

Politecnico di Torino



Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Biomedica

Tesi di Laurea Magistrale

Sistema portatile e low-cost per la rilevazione di ammoniaca e umidità relativa basato su ossido di cobalto e biochar

Relatore:

Prof. Danilo Demarchi

Correlatore:

Ing. Alessandro Sanginario

Candidata:
Lucrezia Ranno

Dicembre 2018

Indice

Elenco delle figure	5
Elenco delle tabelle	8
1 Introduzione	10
1.1 Cenni di biochimica	10
1.2 L'ammoniaca nel sangue	11
1.3 Cenni storici	13
1.4 La composizione chimica del respiro	13
1.5 I principali composti chimici dell'esalato e le concentrazioni tipiche in soggetti sani e malati	14
1.6 La misura di ammoniaca per la diagnosi dell'infezione da <i>Helicobacter pylori</i>	15
1.7 I pazienti affetti da malattie renali croniche presentano un aumento dei livelli di ammoniaca nell'organismo	17
1.8 I pazienti affetti da encefalopatia epatica e cirrosi possono essere identificati a partire dai livelli di ammoniaca nel respiro	17
2 Lo stato dell'arte	18
2.1 Un prototipo di dispositivo portatile per la rilevazione delle concen- trazioni di ammoniaca nel respiro	19
2.2 Il dispositivo AmBeR sfrutta nanoparticelle di polianilina per rilevare ammoniaca	21
2.3 Il prototipo sviluppato al King Abdullah University of Science and Technology sfrutta la tecnologia laser per superare i limiti di sensibi- lità e selettività dei sensori di gas in campo medico	23
2.4 Un prototipo per la rilevazione di ammoniaca basato su un semicon- duttore a base di MoO_3	25
3 Sensori semiconduttivi a base di ossidi metallici per la rilevazione di gas	28
3.1 Overview	28
3.2 Il setup sperimentale per il test sui sensori	29
3.3 Il meccanismo di conduzione nei semiconduttori di tipo p è regolato dalle lacune	30
3.4 L'ossido di cobalto come sensore di ammoniaca	34
3.5 Preparazione del sensore	34

3.6	La stampa serigrafica come tecnica di deposizione degli elettrodi e di stesura dell'ossido	35
3.7	Deposizione degli elettrodi in platino sul substrato ceramico	35
3.8	Stesura dell'ossido di cobalto sugli elettrodi	36
3.9	Test sul sensore - Ricerca dell'optimum di temperatura	37
3.10	Test sul sensore - Cross-sensitivity	39
3.11	Prove sul sensore in aria secca a diverse concentrazioni di ammoniaca	42
3.12	Risposta del sensore esposto a elevata umidità relativa (95%RH) . . .	46
3.13	Test sulla condizione "modello" di individuo sano - NH ₃ 1ppm + 95%RH	48
3.14	Test sulla condizione "modello" di individuo malato - NH ₃ 5ppm + 95%RH	48
3.15	La curva di calibrazione	50
3.15.1	Curva di calibrazione a 99%RH per 1ppm, 2.5ppm, 5ppm di ammoniaca	50
3.15.2	Curva di calibrazione a 90%RH per 1ppm, 2.5ppm, 5ppm di ammoniaca	51
4	Il biochar	53
4.1	Le proprietà del biochar	53
4.1.1	Il processo di gassificazione	54
4.1.2	Il processo di pirolisi	54
4.1.3	Diversi materiali di partenza originano biochar con diversa composizione chimica	57
4.2	Il biochar, un materiale emergente	58
4.3	Applicazioni	58
4.4	Il biochar come sensore di umidità	59
4.5	I due tipi di biochar commerciali studiati, SWP700 e OSR700	59
4.6	Trattamento dei biochar e preparazione dei sensori	60
4.7	Risposte dei sensori SWP700 e OSR700	61
4.8	SW700 con 10% con 20% in peso di PVP	63
4.9	Test di cross-sensitivity del biochar SWP700+10% in peso di PVP . .	64
5	Struttura dell'hardware e realizzazione della PCB	66
5.1	Schema a blocchi	66
5.1.1	Descrizione dello schema a blocchi	66
5.2	I componenti in dettaglio	67
5.2.1	Raspberry Pi	67
5.2.2	L'ossido di cobalto e il circuito di condizionamento - Il ponte di Wheatstone	70
5.2.3	Il convertitore analogico digitale - TI ADS1015	71
5.2.4	Il riscaldatore	72
5.2.5	Il sensore di temperatura affiancato al riscaldatore: il Pt100 . .	72
5.2.6	RTD converter MAX31865 per la lettura della temperatura . .	77
5.2.7	Il biochar e il circuito di condizionamento - Il ring oscillator .	78
5.2.8	Sensore digitale integrato di umidità e temperatura TI HDC2010	82
5.3	La Printed Circuit Board	84

5.3.1	Il design	84
5.3.2	La progettazione	84
5.3.3	Il sistema hardware completo	86
6	Software	90
6.1	La lettura dell'umidità relativa	90
6.1.1	Il flow chart	90
6.1.2	La <i>lookup table</i>	91
6.1.3	La funzione per il calcolo della frequenza di oscillazione	91
6.2	Il programma per la gestione del riscaldatore	92
6.3	La lettura della tensione di squilibrio del ponte di Wheatstone per la misura di resistenza	93
7	Risultati	94
7.1	Curve di calibrazione per l'ossido di cobalto	94
7.2	Misure di umidità relativa dell'essalato dai due sensori	95
7.3	Prova di riscaldamento della serpentina	99
7.4	Analisi dei costi	100
8	Conclusioni e sviluppi futuri	102
8.1	Sviluppi futuri	103
A	Appendice	104
	Bibliografia	113

Elenco delle figure

1.1	Ciclo dell'urea.	11
1.2	Schema del metabolismo dell'ammoniaca in condizioni normali e in caso di disfunzioni epatiche	11
1.3	Scambio gassoso ossigeno-biossido di carbonio dai capillari agli alveoli	12
1.4	L'ammoniaca in circolo evapora nei polmoni e viene esalata nel respiro.	13
1.5	VOCs	14
1.6	Diagramma concentrazioni sane e patologiche dei principali composti dell'esalato.	15
1.7	Helicobacter pylori	16
1.8	Infezione da H. pylori	16
2.1	Prototipo Fujitsu	19
2.2	Sezione trasversale quotata del sensore Fujitsu	20
2.3	Schema funzionamento prototipo Fujitsu	20
2.4	Grafici: Andamento Res(time) e curva di calibrazione R(NH ₃)	21
2.5	Foto dispositivo AmbeR	22
2.6	Sensore con polianilina e quote principali	22
2.7	Sensore pre e post polianilina e con astuccio	23
2.8	Dispositivo KAUST per la rilevazione di basse concentrazioni di ammoniaca.	24
2.9	Banda di assorbimento dell'ammoniaca centrata a 1103.44 cm ⁻¹ e effetto dell'interferenza.	24
2.10	Prototipo del device con ossido di molibdeno e relativo schema elettrico.	26
2.11	Setup sperimentale per il test sull'ossido di molibdeno.	27
2.12	Esempio di test sull'ossido di molibdeno a 1ppm di ammoniaca.	27
3.1	Substrato sensori elettrochimici	28
3.2	Sensori: ossido di zinco e ossido di indio.	29
3.3	Schema a blocchi procedura test	30
3.4	Mass flow controller	30
3.5	Sistema di tubature per indirizzamento dei flussi	31
3.6	Alloggiamento del sensore in laboratorio	32
3.7	Spostamento delle lacune	32
3.8	Ossidazione dell'ammoniaca	33
3.9	Quote principali del sensore	35
3.10	Maschera serigrafica per gli elettrodi.	36
3.11	Macchina serigrafica.	37

3.12	Sensori pre e post stesura dell'ossido.	38
3.13	Impedenza Co_3O_4 in aria umida	39
3.14	Impedenza Co_3O_4 in aria umida e ammoniacca	40
3.15	Impedenza Co_3O_4	40
3.16	Impedenza Co_3O_4 in presenza di metano	41
3.17	Impedenza Co_3O_4 in presenza di ozono.	41
3.18	Z di Co_3O_4 in aria secca 1ppm NH_3	43
3.19	C di Co_3O_4 in aria secca 1ppm NH_3	43
3.20	Z di Co_3O_4 in aria secca 2.5ppm NH_3	44
3.21	C di Co_3O_4 in aria secca 2.5ppm NH_3	44
3.22	Z di Co_3O_4 in aria secca 5ppm NH_3	45
3.23	C di Co_3O_4 in aria secca 5ppm NH_3	45
3.24	Retta di calibrazione in aria secca	46
3.25	Z di Co_3O_4 quando esposto a umidità relativa 95%RH	47
3.26	C di Co_3O_4 quando esposto a umidità relativa 95%RH	48
3.27	Z di Co_3O_4 esposto a 1ppm NH_3 e 95%RH	49
3.28	Z di Co_3O_4 esposto a 5ppm NH_3 e 95%RH	49
3.29	Risposta del sensore in funzione delle concentrazioni di ammoniacca al 99%RH.	51
3.30	Risposta del sensore in funzione delle concentrazioni di ammoniacca al 90%RH.	52
4.1	Biochar	53
4.2	Grafico biochar da truciolo di pino	55
4.3	Grafico biochar da paglia di riso	56
4.4	Grafico composizione biochar da pino	56
4.5	Grafico composizione biochar da paglia	57
4.6	Quattro varietà di biochar	58
4.7	Campi d'applicazione del biochar	59
4.8	Foto del sensore di umidità biochar SWP700+10%PVP realizzato per drop coating.	61
4.9	Andamento di SR% in funzione dell'umidità relativa RH% per il sensore SWP700	62
4.10	Andamento di SR% in funzione dell'umidità relativa RH% per il sensore OSR700	62
4.11	Andamento di SR% in funzione dell'umidità relativa RH% per il sensore SW700+10%PVP	63
4.12	Andamento di SR% in funzione dell'umidità relativa RH% per il sensore SWP700+20%PVP	64
5.1	Schema a blocchi dell'hardware.	67
5.2	Raspberry Pi 3	68
5.3	Schema elettrico del ponte di Wheatstone.	70
5.4	Componente ADS1015 TI.	72
5.5	Schema a blocchi della struttura interna dell'ADC.	72
5.6	Andamento della resistività in funzione della temperatura per diversi materiali.	73

5.7	Tipologia costruttiva "a filo avvolto" per termoresistori.	75
5.8	Tipologia costruttiva "a film sottile" per termoresistori.	75
5.9	MAX31865	77
5.10	Schema a blocchi della struttura interna del componente MAX31865.	77
5.11	Foto del sensore di umidità relativa a base di biochar.	78
5.12	Esempio di schema elettrico di un ring oscillator a tre inverter.	79
5.13	Il ring oscillator, schema elettrico e implementazione del circuito su una board da 400 fori.	80
5.14	Sei inverter indipendenti, componente SN7404 TI.	80
5.15	Onda al pin di output del ring oscillator.	81
5.16	Curva di taratura del biochar.	81
5.17	Sensore HDC2010	83
5.18	Schema a blocchi dei componenti interni al sensore HDC2010.	83
5.19	Principali misure della board.	85
5.20	Fase di importazione dei componenti dallo schematico al layout.	86
5.21	Foto faccia frontale PCB	87
5.22	Foto retro PCB.	87
5.23	Scheda principale del PCB con i componenti saldati.	88
5.24	Sistema completo.	88
5.25	Sistema assemblato (seconda foto).	89
6.1	Flow chart per la lettura di umidità relativa.	91
6.2	Flow chart della funzione <i>rising</i>	92
6.3	Flow chart della lettura del sensore resistivo.	93
7.1	Risposta (R%) dell'ossido di cobalto all'ammoniaca in aria umida al 90%RH e al 99%RH.	95
7.2	Misure di umidità sul soggetto 1.	96
7.3	Misure di umidità sul soggetto 2.	96
7.4	Misure di umidità sul soggetto 3.	97
7.5	Misure di umidità sul soggetto 4.	97
7.6	Misure di umidità sul soggetto 5.	98
7.7	Andamento RH% medio tra i 5 soggetti e relative devizioni standard.	98
7.8	Confronto tra %RH medie dal sensore digitale e dal biochar.	99
7.9	Misura di temperatura raggiunta dalla serpentina con il Pt100 e la termocoppia.	99

Elenco delle tabelle

3.1	Tabella dell'optimum di temperatura	39
3.2	Tabella test a diverse concentrazioni di ammoniaca	42
3.3	Tabella con le risposta del sensore $R(Z_g/Z_o)$ e le corrispondenti concentrazioni di ammoniaca al 99%RH.	50
3.4	Tabella con le risposta del sensore $R(Z_g/Z_o)$ e le corrispondenti concentrazioni di ammoniaca al 90%RH.	51
4.1	Risposte $SR\%$ massime dei biochar SW700 e OSR700 in aria umida .	62
4.2	Risposte $SR\%$ massime dei biochar SW700+10%PVP e SWP700+20%PVP aumida	63
4.3	Valori di Z del sensore SWP700-10% PVP testato con ozono 0.5ppm, ammoniaca 50ppm, metano 100ppm e biossido di carbonio 500ppm. .	65
5.1	Pinout Raspberry e collegamenti.	69
5.2	Tabella valori resistori ponte di Wheatstone.	71
5.3	Tabella test biochar e ring oscillator a diversi valori di umidità relativa.	82
5.4	Tabella delle specifiche tecniche dei layer della PCB.	84
6.1	Lookup table.	92
7.1	Componenti commerciali inclusi nel sistema e rispettivi costi.	101

Abstract

In this work a low-cost portable system for breath ammonia detection is presented. Breath is a very complex mixture in which many volatile organic compounds (VOCs) like ammonia, ethane, carbon monoxide and acetone are normally present. It is also characterized by high relative humidity (85-95%RH).

Ammonia is normally present in human body mostly in form of ammonium ion that is detoxified by the liver and transformed into urea to be excreted by kidneys. A small part of ammonia in human body is present in gaseous form, it is toxic and it can pass through cellular membranes including the blood-brain barrier, even more so if hepatic diseases occur. The detection of ammonia in human breath allows early screening tests for hepatic diseases, such as hepatic encephalopathy and other pathologies correlated to liver (e.g. *Helicobacter pylori* infection). Using a non-invasive, portable and low-cost device permits to monitor blood ammonia levels comfortably at home.

The detection of ammonia is performed through a Co_3O_4 (cobalt oxide) based gas sensor. It is a p-type semiconductor, that varies its resistance when exposed to ammonia. It shows adsorption and desorption phenomena at 225°C . Therefore the system contains a heater to reach the proper temperature and a thermoresistor that monitors this value to close the control loop. In order to read resistance variation the system integrates a Wheatstone bridge as conditioning circuit. Biochar as an innovative humidity sensor is integrated, it behaves as a capacitive sensor when exposed to water vapor, in order to read it a ring oscillator is implemented. Moreover, to evaluate its accuracy, a commercial relative humidity digital sensor is included.

The system is portable thanks to its small dimensions. All the sensors are removable from the main PCB body for an easy change in case of replacement. Data are collected and processed by a development board that is directly connected to the PCB.

The system permits measures of breath ammonia in concentration higher than 1ppm (that represents the LOD - limit of detection). Since a pathologic condition can be associated with a concentration of ammonia of 3-4ppm, tests on sensor are led for concentration from 1 to 5ppm of ammonia.

Introduzione

L'ammoniaca è un composto chimico normalmente presente nell'organismo per lo più sotto forma di ioni ammonio e in piccola parte in fase gassosa, tossica per l'organismo. La presenza di ammoniaca nell'esalato a livelli superiori a quelli fisiologici è un marker per determinate patologie. Grazie all'analisi dei composti presenti al termine della fase di espirazione, risulta possibile effettuare la diagnosi precoce di disturbi epatici. In questo primo capitolo si fornisce una panoramica su alcune delle patologie che sono correlate a concentrazioni di ammoniaca nel respiro superiori a quelle considerate fisiologiche. Il capitolo si apre illustrando il ruolo che l'ammoniaca svolge all'interno dell'organismo, e in quali processi biologici è coinvolta. Al termine della sezione relativa alla biochimica, si pone l'attenzione su alcuni dei composti tipicamente presenti nell'esalato di un individuo e in quale concentrazione si trovano. Infine si presentano alcune delle patologie che sono correlate a concentrazioni oltre i valori-soglia.

1.1 Cenni di biochimica

A pH 7.3 l'ammoniaca è presente nell'organismo nella forma di NH_4^+ (ioni ammonio) e solo minimamente sotto forma di molecola NH_3 . Nel corpo infatti, l'ammoniaca prende parte alla seguente reazione di equilibrio (1):



La formazione di ioni ammonio liberi è dovuta per lo più al processo metabolico imputato alla scissione degli aminoacidi in molecole più semplici. Gli ioni ammonio vengono convertiti in urea, che è successivamente immessa nel flusso ematico. Il processo di conversione avviene nel fegato attraverso un insieme di reazioni a catena che nel complesso prendono il nome di **ciclo dell'urea** (Figura 1.1). All'interno del ciclo dell'urea avviene il catabolismo di due atomi di azoto provenienti dall'ammoniaca (per deaminazione ossidativa del glutammato e dall'aspartato), il processo si conclude con la produzione di una molecola di urea, che in seguito viene messa in circolo [1] finché non viene escreta dai reni. In Figura 1.2 si mostra schematicamente quali organi entrano in gioco nel metabolismo dell'ammoniaca, sia in condizioni fisiologiche che patologiche, il ruolo principale è svolto dal fegato, che è imputato alla detossificazione. In caso di disfunzioni epatiche, l'ammoniaca non viene convertita in urea e si accumula nel corpo, essa riesce a oltrepassare le membrane cellulari, tra cui anche la barriera emato-encefalica.

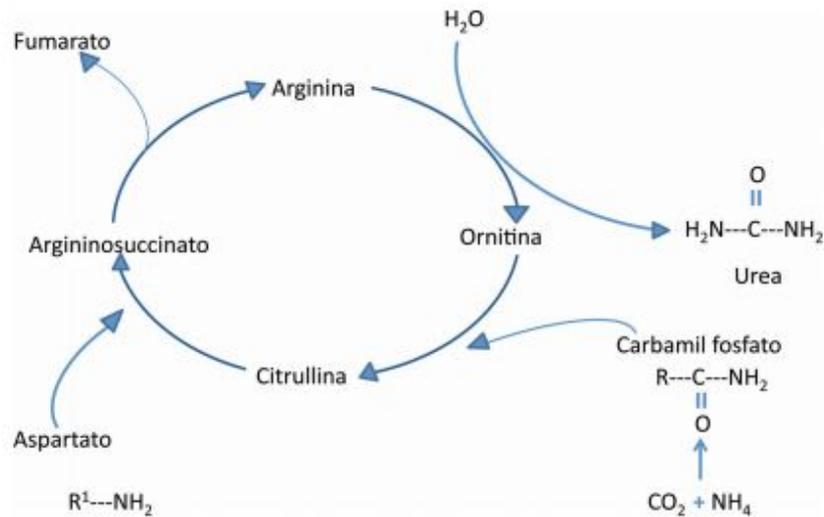


Figura 1.1. Il ciclo dell'urea inizia con la formazione di carbamilfosfato, tramite la condensazione dello ione NH_4^+ , successivamente esso si condensa con una molecola di ornitina per dare citrullina. La citrullina si condensa nel citoplasma con una molecola di aspartato formando argininosuccinato, che a sua volta viene scisso in fumarato e arginina. Quest'ultima è trasformata in ornitina e urea, la quale è trasportata dal flusso ematico [1][2].

