura 12) è composta da numerose termocoppie poste in serie (tra le 20 e le 120) questo perché l'utilizzo

di un'unica termocoppia darebbe origine ad una tensione in uscita molto bassa da misurare mentre l'utilizzo di più termocoppie aumenta l'ampiezza della tensione d'uscita.

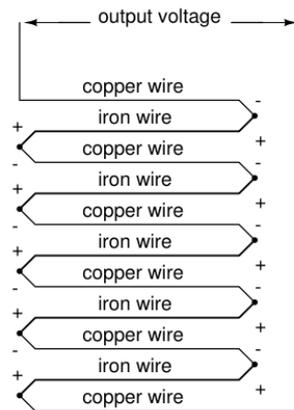


Figura 12 Schematizzazione di una termopila composta da termocoppie in serie. [70]

I rilevatori a termopila vengono utilizzati per rilevare le radiazioni annerendo una delle giunzioni in modo che essa possa assorbire la radiazione termica e quindi riscaldarsi rispetto all'altra giunzione non irradiata e di conseguenza, secondo il citato effetto Seebeck, generare una tensione. In Figura 13 vediamo la rappresentazione di una termopila a disco.

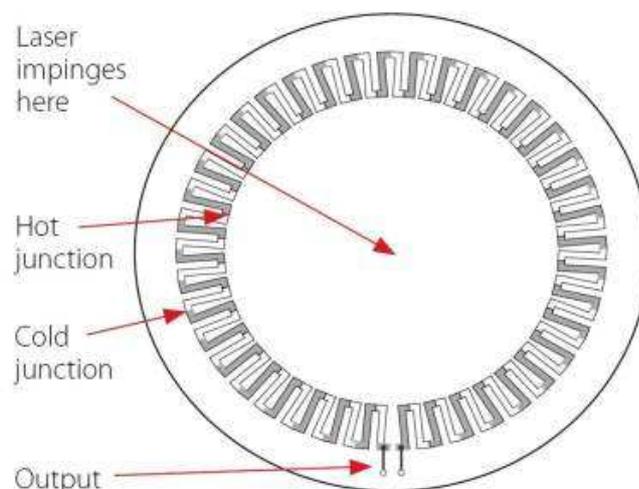


Figura 13 Diagramma di una termopila a disco [71]

I rilevatori a termopila hanno un tempo di risposta rapido; tuttavia, i livelli di rumore in uscita sono elevati.

I rilevatori piroelettrici basano il loro funzionamento sull'omonimo effetto (esemplificato in Figura 14 Rappresentazione schematica del fenomeno della piroelettricità ). Ovvero il comportamento che alcuni cristalli manifestano quando subiscono un cambiamento di temperatura cioè la polarizzazione elettrica. Questi materiali manifestano una spontanea

differenza di potenziale per accumulo di cariche elettriche di segno opposto sulle facce parallele, vedi immagine.

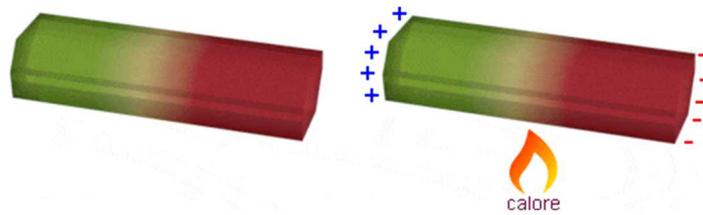


Figura 14 Rappresentazione schematica del fenomeno della piroelettricità [7]

La polarizzazione e la variazione di temperatura sono legate dalla seguente equazione

$$\Delta \vec{P} = \vec{p}_T \cdot \Delta T$$

dove con  $\vec{P}$  è la polarizzazione elettrica,  $\vec{p}_T$  è il coefficiente piroelettrico e T è la temperatura assoluta.

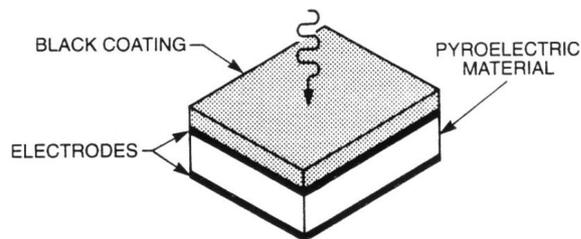


Figura 15 Schematizzazione di un sensore piroelettrico [72]

I rilevatori a fotodiode sono dei diodi, quindi quei componenti passivi che idealmente permettono il flusso di corrente elettrica in un verso mentre la bloccano quasi totalmente nell'altro. Essi sono in grado di sfruttare l'effetto fotovoltaico per riconoscere una determinata lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica incidente e trasformare questo in un segnale elettrico.



Figura 16 Simbolo elettrico del fotodiode [73]

L'effetto fotovoltaico è il fenomeno fisico di interazione radiazione-materia che si realizza quando un elettrone presente nella banda di valenza di un materiale (generalmente semiconduttore) passa alla banda di conduzione a causa dell'assorbimento di un fotone sufficientemente energetico sul materiale. [8]

La caratteristica tensione-corrente di un fotodiodo è la medesima di un diodo a meno dell'apporto della corrente fotogenerata dalla radiazione elettromagnetica e può essere espressa come segue

$$I_D = I_0 \left( e^{\frac{V_D}{V_T}} - 1 \right) - I_{ph}$$

dove  $I_0$  è la corrente di leakage del diodo,  $V_D$  la tensione applicata ai capi del diodo e  $V_T$  la tensione termica. Mentre  $I_{ph}$  è la corrente fotogenerata che risulta proporzionale alla potenza luminosa incidente, cioè al flusso di fotoni che colpiscono il dispositivo. [9]

L'utilizzo dei fotodiodi fornisce alcuni vantaggi come la capacità di funzionare senza una tensione di riferimento aggiuntiva e la riduzione del consumo energetico complessivo del dispositivo. [5]

I bolometri sono in grado di rilevare le lunghezze d'onda dell'infrarosso tra gli  $8\mu\text{m}$  e i  $12\mu\text{m}$ . Il loro principio di funzionamento può essere rappresentato dal seguente diagramma

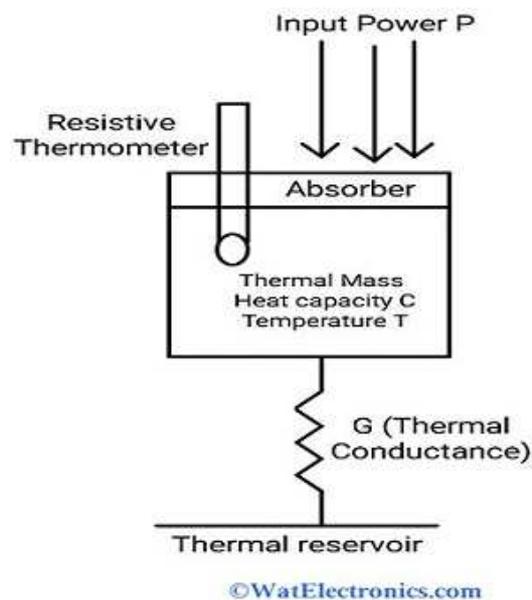


Figura 17 Diagramma di un bolometro [74]

Lo strumento risulta quindi composto da un serbatoio termico (cioè un corpo a temperatura costante) e da un elemento assorbitore (che può essere un sottile strato di metallo). Questi due elementi sono collegati termicamente. Quando una radiazione incide sull'elemento assorbitore provoca un innalzamento della temperatura dell'elemento rispetto alla riserva: questo cambiamento può essere misurato con un termometro resistivo.

### 1.2.5 Sensori di gas catalitici - catalytic gas sensor

I sensori catalitici sono spesso attribuiti alla categoria dei metodi di sensing a natura calorimetrica. Storicamente il primo tipo di sensore a combustione catalitica è stato sviluppato da Jonson nel 1923 e utilizzato per la rilevazione del metano nelle miniere. Ancora oggi questa tipologia viene utilizzata per il rilevamento di gas combustibili. [10]

Come in parte lascia intuire il nome, questa tipologia di sensori è basata sul fenomeno della combustione catalitica per cui in presenza di determinate sostanze chimiche (dette catalizzatori) le miscele di gas combustibili iniziano a bruciare ad una temperatura inferiore a quella di innesco.[11] Tra i materiali che presentano questa proprietà catalitica ci sono gli ossidi metallici e i loro composti, il platino, il palladio, il torio e i loro composti.

Quindi quello che avviene sulla superficie catalizzata del sensore è l'ossidazione delle molecole del gas target con conseguente liberazione di energia soprattutto sotto forma di calore, quest'ultimo provoca un aumento di temperatura che in un materiale elettricamente conduttivo provoca una variazione della conduttività e può essere registrato misurando la variazione in termini di resistenza.

Yanusa et al. [10] suddividono i sensori catalitici in due tipologie: pellistore e termoelettrico.

I pellistori costituiscono la classe più importate tra i sensori di gas a natura calorimetrica. Il termine pellistore deriva dalla combinazione di *pellet* e *resistore*, descrittivo dell'elemento sensibile che risulta essere una perla (dall'inglese *bead*) di un ossido metallico trattato cataliticamente al cui interno viene posta una bobina tipicamente in platino, come rappresentato in Figura 18 .

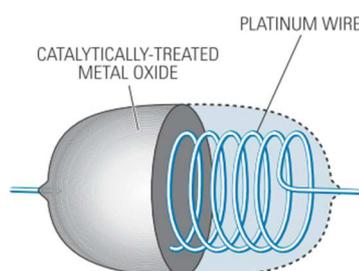


Figura 18 Rappresentazione di un pellistore [11]

Questa particolare struttura è giustificata dal fatto che se, come in passato, si utilizza come elemento sensibile la sola bobina il platino per renderla un buon rilevatore per gli idrocarburi la si deve portare ad una temperatura tra i 900° e i 1000°. Tuttavia, raggiunte queste temperature il metallo comincia a rammollirsi e ad evaporare provocando un drastico peggioramento delle sue proprietà di resistenza meccanica e delle sue qualità come elemento sensibile. A questo

problema si è posto rimedio ricoprendo la bobina con altri ossidi metallici trattati con un catalizzatore, ciò rende il pellistore più stabile e resistente alle sollecitazioni meccaniche.

Il set-up completo dei sensori catalitici si basa su due elementi: l'elemento rilevatore, costituito da una *bead* che presenta un materiale catalitico che promuove l'ossidazione dei gas combustibili sulla sua superficie, e l'elemento compensatore costituito da una *bead* inerte ai gas target. Quindi la presenza del gas combustibile nell'elemento rilevatore provocherà un aumento di temperatura mentre non provocherà alterazione nell'elemento compensatore.

Il circuito elettrico di cui si fa uso per misurare l'output di questa tipologia di sensori è il ponte di Wheatstone, elemento che consente di misurare una resistenza ignota comparandola con resistenze note. La topologia del circuito è la seguente

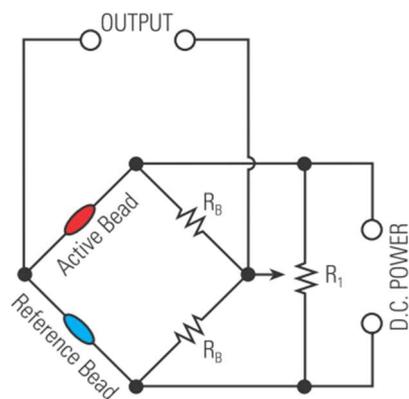


Figura 19 Ponte di Wheatstone con l'inserimento dell'elemento rilevatore (contrassegnato in figura come *Active Bead*) e l'elemento compensatore (contrassegnato in figura come *Reference Bead*) [11]

È noto che un ponte bilanciato ha segnale di uscita nullo, situazione che nel caso in esame si realizza quando la resistenza della *Reference Bead* equivale quella dell'*Active Bead*.

Indicando la tensione di uscita con  $V_{output}$ , la tensione di alimentazione con  $V_{supply}$ , la resistenza dell'elemento rilevatore come  $R_{active}$  e la resistenza dell'elemento compensatore come  $R_{ref}$ ; avvalendosi delle formule del partitore di tensione è possibile scrivere la tensione di uscita come segue:

$$V_{output} = \left( \frac{R_{ref}}{R_{ref} + R_{active}} - \frac{R_B}{R_B + R_B} \right) V_{supply}$$

In cui è evidente ricavare che quando  $R_{ref}$  e  $R_{active}$  si equivalgono il ponte è bilanciato e  $V_{output}$  si azzerà. Viceversa, quando il gas target si ossida sulla superficie dell'elemento rilevatore

provoca una variazione nella resistenza  $R_{\text{active}}$  facendo in modo che si discosti da  $R_{\text{ref}}$  generando così un segnale in uscita.

L'output del sensore è proporzionale al tasso di ossidazione, tuttavia non lo è sempre in modo lineare. Assumendo come esempio il metano il segnale in uscita sarà linearmente proporzionale alla concentrazione del gas quando quest'ultima sarà compresa tra 0-5%. [11]

Inoltre, il calore che viene prodotto dall'ossidazione del gas sulla superficie del sensore dipende dal potere calorifero della sostanza stessa. Per questo motivo le letture possono variare tra concentrazioni equivalenti di gas combustibili diversi. Il sensore fornisce un unico segnale che si basa sull'effetto calorifero totale di tutti i gas presenti e in grado di essere ossidati nelle vicinanze del sensore. [12]

Un importante vantaggio di questo set-up è che può lavorare correttamente in un ampio range di condizioni ambientali (variazioni di temperatura, umidità e pressione) perché queste ultime influenzano sia l'*Active Bead* che il *Reference Bead* in egual misura.