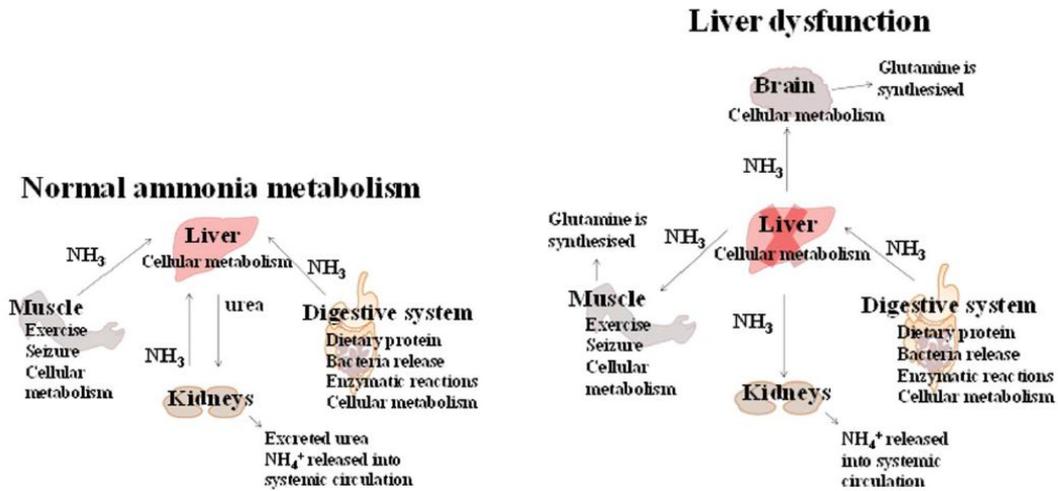


Figura 1.2. Schema del metabolismo dell'ammoniaca in condizioni normali (a sinistra) e in caso di disfunzioni epatiche (a destra). Sia l'ammoniaca endogena che quella esogena vengono detossificate nel fegato. In seguito essa è trasferita nei reni, dove viene escreta come urea. Quando si ha una disfunzione epatica l'ammoniaca non può essere detossificata e si accumula nell'organismo, può oltrepassare la barriera emato-encefalica, anche i muscoli iniziano a usare l'eccesso di ammoniaca producendo glutammina [12].

1.2 L'ammoniaca nel sangue

La presenza di ammoniaca nel sangue a livelli fisiologici (inferiori a $50 \mu\text{mol/L}$) si indica clinicamente con il termine *ammoniemia*, se la concentrazione è superiore (ad esempio a causa di una patologia epatica) si parla di *iperammoniemia*. Le

malattie epatiche rappresentano la causa più frequente di iperammoniemia, altre meno frequenti possono essere: la sindrome di Reye,¹ le infezioni del tratto urinario con stasi, l'uremia, ecc. [3].

La misura dell'ammoniaca nel sangue, pertanto, risulta uno strumento utile per valutare lo stato di salute di un paziente. Sebbene siano comunemente usate le analisi al sangue per questo tipo di rilevazione, esse presentano diversi inconvenienti:

- la precisione della misura
- i rischi intrinseci che comporta la flebotomia²: l'uso del laccio emostatico, la contaminazione del sudore, l'emolisi dei globuli rossi, il ritardo della misurazione in laboratorio
- la misura raccolta episodicamente.

Tali limiti possono essere superati da test alternativi più veloci e meno invasivi, che permettano un monitoraggio continuo e misure ripetute, ad esempio attraverso l'analisi del respiro (*breath analysis*). L'ammoniaca in gas diffonde 30.000 volte più facilmente dell'O₂ e 1.500 volte più facilmente della CO₂. Inoltre poiché la pressione parziale di NH₃ negli alveoli è simile a quella nel plasma arterioso è probabile che durante il passaggio di sangue attraverso i capillari polmonari (Figura 1.3) essa si trovi in equilibrio tra l'aria alveolare e il sangue. Ne consegue che al termine dell'espiazione la concentrazione di NH₃ è approssimativamente uguale a quella nel sangue [4].

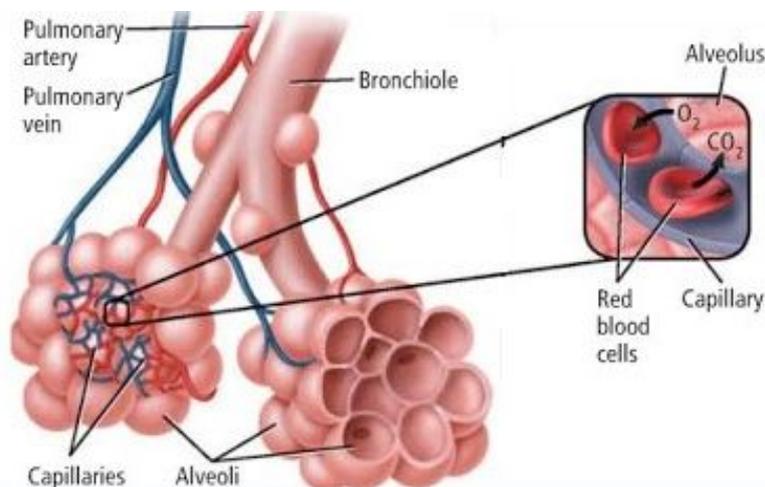


Figura 1.3. Scambio gassoso di ossigeno e biossido di carbonio dai capillari agli alveoli [5].

¹sindrome di Reye: patologia acuta con incidenza quasi esclusivamente in età infantile, gli organi interessati dalla malattia sono il cervello e il fegato, si manifestano encefalopatia acuta e steatosi epatica

²flebotomia: l'incisione chirurgica di una vena

Sviluppando sistemi per la rilevazione di ammoniaca nelle esalazioni dei pazienti, si apre la possibilità di tenere sotto controllo un parametro (la concentrazione gassosa) relativo a un composto come l'ammoniaca, che è molto reattivo e in continua evoluzione [6] (Figura 1.4).

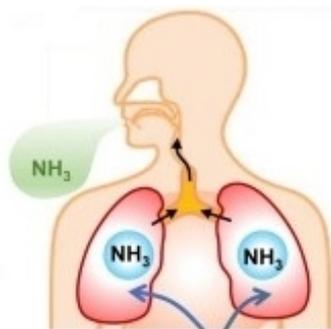


Figura 1.4. L'ammoniaca in circolo evapora nei polmoni e viene esalata nel respiro [7].

1.3 Cenni storici

L'idea di usare le informazioni dal respiro per determinare lo stato di salute degli esseri umani risale ai tempi di Ippocrate (460-370 a.C.), molto tempo dopo, intorno al 1783 Lavoisier condusse la prima analisi quantitativa di CO_2 nel respiro dei maiali della Guinea, dimostrando che essa è un prodotto delle reazioni di combustione nel corpo. Le moderne analisi dell'esalato emergono intorno agli inizi del 1970, quando Pauling dimostrò attraverso la cromatografia di ripartizione che compaiono più di 200 composti gassosi nel fiato di un essere umano. Allora molti di questi composti non furono nemmeno identificati, ad ogni modo lo studio permise di comprendere il ruolo dell'analisi del respiro come tecnica non invasiva di diagnostica clinica, utile per il monitoraggio di determinate patologie, per il rilevamento di alcol nel fiato [9] e per la valutazione della qualità dell'aria.

1.4 La composizione chimica del respiro

Il respiro umano è costituito per lo più da:

- azoto
- ossigeno
- biossido di carbonio
- acqua
- gas inerti
- tracce di composti organici volatili (i VOCs, Volatile Organic Compounds)

in concentrazioni che variano da ppt (parti per trilione) a ppm (parti per milione) (Figura 1.5).

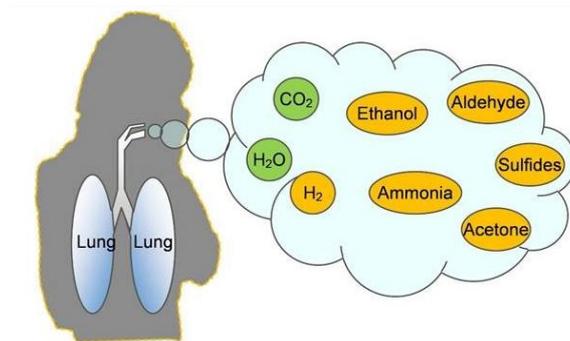


Figura 1.5. VOCs [8].

1.5 I principali composti chimici dell'esalato e le concentrazioni tipiche in soggetti sani e malati

Alcuni composti chimici nell'esalato sono noti per essere dei *marker* correlati a specifiche malattie. È utile sottolineare che non esiste una corrispondenza univoca tra i composti nel fiato e le malattie a loro associate, ma più patologie possono essere legate alla presenza di un determinato composto.

In Figura 1.6 è presentato un diagramma a barre con i valori medi delle concentrazioni fisiologiche e patologiche dei principali marker endogeni, le prime sono rappresentate in verde, le seconde in grigio. Si osservino le barre relative all'ammoniaca, si legge che concentrazioni medie fino a 1ppm (precisamente 0.8ppm) sono da considerarsi fisiologiche, mentre concentrazioni superiori, fino a 5ppm (precisamente 3-4ppm) sono indicatori di possibili malattie (i dati sono rappresentati in scala logaritmica).

Nel seguito si presenta un elenco delle principali malattie correlate a un aumento di concentrazione di questi composti nel respiro [9]:

- Acetone: è legato a disordini metabolici, la sua concentrazione aumenta nei diabetici non controllati, nei soggetti sani è presente durante la notte e se sottoposti a digiuni prolungati.
- Ammoniaca: un aumento della concentrazione può essere legato a una produzione batterica nella cavità orale, infezioni da *Helicobacter pylori*, malattie renali ed encefalopatie epatiche.
- Monossido di carbonio e monossido di azoto: sono associati a patologie polmonari come asma, ostruzione polmonare e bronchiectasie.
- Dimetil-solfuro: è associato a disturbi epatici, infezioni polmonari dovute a batteri o funghi.
- Etano: nei soggetti sani è legato allo stress ossidativo e alla perossidazione dei lipidi, elevate concentrazioni potrebbero essere marker del cancro al seno, di

malattie reumatoidi, di rigetto post trapianto cardiaco, di infarto acuto del miocardio, di schizofrenia.

- Acido cianidrico: l'aumento di concentrazione può essere associato alla fibrosi cistica. È un prodotto endogeno, può derivare da un batterio, può essere dovuto al fumo o a delle inalazioni tossiche.

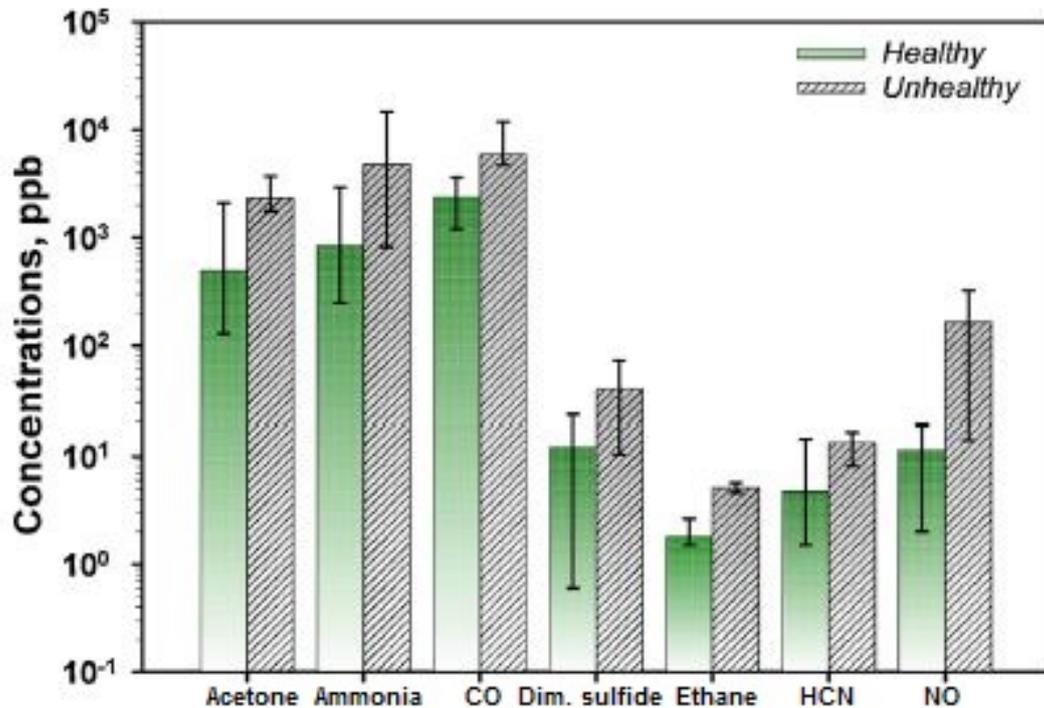


Figura 1.6. Diagramma a barre con le concentrazioni (in scala logaritmica) fisiologiche (in verde) e patologiche (in grigio) relative ai principali composti dell'esalato [9].

1.6 La misura di ammoniaca per la diagnosi dell'infezione da *Helicobacter pylori*

L'*Helicobacter pylori* è un batterio che infetta lo stomaco e il duodeno e che si contrae con il cibo o con l'acqua contaminati. Esso si presenta spiraliforme e dotato di flagelli, come mostrato in Figura 1.7.

Il batterio è in grado di sopravvivere nell'ambiente acido dello stomaco perché produce l'enzima ureasi³, che aumenta il pH circostante generando ammoniaca, neutralizzando quindi l'acidità gastrica. I soggetti portatori di *Helicobacter pylori* sviluppano elevati livelli di ammoniaca nei succhi gastrici. Essa viene convertita dal

³ureasi: enzima che catalizza l'idrolisi dell'urea in biossido di carbonio e ammoniaca

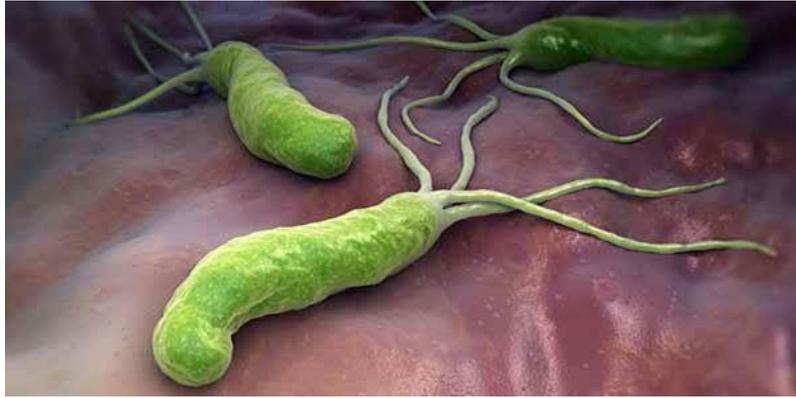


Figura 1.7. *Helicobacter pylori* [10].

fegato in urea che viene per lo più espulsa dai reni e in piccola parte dai polmoni. L'ammoniaca prodotta può essere rilasciata, inoltre, nella circolazione sistemica causando iperammonemia.

L'infezione da *Helicobacter pylori* è la causa principale di ulcera peptica, gastrite atrofica cronica, lipoma gastrico e cancro allo stomaco (Figura 1.8).

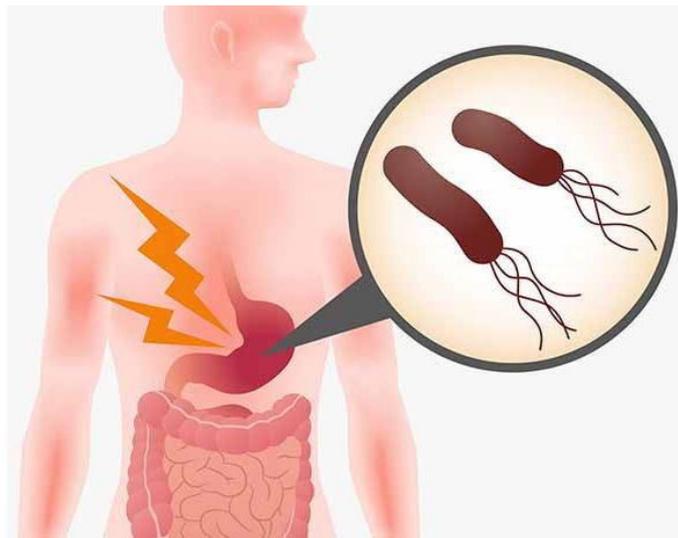


Figura 1.8. Il sito di infezione prescelto dal batterio è lo stomaco. I soggetti colpiti dal batterio rischiano di sviluppare patologie molto gravi [10].

Oggi esistono diversi strumenti di diagnosi, alcuni più invasivi (come la gastroscopia), altri meno, come l'*urea breath test*. Nonostante quest'ultimo approccio di diagnosi risulti poco invasivo, esso prevede di far ingerire al paziente urea marcata con un isotopo radiattivo, ^{13}C o ^{14}C , rilasciando, seppur in minima parte, una dose equivalente di radiazione pari a $3\mu\text{Sv}$ [11]. In questo modo è possibile rilevare l'attività dell'enzima ureasi perché il batterio metabolizza velocemente l'urea marcata nella mucosa gastrica rilasciando ammonio e CO_2 marcata. Quest'ultima, diffondendo nel circolo ematico, raggiunge i polmoni e può essere rilevata nel fiato

del paziente da un lettore a scintillazione utilizzante raggi beta (se $^{14}\text{CO}_2$) o da uno spettrometro di massa (se $^{13}\text{CO}_2$). Se il batterio non è presente, invece, l'urea marcata passa intatta attraverso lo stomaco e, di conseguenza, non si riscontrano tracce di $^{13}\text{CO}_2$ o di $^{14}\text{CO}_2$ nei campioni di respiro [12].

1.7 I pazienti affetti da malattie renali croniche presentano un aumento dei livelli di ammoniaca nell'organismo

Come già accennato precedentemente, i reni giocano un ruolo fondamentale nell'espulsione dei prodotti metabolici di scarto contenenti azoto. I pazienti con malattie renali croniche mostrano una quantità più elevata di ammoniaca nel corpo e nel respiro a causa della scarsa escrezione renale dei composti azotati. Livelli alti di urea causano un aumento dell'attività dell'enzima ureasi salivaria, che la degrada in ammoniaca. Quest'ultima dalla saliva evapora in fase gassosa e viene esalata con il respiro. Diversi composti organici e inorganici volatili sono stati rilevati nel respiro di questi pazienti, tra cui ammoniaca, dimetilammina, isoprene e trimetilammina [13].