### **1.2.6 Sensori di gas elettrochimici - electrochemical gas sensor**

In generale un sensore chimico, riprendendo la definizione fornita dall'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), viene descritto come “un dispositivo che trasforma informazioni chimiche, dalla concentrazione di uno specifico componente del campione all'analisi della composizione totale, in un segnale analitico utile”. [13]

I sensori appena definiti sono caratterizzati da due unità funzionali essenziali:

- un recettore
- un trasduttore fisico-chimico

Il recettore adempie alla funzione di interazione diretta con l'analita di interesse, mentre il trasduttore converte il segnale generato dall'interazione analita-recettore in un valore leggibile. È di interesse puntualizzare un'altra definizione; ovvero nel caso in cui il recettore sia di origine biologica (come DNA, anticorpi ed enzimi) il nome utilizzato per identificare il dispositivo è biosensore. [14]

Sempre secondo la classificazione IUPAC i dispositivi elettrochimici sono quelli in grado di trasformare l'effetto dell'interazione elettrochimica analita-elettrodo in un segnale utile. [13]

Per i sensori elettrochimici è condivisa la loro suddivisione in funzione dell'approccio alla misura nelle seguenti classi:

- potenziometrici
- amperometrici (di cui un caso particolare sono i voltammetrici)
- impedimetrici

#### **Sensori potenziometrici**

Questa tipologia di sensori si basa sulla misura di una differenza di potenziale tra un elettrodo definito elettrodo di lavoro (Working Electrode, WE) e un altro elettrodo definito elettrodo di riferimento (Reference Electrode, RE) nella condizione di assenza di passaggio di corrente.

Il potenziale dell'elettrodo di lavoro dovrà dipendere dalla concentrazione di analita di interesse, mentre l'elettrodo di riferimento avrà il compito di fornire un potenziale noto, e costante, in modo tale che ogni variazione di potenziale rilevata dal voltmetro potrà essere imputabile in modo esclusivo all'elettrodo di lavoro.

La configurazione di questa tipologia di dispositivo è quella di una cella elettrochimica, che come noto è un dispositivo in grado di convertire l'energia chimica in energia elettrica e viceversa, ed è composta da due semi-elementi, chiamati anche semi-celle (vedi Figura 20) Questi due elementi possono essere disposti in contenitori separati posti in collegamento da un

ponte salino (che permette di mantenere l'elettroneutralità) oppure da una membrana semipermeabile. [15]

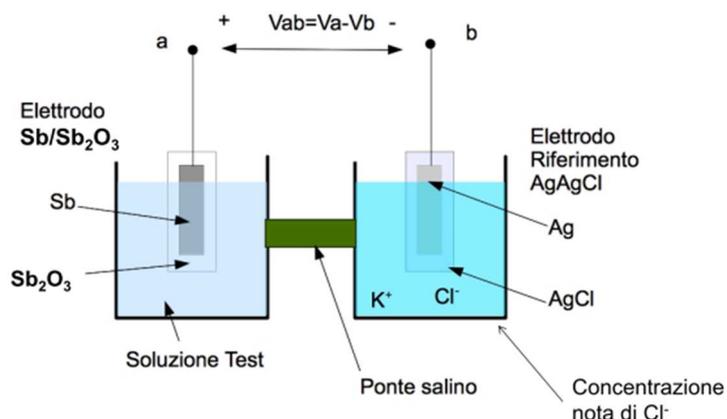


Figura 20 Come esempio di sensore potenziometrico si è scelto uno strumento per la misura di pH con elettrodo di lavoro in antimonio/ossido di antimonio [62]

La relazione in grado di descrivere la dipendenza del potenziale di elettrodo all'equilibrio rispetto all'attività chimica delle sostanze che prendono parte alla reazione di ossidoriduzione viene descritta dall'equazione di Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{OX}}{a_{RED}}$$

Come precedentemente accennato l'interesse in questi dispositivi è quello di ricavare la concentrazione, questo è possibile sapendo che l'attività chimica è legata alla concentrazione (C) attraverso il coefficiente di attività ( $\gamma$ ) come segue

$$a = \gamma C$$

I sensori potenziometrici più estensivamente utilizzati sono quelli a elettrodo pH; questi giocano un ruolo fondamentale sia nel monitoraggio dell'acqua ma spesso trovano spazio in applicazioni biomediche. [14]

Tuttavia, i sensori elettrochimici vengono utilizzati anche in alcune applicazioni come sensori di sostanze gassose.

Il gas da rilevare viene convertito nel componente mobile di un elettrolita solido, che separa un elettrodo di riferimento e un elettrodo di lavoro. Tra i due lati dell'elettrolita solido si instaura una differenza di potenziale che dipende dalla differenza di attività tra le due zone.

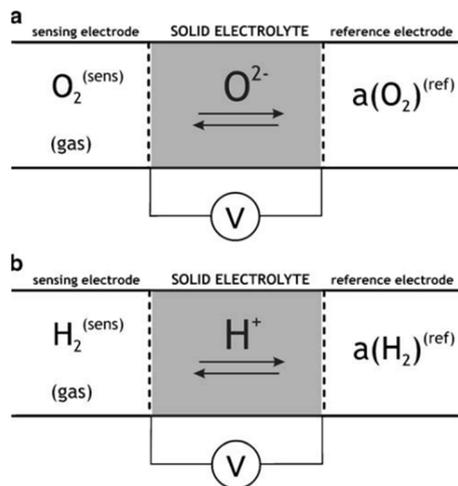


Figura 21 Rappresentazione schematica di sensori di gas potenziometrici di tipo I [16]

Pasierb e Rekas in [16] approfondiscono lo stato corrente e le possibili tendenze future nell'uso di sensori potenziometrici per la misurazione dei gas ambientali, in particolare sensori potenziometrici di anidride carbonica, degli ossidi d'azoto, degli ossidi di zolfo, del monossido di carbonio e di idrocarburi.

### Sensori amperometrici

I sensori amperometrici pur essendo sensori elettrochimici come i potenziometrici hanno un principio di funzionamento differente. Infatti, in questi dispositivi la differenza di potenziale tra un elettrodo di lavoro e un elettrodo di riferimento viene applicata, mentre quello che si misura è una corrente, quest'ultima raggiunge un valore che è limitato/saturato dalla concentrazione dell'analita (questi dispositivi si trovano anche sotto il nome di limiting-current-type sensors).

Solitamente questo tipo di sensori al fine di un corretto funzionamento incorporano 3 elettrodi:

- l'elettrodo di lavoro, quello in cui avvengono le reazioni di ossidazione o di riduzione a seconda di come il sistema interagisce con le specie di gas osservate
- il contro-elettrodo o elettrodo ausiliario, che a seguito delle reazioni avvenute sulla superficie dell'elettrodo di lavoro cerca di bilanciare la variazione di potenziale
- l'elettrodo di riferimento infine ha lo scopo di mantenere fisso il potenziale dell'elettrodo di lavoro.

In Figura 22 è possibile vedere come i 3 elettrodi vengono inseriti in un circuito: in particolare il segnale da cui si traggono informazioni riguardo all'analita target si ottiene monitorando dinamicamente la corrente che fluisce tra il contro-elettrodo e l'elettrodo di lavoro. [17]

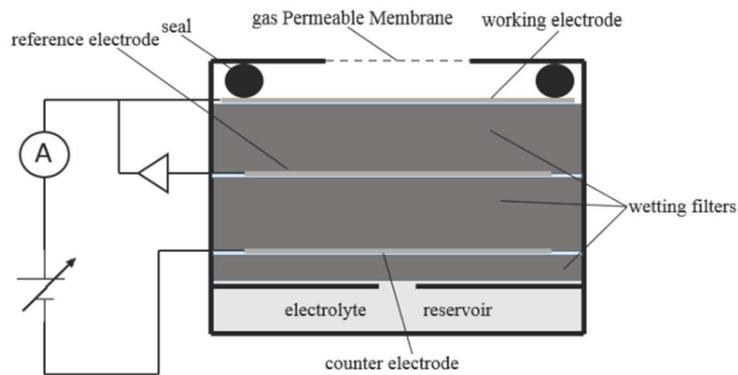


Figura 22 Rappresentazione schematica di un sensore amperometrico

Come già accennato, all'elettrodo di lavoro possono avvenire sia reazioni di ossidazione che di riduzione; l'ossidazione (corrispondente ad una perdita di elettroni) avviene per gas come CO, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> e NO mentre la riduzione (acquisizione di elettroni) avviene per gas come O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e Cl<sub>2</sub>.

Se l'ossidazione avviene sull'elettrodo di lavoro (WE), la reazione complementare (riduzione) avviene sul contro-elettrodo (CE). Vediamo in Figura 23 due esempi di sensori amperometrici in cui viene indicato come, per mantenere la carica costante nell'elettrolita, avvenga un flusso di elettroni attraverso la parte circuitale che connette l'elettrodo di lavoro con il contro-elettrodo. [18]

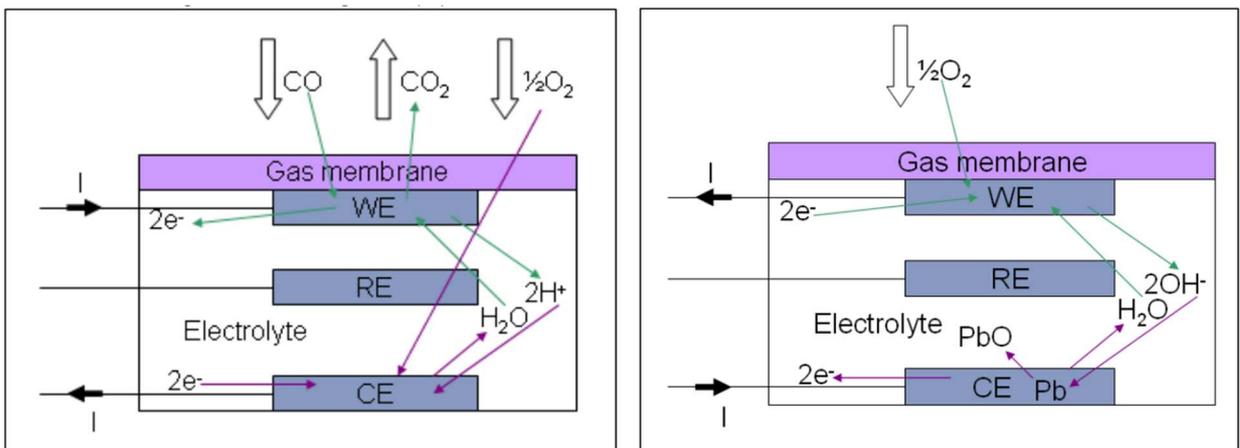


Figura 23 A sinistra un sensore elettrochimico amperometrico di CO a destra un sensore elettrochimico amperometrico di O<sub>2</sub>

Tra i sensori amperometrici vi è la sottoclasse dei sensori voltammetrici, nei quali si misura la corrente derivante da reazioni di ossidazione o riduzione sulla superficie dell'elettrodo di lavoro quando viene imposta una variazione di potenziale controllata.

Per quanto riguarda l'applicazione dei sensori amperometrici per il monitoraggio della qualità dell'aria, Baron e Staffell, dopo averne fornito una revisione in [19], li ritengono le tecnologie più promettenti per la misurazione di gas inorganici.

### **Sensori impedimetrici**

I sensori impedimetrici basano il loro funzionamento sulla diretta correlazione tra le variazioni di impedenza e un cambiamento nella concentrazione dell'analita target. [20]

Viene applicata una tensione alternata ai due elettrodi, più precisamente l'elettrodo di lavoro viene stimolato con un segnale alternato in tensione che cambia la sua polarità da positiva a negativa in modo periodico secondo un definito range di frequenze mentre il contro-elettrodo mantiene una polarità uguale e opposta rispetto all'elettrodo di lavoro, la corrente alternata risultante viene misurata e di seguito si ricava l'impedenza complessiva  $Z$  che è correlata alla concentrazione dell'analita. [21]

L'impedenza  $Z$  è il rapporto tra la tensione e la corrente

$$Z = \frac{V(\omega)}{i(\omega)}$$

Sappiamo che l'impedenza di un circuito è la combinazione vettoriale degli effetti resistivi di tutti gli elementi dello stesso. Quindi se si va ad applicare questo modello ad un sistema elettrochimico (metodo che prende il nome di spettroscopia ad impedenza elettrochimica) il valore dell'impedenza  $Z$  sarà legato ad una serie di molteplici meccanismi che il sistema elettrochimico esercita per ostacolare il passaggio di corrente. Questi meccanismi possono essere modellizzati come elementi o combinazione di elementi di un circuito elettrico in modo tale da poter ricavare da ciascuno di essi preziose informazioni.

Il processo attraverso cui discriminare all'interno dell'impedenza complessiva ciascun contributo e individuarne un modello circuitale che ne sia corrispondente è molto complesso. Senza scendere nel dettaglio e senza voler essere esaustivi i fenomeni elettrochimici e fisici da modellizzare sono la resistenza dell'elettrolita, il doppio strato che si forma quando gli ioni della soluzione vengono assorbiti sulla superficie dell'elettrodo (modellizzato come una capacità), la resistenza di polarizzazione, il trasferimento di cariche, la diffusione e la capacità di rivestimento. [22] [23].