1.8 I pazienti affetti da encefalopatia epatica e cirrosi possono essere identificati a partire dai livelli di ammoniaca nel respiro

Come accennato in precedenza, l'ammoniaca in gas è liberamente trasportata attraverso le membrane cellulari (barriera emato-encefalica compresa) ed è tossica. Quando si hanno insufficienze epatiche, le sostanze di derivazione intestinale come l'ammonio non vengono più metabolizzate dal fegato, passano nel circolo sistemico, attraversano la barriera emato-encefalica ed inducono un rallentamento delle funzioni del sistema nervoso centrale (*SNC*). L'encefalopatia epatica è un disturbo che si manifesta con malattie epatiche avanzate (sia acute che croniche), inclusa la cirrosi. È una complicazione neuropsichiatrica e se ne identificano quattro stadi a seconda del grado di severità: dal grado 1, che comporta una moderata compromissione funzionale cerebrale fino al grado 4, che implica il coma. Si manifesta con alterazioni psicomotorie, intellettive, cognitive e comportamentali e in tutti i pazienti si manifesta con un edema cerebrale. Infine è stato dimostrato che nei soggetti cirrotici la quota di ammonio che giunge al *SNC* è maggiore rispetto ai soggetti sani [14].

Lo stato dell'arte

La diagnosi precoce di patologie legate allo stile di vita è presentato oggi come l'aspetto chiave per garantire la salute e la longevità degli individui. Affinché si diffondano abitudini legate a uno stile di vita migliore, è necessario che le tecniche di diagnosi siano agevoli, non invasive e allo stato dell'arte. Ci si muove verso sistemi di diagnostica non invasivi, che sfruttano device di piccole dimensioni, veloci e portatili, consentendo il monitoraggio domestico.

La *breath analysis* consiste nella misura della concentrazione dei gas presenti nell'esalato, tale misura si dimostra importante in quanto costituisce una tecnica non invasiva per la diagnosi precoce di malattie legate ad esempio al metabolismo del fegato e a infezioni batteriche. Le sostanze chimiche esalate dal soggetto, sono principalmente presenti nel suo sangue, evaporano nei polmoni e finiscono nel suo respiro. La possibilità di rilevare la concentrazione di gas come l'ammoniaca senza la necessità di prelevare sangue rende più agevole e meno sgradevole l'esecuzione dell'esame clinico.

Il questo capitolo si conduce un'analisi dello stato dell'arte sui sistemi in grado di rilevare i gas presenti nel respiro, in particolare l'ammoniaca. Si presentano quattro dispositivi, che sfruttano tecnologie di diverso tipo, principalmente sensori chimici resistivi e tecniche spettroscopiche. Si introduce per cominciare il prototipo di un device portatile per l'analisi del respiro, altamente selettivo per l'ammoniaca, che sfrutta l'adsorbimento delle molecole sulla superficie di un semiconduttore. L'analisi prosegue con un dispositivo commerciale per il monitoraggio dei livelli ematici di ammoniaca attraverso l'analisi dell'esalato, permettendo di ridurre il bisogno di esami al sangue per il controllo di malattie del fegato come la cirrosi e l'epatite. Si continua descrivendo un ulteriore sistema, già brevettato, che integra un sensore senza il bisogno di effettuarne la calibrazione, che sfrutta la tecnica spettroscopica a modulazione di lunghezza d'onda e le celle ottiche. Infine, si descrive il prototipo di un sistema che sfrutta un sensore semiconduttivo a base di un ossido metallico (MoO_3) per rilevare piccole concentrazioni del gas target.

2.1 Un prototipo di dispositivo portatile per la rilevazione delle concentrazioni di ammoniaca nel respiro

Si apre la rassegna con il prototipo di un device portatile sviluppato nei laboratori Fujitsu [15] per eseguire una diagnosi preventiva ed esaminare la composizione del respiro in maniera semplice e non invasiva nella vita di tutti i giorni, da casa o dall'ufficio. Il sistema è piccolo e progettato per funzionare con una batteria, esso dispone inoltre di un modulo Bluetooth a bassa energia in grado di trasmettere i dati misurati a uno smartphone. In Figura 2.1 è mostrato il prototipo del sistema di sensing (a destra) e lo smartphone in fase di ricezione dati (a sinistra).



Figura 2.1. Prototipo del dispositivo di rilevazione di ammoniaca (a destra), all'interno sono visibili i sensori integrati nel device. A sinistra, lo smartphone in fase di ricezione dati via Bluetooth [15].

Non sono presenti display sul dispositivo di rilevazione e vi è un unico bottone di accensione/spengimento. Sono integrati: un sensore di ammoniaca a base di bromuro di rame, altri tre sensori di gas semiconduttivi a base di ossidi metallici e ulteriori sensori di umidità, temperatura e pressione. A partire dell'accensione, i dati relativi alle misure di resistenza dei sensori di gas e le misure provenienti dai sensori di umidità, temperatura e pressione vengono inviati real time, ogni secondo, allo smartphone. L'applicazione sul dispositivo mobile fornisce delle indicazioni all'utente su come svolgere la prova, riceve i dati, esegue i calcoli e salva i risultati. Dal momento in cui si preme il tasto "Start" sull'applicazione, l'utente deve soffiare sull'unità di sensing per 10s, si valuta la risposta del sensore a base di bromuro di rame, quindi la variazione di resistenza per ricavare la concentrazione di ammoniaca.

Il sensore impiegato sfrutta un sottile film di semiconduttore a base di bromuro di rame (I) CuBr (anche noto come bromuro rameoso nella nomenclatura tradizionale) per l'adsorbimento dell'ammoniaca. Il sensore si presenta come mostrato in Figura 2.2 con un sottile strato di semiconduttore di forma quadrata $5 \times 5 \text{ mm}$, spesso 300 nm e depositato su un paio di elettrodi in oro.

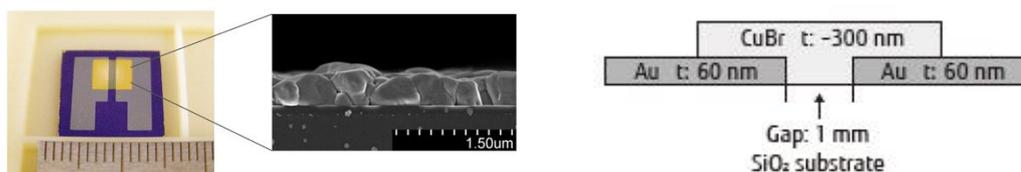


Figura 2.2. Da sinistra: sensore quadrato di CuBr su due elettrodi di Au, immagine SEM della sezione trasversale del sensore, schema della sezione trasversale del sensore con gli spessori quotati [15].

Il bromuro di rame è un semiconduttore di tipo p e un elettrolita solido, altamente selettivo per l'ammoniaca, che tende a legarsi agli ioni Cu^+ . Questi ultimi dal cristallo migrano verso la superficie, esponendosi all'ammoniaca, risulta una diminuzione di densità dei trasportatori di carica che causa una diminuzione della conducibilità e quindi un aumento della resistenza. In Figura 2.3 si riporta uno schema semplificato del principio di funzionamento del sistema. Come si può osservare all'interno dell'individuo le molecole di ammoniaca presenti nel sangue evaporano nei polmoni e vengono esalate all'interno del sensore, dove l'ammoniaca viene adsorbita sulla superficie del film di bromuro di rame e di conseguenza si verifica una variazione della resistenza del sensore.

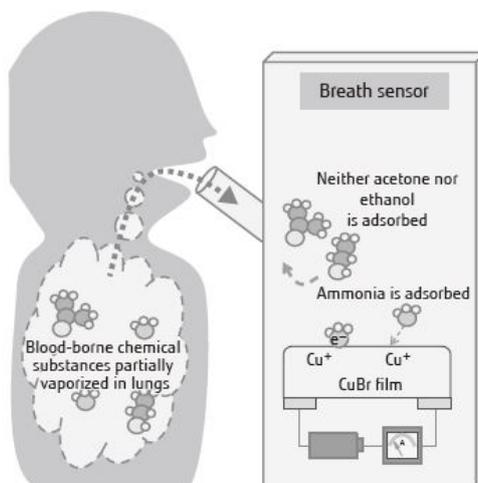


Figura 2.3. Schema di funzionamento del sistema. L'ammoniaca a livello ematico evapora nei polmoni e viene esalata dal soggetto all'interno del dispositivo dove si lega agli ioni Cu nel CuBr di cui si costituisce il sensore [15].

Si tratta di un sistema altamente selettivo, in grado di misurare concentrazioni anche molto basse di ammoniaca, il sensore, infatti, varia la propria resistenza e mostra una risposta non nulla in un range di concentrazioni (100 - 1000) ppb. Sono riportati in Figura 2.4 due grafici. A sinistra si ha l'andamento della resistenza del sensore nel tempo, si osserva che dal momento dell'esposizione all'ammoniaca si ha

un aumento della resistenza (dovuto alla natura del semiconduttore CuBr di tipo p) e non appena si ferma l'apporto di ammoniaca si verifica un rapido ripristino delle condizioni iniziali. Si osserva facilmente la presenza di una notevole risposta del sensore a concentrazioni di ammoniaca molto basse. A destra si riportano le curve di calibrazione, sono pertanto riportate le risposte del sensore in funzione delle concentrazioni di ammoniaca (ppb) valutando anche tempi diversi di esposizione.

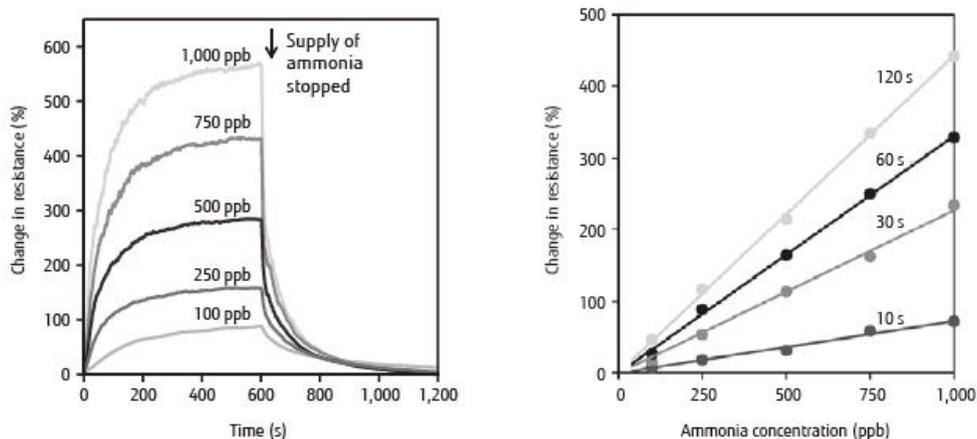


Figura 2.4. A sinistra: grafico dell'andamento della resistenza in funzione del tempo a diverse concentrazioni di ammoniaca. A destra: curve di calibrazione, è rappresentata la risposta del sensore in funzione della concentrazione di ammoniaca per diversi tempi di esposizione [15].

2.2 Il dispositivo AmBeR sfrutta nanoparticelle di polianilina per rilevare ammoniaca

Il device mostrato in Figura 2.5 si chiama AmBeR, nasce dalle ricerche del prof. Tony Killard dell'Università dell'Inghilterra Occidentale (UEW Bristol). Tale dispositivo oggi viene prodotto e commercializzato, sfrutta il polimero *polianilina* in forma di nanoparticelle [16]. Il test è indolore e preciso, simile alle strisce per il test del glucosio, che una volta usate vengono gettate.

Il sensore integrato in questo dispositivo è stato prodotto depositando dieci strati di nanoparticelle di polianilina con stampa a getto d'inchiostro sopra un elettrodo interdigitato in argento, realizzato per screen printing. Il substrato è in polietilene tereftalato (PET). L'aspetto del sensore è mostrato in Figura 2.6, dove è possibile osservarne anche le misure principali. In Figura 2.7 è presentato a sinistra il sensore in grigio prima della deposizione di polianilina e dopo l'aggiunta del polimero (assume infatti una colorazione verde) e a destra il sensore con il suo astuccio. Tale sensore è in grado di rilevare ammoniaca nel respiro di un individuo in concentrazioni nel range (40 - 3000) ppb, escludendo fattori esterni come calore e umidità.

La sostanza in grado di rilevare la presenza di ammoniaca è un polimero conduttivo, la polianilina. Questa, quando dopata, interagisce con l'ammoniaca facendo



Figura 2.5. Dispositivo AmBeR sviluppato in casa BreathDX ora commercializzato, la linguetta contenente il sensore e ben visibile in foto è usa e getta [16].

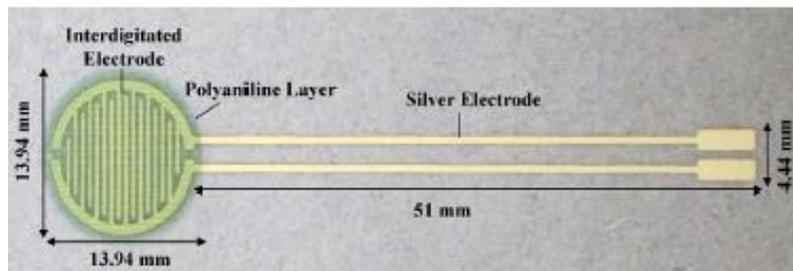


Figura 2.6. Sensore di ammoniaca composto da un elettrodo interdigitato in argento depositato con tecnica di screen printing su un substrato in PET, su cui è depositato il polimero polianilina che permette di rilevare l'ammoniaca [16].

avvenire la seguente reazione (2):



Dove:

- PAH^+ è la forma protonata del polimero
- PA è la forma deprotonata del polimero
- A^- è l'anione drogante

La deprotonazione dello scheletro del polimero porta a una diminuzione della sua conducibilità e il conseguente aumento dell'impedenza. La risposta del sensore viene valutata come $(Z_g/Z_o)-1$ già dopo 30 s di esposizione al respiro.

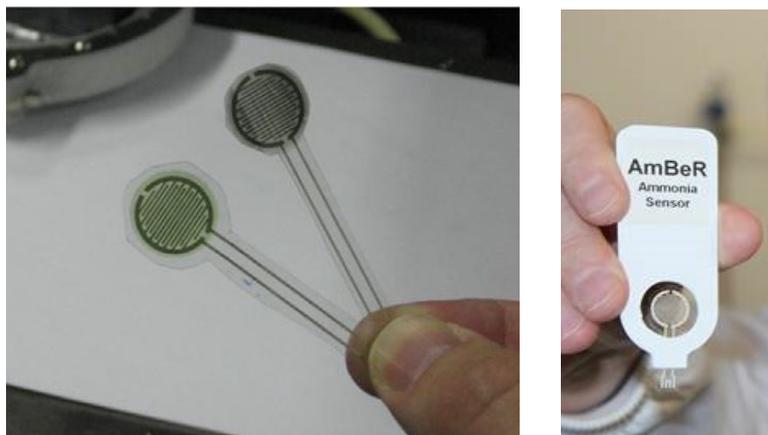


Figura 2.7. Da sinistra: sensore quadrato di CuBr su due elettrodi di Au, immagine SEM della sezione trasversale del sensore, schema della sezione trasversale del sensore con gli spessori quotati [16].

2.3 Il prototipo sviluppato al King Abdullah University of Science and Technology sfrutta la tecnologia laser per superare i limiti di sensibilità e selettività dei sensori di gas in campo medico

Il terzo dispositivo che si intende presentare è mostrato in Figura 2.8. Si tratta di un sensore brevettato [17], di cui è stato realizzato un prototipo [18]. Esso combina la tecnica spettroscopica di modulazione della lunghezza d'onda (*Wavelength modulation spectroscopy*- WMS) con le celle ottiche *multiple-pass* per costruire un sensore che rileva la presenza di ammoniacca in una miscela gassosa. Più specificamente la tecnica impiegata è WMS 2f/1f in cui la seconda armonica è normalizzata rispetto alla prima. Si utilizza, inoltre, un laser a cascata quantica che lavora intorno alla frequenza 1103.44 cm^{-1} (perché rappresenta la banda di assorbimento con la minore interferenza dovuta alle altre specie gassose, soprattutto il biossido di carbonio e il vapor d'acqua), come si può osservare in Figura 2.9, e una cella ottica muti-pass in cui la lunghezza effettiva del percorso è 76.45 m.

I vantaggi proposti da questo sensore sono principalmente legati:

- Alla convenienza economica
- Alla possibilità di condurre analisi real time
- Al ridotto ingombro
- Alla sensibilità e all'accuratezza elevate
- Alla non invasività

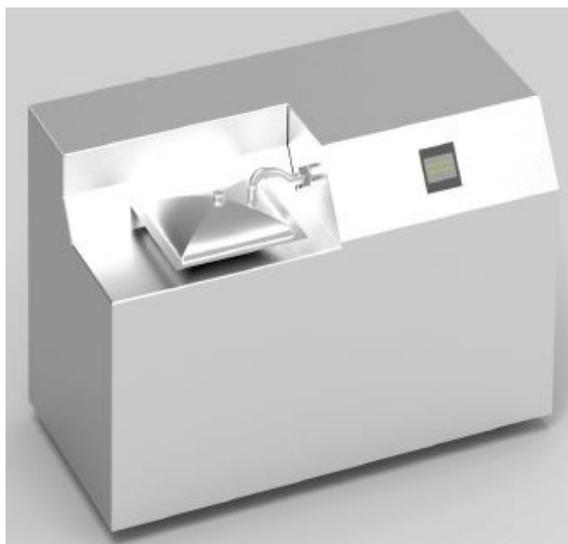


Figura 2.8. Dispositivo sviluppato nei laboratori del King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), sensore in grado di rilevare basse concentrazioni di ammoniaca senza il bisogno di doverlo calibrare [18].

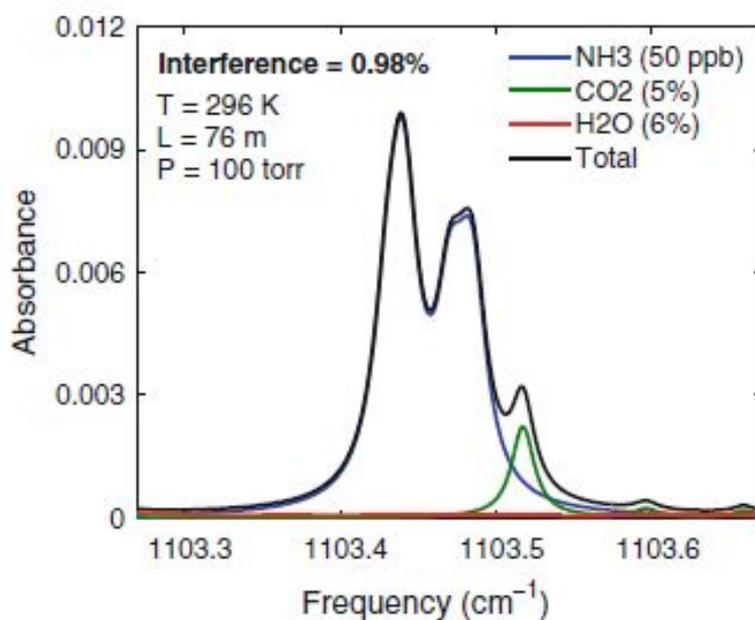


Figura 2.9. Simulazione di interferenza da parte del biossido di carbonio (5% della miscela gassosa) e del vapor d'acqua (6% della miscela gassosa) a bassa concentrazione di ammoniaca (50 ppb). L'interferenza è bassa e pari allo 0.98% (calcolata come $(\text{Totale}-\text{NH}_3)/\text{Totale}$) quando la banda di assorbimento dell'ammoniaca è centrata a 1103.44 cm^{-1} [18].

La tecnica di modulazione della lunghezza d'onda rileva tracce di ammoniaca in concentrazione dell'ordine di ppb, rendendo il sensore molto accurato e aumentando il rapporto segnale-rumore. Un ulteriore vantaggio consiste nella sua capacità di lavorare senza dover prima ricorrere alla calibrazione. Quest'ultima caratteristica si rende possibile perché il metodo WMS $2f/1f$ sfrutta parametri spettroscopici di assorbimento noti, tipicamente prelevati dal database HITRAN (*High resolution*

transmission molecular adsorption database).

Il motivo per cui si impiega la tecnica spettroscopica di modulazione della lunghezza d'onda al posto della spettroscopia ad assorbimento diretto (*Direct Absorption Spectroscopy*, DAS) è dato dalla difficoltà di quest'ultima di distinguere bassi livelli di assorbanza dal rumore. Poiché si dimostra fondamentale rilevare livelli di ammoniaca dell'ordine dei ppb nel respiro, la DAS non si mostra adatta. Inoltre, la normalizzazione rispetto alla prima armonica 1f tiene conto del guadagno optoelettronico del sistema e delle perdite dovute ad esempio allo scattering. Il sensore presenta un limite di detezione a 7 ppb e un'incertezza nelle misure del respiro pari al 5%.

2.4 Un prototipo per la rilevazione di ammoniaca basato su un semiconduttore a base di MoO_3

L'ultimo sistema include un sensore chimico resistivo, sfrutta infatti il semiconduttore a base di ossido di molibdeno per la rilevazione del gas target. Si tratta di un sensore veloce, economico ed altamente selettivo e per il suo condizionamento si sfrutta una circuiteria semplice. Il condizionamento del sensore serve a tradurre i valori di resistenza del sensore in misure di tensione. Affinché il segnale all'uscita del sistema sia di tipo binario, si compara la misura con un valore di soglia predefinito, settato grazie ad alcune misure di calibrazione ed infine un LED indica se la concentrazione dell'analita ha superato il valore di soglia. L'intero sistema è miniaturizzato, si mostra adatto alla realizzazione di un device portatile, se ne può osservare lo schema elettrico in Figura 2.10.

Il sensore è composto da un substrato di allumina di forma quadrata 3x3mm con elettrodi interdigitati in platino su cui è depositato un sottile strato di ossido metallico, viene portato alla temperatura di 500°C, a cui mostra le buone caratteristiche di adsorbimento delle sostanze gassose e la rilevazione del gas target. Il setup con cui viene testato il sensore è mostrato in Figura 2.11.

Il limite di detezione corrisponde alla concentrazione più bassa ricreabile in laboratorio, cioè 50 ppb, i tempi di risposta e di recupero sono rapidi (da millisecondi a secondi). Un esempio di test sull'ossido di molibdeno quando è esposto a 1ppm di ammoniaca è riportato nel grafico in Figura 2.12.

Il sistema ha un output di tipo binario, un LED rosso si accende nel momento in cui la resistenza del sensore supera la soglia superiore, un LED verde si accende invece quando la resistenza del sensore è inferiore alla soglia inferiore, se il valore di resistenza è intermedio i LED restano spenti. Ciò permette di avere in output una misura qualitativa che nell'immediato può segnalare se la concentrazione di ammoniaca nel respiro è potenzialmente pericolosa.

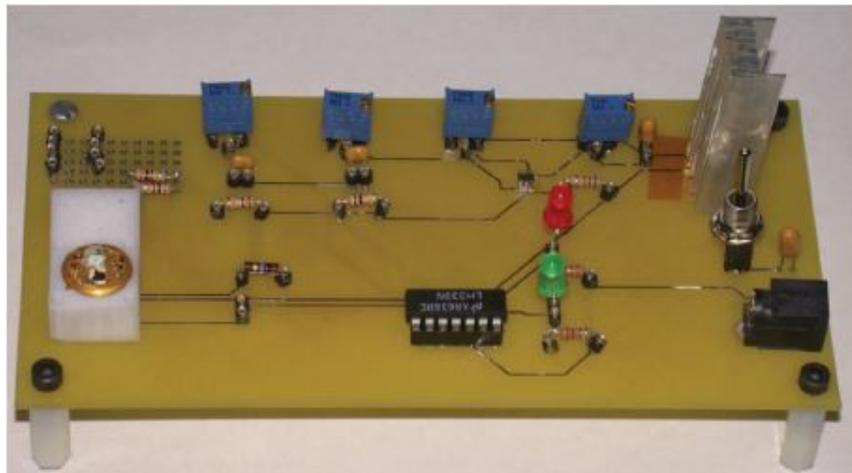
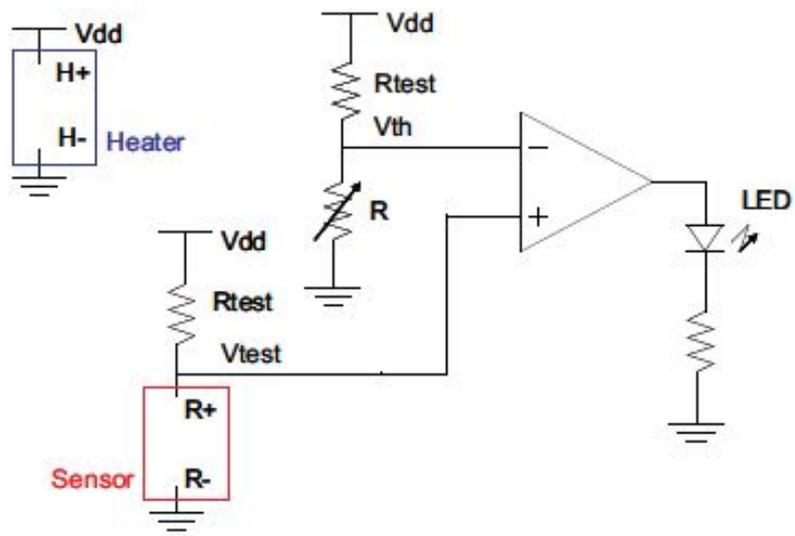


Figura 2.10. In alto: Schema elettrico del prototipo del sistema. In basso: Prototipo del dispositivo con il sensore semiconduttivo a base di ossido di molibdeno [19].

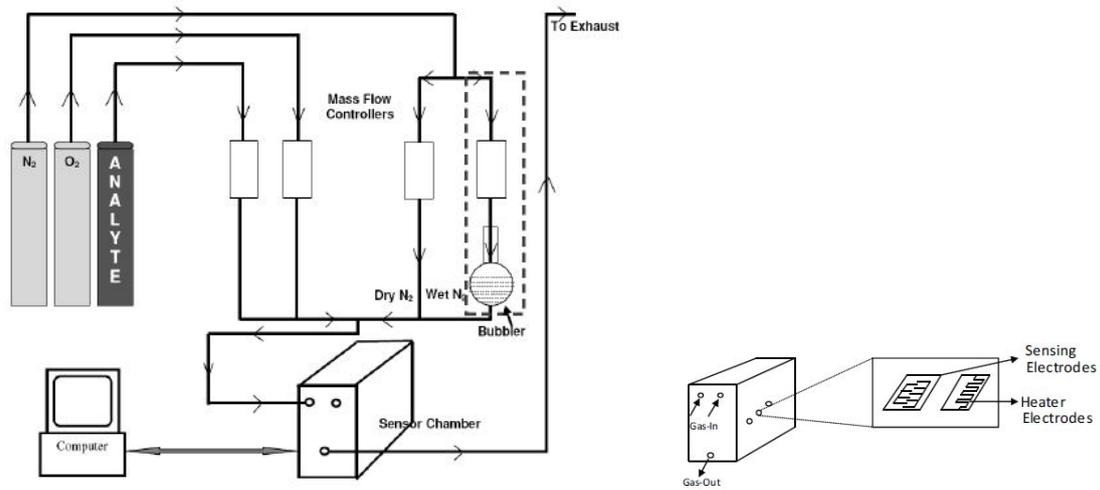


Figura 2.11. Setup sperimentale per il test sull'ossido di molibdeno, a destra un dettaglio della camera in cui è alloggiato il sensore e in cui è integrato il riscaldatore [19].

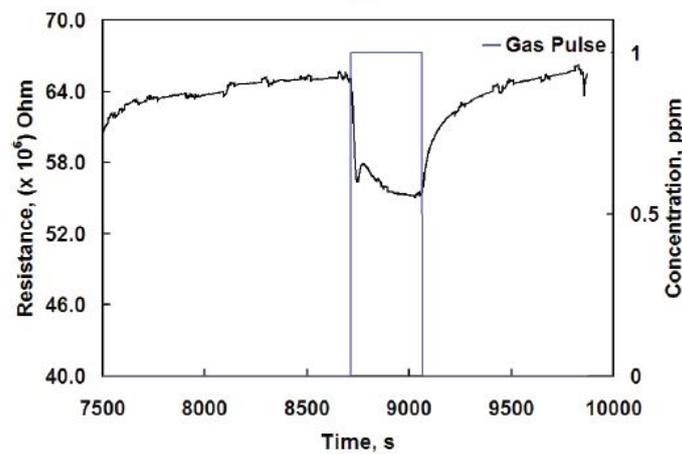


Figura 2.12. Esempio di test in cui si espone MoO_3 a 1ppm di NH_3 , si osserva che il sensore ha un valore di resistenza pari a circa $64 M\Omega$, nel momento in cui si espone all'ammoniaca la sua resistenza diminuisce fino a circa $55 M\Omega$ per poi ristabilire il suo valore iniziale [19].

Sensori semiconduttivi a base di ossidi metallici per la rilevazione di gas

3.1 Overview

I sensori chimici per la rilevazione di gas sono realizzati con semiconduttori a base di ossidi metallici. Si tratta di sensori conduttimetrici che hanno la caratteristica di variare la loro resistenza conseguentemente all'interazione chimica con l'analita. La variazione della conducibilità elettrica dei sensori può essere direttamente correlata alla concentrazione del gas mediante la costruzione di una curva di calibrazione. Essi sono caratterizzati da un substrato costituito da una sottile piastrina di allumina (Al_2O_3) su cui vengono stampati per serigrafia degli elettrodi interdigitati in platino, come rappresentato in Figura 3.1, su cui viene steso lo specifico inchiostro di ossido metallico.



Figura 3.1. Substrato dei sensori chimici. Elettrodi in platino serigrafati sulla piastrina di allumina.

A seguito della deposizione si presentano come sottili piastre su cui è visibile il materiale di sensing, in Figura 3.2 vengono illustrati due esempi di sensori a base di ossidi metallici, a sinistra l'ossido di zinco (ZnO), a destra l'ossido di indio (In_2O_3).

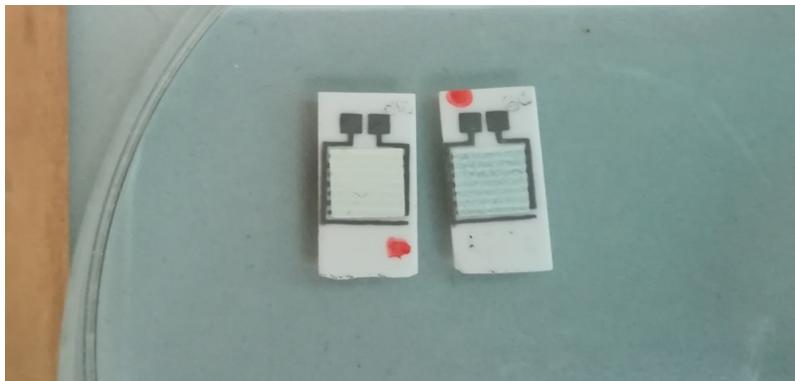


Figura 3.2. Esempi di sensori chimici basati su ossidi metallici. A sinistra l'ossido di zinco, a destra l'ossido di indio.

3.2 Il setup sperimentale per il test sui sensori

La fase di test avviene all'interno del laboratorio di sensoristica, dove sono presenti dei sistemi studiati ad hoc per la procedura. Vi sono diverse bombole contenenti i principali composti gassosi, quali aria, CO_2 , NH_3 , N_2O , NO_2 , CH_4 e un sistema che permette di direzionare il flusso verso la camera in cui è presente il sensore da testare. Attraverso l'utilizzo di umidificatori è possibile miscelare flussi di aria secca e umida per ricreare la condizione di aria umida a diverse percentuali di umidità relativa. Un mass flow controller regola i flussi dei due canali in cui può circolare il gas, ed il sensore è alloggiato all'interno di una camera di volume pari a 100 ml, che riceve il flusso di gas impostato. Il sensore poggia su un riscaldatore in Ni-Cr collegato a un alimentatore che può scaldarlo alla temperatura voluta settando in maniera opportuna i valori di tensione e corrente. Scaldare questo tipo di sensori è fondamentale, in quanto i semiconduttori presentano le interessanti caratteristiche di adsorbimento e di desorbimento di gas solo a una temperatura più elevata di quella ambientale. Infine, gli elettrodi del sensore sono a contatto con i cavi del misuratore di impedenza e di capacità che permette di registrare i dati relativi alle prove effettuate, che vengono poi rappresentate graficamente dall'operatore nella successiva fase di processing. Si riporta in Figura 3.3 lo schema a blocchi del sistema usato per il test dei sensori.

A seguire, in Figura 3.4, è riportata una foto del controller a quattro canali, mentre la Figura 3.5 mostra i collegamenti in acciaio inox e PVDF (polivinildenfluoruro) necessari per evitare che vi siano interazioni con i gas target.

La Figura 3.6 infine illustra l'alloggiamento ermetico del sensore.

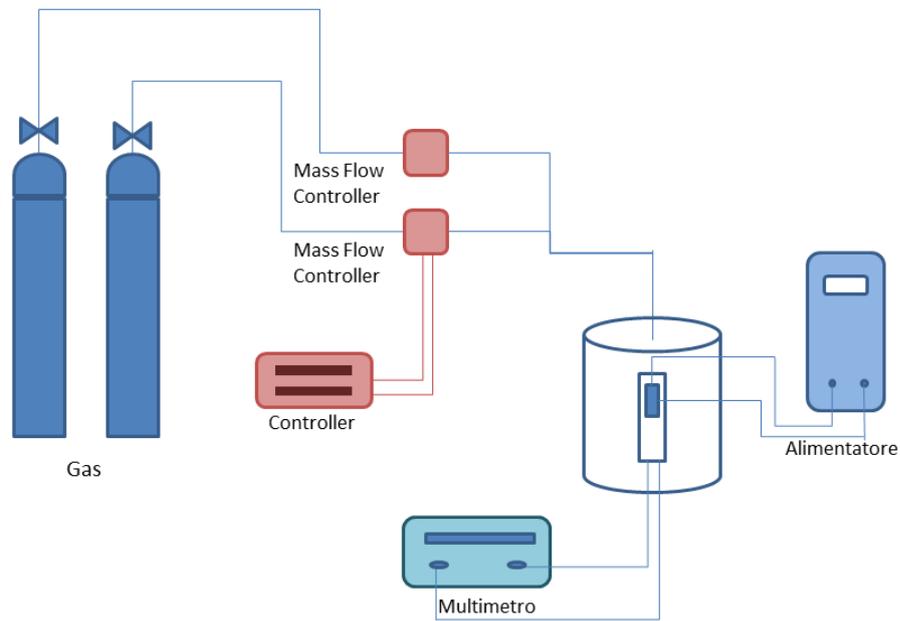


Figura 3.3. Schema a blocchi del setup sperimentale presente in laboratorio e impiegato per testare i sensori.



Figura 3.4. Foto del controller a 4 canali presente in laboratorio.

3.3 Il meccanismo di conduzione nei semiconduttori di tipo p è regolato dalle lacune

I sensori a base di ossidi semiconduttori sono altamente sensibili, piccoli ed economici. Essi possono essere classificati come di tipo n o di tipo p, a seconda che il trasporto di cariche sia dovuto rispettivamente agli elettroni, o alle lacune (note

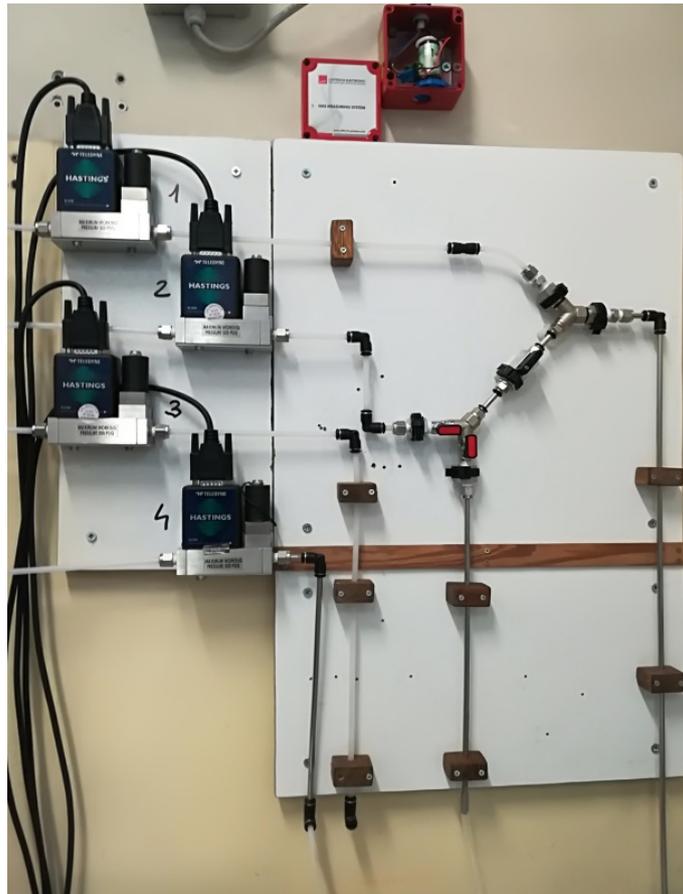


Figura 3.5. Foto del sistema di tubature collegato ai quattro mass flow.

anche con il termine inglese *holes*, "buche"). La lacuna è sostanzialmente l'assenza di un elettrone, ovvero una posizione libera nel semiconduttore e per convenzione le si attribuisce carica positiva, la medesima dell'elettrone in valore assoluto. Quando un elettrone adiacente occupa la lacuna, spostandosi, causa uno spostamento della lacuna stessa in direzione opposta all'elettrone. Tale fenomeno può essere visto come lo spostamento di una carica positiva sebbene sia la conseguenza dello spostamento degli elettroni in verso opposto.