Anche questa tipologia di sensori ha delle applicazioni per sensori di gas, in questi casi generalmente si fa uso di un elettrolita allo stato solido (spesso zirconia stabilizzata con ittrio).  
[24]

### 1.2.7 Sensori di particolato

Per valutare la qualità dell'aria è importante misurare il particolato (Particulate Matter, PM). Quest'ultimo è uno degli agenti inquinanti presenti in atmosfera e sotto questa definizione ricadono particelle solide, liquide o una combinazione di particelle solide e liquide in sospensione nell'aria, classificate in base alle dimensioni del diametro delle particelle (misurate in micrometri). [25]

Con particolato si intendono solitamente le particelle che vanno da 0.1 a 10 micrometri, la loro dimensione è rilevante in quanto influenza direttamente quanto queste particelle penetrino nel sistema respiratorio dell'uomo tanto che nelle policy regolatorie viene fatto uso della nomenclatura PM<sub>x</sub>, dove con x viene definito il diametro massimo della particella di interesse. Ad esempio, gli standard di esposizione di sicurezza sono differenti per il PM<sub>10</sub> rispetto al PM<sub>2.5</sub> come è possibile appurare nella tabella seguente:

	Averaging Time	EU <sup>a</sup>	U.S. <sup>b</sup>	China <sup>c</sup>	Hong Kong <sup>d</sup>	Japan <sup>e</sup>	Taiwan <sup>f</sup>	Australia <sup>g</sup>	WHO Guideline Values <sup>h</sup>
PM <sub>10</sub> µg/m <sup>3</sup>	24 h	50	150	150	100	100	125	50	50
	Annual	40	-	70	50	-	65	25	20
PM <sub>2.5</sub> µg/m <sup>3</sup>	24 h	-	35	75	75	35	35	25	25
	Annual	25	12	35	35	15	15	8	10

Figura 24 Attuali standard di esposizione al PM<sub>10</sub> e al PM 2,5 nei Paesi occidentali e orientali. [25]

Vediamo come i valori di PM siano misurati in concentrazione massica, in particolare l'unità di misura usata è µg/m<sup>3</sup>. L'uso di questa unità deriva dal metodo tradizionale e più accurato per misurare il particolato: il metodo gravimetrico. [26]

Questo metodo è caratterizzato da un periodo di campionamento che solitamente è di 24 ore, nelle quali un filtro precedentemente pesato viene utilizzato per raccogliere le particelle, pesandolo al termine del campionamento è possibile determinare la massa totale di particolato accumulato. Questo metodo ancora oggi è il più accurato, ma pecca in diversi aspetti di cui il più rilevante è l'impossibilità di ottenere risultati in tempo reale.

Per sopperire a ciò, si è fatto uso di altri principi di misura come, ad esempio, quello ottico; di questo sono un esempio gli OPCs ovvero i real-time Optical Particle Counters, strumenti che sfruttano la diffusione della luce da parte di singole particelle per estrarre informazione. In particolare, nei dispositivi low-cost la tecnica più utilizzata è proprio lo scattering della luce. [25] Lo scattering è quel fenomeno che ha luogo quando una particella passa attraverso un fascio di luce provocandone una deviazione dal percorso originario, ed è il risultato della somma di riflessione, rifrazione e diffrazione. Grazie al fisico Gustav Mie oggi abbiamo a disposizione una teoria, appunto teoria di Mie, che descrive l'interazione tra la luce e delle particelle sferiche fornendo delle equazioni che descrivono come l'intensità della luce diffusa

sia funzione della lunghezza d'onda della luce, l'angolo di dispersione, la dimensione della particella e l'indice di rifrazione relativo.

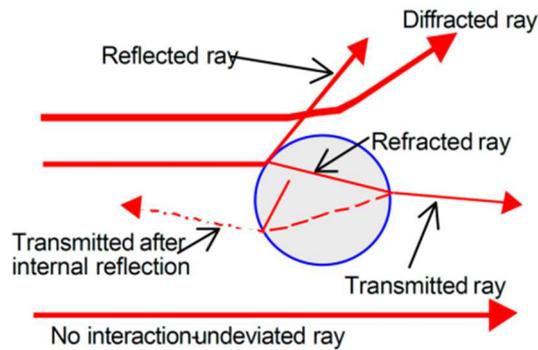


Figura 25 Schematizzazione delle possibili interazioni tra un raggio di luce e la materia

Per sfruttare queste teorie si usa un set-up che, in generale, per i vari device è rappresentabile come segue [26]

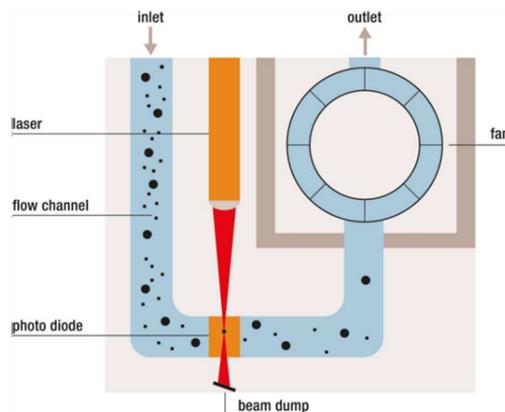


Figura 26 Set-up del sensore ottico per il sensing del particolato

Un flusso d'aria viene creato e controllato da una ventola, questo flusso trasporta il particolato verso la zona illuminata da un fascio laser focalizzato mentre la luce soggetta a scattering viene rilevata da un fotodiode.

Le intensità luminose rilevate dal fotodiode, generate dal passaggio di particelle nell'area illuminata dal laser, vengono confrontate con le intensità luminose di una curva standard che viene calibrata utilizzando come campione delle particelle con diametro noto ottenendo così la distribuzione delle dimensioni delle particelle.

Il vantaggio degli OPCs risiede nella possibilità di poter contemporaneamente contare e stabilire la dimensione delle particelle. [27] Tuttavia particelle al di sotto del diametro di 100nm non sono rilevabili poiché la loro interazione con la luce non è sufficiente per essere rilevata.

Per questo sono stati sviluppati i Condensation Particle Counters (CPCs) dove le dimensioni delle particelle vengono aumentate attraverso la condensazione sulla loro superficie del vapore prodotto da un fluido di lavoro prima di introdurle all'interno di un meccanismo di sensing molto simile a quello degli OCPs. Va comunque sottolineata la complessità insita nello sviluppo della tecnica di condensazione del vapore sulle particelle.

Il metodo light scattering è il più conosciuto ma come precedentemente illustrato non fornisce in modo diretto la concentrazione massica del particolato, per questo vale la pena di soffermarsi anche su altre tecniche che vengono attualmente utilizzate.

I metodi di microbilanciamento in cui delle microbilance, da intendersi come degli elementi oscillatori, subiscono un'alterazione della loro frequenza di risonanza a causa del depositarsi del particolato sulla loro superficie. Da questa variazione è possibile ricavare informazione sul particolato stesso. A questa categoria appartiene il Quartz crystal microbalance (QCM), ovvero il cristallo di quarzo che grazie alle sue proprietà piezoelettriche cambia la sua frequenza di risonanza quando sulla sua superficie viene aggiunta una piccola quantità di massa. [27]

Altra categoria promettente di sensori che possono essere applicati nell'analisi del particolato atmosferico sono i sensori di onde acustiche di superficie, spesso in letteratura si usa l'acronimo SAW che deriva dal termine inglese Surface Acoustic Waves. Questi sono una classe di sistemi microelettromeccanici (MEMS) in grado di rilevare un fenomeno fisico basandosi sulla modulazione delle onde acustiche.

Tutti i dispositivi ad onde acustiche si basano sull'effetto piezoelettrico per trasdurre il segnale elettrico in un'onda meccanica. [28]

Il layout che accomuna queste tipologie di dispositivi può essere rappresentato come segue

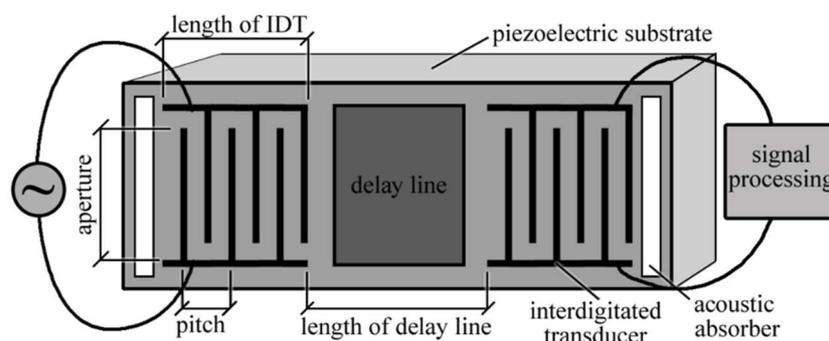


Figura 27 Diagramma di un Surface Acoustic Wave Sensor [61]

Vediamo come il dispositivo sia costituito da un substrato in materiale piezoelettrico e da due IDTs, ovvero interdigitated transducer, in cui uno può essere considerato d'ingresso e uno

d'uscita. Questi trasduttori interdigitati sono costituiti da due schiere di elettrodi metallici (si può arrivare fino a mille elettrodi) disposti a pettine e incastrati l'uno sull'altro. La loro funzione può essere quella di convertire il segnale elettrico in onda acustica di superficie oppure al contrario di convertire un'onda acustica di superficie in un segnale elettrico. Gli IDTs possono lavorare sia come emettitori che come ricevitori. Come da figura lo spazio tra i due IDTs attraverso cui l'onda ha la possibilità di propagarsi viene definito delay line.

La tipologia di trasduttori sopra menzionati si basano sull'effetto piezoelettrico, caratteristico di alcuni materiali cristallini anisotropi; esso consiste nel caso diretto nella polarizzazione elettrica del materiale dovuta alla differenza di potenziale causata dalla separazione delle cariche all'interno del materiale sottoposto a uno sforzo meccanico mentre nel caso inverso il materiale sottoposto ad una tensione elettrica mostra una deformazione meccanica.

L'effetto piezoelettrico inverso viene applicato nell'IDT d'ingresso con lo scopo di generare le onde acustiche di superficie. In pratica si stimola il trasduttore con un segnale elettrico alternato che, entrando nell'array di elettrodi a pettine, crea delle regioni alternate di campo elettrico e provoca nel substrato piezoelettrico delle regioni in cui si alternano tensione e rilassamento, dunque un'onda meccanica.

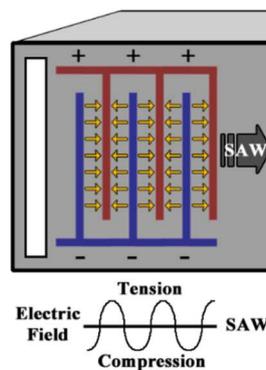


Figura 28 Schematizzazione di un interdigitated transducer

Solitamente si ha interesse nel generare e sfruttare le onde Rayleigh, onde trasversali per cui la direzione di propagazione è perpendicolare a quella di perturbazione, in particolare per la loro caratteristica di avere massima la loro energia sulla superficie del materiale in cui si propagano. Questo è di grande interesse per i dispositivi in questione perché così l'onda risulterà particolarmente sensibili alle proprietà della superficie del dispositivo.

Dopo aver oltrepassato la zona chiamata delay line l'onda acustica interagisce con l'IDT d'uscita. In questa situazione si sfrutta l'effetto piezoelettrico diretto tale per cui l'onda acustica genera un segnale elettrico alternato all'uscita delle due schiere di elettrodi. Di seguito è

possibile effettuare un confronto tra il segnale elettrico dato in ingresso e quello ottenuto in uscita.

Quando una certa massa si deposita sulla superficie del dispositivo, in particolare nella zona del delay line, essa influenza la modalità di propagazione dell'onda nel mezzo. Questo andrà ad influenzare la velocità dell'onda, infatti, è noto che questo valore quando un'onda meccanica viaggia su un mezzo solido risulta proporzionale a  $\sqrt{\frac{E}{\rho}}$  dove E è il modulo di Young (valore che esprime la propensione dei materiali ad allungarsi o ad accorciarsi a seguito di una sollecitazione) mentre  $\rho$  è la densità.

I sensori SAW ad alte frequenze sono molto sensibili al carico di massa in particolare se confrontati con i dispositivi QCM citati precedentemente. [29] Dall'altro lato per essere usati sul campo sono ancora dei dispositivi che subiscono particolarmente l'influenza dell'ambiente circostante, per questo alcuni gruppi di ricercatori stanno lavorando per ottimizzare il design di questi sensori, vedi [29].

Una proposta è quella di aggiungere al setup un sensore SAW di riferimento in un sistema come quello mostrato in figura

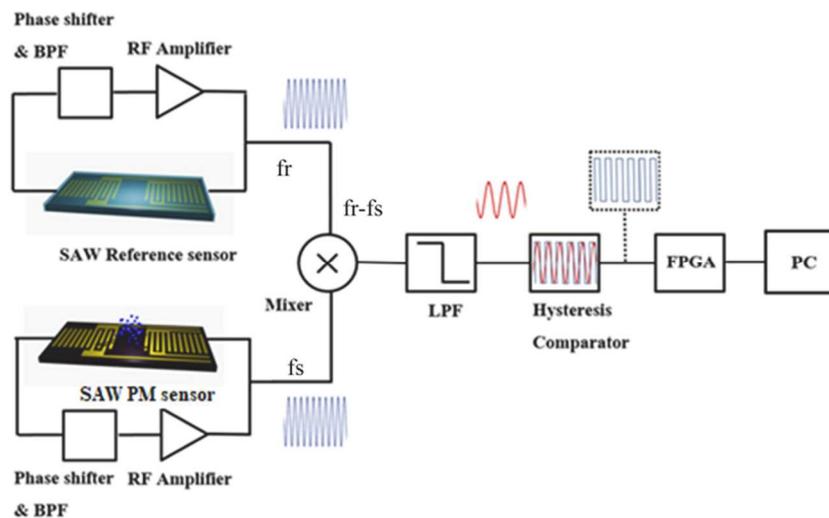


Figura 29 Circuito di un sensore di particolato composto da un sensore SAW sensibile al particolato e uno di riferimento [29]

Sottraendo i segnali in uscita dal dispositivo usato come rilevatore del particolato da quelli in uscita dal sensore di riferimento è possibile eliminare le interferenze dovute a fattori ambientali a cui entrambi i dispositivi sono esposti e da cui sono in egual misura influenzati. All'uscita del mixer (che effettua la differenza tra le frequenze dei due segnali dati in ingresso) si effettua un'analisi dello spettro del segnale e con un filtro passa basso si eliminano le frequenze

superiori a 1 MHz e poi un comparatore converte il segnale sinusoidale in un'onda quadra che può poi essere elaborata digitalmente.

## Capitolo 2: Monitoraggio della qualità dell'acqua

Nell'Agenda 2030 per lo Sviluppo Sostenibile l'obiettivo numero 6 è quello di garantire la disponibilità e la gestione sostenibile dell'acqua e dei servizi igienici per tutti.