La Figura 3.7 illustra in maniera semplificata lo spostamento di una buca, nella prima riga si riporta la situazione iniziale, nella seconda riga si osserva come l'elettrone a sinistra della lacuna, andando ad occuparla, lascia la sua posizione originale libera, analogamente avviene nella terza riga. Le frecce bianche indicano il verso di spostamento delle buche, le frecce blu quello degli elettroni.

Tra i semiconduttori di tipo p, si è scelto di utilizzare il materiale Co_3O_4 nella forma di spinello per la sua elevata selettività nei confronti dell'ammoniaca. Quando il semiconduttore a base di ossido di cobalto viene scaldato, esso si comporta come un semiconduttore di tipo p, sulla sua superficie si verifica l'adsorbimento di ossigeno atmosferico e gli elettroni nella banda di conduzione vengono trasferiti all'ossigeno



Figura 3.6. Foto della camera in cui è alloggiato il sensore durante le prove. All'interno il sensore si trova a contatto con un riscaldatore e due cavi per la misura dell'impedenza.



Figura 3.7. Schema che illustra lo spostamento delle lacune in maniera semplificata.

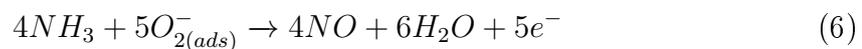
adsorbito, secondo le reazioni (3) e (4).



Ciò causa la formazione di una zona di accumulo di lacune (*HAL* - hole accumulation layer) che si traduce in un aumento dei trasportatori di carica per il semiconduttore di tipo p, e pertanto in un aumento della conducibilità elettrica del sensore.

Quando tale sensore viene esposto all'ammoniaca, le molecole di NH_3 reagiscono con gli anioni O^{2-} rilasciando gli elettroni intrappolati alla banda di conduzione di Co_3O_4 risultando in una diminuzione dello spessore della HAL e un aumento della resistenza del sensore.

Le probabili reazioni sono le seguenti (5), (6):



L'azoto si ossida, cambiando il proprio numero di ossidazione che aumenta, passando da -3, come è nell'ammoniaca a +2 in NO, con conseguente rilascio di elettroni che si ricombinano con le lacune [20].

Quando il sensore è esposto al gas riducente, quindi, la zona di accumulo delle lacune si riduce e aumenta la resistenza del sensore. Quanto detto è illustrato in maniera semplificata in Figura 3.8

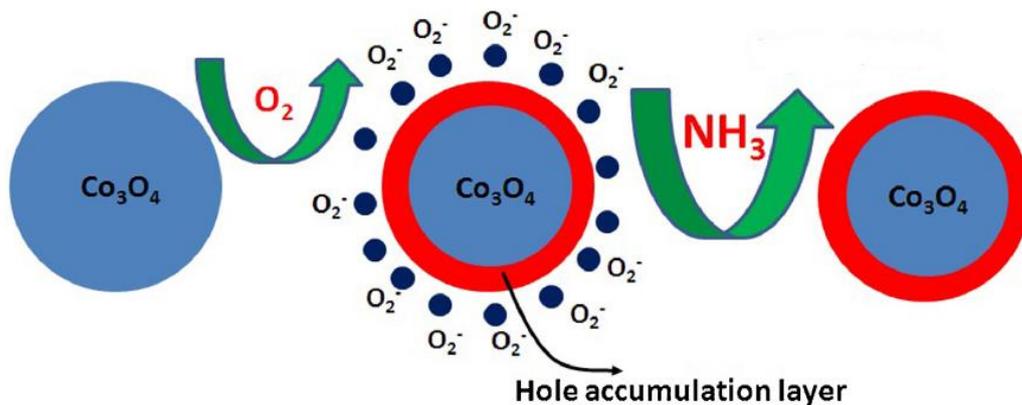


Figura 3.8. Schema dei fenomeni di adsorbimento delle molecole di ossigeno atmosferico sulla superficie dell'ossido di cobalto scaldato e di ossidazione dell'ammoniaca [23].

In un semiconduttore di tipo n invece la conduzione elettrica è affidata agli elettroni. I due diversi meccanismi di conduzione portano ad avere risposte differenti ai gas per sensori di tipo n e di tipo p. In particolare, la risposta di un ossido semiconduttore di tipo p è minore, approssimabile alla radice quadrata della risposta di un sensore di tipo n avente la medesima configurazione morfologica [21]. Ad ogni modo gli ossidi semiconduttori di tipo p hanno un certo numero di vantaggi, come: una risposta maggiore verso composti organici volatili meno reattivi e temperature

di lavoro più basse. Molti ossidi semiconduttori di tipo p si sono mostrati promettenti per la loro elevata selettività, anche verso agenti inquinanti molto poco reattivi quali toluene e xylene, mostrandosi adatti per la rilevazione di più gas con un unico sensore [22].

3.4 L'ossido di cobalto come sensore di ammoniaca

L'ossido di cobalto è un materiale promettente, impiegato nella produzione di batterie Li-ione, come catalizzatore, e come sensore di gas spesso usato per la sua selettività e la sua cinetica di rilevazione. Per la rilevazione di gas, l'ossido di cobalto viene riscaldato e portato a temperature fino a 300 °C. Indagare nuovi e più efficaci sensori chimici allo stato solido per il monitoraggio di basse concentrazioni di ammoniaca in aria costituisce oggi un campo di ricerca di grande interesse, poiché sono molti gli ambiti in cui essi trovano applicazione, alcuni esempi sono il settore automobilistico, il settore industriale, quello ambientale per il controllo della qualità dell'aria e la diagnostica medica.

Uno dei meccanismi maggiormente usati per la rilevazione dell'ammoniaca è basato sui sensori resistivi che usano vari ossidi metallici semiconduttivi, quali l'ossido di zinco ZnO, l'ossido di tungsteno WO₃, l'ossido di indio In₂O₃, gli ossidi di zirconio (ZrO₂) e vanadio (V₂O₅) e infine l'ossido di cobalto Co₃O₄. Quest'ultimo ha suscitato molto interesse a causa delle sue buone caratteristiche di elevata resistenza alla corrosione, non tossicità ed elevata reperibilità del materiale grezzo [23].

L'ossido di cobalto, noto anche con il nome di *Spinello di cobalto* o *Tetrossido di tricobalto* (IUPAC), è un composto di colore nero e dalla consistenza polverosa, la cui formula bruta è Co₃O₄. Gli stati di ossidazione del cobalto sono +2 e +3 (fanno eccezione solo pochi casi) e nell'ossido di cobalto sono presenti entrambi: Co^{II}Co^{III}O₄: è perciò un ossido misto CoO-Co₂O₃. È un semiconduttore di tipo p e il suo *band gap* è fortemente influenzato dalla dimensione e dalla forma dei suoi cristalli.

3.5 Preparazione del sensore

Il sensore con l'ossido di cobalto è preparato in due fasi:

1. Screen printing degli elettrodi in platino sul substrato di allumina e successivo firing a 980 °C per 18 min al fine di ottenere l'optimum di conducibilità e di adesione del circuito di platino
2. Screen printing dell'inchiostro di ossido di cobalto (due stese) utilizzando il solvente emflow e il legante temporaneo PVB (polivinilbutirrale) sugli elettrodi e successivo firing a 700 °C per 1 h.

È possibile osservare in Figura 3.9 uno schema del sensore, a sinistra è riportata la faccia frontale e le principali dimensioni, a destra invece la sezione trasversale con gli spessori dei vari strati.

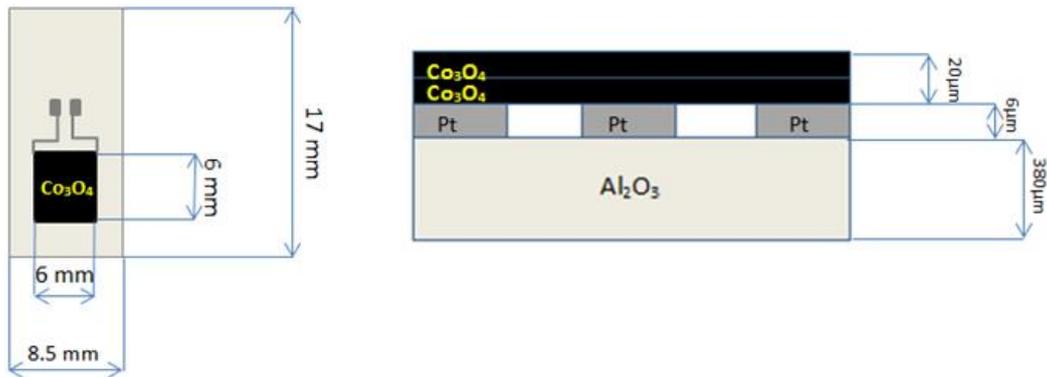


Figura 3.9. Schema del sensore con l'ossido di cobalto, a sinistra la faccia frontale, a destra la sezione trasversale con le quote principali.

3.6 La stampa serigrafica come tecnica di deposizione degli elettrodi e di stesura dell'ossido

La serigrafia è la tecnica adottata per la deposizione degli elettrodi in platino (Pt) sul substrato ceramico di allumina (Al_2O_3) e per la successiva stesura dei due strati di ossido di cobalto sugli elettrodi. L'origine del termine "serigrafia" è da ricercarsi nelle parole *seri* (parola di origine latina indicante la *seta*) e $\gamma\rho\alpha\phi\epsilon\upsilon\upsilon$ (gràphein dal greco, *scrivere*) poiché i primi tessuti serigrafici erano in seta. Il tessuto serigrafico costituisce una vera e propria maschera, con regioni impermeabili all'inchiostro e zone che rimangono permeabili e che formano il disegno che si desidera trasferire sul substrato. Si tratta di una tecnica permeografica di stampa e consiste nel depositare poche gocce di inchiostro sul tessuto impermeabilizzato in prossimità del disegno poco prima del passaggio di un pressatore, la racla, che durante la sua corsa esercita la pressione necessaria alla permeazione dell'ink serigrafico sul substrato. L'inchiostro può pertanto depositarsi sulla superficie di stampa del substrato, che si trova al di sotto del quadro serigrafico. È una tecnica versatile che permette un buon controllo dello spessore depositato e consente inoltre di utilizzare inchiostri di diversa natura e composizione.

3.7 Deposizione degli elettrodi in platino sul substrato ceramico

Gli elettrodi interdigitati in platino (5545-LS, ESL, King of Prussia, PA, USA) vengono serigrafati su un substrato ceramico di allumina α (Coors Tek, Golden, CO, USA, ADS-96, 96% allumina, 8.5x17mm) grazie all'impiego della specifica maschera in resina polimerica fotosensibile a 325 mesh mostrata in Figura 3.10. Questi

elettrodi sono successivamente sottoposti a firing a 980 °C per 18 min (con rampe di riscaldamento di 2 °C/min e rampe di raffreddamento di 10 °C/min). Tale procedura permette di ottenere un'adesione di alta qualità e di ottimizzare allo stesso tempo la loro conduttività elettrica, in accordo con le raccomandazioni del produttore. Gli elettrodi hanno uno spessore di Pt di 6 µm, la distanza tra i pin è 450 µm e la distanza verticale tra i denti dei due pettini è 400 µm.



Figura 3.10. Maschera per la serigrafia degli elettrodi.

3.8 Stesura dell'ossido di cobalto sugli elettrodi

Una volta realizzati gli elettrodi si procede alla preparazione dell'ink serigrafico. L'inchiostro si prepara miscelando l'ossido di cobalto con un mezzo organico (etere monobutirrico etilenglicole, Emflow, Emca Remex, USA), per ottenere le corrette caratteristiche reologiche con la giusta viscosità e il polivinilbutirrale (PVB, Sigma Aldrich) che agisce come legante temporaneo per la polvere prima del trattamento termico.

La maschera serigrafica ha le medesime caratteristiche fisiche di quella usata per la realizzazione degli elettrodi a eccezione della geometria della regione permeabile che in questo caso è quadrata, di dimensioni 6x6mm. Ogni stesa ha uno spessore di 10 µm e si procede a realizzarne due. In Figura 3.11 è possibile osservare una fase del processo di screen printing, in cui la maschera è montata e l'ink di ossido di cobalto è stato appena steso, la racla infatti ha lasciato al suo passaggio una striscia di inchiostro scuro.

Dopo la stesura serigrafica il sensore si lascia ad asciugare a 80 °C per una notte, ed è in seguito sottoposto a firing a 700 °C per 1 h (con rampe di riscaldamento di 2 °C/min e rampe di raffreddamento di 10 °C/min).

In Figura 3.12 si riporta l'aspetto del sensore prima di questa fase (a sinistra) e dopo la stesura dell'ossido di cobalto (a destra).



Figura 3.11. Macchina serigrafica durante il processo di screen printing dell'ossido di cobalto.

3.9 Test sul sensore - Ricerca dell'optimum di temperatura

I semiconduttori presentano caratteristiche di sensibilità al gas altamente dipendenti dalla temperatura. Affinché avvengano i fenomeni descritti precedentemente legati alla conducibilità elettrica del materiale, l'ossido di cobalto deve essere portato a una temperatura superiore alla temperatura ambiente. Si dimostra necessario, pertanto, indagare le proprietà del sensore a diverse temperature al fine di ottenere quella ottimale. Si eseguono dei test, sottoponendo l'ossido a un flusso di aria secca

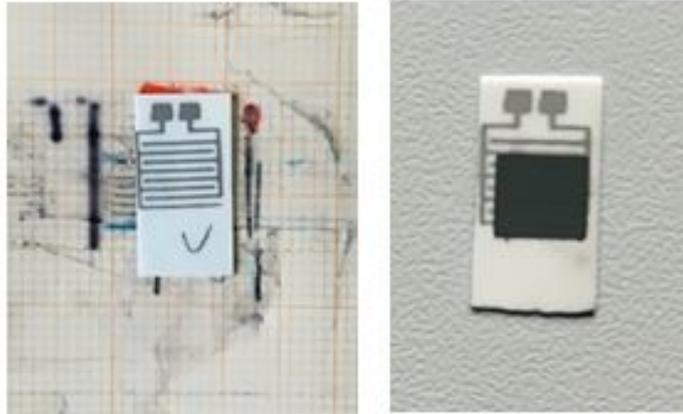


Figura 3.12. Sensore prima del processo di screen printing (a sinistra), sensore dopo la doppia stesa di ossido di cobalto (a destra).

in cui è fissata la concentrazione di ammoniaca a 50 ppm e si varia la temperatura all'interno del range (150 - 250) °C a passi di 25 °C.

La valutazione dei cinque test si basa sull'analisi delle risposte del sensore nei confronti dell'ammoniaca. Si definisce *risposta* R il rapporto tra l'impedenza del sensore usando un materiale di tipo p sottoposto a gas e l'impedenza dello stesso in aria secca (all'equilibrio) Z_g/Z_o quando il gas è una sostanza riducente. Alcuni esempi di gas riducenti sono: l'ammoniaca, il metano e il vapor d'acqua. Al contrario in presenza di sostanze ossidanti, quali ad esempio: l'ozono, il biossido di azoto e di carbonio, la risposta R si esprime come il rapporto Z_o/Z_g .

I risultati delle prove sono riassunti in Tabella 3.1, si leggono i valori di Z_o impedenza in aria secca, Z_g impedenza a 50 ppm di ammoniaca, R (Z_g/Z_o) risposta del sensore, tempi di risposta e tempi di recupero. È inoltre evidenziato il valore di temperatura risultato ottimale: è quella che presenta la risposta maggiore a 50 ppm di ammoniaca, e corrisponde a 225 °C.

Si definisce *tempo di risposta* il tempo che il sensore impiega a raggiungere il suo valore finale se è introdotto un agente esterno, mentre il tempo di recupero è il tempo necessario al sensore per ripristinare il suo valore iniziale. Il valore finale utile al calcolo dei tempi di risposta e di recupero sono ricavati come il 90% della differenza tra Z_g e Z_o .

Nel paragrafo successivo sono riportati i test effettuati a diverse concentrazioni di ammoniaca fissata la temperatura ottimale. Tali prove sono state eseguite in modo da poter studiare l'andamento della risposta R a diverse concentrazioni di gas per poterne tracciare la curva di calibrazione.

Tabella 3.1. Tabella con i risultati dei test condotti per la ricerca dell'optimum di temperatura. Si riportano i valori di temperatura T, l'impedenza prima dell'immissione dell'analita Z_0 , l'impedenza in presenza dell'analita Z_g , il tempo di risposta e il tempo di recupero.

T (C)	Z_0 (k Ω)	Z_g (k Ω)	R (Z_g/Z_0)	Response time (s)	Recovery time (s)
150	13.19	17.07	1.29	280	585
175	5.36	9.42	1.76	210	850
200	1.82	3.16	1.73	381	192
225	1.83	3.35	1.83	61	396
250	0.96	1.17	1.24	261	83

3.10 Test sul sensore - Cross-sensitivity

Una volta individuato l'optimum di temperatura del sensore, si effettuano test di cross-sensitivity per investigare la selettività del sensore nei confronti di gas differenti. Le risposte ai test di cross-sensitivity variano molto a seconda del materiale

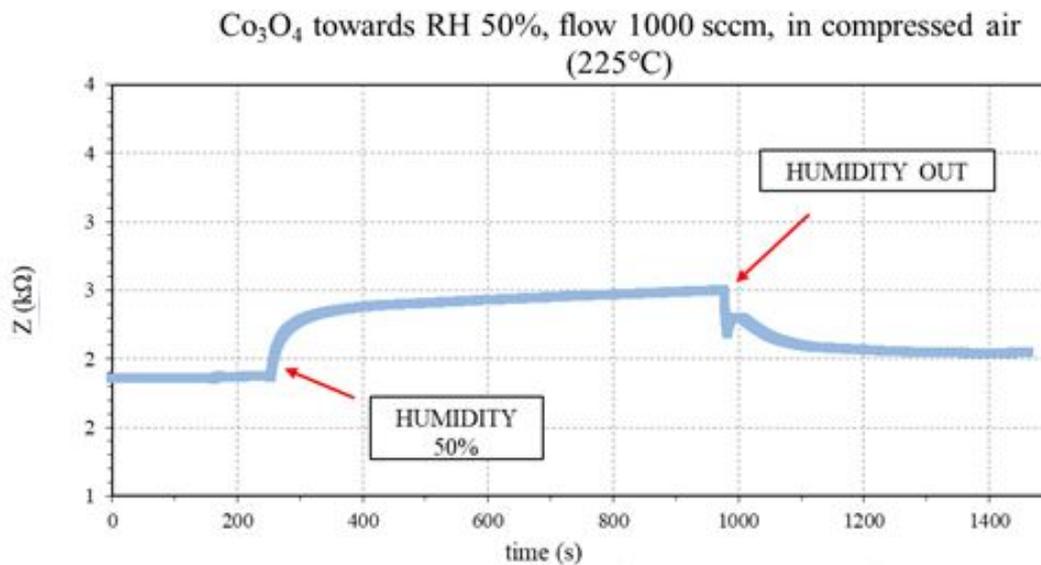


Figura 3.13. Andamento dell'impedenza dell'ossido di cobalto in aria umida al 50%.

in analisi. Tale prova è utile per valutare la reazione del sensore a gas diversi da quello che si intende rilevare e che potrebbero causare effetti inaspettati, diversi dalla reazione che il sensore avrebbe se fosse esposto solamente al gas target.