In questo contesto il monitoraggio della qualità dell'acqua consente di identificare e quantificare sostanze inquinanti, e di farne un confronto con gli standard che la comunità scientifica ritiene accettabili e sicuri; questo è uno strumento di gestione strategica, in particolar modo è essenziale perché avvenga un processo decisionale efficace. [30]

Quando si vuole effettuare il monitoraggio della qualità dell'acqua i parametri da considerare possono essere diversi, questi sono influenzati anche dall'uso finale che viene fatto di questa risorsa, ad esempio consumo umano, per le attività creative o per l'ambiente.

È comunemente usato suddividere i parametri per monitorare l'acqua in tre categorie:

- fisici
- chimici
- biologici

In ognuna di queste categorie sono contenuti molti parametri, elencarli ed analizzarli tutti esula dall'obiettivo di questo paragrafo. Tuttavia, è interessante approfondirne alcuni: quelli che hanno un peso rilevante nello stabilire la qualità dell'acqua. Infatti, per rendere i dati ottenuti misurando i molteplici fattori che caratterizzano questa risorsa accessibili e valutabili in modo semplice si fa uso di un tool matematico che minimizza la complessità di questi set di dati chiamato Water Quality Index (WQI).

Il WQI è un numero adimensionale che descrive la qualità dell'acqua aggregando e pesando i valori ottenuti misurando i parametri come il pH, nitrati, ossigeno disciolto, metalli pesanti, etc. [31]

### 2.1 Parametri fisici e loro monitoraggio

#### Colore

Il colore è stato fin da prima dell'avvento della moderna tecnologia un mezzo attraverso cui ottenere informazioni riguardo alla qualità dell'acqua. Oggi con l'evoluzione della fisica ottica questo parametro può essere valutato non solo qualitativamente ma anche quantitativamente. [30]

Il colore che può assumere l'acqua dipende da come la luce interagisce con le particelle di origine organica e/o minerale che sono sospese in essa, ma è noto anche come alcune specie

batteriche esibiscano delle specifiche impronte cromatiche, ad esempio, i cianobatteri si contraddistinguono per le fioriture di alghe di colore verde brillante mentre altre specie ben note sono caratterizzate dal colore rosso, si tratta del noto fenomeno delle maree rosse. [32]

Per misurare questo parametro si fa uso di metodi ottici, come ad esempio l'optical colorimetric sensors (OCS).

## **Temperatura**

I sensori per la misurazione della temperatura vengono spesso inseriti in dispositivi che misurano altri parametri dell'acqua perché il valore è facile da ricavare, grazie alla relazione lineare che sussiste tra la temperatura e la resistività (o la forza elettromotrice), e fornisce un dato utile in quanto molti processi avvengono in funzione della temperatura (ad esempio i processi biologici, variazioni di pH, dissoluzione dell'ossigeno). [30]

Il metodo più utilizzato per misurare la temperatura è quello resistivo. I sensori di temperatura che si basano su questo principio prendono comunemente il nome di termoresistenze oppure RTD (dall'inglese Resistance Temperature Detector) e sfruttano la proprietà di alcuni materiali di esibire una variazione di resistività al variare della temperatura. In particolare, questa relazione nei materiali metallici si concretizza in un legame lineare tra resistività e temperatura che può essere espresso come segue:

$$\rho(T) = \rho_0 \cdot [1 + \alpha(T - T_0)]$$

dove T è la temperatura,  $\rho(T)$  è il valore della resistività alla temperatura T,  $\rho_0$  è la resistività del materiale alla temperatura  $T_0$  mentre  $\alpha$  è una costante, specifica per ogni materiale, che viene anche definita TCR (dall'inglese Temperature Coefficient of Resistance).

La resistività è una resistenza elettrica specifica, è necessario però ricondursi alla resistenza (intesa come proprietà macroscopica del conduttore) per poter effettuare una misura.

La resistività e la resistenza, nel caso particolare di corrente continua e in un conduttore cilindrico (come, ad esempio, un filo) sono legate attraverso la formula:

$$R = \frac{\rho L}{S}$$

dove L indica la lunghezza del conduttore mentre S l'area della sezione.

A questo punto, ammettendo l'approssimazione per cui con l'aumento della temperatura la sezione S e la lunghezza L del conduttore rimangono costanti, è possibile scrivere la resistenza in funzione della temperatura come segue:

$$R(T) = R_0 \cdot [1 + \alpha(T - T_0)]$$

Da questa relazione è possibile ottenere un valore di temperatura dalla misurazione di una resistenza che si può realizzare utilizzando un ponte di Wheatstone.

## Torbidità

La torbidità è un parametro che indica il grado di interferenza che un fascio di luce incontra attraversando un volume d'acqua, questo è dovuto alla presenza di solidi in sospensione, come particelle inorganiche e detriti organici.

Vista la definizione stessa di questo parametro i metodi principe utilizzati per l'analisi sono quelli ottici.

I sensori di torbidità si possono dividere in due categorie:

- nefelometri
- assorbimetri

I nefelometri misurano la percentuale di luce diffusa/dispersa ad un angolo specifico, solitamente a 90° dal raggio incidente.

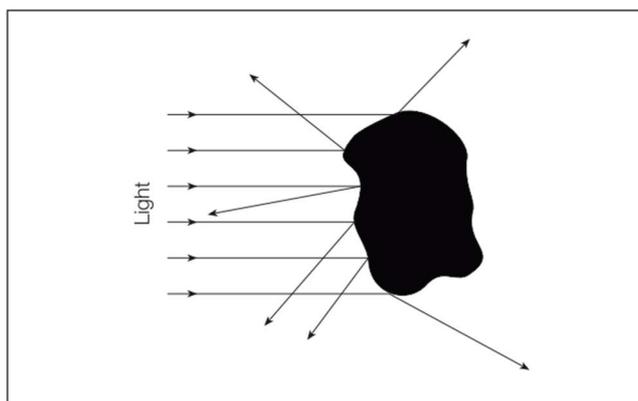


Figura 31 Esempi di come un fascio di luce può interagire con una particella sospesa [67]

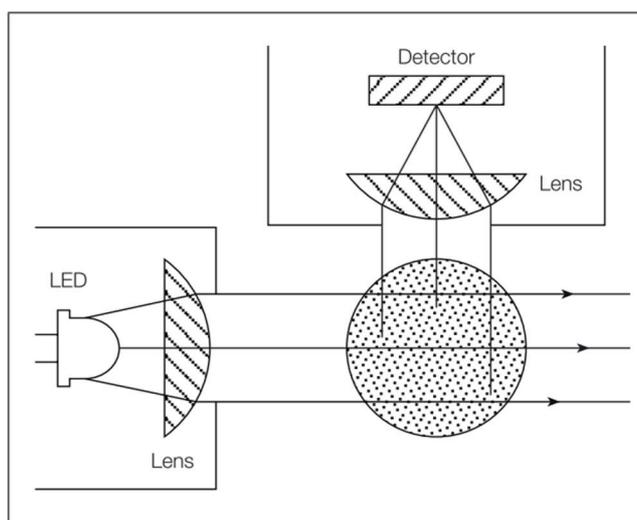


Figura 30 Schematizzazione del set-up di un sensore nefelometrico di torbidità [67]

Negli assorbimetri invece il fascio di luce emesso dalla sorgente viene trasmesso dal campione e l'intensità viene misurata da un fotorilevatore posizionato in linea con la sorgente luminosa stessa.

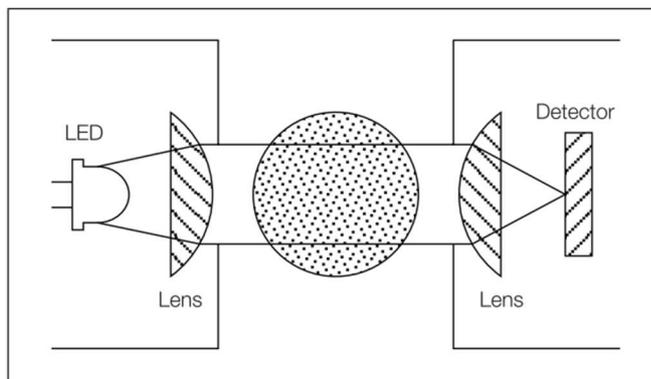


Figura 32 Schematizzazione del set-up di un sensore assorbimetrico di torbidità [67]

## 2.2 Parametri chimici e loro monitoraggio

### Cloro

Il cloro è uno dei principali disinfettanti, infatti grazie alle sue caratteristiche ossidanti viene usato per disattivare microorganismi patogeni nell'acqua potabile, nell'acqua delle piscine e anche nelle acque reflue. Tuttavia, il cloro se usato in eccesso provoca degli affetti avversi come la produzione di sottoprodotti dannosi e corrosione, per questo monitorarne la concentrazione risulta essenziale. [30]

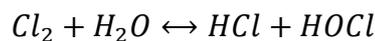
In generale, i metodi attraverso cui è possibile rilevare il cloro si dividono in due categorie:

- metodi basati sui reagenti
- metodi senza reagenti

Per citarne alcuni, tra i metodi reagent-based c'è il metodo colorimetrico che permette di stabilire la quantità di cloro presente valutando il cambio di colore che viene prodotto in una soluzione d'acqua addizionata con uno specifico reagente. Mentre il metodo a luminescenza si basa sulla produzione di luce, la cui intensità viene utilizzata come indicatore del cloro residuo, il metodo a fluorescenza misura la re-immissione della radiazione elettromagnetica incidente. Tuttavia, tutti questi metodi non sono automatizzati e per essere applicati richiedono personale formato oltre ai reagenti. [33]

Quindi risulta conveniente l'utilizzo di metodi senza reagenti di cui quelli elettrochimici sono ben consolidati.

È noto che il cloro puro in forma molecolare ( $Cl_2$ ) si presenta come un gas e quando viene dissolto in acqua reagisce con la stessa seguendo la reazione



Producendo acido ipocloroso ( $HOCl$ ) che può dissociarsi



formando lo ione ipoclorito, il grado di questa dissociazione dipende dal valore del pH della soluzione.

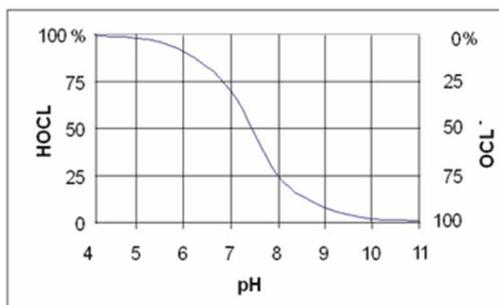


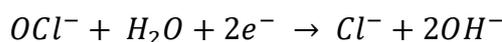
Figura 33 Grafico del rapporto tra il pH e il grado di dissociazione dell'acido ipocloroso [75]

Per definizione con il termine cloro libero si indica tutto il cloro presente in acqua come  $Cl_2(g)$ ,  $HOCl(aq)$  e  $OCl^-(aq)$ .

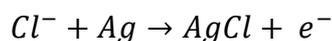
Il sensore elettrochimico che solitamente viene utilizzato per monitorare il cloro libero è di tipo amperometrico. Questo tipo di sensori sono composti da due elettrodi (anodo e catodo) ma per rendere più stabile la misura si fa uso anche di un terzo elettrodo (detto contro-elettrodo).

Come abbiamo già visto il metodo amperometrico si basa sull'imposizione di un potenziale costante tra l'elettrodo di lavoro e quello di riferimento e la misura della corrente che scorre tra i due.

L'elettrodo di lavoro (che è il catodo) di solito è fatto di metalli nobili come l'oro (Au) e platino (Pt) ed è la parte della sonda in cui avviene la reazione di riduzione. In particolare le reazioni elettrochimiche che avvengono su questo elettrodo possono essere scritte come segue



Gli ioni di cloro ottenuti da queste reazioni di riduzione reagiscono all'elettrodo di riferimento (anodo) provocando l'ossidazione del materiale (che spesso è argento) secondo la reazione:



Gli elettroni rilasciati da questa reazione fluiscono dall'elettrodo di riferimento a quello di lavoro generando una corrente che viene misurata. Quest'ultima risulta proporzionale alla concentrazione di cloro libero.

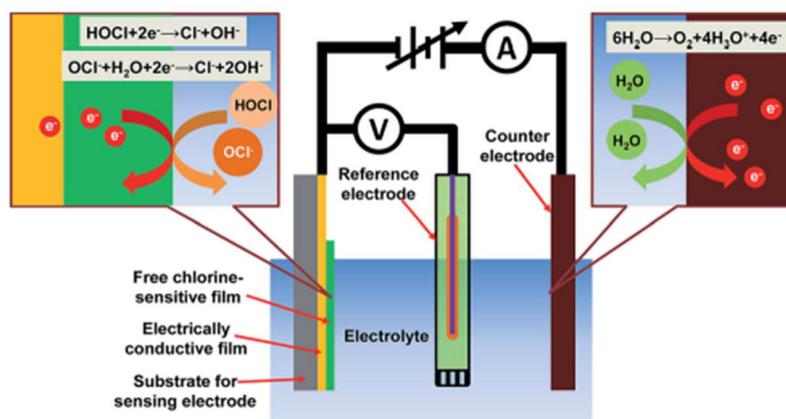


Figura 34 Schematizzazione di un sensore di cloro libero amperometrico [76]

## Ossigeno disciolto

L'ossigeno disciolto (Dissolved Oxygen, DO) è la quantità di ossigeno presente nell'acqua. Questo parametro è un indicatore importante: da una parte quando la concentrazione di ossigeno disciolto è inferiore a 3 mg/L si manifesta un impatto sulla salute dei pesci, dall'altra parte una bassa concentrazione può facilitare una crescita eccessiva di batteri anaerobi. [30]

I sensori di ossigeno disciolto che sono disponibili ad oggi in commercio possono essere divisi in due classi tecnologiche:

- sensori elettrochimici amperometrici (che includono i polarografici e i galvanici)
- sensori ottici

Il sensore polarografico è il metodo elettrochimico più utilizzato per la rilevazione dell'ossigeno disciolto. Questa tipologia può essere inserita nella categoria dei sensori voltammetrici e quindi nella classe dei sensori amperometrici.