Si espone, pertanto, l'ossido di cobalto a un flusso di aria umida al 50%. L'acqua si comporta da riducente a valori di umidità relativamente bassi, causando un aumento di impedenza nel sensore nel momento in cui si porta a contatto con l'ossido. L'andamento dell'impedenza nelle condizioni appena illustrate è riportato in Figura 3.13.

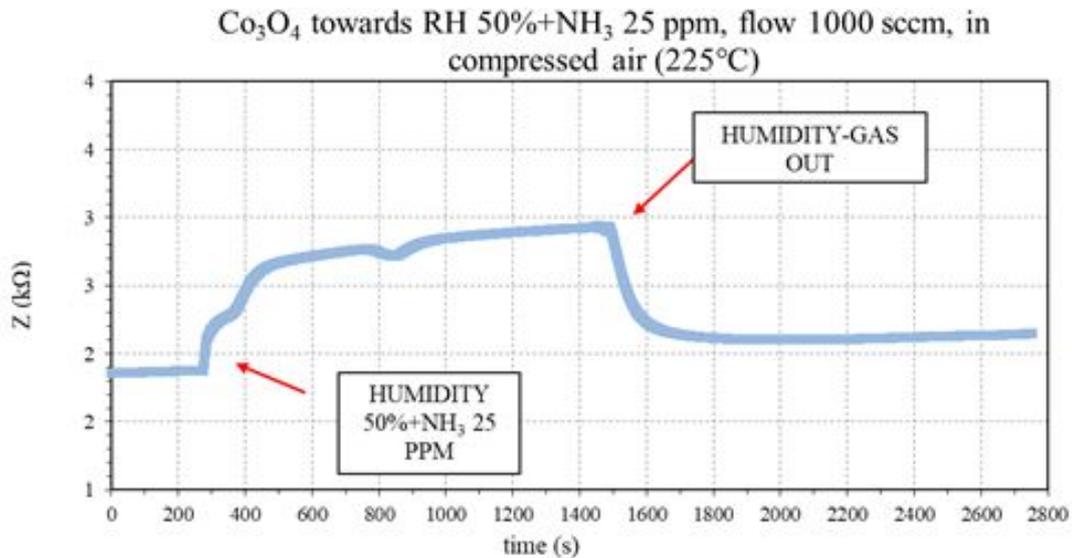


Figura 3.14. Andamento dell'impedenza dell'ossido di cobalto in presenza di ammoniaca 25 ppm e 50% RH.

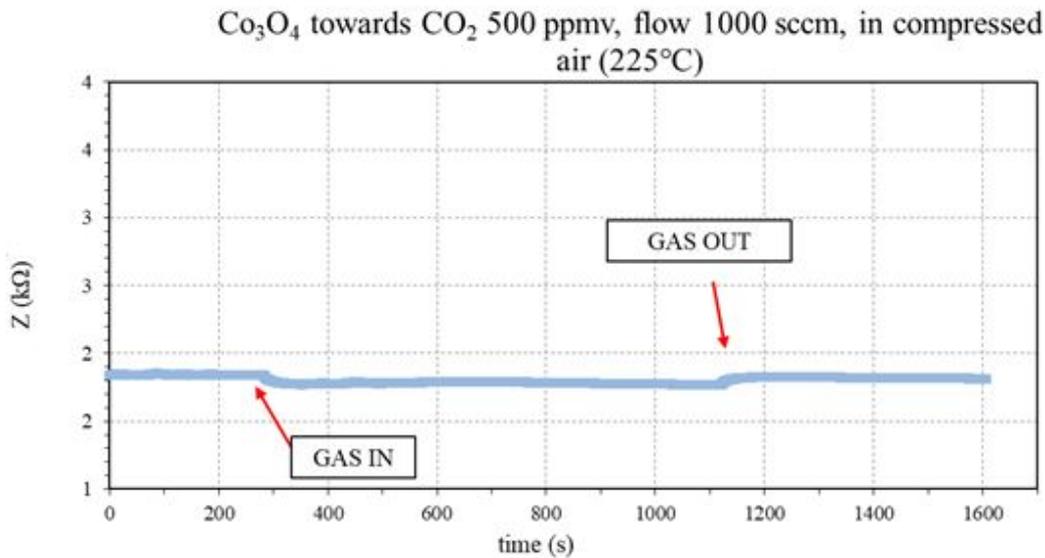


Figura 3.15. Andamento dell'impedenza dell'ossido di cobalto in presenza di anidride carbonica in concentrazione 500 ppm.

Per il test successivo si espone il sensore all'ammoniaca in concentrazione 25 ppm al 50% di umidità relativa per valutare l'effetto additivo di due gas riducenti e possibili effetti di competizione tra i due. Come previsto l'effetto combinato delle due sostanze riducenti causa un aumento dell'impedenza. Si ottiene una risposta maggiore rispetto al caso precedente in cui l'acqua era l'unico agente esterno a cui era esposto il sensore, come mostrato in Figura 3.14.

L'ossido di cobalto è successivamente testato in presenza di CO_2 a 500 ppm, concentrazione leggermente superiore a quella ambientale. Come è possibile osservare

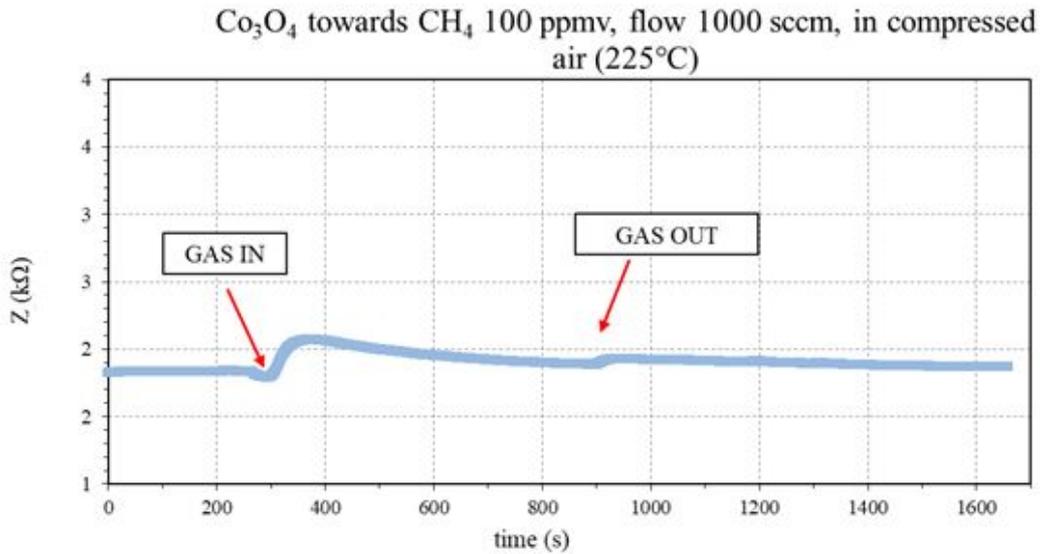


Figura 3.16. Andamento dell'impedenza dell'ossido di cobalto in presenza di metano 100ppm

dalla Figura 3.15, essa è un agente ossidante, che tende ad abbassare l'impedenza del sensore quando somministrata, e la risposta alla CO_2 risulta bassa, data la variazione del 4% tra valore iniziale e finale.

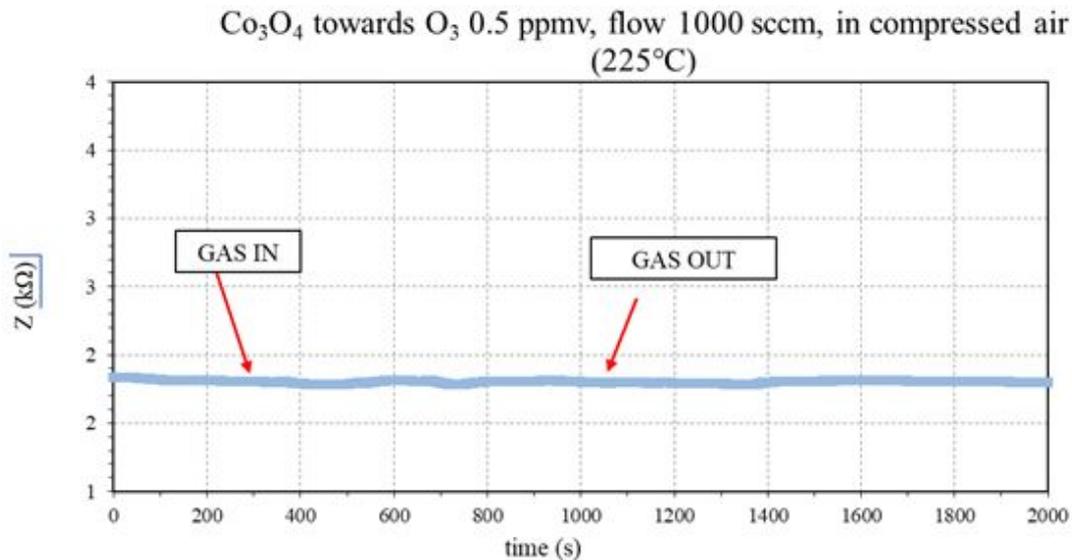


Figura 3.17. Andamento dell'impedenza dell'ossido di cobalto in presenza di ozono 0.5ppm

Negli ultimi due test si valutano le risposte del'ossido di cobalto in presenza di 100 ppm di CH_4 in aria secca, come è possibile osservare in Figura 3.16. e in presenza di ozono in concentrazione 0.5 ppm (Figura 3.17) rispettivamente.

3.11 Prove sul sensore in aria secca a diverse concentrazioni di ammoniaca

Per lo scopo desiderato il range di concentrazioni di ammoniaca su cui si eseguono i test in aria secca sono (1 - 5) ppm in quanto tale composto è presente nel respiro di un individuo sano tra (0.7 - 0.8) ppm (la condizione più vicina ricreabile in laboratorio è 1ppm) e nel respiro di un individuo malato tra (3 - 4) ppm (si sceglie come riferimento 5 ppm).

I risultati ottenuti in queste condizioni sono riportati in maniera riassuntiva in Tabella 3.2. Per ciascuna concentrazione testata sono specificati Z_0 , Z_g , R (Z_g/Z_0) risposta del sensore, tempo di risposta e tempo di recupero.

Tabella 3.2. Tabella con i risultati dei test a diverse concentrazioni di ammoniaca a 225°C. Si riportano i valori di concentrazione di NH_3 , l'impedenza prima dell'immissione dell'analita Z_0 , l'impedenza in presenza dell'analita Z_g , il tempo di risposta e il tempo di recupero.

$[\text{NH}_3]$ (ppm)	Z_0 (k Ω)	Z_g (k Ω)	R (Z_g/Z_0)	Response time (s)	Recovery time (s)
1	10	13	1.29	304	759
2.5	9.25	12.3	1.33	461	467
5	8.28	11	1.34	103	329

I grafici delle tre prove eseguite sono presentati nel seguito. Per ciascuna concentrazione di ammoniaca testata sono riportati gli andamenti di impedenza e capacità, ciò permette di osservare che i valori di impedenza sono effettivamente valori di resistenza in quanto il sensore non varia la sua capacità. Da questo momento il sensore a base di ossido di cobalto sarà considerato puramente resistivo. Si riporta in Figura 3.18 l'andamento dell'impedenza del film di ossido di cobalto sotto 1ppm di NH_3 in aria secca e in Figura 3.19 l'andamento della capacità di Co_3O_4 nelle medesime condizioni. Come già anticipato, il sensore ha un comportamento puramente resistivo, non si verifica infatti nessuna variazione della capacità. Per quanto la concentrazione di ammoniaca sia bassa, il sensore risponde in maniera significativa variando la sua resistenza.

Un secondo test si conduce rimanendo in condizione di aria secca, testando la risposta del sensore quando è esposto a una concentrazione superiore, in particolare 2.5 ppm di ammoniaca. Si riporta l'andamento dell'impedenza in Figura 3.20 e quello della capacità in Figura 3.21. Tali grafici confermano quanto osservato nel test precedente. Il sensore presenta una risposta maggiore rispetto alla prima prova, perchè esposto a concentrazione maggiore.

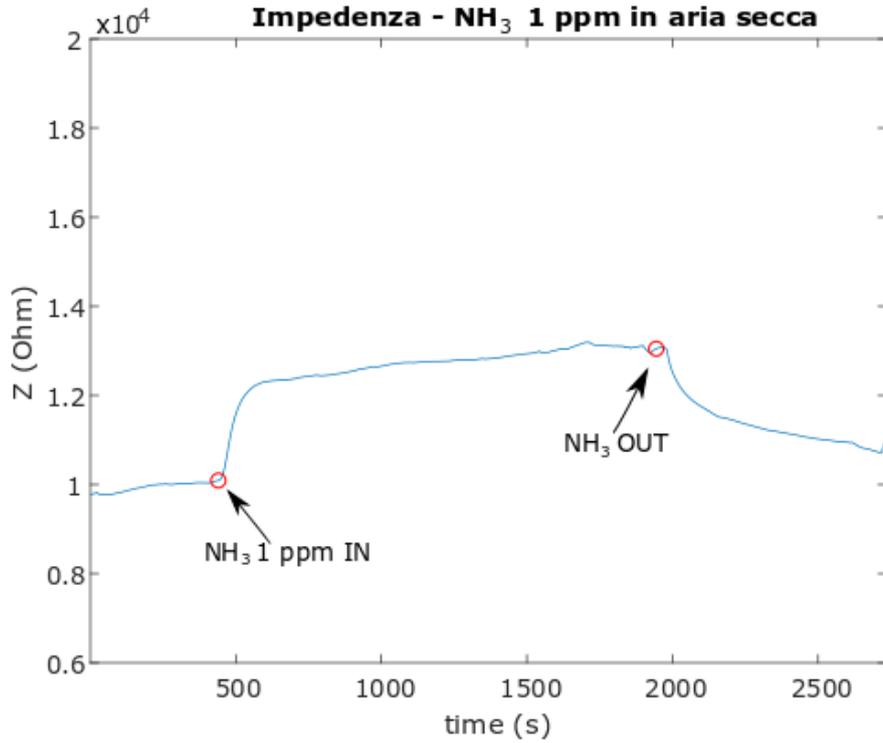


Figura 3.18. Andamento dell'impedenza del sensore in aria secca, testato a 1ppm di ammoniaca

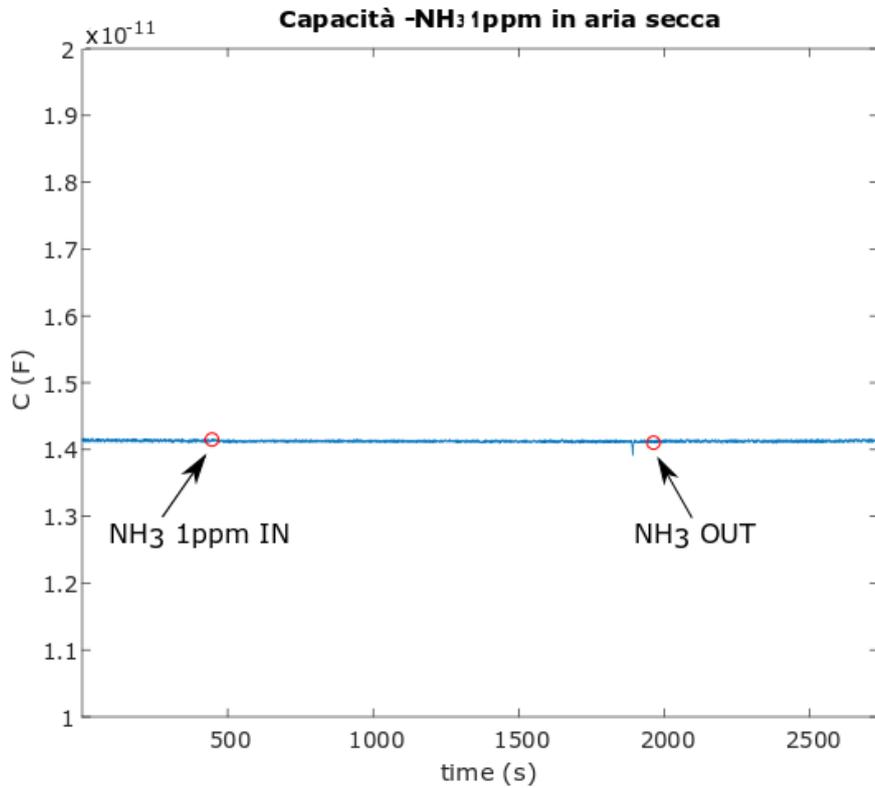


Figura 3.19. Andamento della capacità del sensore in aria secca a 1ppm di ammoniaca.

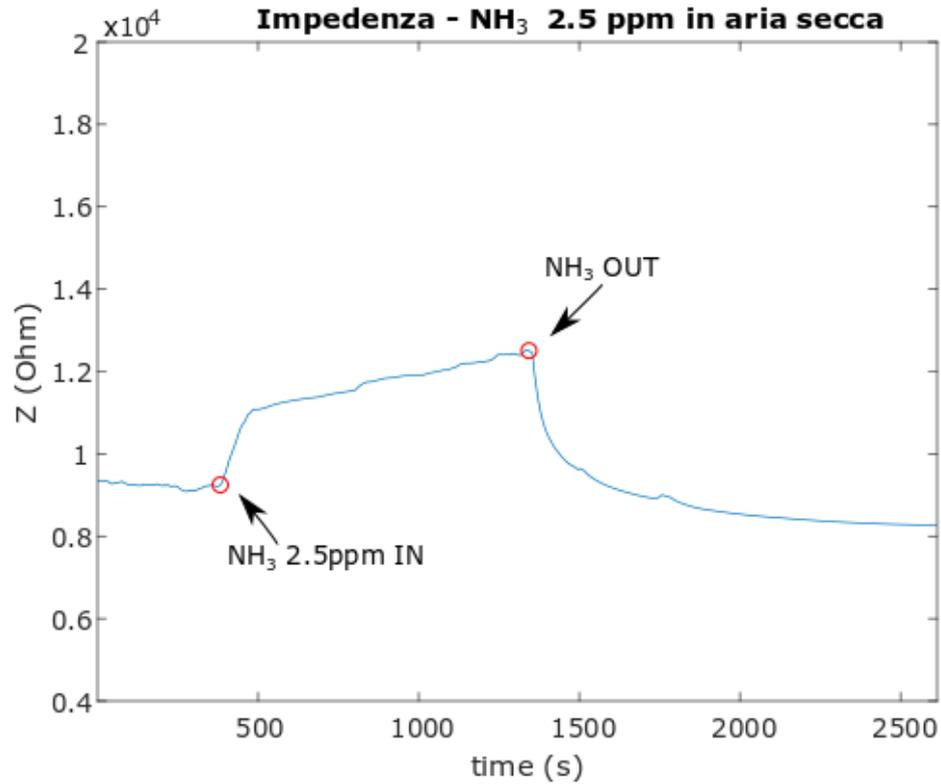


Figura 3.20. Andamento dell'impedenza del sensore in aria secca a 2.5 ppm di ammoniaca.