Un esempio di struttura di questa tipologia di sensore è la seguente

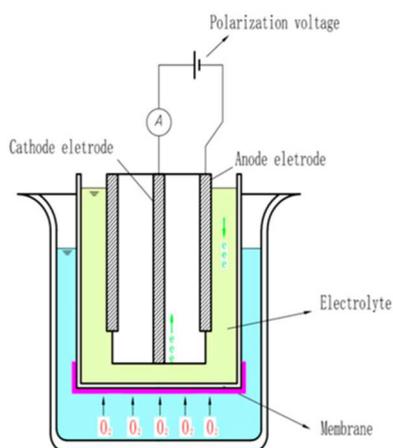
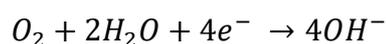
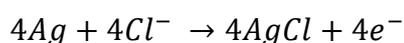


Figura 35 Diagramma della struttura della sonda di un sensore polarografico di ossigeno disciolto [35]

Quindi all'applicazione di una tensione tra l'elettrodo di lavoro e quello ausiliario, all'elettrodo di lavoro avviene la riduzione delle molecole di ossigeno come segue



mentre all'altro elettrodo avviene la reazione di ossidazione:



Gli elettrodi polarografici sono solitamente caratterizzati da un anodo in argento e da un catodo d'oro, da questa caratteristica ne consegue un potenziale di cella elettrochimica basso che appunto richiede una tensione aggiuntiva per poter attuare il trasferimento di elettroni. Da cui discende che questi strumenti necessitano di un tempo di riscaldamento di 5-15 minuti prima di poter essere correttamente utilizzati [34].

Nella caratteristica appena citata risiede la differenza tra gli elettrodi polarografici e quelli galvanici. Infatti, questi ultimi sono dotati di un anodo e un catodo in grado di generare un grande potenziale di cella sufficiente a far fluire gli elettroni in un processo che viene chiamato auto-polarizzazione senza che debba essere applicata un'ulteriore tensione e questo evita che si debba attendere il tempo di riscaldamento prima di utilizzare lo strumento.

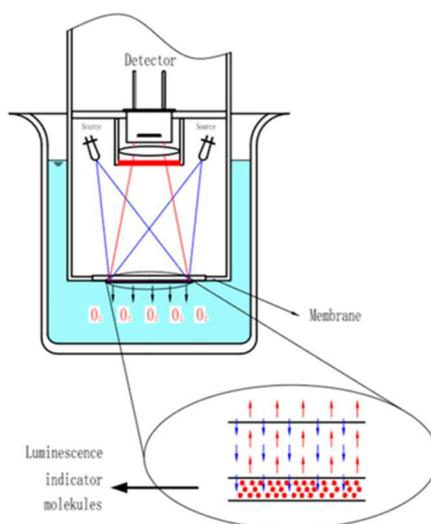
I materiali che vengono utilizzati in questo caso sono piombo o zinco per l'anodo e oro o platino per il catodo. [34]

L'altra categoria di sensori di ossigeno disciolto si basa su principi ottici.

I principi ottici che sono stati sfruttati per lo sviluppo di questi sensori sono diversi, tuttavia, il più utilizzato si basa sullo smorzamento della fluorescenza. Questo fenomeno che in inglese

prende il nome di quenching consiste nello smorzamento della fluorescenza a causa della presenza di molecole in grado di assorbire energia. Applicandolo all'ossigeno disciolto è possibile ricavarne la concentrazione in base allo smorzamento della fluorescenza che avviene nel campione.

Il dispositivo basato sul principio sopra citato sarà composto da una sorgente luminosa di eccitazione, un film posto in contatto con le sostanze sensibili alla fluorescenza e un elemento di rilevamento optoelettronico come rappresentato nella figura seguente.



*Figura 36 Rappresentazione della sonda di un sensore per ossigeno disciolto a smorzamento di fluorescenza [35]*

La cinetica con cui avviene il processo di smorzamento della fluorescenza è descritta dall'equazione di Stern-Volmer come segue

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\tau}{\tau_0} = 1 + K_{SV}[O_2]$$

dove  $I_0$  e  $\tau_0$  sono, rispettivamente, l'intensità della fluorescenza in condizioni anaerobiche nella soluzione e il tempo di vita della fluorescenza nelle stesse condizioni, mentre  $I$  e  $\tau$  sono i valori di intensità e di tempo di vita della fluorescenza ad una diversa concentrazione di ossigeno disciolto e con  $K_{SV}$  si indica la costante dello smorzamento della fluorescenza e  $[O_2]$  è la misura della concentrazione dell'ossigeno. Quindi quest'equazione dimostra che la concentrazione dell'ossigeno disciolto è linearmente correlata con l'intensità della fluorescenza e il suo tempo di vita. [35]

## **Fluoro**

Il fluoro è un altro elemento il cui monitoraggio in acqua risulta essenziale. In particolare, in quella che poi andrà ad essere acqua potabile; questo perché un suo eccesso può portare a problemi per la salute umana, tanto che la WHO ha fissato come limite massimo raccomandato di fluoro nell'acqua potabile a 1.5mg/kg. [36]

Il fluoro è un elemento fortemente elettronegativo e reattivo chimicamente per questo di solito non lo si trova nella sua forma elementare: per esempio, in acqua si trova sotto forma di ione fluoruro ( $F^-$ ). [37]

Sono state sviluppate diverse tecniche per determinare la presenza e la concentrazione dello ione precedentemente citato.

Si può fare uso di metodi elettrochimici, tra tutti il metodo più importante e più utilizzato per misurare la concentrazione del fluoro è il metodo potenziometrico in cui si fa uso di un elettrodo ione-selettivo (ISE). [36]

Gli elettrodi fluoruro-selettivi, ribadendo che sono degli ISE, sono sensibili alla concentrazione degli ioni fluoruro, e appartengono alla classe degli elettrodi allo stato solido che si basano su cristalli inorganici drogati con una piccola quantità di ioni di diversa valenza per creare dei siti liberi. In questo caso l'elettrodo è a fluoruro di lantanio ( $LaF_3$ ) drogato con fluoruro di europio (II) ( $EuF_2$ ) in modo tale che si ha un cristallo che si comporta come un conduttore ionico in virtù della mobilità degli ioni fluoruro che possono saltare tra le vacanze del reticolo. [38]

Altri metodi spesso utilizzati sono quelli spettroscopici che basano il loro funzionamento sull'elevata affinità dei fluoruri con alcuni metalli. È possibile sfruttare un complesso colorato che può scambiare i suoi ligandi con i fluoruri per cambiare il colore della soluzione e misurare questa variazione con misure spettrofotometriche avvalendosi della nota legge di Beer-Lambert. [36]

## **Metalli**

I metalli pesanti sono considerati “componenti chimici a bassa densità altamente tossici”. [39] Questi costituiscono un rischio per la salute umana e per l'ambiente perché non essendo biodegradabili si depositano e accumulano, penetrando negli organismi viventi attraverso la catena alimentare. I metalli pesanti risultano dannosi perché in grado di formare legami con il gruppo tiolico delle proteine e quando riescono ad entrare all'interno della cellula ne alterano il ciclo vitale biochimico.

I livelli di contaminazione da metalli pesanti possono essere valutati con precisione attraverso diverse tecniche di laboratorio che risultano sofisticate e costose anche perché richiedono il lavoro di tecnici altamente qualificati. Per ridurre il tempo e i costi del monitoraggio dei livelli di metalli pesanti nell'acqua si sono sviluppati dei sensori in-situ.

A questo scopo oggi in commercio sono disponibili dei kit con un'elevata sensibilità ai metalli pesanti; tuttavia, se questi dispositivi utilizzano saggi colorimetrici per digitalizzare i risultati si deve fare ricorso a metodi di analisi dell'immagine oppure se utilizzano sonde a riconoscimento molecolare la loro complessità e il loro prezzo risulta tanto elevato da rendere insostenibile il loro uso in larga scala. Per questo una valida alternativa sono i metodi elettrochimici. [40]

In questa categoria due sono i metodi più utilizzati: il potenziostatico e il potenziometrico.

I metodi potenziostatici sono analoghi ai precedentemente citati amperometrici ovvero quelli in cui la grandezza che si va a misurare è la corrente. Di questa categoria viene ampiamente utilizzata per determinare ioni di metalli pesanti la voltammetria di stripping (stripping voltammetry).

## **Azoto**

L'azoto è un elemento costituente delle molecole organiche più importanti dal punto di vista biochimico oltre che di composti inorganici fondamentali quali ammoniaca e acido nitrico [41]. In acqua tra i composti contenenti azoto il nitrato (ione nitrato  $\text{NO}_3^-$ ) è il più comune ed è anche noto per essere un contaminante delle acque sia sotterranee che superficiali ed è spesso coinvolto nell'eutrofizzazione dei laghi e dei corsi d'acqua costieri. [42]

Per monitorare l'azoto si possono utilizzare diversi metodi tra cui quelli cromatografici, quelli elettrochimici e quelli spettroscopici [30].

La cromatografia (in particolare la cromatografia ionica) viene sfruttata nel caso in cui nei campioni vi sia presenza di materia organica perché questo metodo non subisce interferenza da parte di altri composti. Tuttavia, questo risulta il metodo più complesso e costoso. [30]

I metodi spettrofotometrici sono più facilmente applicabili rispetto ai metodi cromatografici e risultano anche essere un metodo analitico rapido; quindi, danno il vantaggio di ottenere risultati in modo veloce. La loro applicazione è però limitata dalle forti interferenze che la presenza di materiale organico e specie ioniche all'interno del campione provocano. [42]

I metodi elettrochimici pur subendo anche questi le interferenze dovute a ioni e materiale organico hanno dimostrato di avere un buon potenziale in particolare per le applicazioni low-cost.

I metodi elettrochimici per il monitoraggio del nitrato si possono suddividere in due categorie: i potenziometrici e i voltammetrici.

Nei metodi potenziometrici si fa uso di elettrodi ionoselettivi che nel caso dei nitrati sono caratterizzati comunemente dalla presenza di una membrana in PVC contenente uno ionoforo selettivo per i nitrati. [42]

Nei metodi voltammetrici inizialmente si fece uso di elettrodi di rame per ridurre elettrochimicamente lo ione nitrato, in seguito sono stati sperimentati diversi materiali per la realizzazione degli elettrodi come nichel, cadmio, platino, oro, piombo e argento. Sfruttare la riduzione dei nitrati per individuarne la presenza, pur essendo termodinamicamente fattibile, è un processo caratterizzato da una cinetica di trasferimento di carica molto lenta. Questa caratteristica provoca degli effetti negativi per cui la riduzione diretta del nitrato ha una bassa sensibilità e da una bassa riproducibilità.

Per continuare a sfruttare questo metodo la ricerca si è indirizzata verso l'utilizzo di catalizzatori biologici; ad esempio, l'uso della Nitrato reductasi (Nitrate reductase, NaR), o un microorganismo che la contenga, può portare ad un significativo aumento sia della sensibilità che della selettività dell'elettrodo per la riduzione del nitrato. [42]

## **pH**

Il pH è una grandezza fisica che indica l'acidità (e quindi la basicità) per gas e liquidi, e viene anche definito come il logaritmo decimale negativo della concentrazione di ioni  $H^+$  in soluzione. [43]

Determinarne il valore in acqua è importante per diversi motivi, il pH può influenzare la vita degli organismi acquatici, essere indicatore di un aumento di altri inquinanti, determinare la solubilità e la disponibilità biologica di costituenti chimici come nutrienti (fosforo, azoto e carbonio) e metalli pesanti (piombo, rame, cadmio ecc).

Il pH elevato provoca un sapore amaro, l'incrostazione dovuta a depositi nei tubi dell'acqua e negli apparecchi che la utilizzano e una diminuzione dell'efficacia della disinfezione del cloro, causando così la necessità di cloro aggiuntivo. L'acqua a basso pH corrode o dissolve i metalli e altre sostanze. [44]

Questo parametro può essere misurato ricorrendo a due diversi metodi: quello potenziometrico e quello fotometrico.

## **Fosforo**

Il fosforo è un nutriente essenziale per le piante e i microorganismi, tuttavia, una sua eccessiva concentrazione in ambiente acquatico può causare l'eutrofizzazione e per questo vi è interesse nel monitorarlo.

Nelle applicazioni in situ i metodi a cui si fa principalmente ricorso sono quelli elettrochimici oppure quelli ottici. [30]

## **2.3 Parametri biologici e loro monitoraggio**

### **Algh e cianobatteri**

Le algh e i cianobatteri vengono monitorati in acqua facendo uso di numerose tecniche quali il conteggio delle cellule con l'aiuto di un microscopio ottico oppure attraverso l'analisi di sostanze con pigmenti otticamente attivi come la clorofilla.

Facendo riferimento alla prima tecnica sopra citata l'imaging cellulare automatizzato (automated cell imaging) può essere usato per identificare i cianobatteri facendo uso di un microscopio, una fotocamera e un software per il riconoscimento delle immagini. [45]

Sistemi di questo tipo sono già disponibili in commercio (ad esempio FlowCam® , (Fluid ImagingTechnologies, Scarborough, Maine U.S.A) e sono stati testati per individuare la presenza di cianobatteri in acqua. [46]

Per quanto riguarda la seconda tecnica si può citare un sistema chiamato Algae Online Analyzer che consente la misurazione rapida delle microalgh e utilizzando una camera a flusso continuo. Il principio su cui si basa questo tipo di misura è la fluorescenza naturale dell'apparato fotosintetico della clorofilla quando viene eccitato da sorgenti luminose.

La presenza di pigmenti caratteristici nelle algh e ne influenza la fluorescenza della clorofilla quindi attraverso un'analisi spettrale complessa è possibile assegnare ogni segnale di fluorescenza ad una particolare classe di algh e, per esempio AlgaeOnlineAnalyser di [bbe Moldaenke](#) è in grado di distinguere contemporaneamente fino a cinque classi algali diverse.

## **Escherichia coli e batteri coliformi**

Come per le alghe e i cianobatteri anche per i coliformi ed Escherichia Coli sono stati sviluppati molteplici metodi per il loro rilevamento, tra i quali l'American Public Health Association annovera tra i principali il radiometrico, glutammato decarbossilasi, elettrochimici, gas cromatografici, colorimetrici e potenziometrici. [30]

Tra i metodi in cui non vi è la necessità di attendere un tempo di incubazione per ottenere i risultati i metodi ottici hanno un interesse anche a livello commerciale tanto che sul mercato sono presenti soluzioni per il monitoraggio automatico dei batteri come, per esempio, BACMON che, sfruttando un microscopio e un algoritmo robusto, è in grado di classificare le particelle che fluiscono in un'apposita camera. [47]

Altro metodo che può essere annoverato tra quelli ottici è quello che si basa sulla fluorescenza intrinseca del triptofano. Infatti, sfruttando la proprietà di fluorescenza intrinseca del triptofano, nonché il fatto che sia un amminoacido che costituisce i batteri patogeni, sono stati sviluppati dei prototipi di sensori low-cost optofluidici che riescono ad individuare agenti patogeni in tempo reale. [48]

## Capitolo 3: Monitoraggio del suolo

Il monitoraggio del suolo nell'ottica di sviluppo sostenibile risulta avere una duplice funzione.

In primo luogo, analizzare nel tempo la qualità del suolo è un obiettivo essenziale in quanto come stabilito nel 1972 nell'European Soil Charter ogni degradazione, che sia biologica, fisica o chimica, avvenuta ai danni del suolo deve essere considerata un grave rischio ambientale. Di fatto, come si monitora la qualità dell'aria e dell'acqua, così è necessario fare anche per il suolo. Nonostante gli inquinanti in esso possano essere per lunghi periodi impercettibili, essi tendono a persistere e ad accumularsi maggiormente rispetto che in altri mezzi. [49]

In secondo luogo, il monitoraggio continuo della qualità del suolo sarà uno dei cardini dei modelli di agricoltura del futuro come, per esempio, l'agricoltura di precisione, che è un sistema intelligente e sostenibile che massimizza le rese agricole e minimizza gli effetti collaterali sull'ambiente migliorando l'utilizzo delle risorse. [50]

I parametri di interesse nell'analisi a fini agricoli sono i macro e micronutrienti del suolo, la materia organica, il pH, il potenziale idrico del suolo, i pesticidi, i patogeni e la temperatura. Monitorare alcuni di questi valori ha anche un significato ambientale; ad esempio, quantificare l'apporto di azoto in un terreno permette di scegliere di usare il quantitativo corretto di fertilizzanti azotati in modo da ottenere una resa elevata dei raccolti e al tempo stesso di non usarne in eccesso provocando inquinamento a causa della lisciviazione dell'azoto, della denitrificazione e la volatilizzazione. [51]

La potenzialità nello sviluppo di tecnologie per il monitoraggio dei parametri e delle qualità del suolo è rilevante se questi strumenti vengono integrati in una rete di elaborazione dati e IoT come schematizzato in figura.

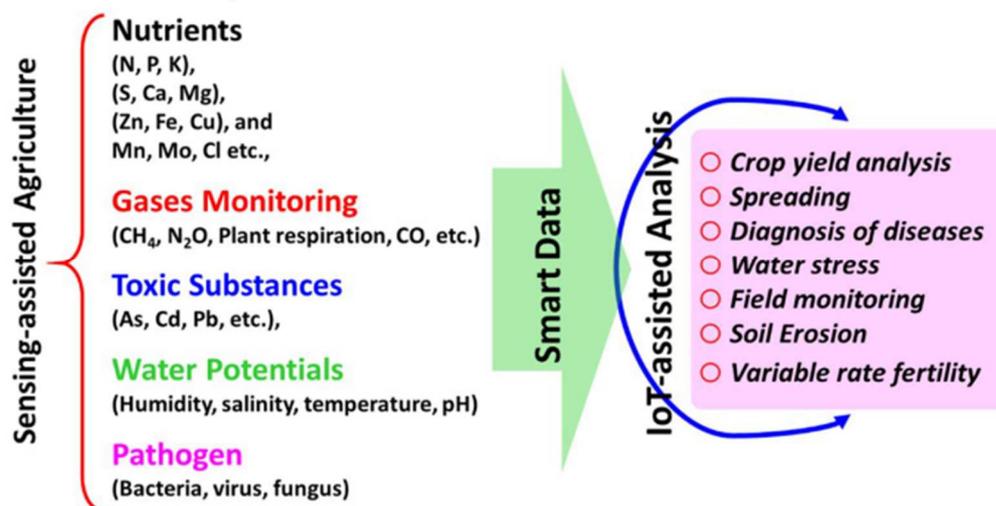


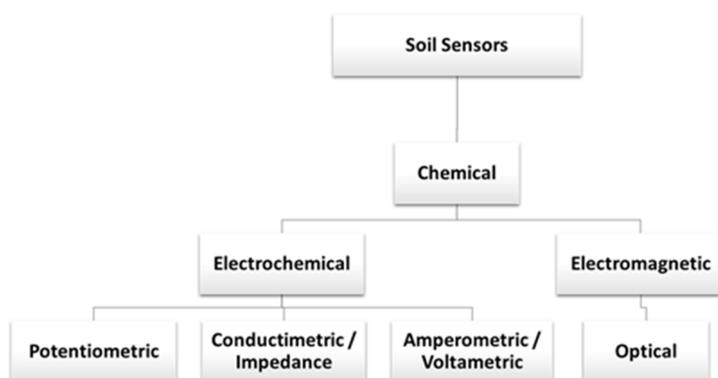
Figura 37 Schematizzazione dei parametri oggetto di sensing nel suolo e i relativi vantaggi che il loro monitoraggio e analisi attraverso l' IoT possono apportare [51]

Come per il monitoraggio dell'acqua anche per quello del suolo sono da tempo disponibili molti strumenti di laboratorio in grado di effettuare delle analisi quantitative rispetto a vari parametri del campione di terreno ma questi metodi sono costosi, dispendiosi in termini di tempo e la possibilità di effettuare l'analisi sul posto è molto limitata da cui possono derivare anche tutti i problemi che può comportare lo spostamento di un campione.

Per questa serie di motivi la ricerca ha iniziato a focalizzarsi sulle varie possibilità di implementare sensori in grado di fornire una misura in tempo reale e sul campo dei parametri di interesse.

Va oltre lo scopo di questo elaborato analizzare singolarmente tutte le tecnologie di sensing utilizzate per l'analisi della qualità del suolo, tuttavia, è interessante osservare come alla base vi siano dei principi di trasduzione simili a quelli valutati nei capitoli precedenti opportunamente adattati al parametro oggetto di misura.

La classe dei sensori chimici in questo campo assume un ruolo cardine, visto l'interesse nel monitoraggio dei nutrienti del suolo, e si avvale dei noti principi operativi come schematizzato in figura.



*Figura 38 Tipi di sensori per il monitoraggio del suolo schematizzati secondo il loro principio operativo [78]*

Si utilizzano anche sensori che possono essere classificati come elettrici per monitorare altre proprietà del suolo. Per valutare l'umidità del terreno, cioè la quantità di acqua contenuta nel suolo, si misurano delle proprietà del suolo che sono correlate al contenuto di acqua dello stesso, come ad esempio la permittività dielettrica. Su questa proprietà si basano infatti i sensori maggiormente utilizzati per valutare l'umidità del suolo: quelli basati sulla capacità (capacitive-based moisture sensors).

Essi si basano sulla rilevante differenza del valore della permittività dielettrica che sussiste tra l'acqua e il suolo. Con questo principio alla base si ricorre all'uso di un condensatore, che nella

sua configurazione più semplice è composto da due piastre parallele e ha una capacità direttamente proporzionale all'area delle piastre e inversamente proporzionale alla distanza che vi è tra esse come indicato nella seguente equazione

$$C = \frac{\epsilon A}{\delta}$$

in cui C è la capacità,  $\epsilon$  è la permittività dielettrica, A l'area delle piastre del condensatore e  $\delta$  la distanza fra le due armature del condensatore.

Nell'applicazione del condensatore come sensore per l'umidità del suolo la geometria utilizzata è diversa cioè complanare come schematizzato in figura.

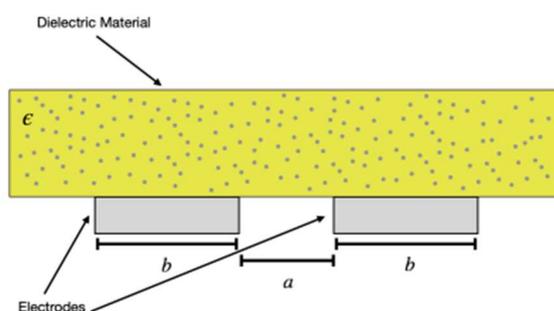


Figura 39 Schematizzazione di un condensatore complanare [83]

Questa differente configurazione geometrica rende più complessa l'equazione della capacità, tuttavia, non cambia la linearità tra la capacità e la costante dielettrica che è la relazione cardine per questo sensore.

Infine, per monitorare l'umidità del terreno, oltre a quello basato sulla capacità, esistono anche altri sensori basati su diversi meccanismi come l'induzione elettromagnetica (Electro-Magnetic Induction, EMI), gli ultrasuoni ma anche principi ottici.

## Capitolo 4: Sensori per l'energia

Tra i 17 Obiettivi per lo Sviluppo Sostenibile il goal 7 energia pulita e accessibile propone come obiettivo quello di assicurare a tutti l'accesso a sistemi di energia economici, affidabili, sostenibili e moderni. Tra i target per raggiungere questo obiettivo il 7.3 recita "Entro il 2030, raddoppiare il tasso globale di miglioramento dell'efficienza energetica". [52]

In quest'ottica, l'impiego di alcune tipologie di sensori può fornire uno strumento di forte rilevanza per poter utilizzare l'energia in modo intelligente ed efficiente.

Innanzitutto, caratterizzare in maniera precisa i consumi energetici all'interno di un ambiente permette di identificare le principali cause di spreco e di conseguenza di attuare interventi adeguati. [53]

Per questo si sono sviluppati diversi sistemi per attuare un monitoraggio energetico che si possono classificare seguendo criteri diversi quali la tipologia di sensori utilizzati oppure la granularità spaziale con cui i dati vengono acquisiti. [54]

I sensori per questo tipo di monitoraggio sono definiti diretti quando utilizzano l'elettricità per misurare direttamente i consumi energetici e indiretti quando sfruttano la misura di altre quantità fisiche per ricavare il consumo di energia, poi gli ibridi che si basano su entrambi i sistemi sopra citati.

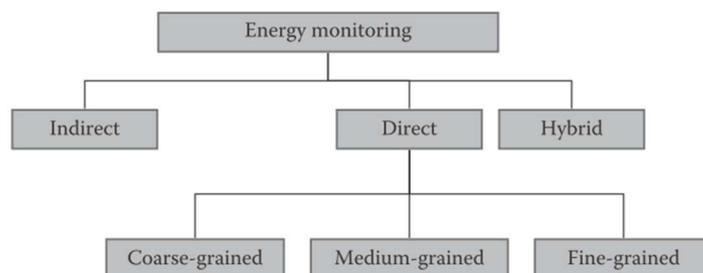


Figura 40 Classificazione dei sistemi di monitoraggio energetico [54]

I sistemi di monitoraggio energetico diretto possono essere ulteriormente classificati a seconda della granularità spaziale con cui i dati vengono raccolti.

I sensori definiti indiretti sfruttano la caratteristica di qualsiasi macchinario (in particolare degli elettrodomestici nell'ambiente residenziale) di influenzare altre variabili ambientali osservabili come temperatura, rumore ambientale, vibrazioni e campo magnetico. Nelle figure sottostanti sono portati due esempi di quanto detto.

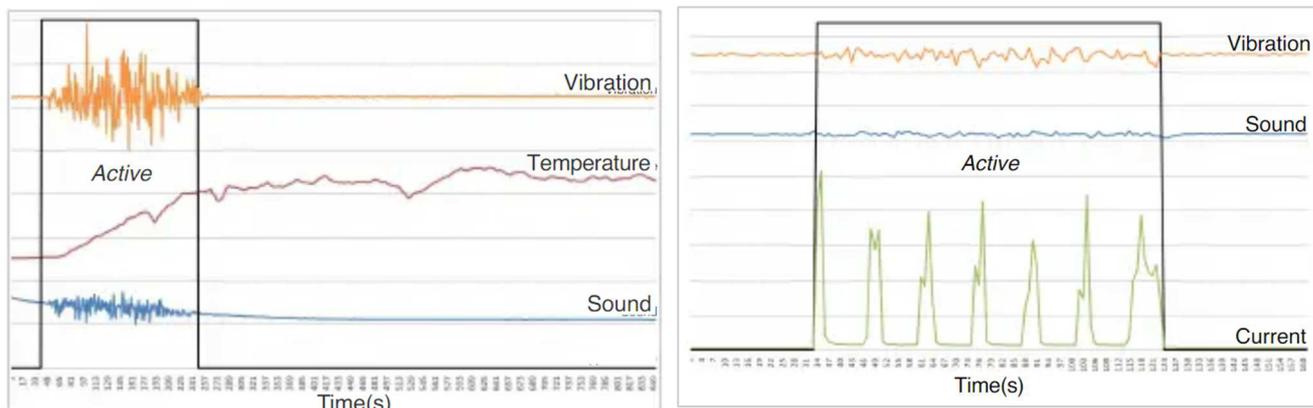


Figura 41 A sinistra gli effetti nell'ambiente circostante causati dall'accensione di un bollitore a destra quelli dovuti dalla stampa di una pagina [79]

Questo tipo di monitoraggio è affetto da tutti quegli svantaggi che possono andare a caratterizzare una misura indiretta di un parametro; ad esempio, un bollitore rimane ad una temperatura alta per un certo tempo dopo il suo spegnimento. Quindi per ottenere l'informazione sull'uso di energia degli apparecchi è necessario elaborare i dati ottenuti dai sensori.