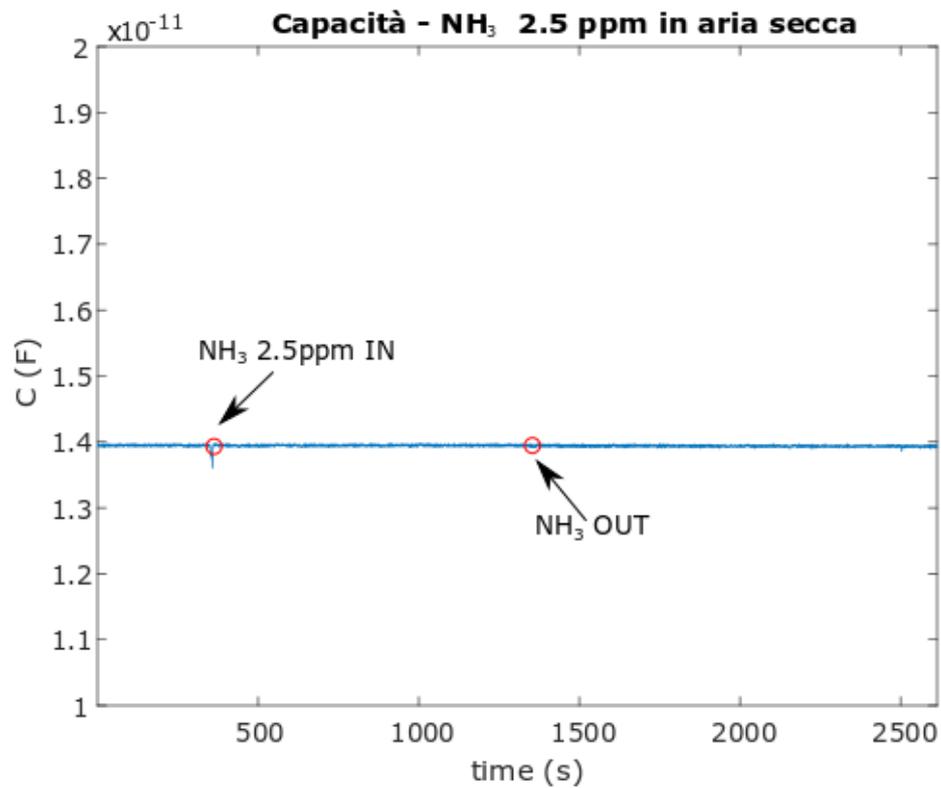


Figura 3.21. Andamento della capacità del sensore in aria secca a 2.5 ppm di ammoniaca.

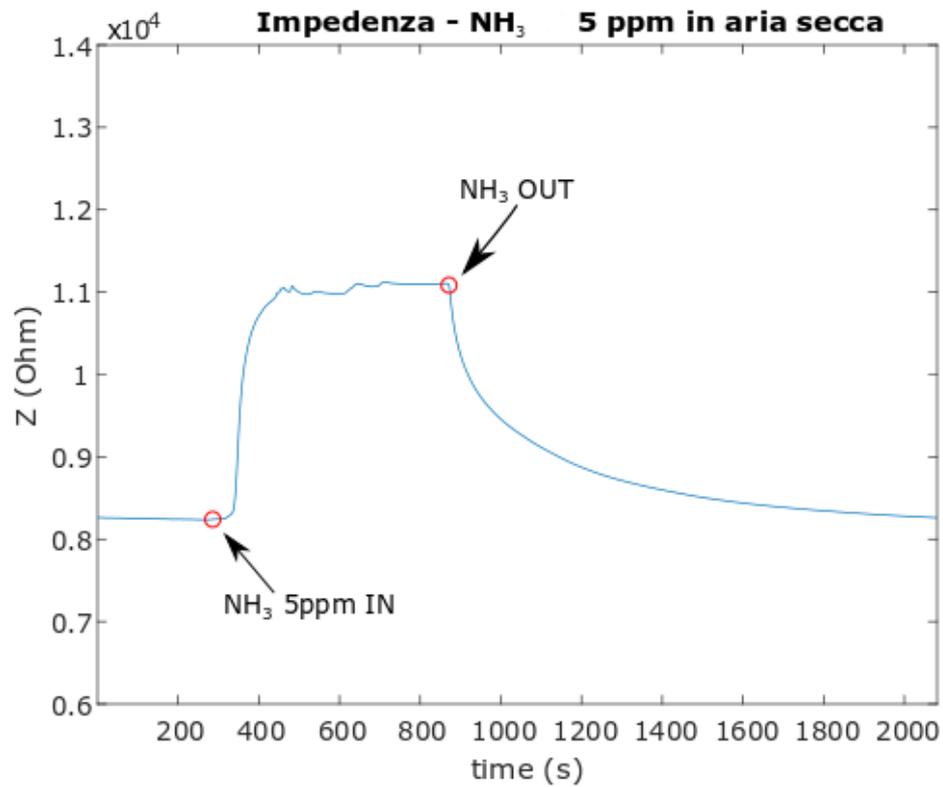


Figura 3.22. Andamento dell'impedenza del sensore in aria secca a 5 ppm di ammoniaca.

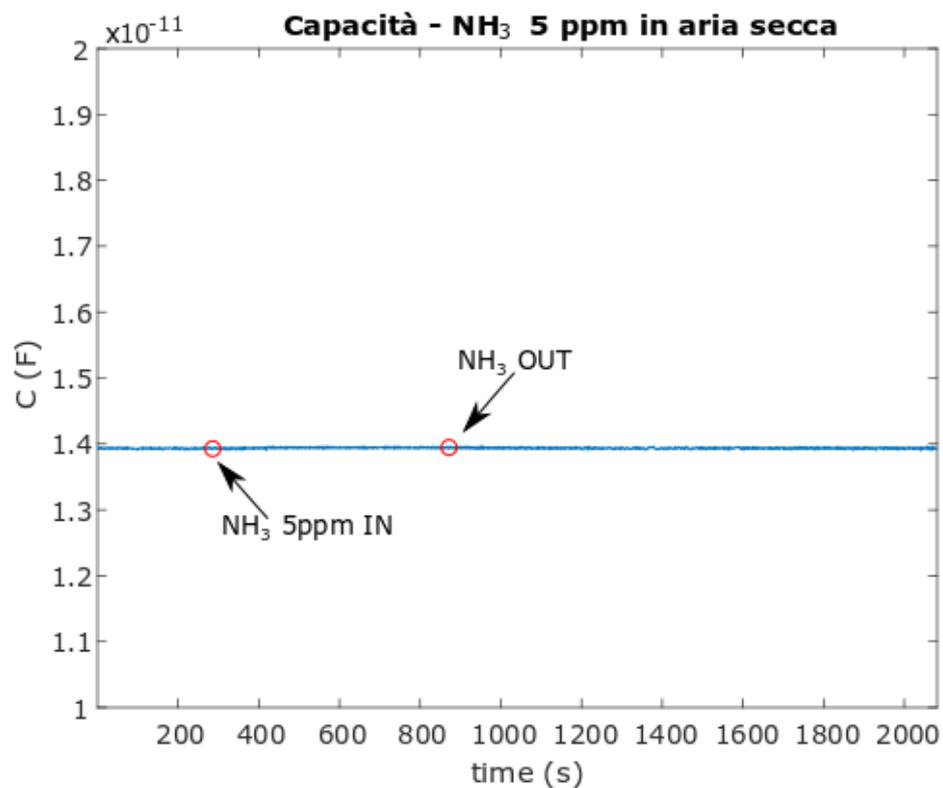


Figura 3.23. Andamento della capacità del sensore in aria secca a 5 ppm di ammoniaca.

Per concludere i test in aria secca, infine, si valuta la risposta sotto 5 ppm di ammoniacca. Tale concentrazione infatti corrisponde a quella presente tipicamente nel respiro di un soggetto in condizioni patologiche. La base line è ottenuta in aria secca, in Figura 3.22 è possibile osservare come varia l'impedenza del sensore e valutare pertanto la risposta R come Z_g/Z_o . In Figura 3.23 si presenta invece l'andamento della capacità.

A partire dalle tre prove, se ci si basa sui grafici relativi alla resistenza del sensore, si possono calcolare le tre risposte R come Z_g/Z_o . Esse sono riassunte in Tabella 3.2, risulta interessante tracciare una curva di calibrazione passante per i tre punti che permetta di mettere in relazione i valori di concentrazione di ammoniacca con la risposta del sensore, in Figura 3.24 è infatti rappresentata R in aria secca a 225 °C in funzione delle tre concentrazioni.

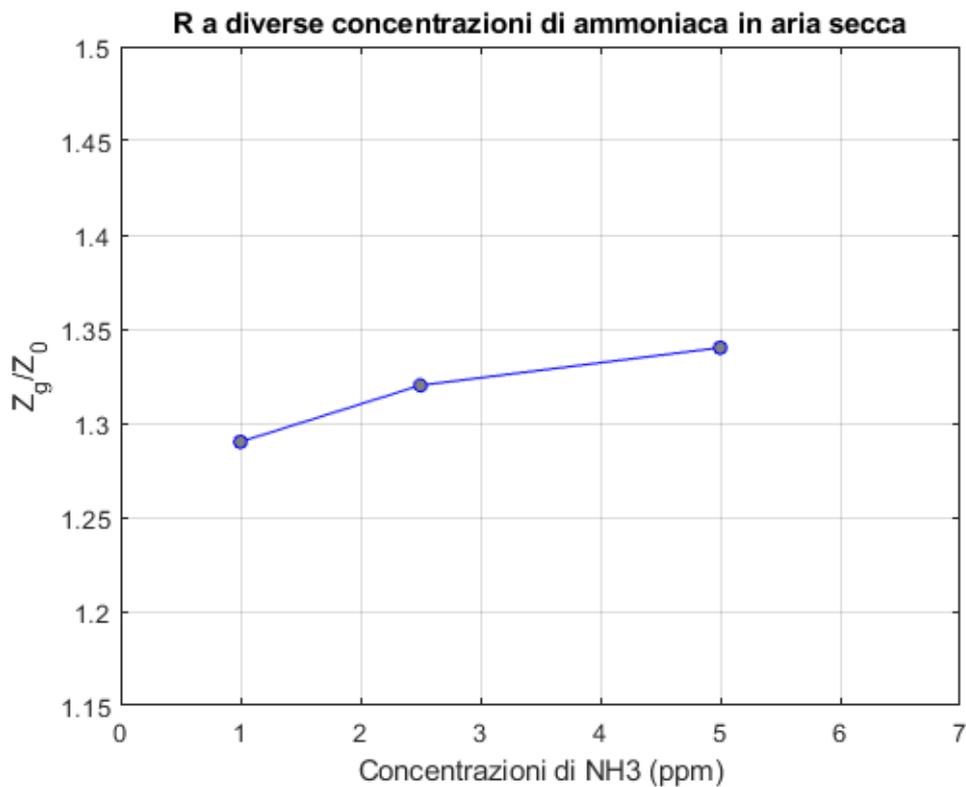


Figura 3.24. Retta di calibrazione in aria secca. Si traccia una retta passante per i tre punti corrispondenti alle risposte del sensore in funzione delle concentrazioni di ammoniacca a cui è esposto in aria secca a 225°C.

3.12 Risposta del sensore esposto a elevata umidità relativa (95%RH)

L'esalato è un composto molto complesso, a elevata umidità relativa, in genere tra 90%RH e 95%RH, ma può anche raggiungere valori più elevati. Le prove condotte in aria secca presentano dei limiti, le condizioni testate sono lontane dalle reali

caratteristiche dell'esalato. Per avere un'idea di come si comporta il sensore in presenza di una elevata percentuale di umidità relativa si presenta un grafico in cui la base line è in aria secca, dopo circa 300 s di acquisizione si fornisce aria umida al 95%RH. La risposta è pari al 40%, valutata come:

$$\frac{|Z_g - Z_o|}{Z_o} * 100 \quad (7)$$

A differenza di quanto registrato nel test a 50%RH (Figura 3.25) il sensore esposto a 95%RH mostra una diminuzione di impedenza, si osserva un comportamento opposto, legato al fatto che al 95%RH le molecole d'acqua condensano e ciò causa un aumento della conducibilità. Per completezza si include in Figura 3.26 anche l'andamento della capacità nelle medesime condizioni di test.

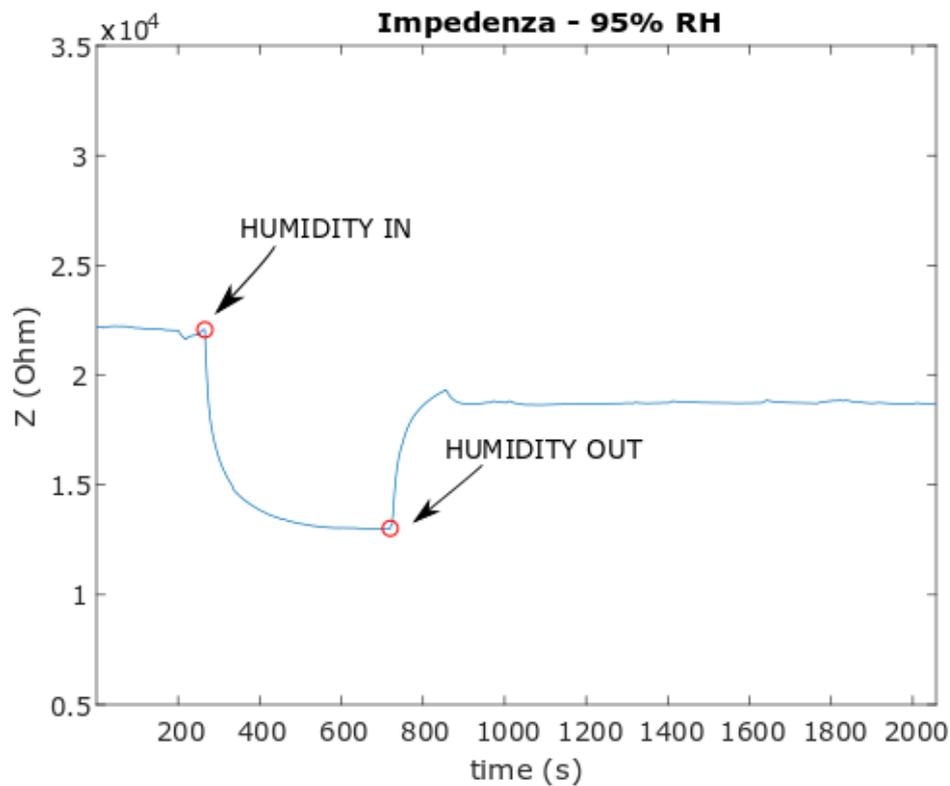


Figura 3.25. Andamento dell'impedenza del sensore quando esposto per circa 7 min a umidità relativa 95%RH.

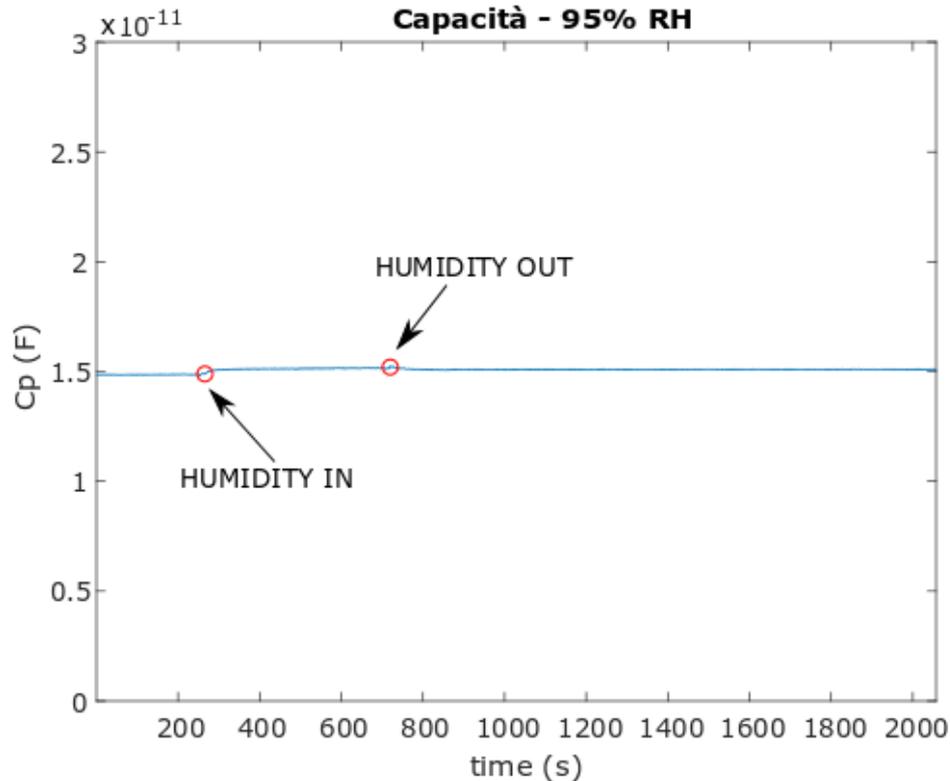


Figura 3.26. Andamento della capacità del sensore quando esposto per circa 7 min a umidità relativa 95%RH.

3.13 Test sulla condizione "modello" di individuo sano - NH_3 1ppm + 95%RH

L'individuo sano, per quanto discusso finora, riporta livelli di ammoniaca nell'esalato prossimi a 1ppm. Si propone un nuovo test, presentato sul grafico in Figura 3.27 in cui si rappresenta l'impedenza del sensore, la linea di base è in aria secca, dopo circa 300 s si inseriscono contemporaneamente nella camera ermetica 1ppm di ammoniaca e umidità relativa al 95%RH. Risulta evidente l'effetto dell'elevata percentuale di vapor d'acqua, che causa un abbassamento dell'impedenza del 38%, valutato come in (7).

3.14 Test sulla condizione "modello" di individuo malato - NH_3 5ppm + 95%RH

L'individuo affetto da disfunzioni legate al fegato di norma presenta valori più elevati di ammoniaca nel respiro. Essa è presente in concentrazioni prossime a 5 ppm. La prova rappresentata nel grafico in Figura 3.28 è condotta in maniera simile alla precedente, la linea di base è in aria secca e approssimativamente dopo 300 s dall'inizio del test si inseriscono contemporaneamente 5 ppm di ammoniaca e aria umida al 95%RH.