Per quanto riguarda il monitoraggio diretto vengono utilizzati dei sensori che solitamente hanno come oggetto la misura della corrente elettrica (ma i contatori di energia contengono anche elementi che misurano la tensione). Per citare alcune delle soluzioni usate per il rilevamento della corrente elettrica è possibile nominare lo shunt di corrente a bassa resistenza, il trasformatore di corrente (Current Transformer, CT), i sensori basati sull'effetto Hall e la bobina di Rogowski. [55]

L'introduzione di questi sensori può avvenire in un singolo punto della rete, oppure, con un uso più intensivo di dispositivi, può essere monitorato ogni elettrodomestico. La ragione dell'uso di un singolo contatore, e di conseguenza di un monitoraggio a grana grossa, risiede nella bassa intrusività dell'applicazione dello stesso, tanto che questi sistemi prendono il nome di NILM (Non-Intrusive Load Monitoring) oppure NALM (Non-intrusive Application Load Monitoring).

Ovviamente questo sistema di misura fornisce un dato complessivo in quanto il sistema effettua il monitoraggio alla radice di quella che è la rete di distribuzione energetica, per poter decomporre questo dato nelle sue componenti base (quindi i profili di consumo dei singoli elettrodomestici e dispositivi) si fa uso di complessi algoritmi. Queste tecniche di disaggregazione della misura sono oggetto di critiche da parte di alcuni autori che ritengono

siano limitare e che l'approccio alternativo, ovvero di un monitoraggio diretto a grana fine, sia da preferire. [53]

Un'altra interessante applicazione di sensori per ridurre lo spreco di energia è proposta da Lun-Wu Yeh et al. attraverso iPower (intelligent and personalized energy-conservation system by wireless sensor networks), uno strumento realizzato per ridurre i consumi in particolare dei sistemi di HVAC (Heating, Ventilating and Air Conditioning) sfruttando la capacità dei sensori di acquisire informazioni dall'ambiente e di un server atto al controllo intelligente in grado di attuare decisioni che consentono di ottenere la performance desiderata in modo efficiente. [56]

In conclusione, in un futuro in cui la rete di distribuzione di energia elettrica andrà ad essere sempre più intelligente, con l'introduzione delle smart grids, vi sarà la necessità di implementare una capacità di monitoraggio diffusa e integrata tra le varie applicazioni permettendo così di ottimizzare le operazioni di sistema in tempo reale, di prevenire le interruzioni e di migliorare le operazioni automatizzate di base nel breve termine e fornirà le basi per molte funzioni avanzate in futuro. [57]

## Capitolo 5: Sensori per l'healthcare sostenibile

È ampiamente condiviso che non vi possa essere uno sviluppo sostenibile senza che sia garantita a tutti la salute. Per questo tra gli Obiettivi della Agenda 2030 redatta dall'ONU il goal 3 è quello di assicurare la salute e il benessere per tutti e tutte le età.

Una sfida a cui nel prossimo futuro si andrà incontro sarà quella di sviluppare e garantire una sanità di qualità che assicuri la buona salute ad ogni persona e allo stesso tempo risulti sostenibile a livello ambientale. Quindi sarà necessario applicare un'ottica sostenibile, che negli ultimi anni ha pervaso molti settori, anche a quello della salute.

Restringendo l'analisi al settore dei sensori per l'healthcare, negli ultimi 10 anni è cresciuto l'interesse verso sensori biodegradabili e dispositivi elettronici in grado di degradarsi naturalmente, questo con l'obiettivo di diminuire i rifiuti medici ed elettronici. A questo fine l'obiettivo è quello di sviluppare materiali che possano contemporaneamente avere proprietà che li rendano sostenibili (quindi essere biodegradabili o compostabili e ottenuti da fonti rinnovabili) e proprietà che li rendano adatti al loro uso diagnostico (quindi alte performance elettriche/ottiche/meccaniche).

Hosseini et al [58] hanno pubblicato un'ampia revisione sui principali progressi nel settore dei sensori biodegradabili e impiantabili sottolineando le proprietà, il meccanismo di degradazione e il tasso di dissoluzione di tutti i materiali presi in considerazione.

Nonostante i grandi progressi non risulta ancora possibile implementare in un unico materiale tutti i requisiti necessari ai sensori monouso sostenibili a causa anche della loro ampia gamma di applicazioni. Come possiamo vedere in tabella nessun materiale possiede il massimo dei vantaggi in tutte le caratteristiche.

	Cost	Recyclable	Biodegradable	Transparency	Flexibility	Stretchability
<b>Standard MEMS/NEMS materials</b>						
Silicon	○○○	●●	○	○○○	○	○○○
Glass	○	●●	○	●●●	○○○	○○○
Ceramics	○○○	●●	●	○○○	○○○	○○○
<b>Synthetic polymers</b>						
<i>Elastomers</i>						
PDMS	●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●
<i>Thermosets</i>						
SU-8	○○○	○○○	○○○	●●	●	○○
PET	●●	●●	○○○	●●●	●●●	●●
PI	●	●●	●	●	●●●	○○○
<i>Plastics</i>						
PMMA	●●	●●	●●	●●●	●	○○○
PS	●	●●	○○○	●●●	●	○
PTFE	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	●●
<b>Cellulose-based materials</b>						
Paper	●●●	●●●	●●●	○	●●●	○○○
Nanocellulose	●●	●●●	●●●	●●	●●●	○○○
Cellophane	●●●	●●●	●●●	●●●	●●	●
Nitrocellulose	●	●●●	●	○	●	○○○

Figura 42 Tabella riassuntiva dei vantaggi e delle limitazioni di differenti materiali nella loro applicazione come sensori monouso. [59] Il vantaggio viene indicato con uno, due o tre punti di colore nero invece le limitazioni con uno, due o tre punti di colore bianco. Per maggiore chiarezza, prendendo in riferimento la colonna dei costi la ceramica ha in questo parametro una forte limitazione (a causa del suo processo di produzione che ha costi elevati) mentre la carta ha nei costi un forte vantaggio in quanto risulta un materiale economico.

Nel settore sanitario viene necessariamente ancora fatto largo uso di prodotti usa e getta, in particolare i sensori monouso hanno negli ultimi anni ampliato la loro presenza nel mercato; questo perché nel campo della diagnostica vi è stato un crescente interesse verso lo spostamento dell'analisi dai laboratori centrali al punto di bisogno o al punto di cura (Point-of-Care, POC) per velocizzare il processo di diagnosi.

Il testing POC per essere utilizzato deve seguire i seguenti criteri: essere altamente sensibile, avere tempi brevi di campionamento dei risultati per accelerare l'eventuale intervento, essere poco costoso e accessibile, e facile da usare. [59]

Solitamente il set-up di questi dispositivi è composto da un dispositivo di lettura dedicato, generalmente portatile, economico e facile da usare, e da un'unità di rilevamento monouso.

Infine, anche i sensori indossabili (wearable), che hanno attirato molte attenzioni anche per la loro promettente applicazione nel monitoraggio della salute, stanno attraversando un processo di revisione perché la loro applicazione su larga scala possa avvenire in modo quanto più sostenibile possibile. Questi dispositivi come quelli precedentemente citati dovranno affrontare e sviluppare nuove strategie per risultare sufficientemente ecosostenibili.

In figura di seguito troviamo una schematizzazione.

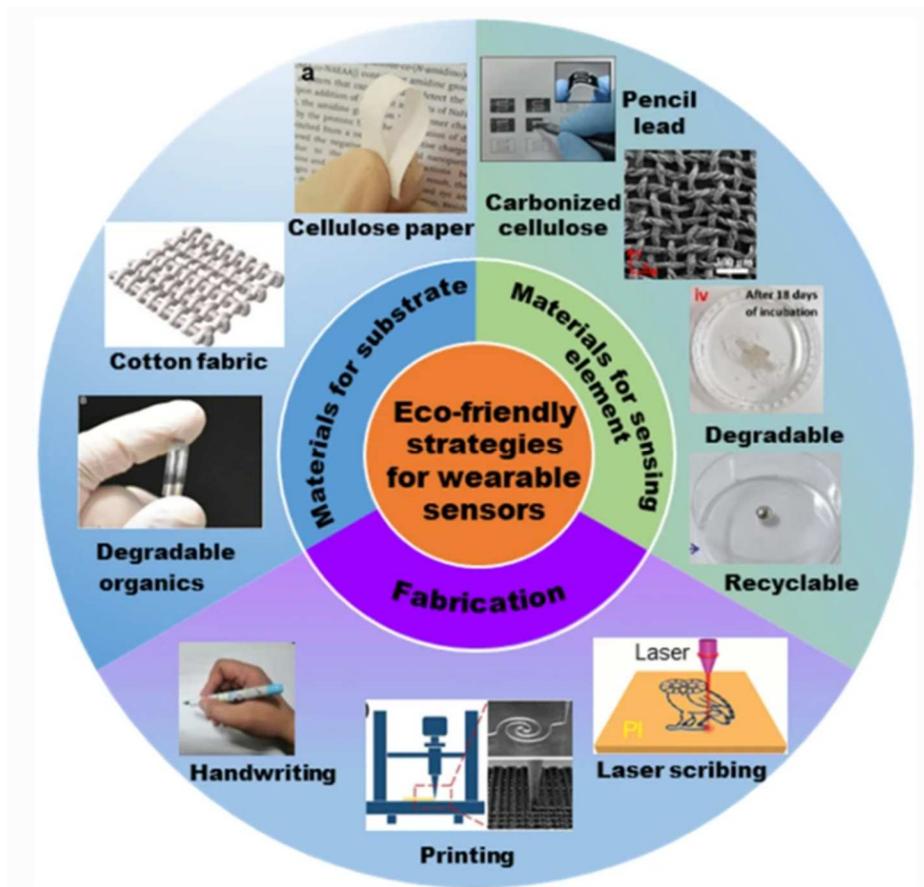


Figura 43 Rappresentazione delle strategie per lo sviluppo di sensori indossabili in ottica eco-friendly [80]

## Conclusione

Quello dei sensori è un ambito di studio e ricerca estremamente ampio sia per i principi che possono essere utilizzati per ottenere la misura sia per l'ambito di utilizzo finale dello strumento. La capacità di questi strumenti di trasdurre una grandezza in ingresso, che può essere di varie tipologie, in una grandezza elettrica in uscita in grado di essere registrata ed elaborata li rende estremamente interessanti.

Data la crescente capacità di computazione dei computer disponibili oggi si prospetta la possibilità di poter elaborare un sempre maggior quantitativo di dati e quindi di poter sfruttare dei risultati sempre più precisi. Grazie ad una rete di sensori per gli inquinanti atmosferici si possono avere informazioni puntuali sulla qualità dell'aria che si respira, ma anche tracciare le zone dove è più alto l'inquinamento oppure mapparne la densità in alcuni complessi industriali. Altro esempio è il monitoraggio delle fughe di metano nei gasdotti in cui un tempestivo intervento può evitare o limitare l'emissione in atmosfera del gas climalterante.

Per quanto riguarda le acque di superficie è possibile fare una trattazione analoga.

Nel suolo, lo sviluppo e l'utilizzo di sensori ad-hoc può avere non solo lo scopo di monitorare la presenza di inquinanti ma anche di diventare un mezzo per un'agricoltura intelligente, realtà che in un futuro in cui ci si dovrà adattare ai cambiamenti climatici e ad una crescita della popolazione, sarà necessaria.

I sensori possono anche essere un mezzo per rendere gli utenti consapevoli, in particolare riguardo all'utilizzo delle risorse energetiche. Spesso il consumatore non è portato ad interrogarsi su quanta energia utilizzi un dispositivo fintanto che non vi è, come negli ultimi mesi, un forte rialzo del prezzo della materia energia elettrica nel mercato e a quel punto difficilmente è in grado di ricavare informazioni sul suo comportamento dalla bolletta. In questo contesto avere la possibilità di caratterizzare i consumi energetici della propria abitazione potrebbe rendere più consapevoli i comportamenti dell'utente finale.

Infine, i sensori nell'ambito della sanità potrebbero portare la diagnostica e la prevenzione molto più vicine al paziente, apportando un risvolto positivo alla salute pubblica.

## Bibliografia

- [1] «www.eea.europa.eu,» [Online]. Available: <https://www.eea.europa.eu/help/glossary/gemet-environmental-thesaurus/environmental-monitoring>.
- [2] «www.who.int,» [Online]. Available: [https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab\\_1](https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_1).
- [3] A. A. K. H. G. A. G. B. M. R. T. J. V. H. R. J. L. Philip J. D. Peterson, «Practical Use of Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors for Measuring Nitrogen Dioxide and Ozone in Urban Environments,» *Sensors*, vol. 17, 2017.
- [4] R. Bogue, «Detecting gases with light: a review of optical gas sensor technologies,» *Sensor Review*, pp. Vol. 35 No. 2, pp. 133-140, 16 March 2015.
- [5] R. K. Jha, «Non-Dispersive Infrared Gas Sensing Technology: A Review,» *IEEE SENSORS JOURNAL*, vol. 20, n. 1, pp. 6-15, 2022.
- [6] J. H. a. R. P. Tatam, «Optical gas sensing: a review,» *Measurement Science and Technology*, vol. 24, n. 1, 28 Novembre 2012.
- [7] «www.chimica-online.it,» [Online]. Available: <https://www.chimica-online.it/fisica/piroeletricitita.htm>.
- [8] «it.wikipedia.org,» [Online]. Available: [https://it.wikipedia.org/wiki/Effetto\\_fotovoltaico](https://it.wikipedia.org/wiki/Effetto_fotovoltaico).
- [9] [Online]. Available: [http://www-9.unipv.it/lde/didattica\\_elettronica/Fotodiodo.pdf](http://www-9.unipv.it/lde/didattica_elettronica/Fotodiodo.pdf).
- [10] M. N. H. A. K. Z. A. Zainab Yunusa, «Gas Sensors: A Review,» *Sensors and Transducers*, pp. 61-75, 2014.
- [11] [Online]. Available: <https://pdf4pro.com/amp/view/chapter-3-catalytic-combustible-gas-sensors-44c1be.html>.
- [12] R. E. Henderson. [Online]. Available: <http://enviromed.ca/files/QA/CombustSensPerform.pdf>.
- [13] S. G. F. I. Adam Hulanicki, «Chemical sensors: Definitions and classification,» *Pure Appl. Chem.*, vol. 63, n. 9, pp. 1247-1250, 1991.
- [14] B. B. G. G. B. a. A. K. J. Baranwal, «Electrochemical Sensors and Their Applications: A Review,» *Chemosensors*, vol. 10, n. 9, p. 363, 2022.
- [15] «Wikipedia,» [Online]. Available: [https://it.wikipedia.org/wiki/Cella\\_elettrochimica](https://it.wikipedia.org/wiki/Cella_elettrochimica).
- [16] M. R. Pawel Pasierb, «Solid-state Potentiometric Gas Sensors—Current Status and Future Trends,» *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2009.
- [17] R. D. M. M. e. a. Razie Hanafi, «Electrochemical sensor for environmental monitoring system: A review,» in *AIP Conference Proceedings 2169*, 2019.

- [18] P. Sennequier, «Signal conditioning for electrochemical sensors,» [Online]. Available: [https://www.st.com/resource/en/application\\_note/an4348-signal-conditioning-for-electrochemical-sensors-stmicroelectronics.pdf](https://www.st.com/resource/en/application_note/an4348-signal-conditioning-for-electrochemical-sensors-stmicroelectronics.pdf).
- [19] J. S. Ronan Baron, «Amperometric Gas Sensors as a Low Cost Emerging Technology Monitoring Applications: A Review,» *ACS Sens.*, vol. 2, n. 11, pp. 1553-1566, 2017.
- [20] M. S. S. T. Emilio Sardini, «Printed Electrochemical Biosensors: Opportunities and Metrological Challenges».
- [21] A. N. K. S. N. R. A. S. Nitin Kumar Sharma, «Impedimetric Sensors: Principles, Applications and Recent Trends,» *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE)*, vol. 8, n. 10, pp. 2278-3075, 2019.
- [22] [Online]. Available: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>.
- [23] [Online]. Available: <https://sites.unimi.it/ECEA/0910Impedenza.pdf>.
- [24] A. P. P. Jonathan M. Rheume, «A review of recent progress in sensing of gas concentration by impedance change,» *Ionics*, vol. 17, pp. 99-108, 2011.
- [25] «A Review of Low-Cost Particulate Matter Sensors from the Developers' Perspectives,» *Sensors*, 2020.
- [26] L. Lattanzio. [Online]. Available: <https://sensirion.com/products/product-insights/specialist-articles/particulate-matter-sensing-for-air-quality-measurements/>.
- [27] J. A. d. C. J. M. A. M. C. Simone Simões Amaral, «An Overview of Particulate Matter Measurement Instruments,» *Atmosphere*, pp. 1327-1345, 2015.
- [28] J. Kirschner. [Online]. Available: <http://www.jaredkirschner.com/uploads/9/6/1/0/9610588/saws.pdf>.
- [29] S. K. K. L. Gurpreet Singh, «Development of a highly sensitive and portable particulate matter SAW sensor and interface electronics,» *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 343, 2022.
- [30] G. Silva, D. Campos, J. Brasil, M. Tremblay, E. Mendiondo e F. Ghiglieno, «Advances in Technological Research for Online and In Situ Water Quality Monitoring—A Review.,» *Sustainability*, 2022.
- [31] [Online]. Available: <https://encyclopedia.pub/entry/8538>.
- [32] «Monitoring the Marine Environment using a low-cost Colorimetric Optical Sensor,» [Online]. Available: [https://doras.dcu.ie/18682/1/Brendan\\_1.pdf](https://doras.dcu.ie/18682/1/Brendan_1.pdf).
- [33] I. S. D. O. Robert Euan Wilson, «Continuous Chlorine Detection in Drinking Water and a Review of New Detection Methods,» *Johnson Matthey Technology Review*, 2018.
- [34] «www.phionics.com,» [Online]. Available: <https://www.phionics.com/2020/12/16/comparison-of-dissolved-oxygen-sensors/>.

- [35] Y. J. D. A. D. L. W. L. Q. W. Yaoguang Wei, «Review of Dissolved Oxygen Detection Technology: From Laboratory Analysis to Online Intelligent Detection,» *Sensors*.
- [36] M. L. K. a. M. K. Eugenio Hernan Ota, «Fluoride Detection and Quantification, an Overview from Traditional to Innovative Material-Based Methods,» vol. *Fluoride*, 2022.
- [37] N. Ameer, G. Mustafa, I. Khan, M. Zahid, M. Yasinzi, S. Shaha, N. Asghar, I. Ullah, A. Ahmad, I. Munir, H. Khan, S. Badshah, I. Shahid, M. N. Ahmad, A. Zia e S. Ahmad, «CHEMICAL SENSORS: PROMISING TOOLS FOR THE ONLINE MONITORING OF FLUORIDES.,» *Fluoride*, vol. 51, n. 3, pp. 252-266, 2018.
- [38] «en.wikipedia.org,» [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Fluoride\\_selective\\_electrode#:~:text=A%20fluoride%20selective%20electrode%20is,is%20the%20lanthanum%20fluoride%20electrode..](https://en.wikipedia.org/wiki/Fluoride_selective_electrode#:~:text=A%20fluoride%20selective%20electrode%20is,is%20the%20lanthanum%20fluoride%20electrode..)
- [39] S. S. U. M. K. J. B. B. R. Manju Bhargavi Gumpu, «A review on detection of heavy metal ions in water – An electrochemical approach,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 515-533, 2015.
- [40] P. C. S. J. R.-N. C. E. B. Alejandro García-Miranda Ferrari, «Recent advances in portable heavy metal electrochemical sensing platforms,» *Environmental Science Water Research & Technology*, 2020.
- [41] «it.wikipedia.org,» [Online]. Available: <https://it.wikipedia.org/wiki/Azoto>.
- [42] S. B. A. Manzar Sohail, «Nitrate biosensors and biological methods for nitrate determination,» *Talanta*, vol. 153, pp. 83-98, 2016.
- [43] [Online]. Available: <https://it.wikipedia.org/wiki/PH>.
- [44] «www.usgs.gov,» [Online]. Available: <https://www.usgs.gov/special-topics/water-science-school/science/ph-and-water>.
- [45] F. A. K. S. A. C. M. G. R. H. V. G. C. O. E. C. W. A. Z. Husein Almuhtaram, «State of knowledge on early warning tools for cyanobacteria detection,» *Ecological Indicators*, vol. 133, 2021.
- [46] J. C. J. G. D. K. H. N. S. P. R. D. V. M. D. Graham, «High-resolution imaging particle analysis of freshwater cyanobacterial blooms,» *Limnology and oceanography: methods*, vol. 16, pp. 669-679, 2018.
- [47] [Online]. Available: [https://pdf.directindustry.com/pdf/grundfos/bacmon/5420-679802-\\_2.html](https://pdf.directindustry.com/pdf/grundfos/bacmon/5420-679802-_2.html).
- [48] T. D. João Simões, «Continuous and Real-Time Detection of Drinking-Water Pathogens with a Low-Cost Fluorescent Optofluidic Sensor,» *Sensors*, 2018.
- [49] N. K. R. P. L. L. Marina Nadporozhskaya, «Recent Advances in Chemical Sensors for Soil Analysis: A Review,» *chemosensors*, vol. 10, n. 35, 2022.
- [50] K. M. L. Søren Marcus Pedersen, *Precision Agriculture: Technology and Economic Perspectives*, Springer.

- [51] L. D. J. D. A. K. a. A. K. Md. Azahar Ali, «Perspective — Electrochemical Sensors for Soil Quality Assessment,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 167, 2020.
- [52] [Online]. Available: <https://www.agenziacoazione.gov.it/wp-content/uploads/2020/04/agenda-2030-card-17-goals.pdf>.
- [53] M. O. G. L. R. G. A. a. S. K. D. Alessandra De Paola, «Intelligent management systems for energy efficiency in buildings: A survey,» *ACM Comput. Surv.*, vol. 47, n. 1, p. 38, 2014.
- [54] S. S. A. M. M. A. e.-H. M. A. Mohammad Ilyas, *Sensor Networks for Sustainable Development*, Boca Raton: CRC Press, 2014.
- [55] W. Koon, «analog.com,» [Online]. Available: <https://www.analog.com/en/technical-articles/current-sensing-for-energy-metering.html>.
- [56] Y.-C. W. a. Y.-C. T. Lun-Wu Yeh, «iPower: An Energy Conservation System for Intelligent Buildings by Wireless Sensor Networks,» *INDERSCIENCE INTERNATIONAL JOURNAL OF SENSOR NETWORKS*.
- [57] B. D. Mark McGranaghan, «Sensors and monitoring challenges in the smart grid,» Gatlinburg, TN, USA, 2012.
- [58] S. D. P. G. a. R. D. Ensieh S. Hosseini, «Biodegradable Materials for Sustainable Health Monitoring Devices,» *ACS Applied Bio Materials*, vol. 4, pp. 163-194, 2021.
- [59] \*. R. B. E. C.-R. M. T. F.-A. A. M. A. M. G. A. U. a. F. G. Can Dincer, «Disposable Sensors in Diagnostics, Food, and Environmental Monitoring,» *Advanced Materials*, 2019.
- [60] F. U. Daniel Popa, «Towards Integrated Mid-Infrared Gas Sensors,» *Sensors*, 4 Maggio 2019.
- [61] [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Courses/Northeastern\\_University/11%3A\\_Electrochemical\\_Methods/11.2%3A\\_Potentiometric\\_Methods](https://chem.libretexts.org/Courses/Northeastern_University/11%3A_Electrochemical_Methods/11.2%3A_Potentiometric_Methods).
- [62] [Online]. Available: [https://www.centropiaggio.unipi.it/sites/default/files/course/material/4\\_sensori\\_chimici\\_1\\_1\\_0.pdf](https://www.centropiaggio.unipi.it/sites/default/files/course/material/4_sensori_chimici_1_1_0.pdf).
- [63] «[https://it.wikipedia.org/wiki/Cella\\_elettrochimica](https://it.wikipedia.org/wiki/Cella_elettrochimica),» [Online].
- [64] R. D. M. M. A. J. R. a. R. N. Razie Hanafi, «Electrochemical sensor for environmental monitoring system: A review,» in *AIP Conference Proceedings 2169*, 2019.
- [65] B. M. A. T. K. S. Shivani Dhall, «A review on environmental gas sensors: Materials and technologies,» *Sensors International*, vol. 2, 2021.
- [66] R. Bogue, «Environmental sensing: strategies, technologies and applications,» *Sensor Review*, vol. 28, n. 4, pp. 275-282, 2008.
- [67] «[library.r.abb.com](https://library.r.abb.com),» [Online]. Available: [https://library.e.abb.com/public/cc8481646ccc237dc1257b0c0053ebb9/SS\\_4670\\_13.pdf](https://library.e.abb.com/public/cc8481646ccc237dc1257b0c0053ebb9/SS_4670_13.pdf).
- [68] «[it.wikipedia.org](https://it.wikipedia.org/wiki/Effetto_Seebeck),» [Online]. Available: [https://it.wikipedia.org/wiki/Effetto\\_Seebeck](https://it.wikipedia.org/wiki/Effetto_Seebeck).

- [69] «it.wikipedia.org,» [Online]. Available: <https://it.wikipedia.org/wiki/Termocoppia>.
- [70] «en.wikipedia.org,» [Online]. Available: <https://en.wikipedia.org/wiki/Thermopile>.
- [71] «newport.com,» [Online]. Available: <https://www.newport.com/n/thermopile-physics>.
- [72] [Online]. Available: <http://ramsey1.chem.uic.edu/>.
- [73] «it.wikipedia.org,» [Online]. Available: <https://it.wikipedia.org/wiki/Fotodiodo>.
- [74] [Online]. Available: <https://www.watelectronics.com/what-is-a-bolometer-working-its-applications/>.
- [75] [Online]. Available: <https://www.palintest.com/content-hub/free-and-combined-chlorine-understand-the-difference/>.
- [76] H.-J. K. M. M. R. H. a. M. J. D. Yiheng Qin, «Microfabricated electrochemical pH and free chlorine sensors for water quality monitoring: recent advances and research challenges,» *RSC Advances*, 2015.
- [77] S. B. A. Manzar Sohail, «Nitrate biosensors and biological methods for nitrate determination,» *Talanta*, vol. 153, pp. 83-98, 2016.
- [78] J. G. Sophocleous Marios, «Precision agriculture: Challenges in sensors and electronics for real-time soil and plant monitoring,» 2018.
- [79] A. G. R. a. G. M. O. Anthony Schoofs, «Demo Abstract: Appliance Activity Monitoring Using Wireless Sensors».
- [80] S. S. S. M. P. W. & H. W. Yan Liu, «Eco-friendly Strategies for the Material and Fabrication of Wearable Sensors,» *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, vol. 8, pp. 1323-1346, 2021.
- [81] R. o. S. G. S. Technology, «Shaobin Feng, Fadi Farha, Qingjuan Li, Yuelian Wan, Yang Xu, Tao Zhang, and Huansheng Ning,» *Sensors*, 2019.
- [82] S. Pirsá, «Chemiresistive Gas Sensors Based on Conducting Polymers,» *Materials Science and Engineering: Concepts, Methodologies, Tools, and Applications*, 2017.
- [83] J. Hrisko, «Capacitive Soil Moisture Sensor Theory, Calibration, and Testing,» 2020.
- [84] G. N. MARIANGELA LATINO, «CHEMORESISTIVE METAL OXIDE GAS SENSOR: WORKING PRINCIPLES AND APPLICATIONS,» *Atti della Accademia Peloritana dei Pericolanti*, vol. 98, 2021.