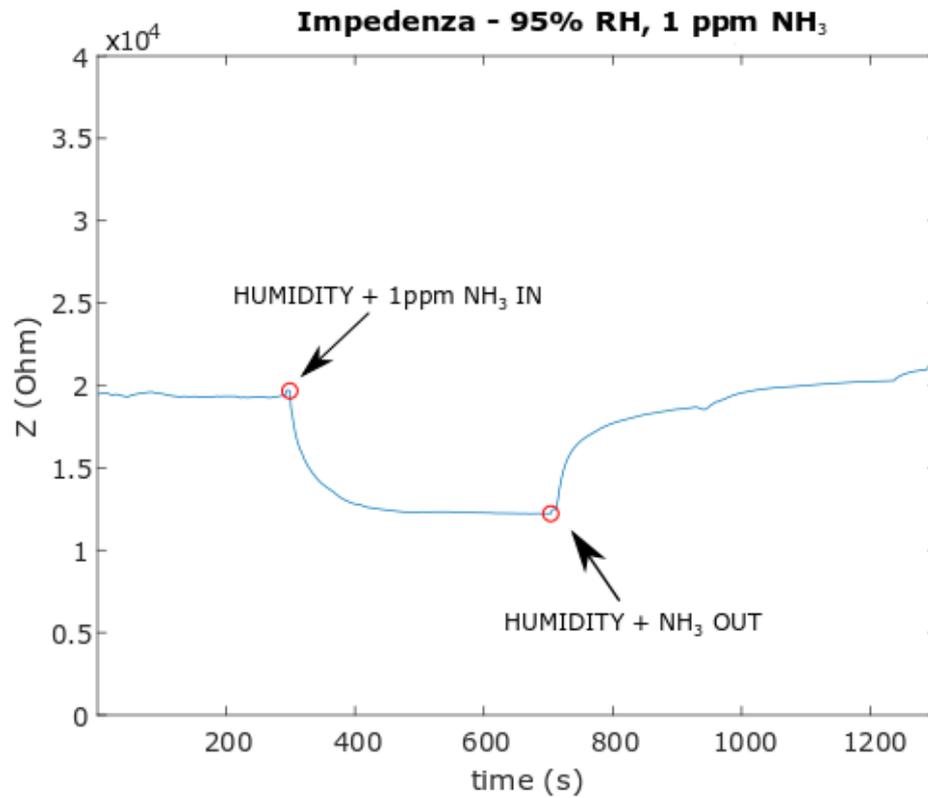


Figura 3.27. Andamento dell'impedenza del sensore, testato a 1ppm di ammoniaca e 95%RH.

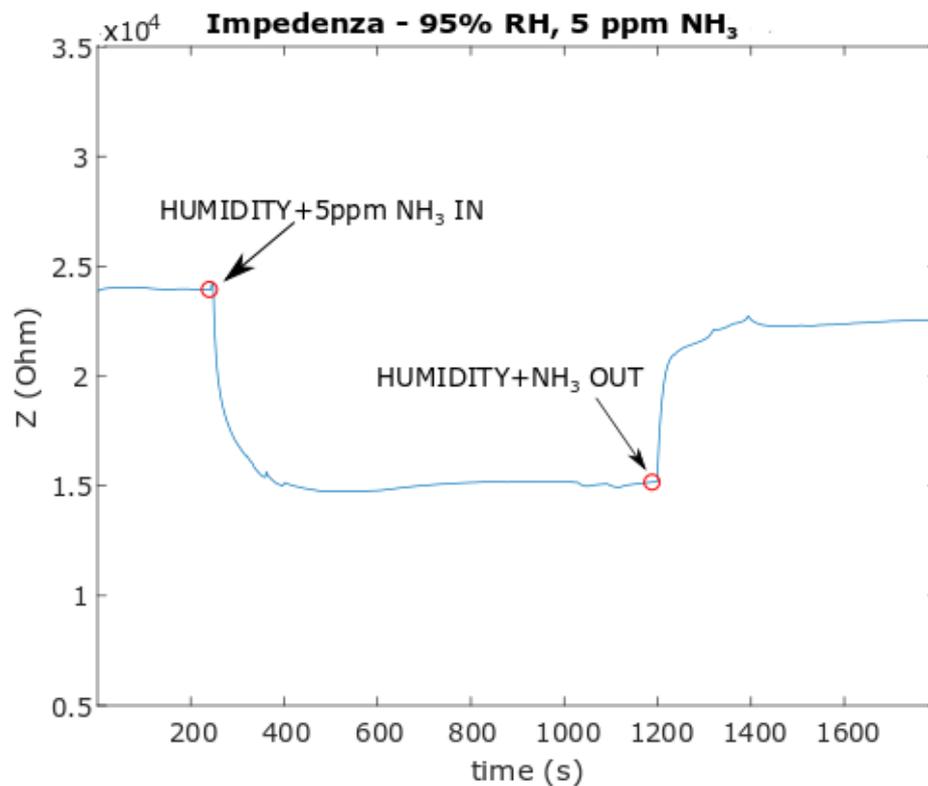


Figura 3.28. Andamento dell'impedenza del sensore, testato a 5ppm di ammoniaca e 95%RH.

Anche in questo caso è evidente l'effetto dell'abbassamento di impedenza dovuto ai fenomeni di condensazione delle molecole d'acqua, che comunque è inferiore rispetto al caso precedente. Si registra, infatti, una diminuzione di impedenza pari al 36% (valutato come in (7)). Tale dato permette di fare una considerazione: aumentando la concentrazione di ammoniaca a 5 ppm, il sensore, sebbene risente dell'elevata umidità, mostra anche una risposta verso l'ammoniaca. Essa, infatti, poiché è una specie chimica riducente, causa un aumento dell'impedenza del sensore, che in condizioni di elevata umidità relativa si traduce in un minore abbassamento della sua impedenza.

3.15 La curva di calibrazione

La curva di calibrazione è un diagramma su cui si legge la risposta del sensore al variare della concentrazione della sostanza da rilevare, in questo caso l'ammoniaca. Per costruirla si eseguono delle prove, in cui il sensore è sottoposto a delle concentrazioni note di analita, si calcola la risposta per ciascun test e si riporta sul grafico. Nel momento in cui il sensore è esposto a una concentrazione di ammoniaca incognita, è possibile calcolare la risposta del sensore in quelle condizioni, usare la curva di calibrazione, interpolare e quindi valutare la concentrazione dell'analita che si vuole misurare.

3.15.1 Curva di calibrazione a 99%RH per 1ppm, 2.5ppm, 5ppm di ammoniaca

Per tracciare la retta di calibrazione al 99%RH si conducono tre test in aria umida ricreando una linea di base al 99%RH ed esponendo il sensore una volta a 1ppm, una volta a 2.5ppm, e infine a 5ppm di ammoniaca. Si testa il caso più al limite, in cui il valore di umidità relativa dell'aria è prossimo al limite superiore, 99%RH. I risultati si riportano in Tabella 3.3, dove si leggono le concentrazioni di ammoniaca e le corrispondenti risposte del sensore R (Z_g/Z_o). A partire dalle tre risposte ottenute, si traccia la retta di calibrazione che permette di ricavare dai valori di R le rispettive concentrazioni di ammoniaca (Figura 3.29).

Tabella 3.3. Tabella con le risposta del sensore $R(Z_g/Z_o)$ e le corrispondenti concentrazioni di ammoniaca al 99%RH.

$[NH_3]$ (ppm)	R (Z_g/Z_o)
1	1.009
2.5	1.02
5	1.04

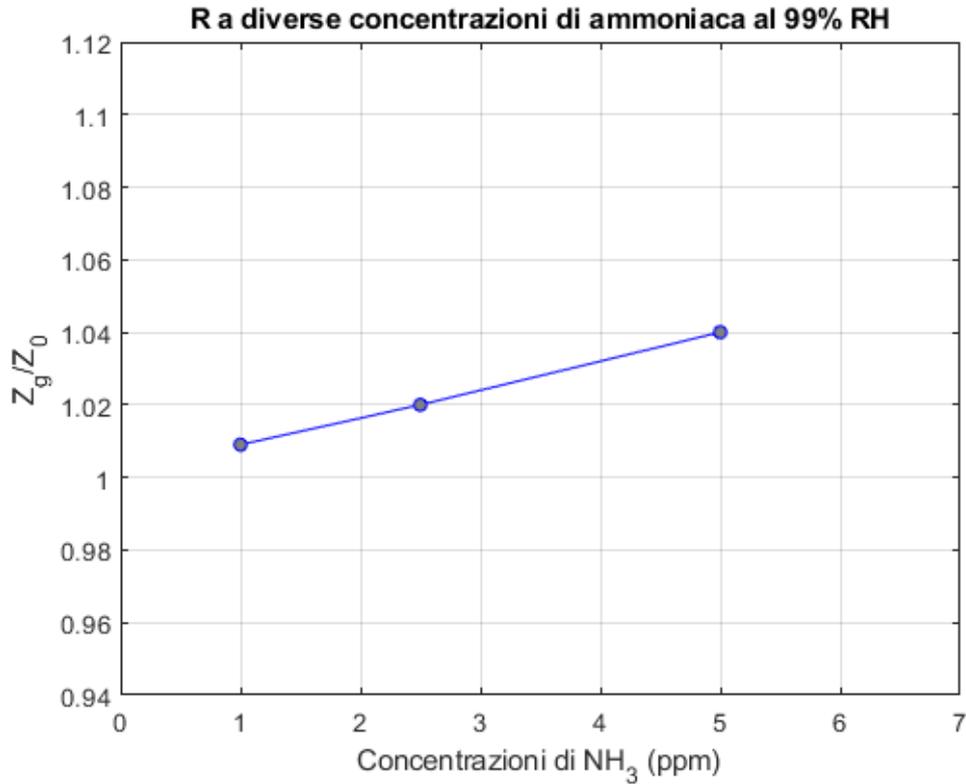


Figura 3.29. Retta di calibrazione. Risposta del sensore in funzione delle concentrazioni di ammoniaca al 99%RH.

3.15.2 Curva di calibrazione a 90%RH per 1ppm, 2.5ppm, 5ppm di ammoniaca

Infine, si ripete la prova fissando un valore inferiore di umidità relativa (90%RH) e testando tre concentrazioni di ammoniaca: 1ppm, 2.5ppm e 5ppm. In Tabella 3.4 si riportano i valori di R e le concentrazioni corrispondenti, in Figura 3.30 è mostrata la retta di calibrazione.

Tabella 3.4. Tabella con le risposta del sensore R(Z_g/Z_o) e le corrispondenti concentrazioni di ammoniaca al 90%RH.

[NH ₃] (ppm)	R (Z_g/Z_o)
1	1.02
2.5	1.04
5	1.08

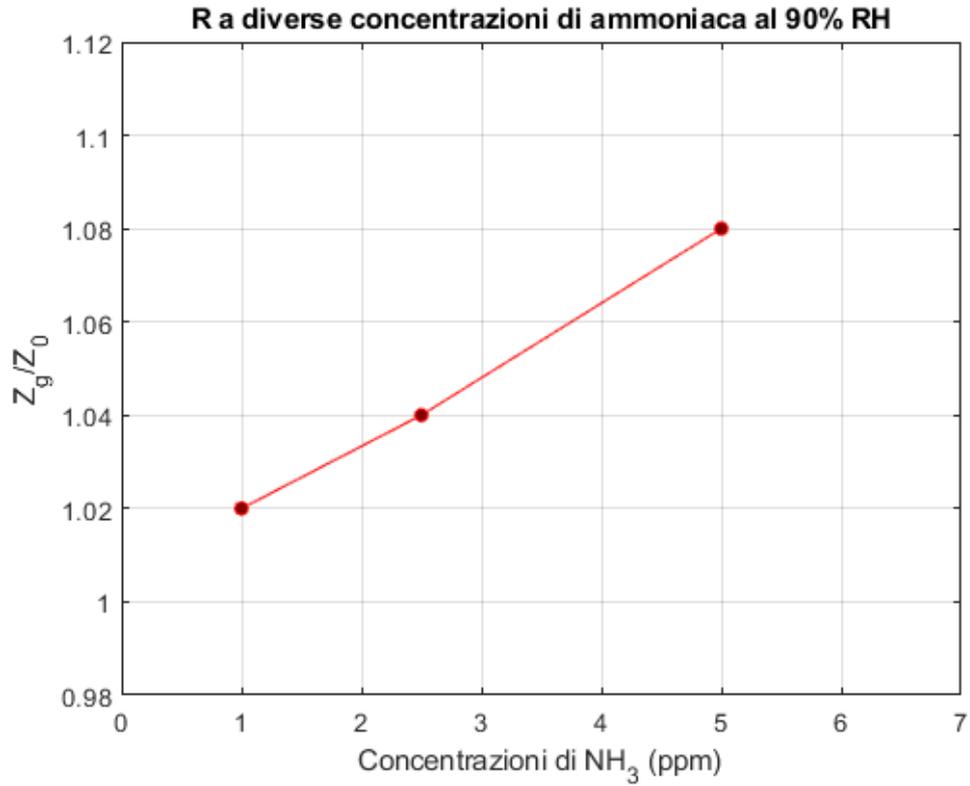


Figura 3.30. Retta di calibrazione. Risposta del sensore in funzione delle concentrazioni di ammoniaca al 90%RH.

Il biochar

Il termine "*biochar*" (dal greco *βίος*, vita e dall'inglese *char* o *charcoal*, carbone), coniato dalla International Biochar Initiative (IBI), dà il nome a un tipo di carbone vegetale che trova utilizzo in svariati campi, principalmente in agricoltura e nella gestione dell'ambiente. Si tratta di un materiale poroso ad elevato contenuto di carbonio ottenuto dalla pirolisi di biomasse di origine diversa e di altri rifiuti biologici [24].

In Figura 5.11 è mostrato l'aspetto tipico del biochar, di colore nero e consistenza granulare.



Figura 4.1. Aspetto del biochar [25].

4.1 Le proprietà del biochar

Le proprietà del biochar dipendono in maniera esclusiva dal tipo materiale da cui ha origine e dal processo di produzione subito. Tali processi sono principalmente due: la pirolisi e la gassificazione, mentre la biomassa organica di partenza può essere molto varia, alcuni esempi sono: cippato e pellet, corteccia, paglia, gusci di noce e lolla di riso, bagassa, fanghi di depurazione.

4.1.1 Il processo di gassificazione

La gassificazione è un processo di degradazione termochimico, al termine del quale a partire da materiale ricco in carbonio si ottengono composti gassosi come l'idrogeno, il metano e il monossido di carbonio, la miscela gassosa ottenuta prende il nome di *syngas* o "gas di sintesi" e costituisce essa stessa un combustibile. La gassificazione avviene a temperature superiori a 800 °C, in presenza di un agente ossidante e al termine si ha una produzione di carbone minore rispetto al processo di pirolisi.

4.1.2 Il processo di pirolisi

La pirolisi è un processo di scissione termochimica di materiale organico, condotto in un ambiente in cui è del tutto assente l'agente ossidante. La pirolisi causa la degradazione dei legami chimici originari e di conseguenza al termine si ottengono composti chimici più semplici. Si tratta di un processo endotermico e il calore richiesto deriva principalmente dalla combustione dei prodotti stessi di reazione. Nella pirolisi la temperatura e la velocità di riscaldamento giocano un ruolo fondamentale, in quanto da queste dipendono le caratteristiche e la quantità del prodotto finale. Le caratteristiche del biochar, influenzate dalla temperatura di pirolisi, sono:

- Il tenore di carbonio fisso, di ceneri e di sostanza volatile
- La dimensione dei granelli, l'area superficiale, il volume totale dei pori e la distribuzione della dimensione dei pori
- Il pH, la conducibilità elettrica, la capacità di scambio cationico
- La variazione della percentuale in peso dei componenti elementari: carbonio, idrogeno, azoto, zolfo e ossigeno

La pirolisi condotta a temperature moderate e basse velocità di riscaldamento tende a dare principalmente carbone come prodotto finale, temperature intermedie/alte ed elevate velocità di riscaldamento favoriscono la produzione di frazioni liquide (bio-oil).

La pirolisi di biomasse a temperature prossime ai 500 °C produce biochar con un'area superficiale minore, invece quando il processo avviene a temperature superiori ai 700 °C si ottengono biochar con aree superficiali maggiori e che mantengono meglio le proprietà di adsorbimento sebbene la resa in termini di prodotto solido sia scarsa (come detto precedentemente infatti, ad alte temperature prevalgono prodotti liquidi). L'area superficiale e il volume dei pori sono i parametri principali per valutare la capacità di adsorbimento del biochar, in particolar modo l'adsorbimento di molecole organiche.

Due parametri influenzati dalla temperatura di pirolisi sono la conducibilità elettrica e il pH: la prima diminuisce all'aumentare della temperatura, la seconda ha invece un comportamento opposto, aumenta al crescere della temperatura.

Un'altra proprietà del biochar che è influenzata dalla temperatura di pirolisi è la capacità di scambio cationico. Essa determina la tendenza del biochar ad adsorbire nutrienti cationici, dai dati raccolti in letteratura si apprende che temperature di pirolisi elevate tendono a produrre biochar con minore capacità di scambio cationico.

Per mostrare graficamente quanto appena esposto si riportano in Figura 4.2 e in Figura 4.3 i grafici riferiti a due tipi di biochar derivanti da due diverse biomasse di partenza, il primo è prodotto dalla pirolisi di truciolo di pino, il secondo dalla pirolisi di paglia da riso. Si può osservare come variano le proprietà del biochar se si considerano temperature di pirolisi differenti. Sono indagati: la composizione fisica, il pH, l'area superficiale, il volume dei pori e la composizione fisica in termini di componente cenere, materia volatile e carbonio fisso [26].

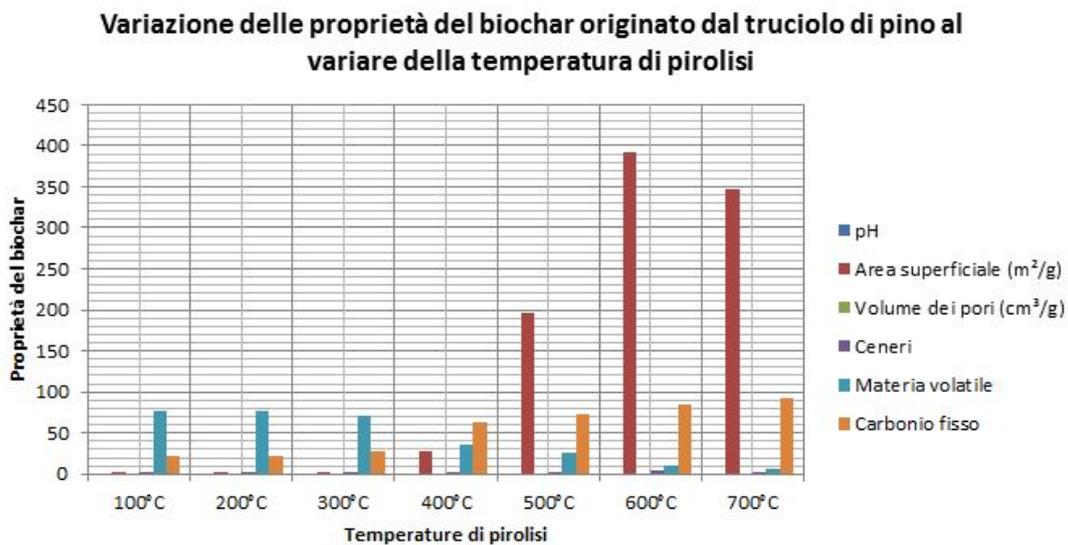


Figura 4.2. Grafico con l'andamento dei parametri: pH, area superficiale, volume dei pori, ceneri, materia volatile e carbonio fisso al variare della temperatura di pirolisi per una varietà di biochar originato a partire da truciolo di pino. La figura è stata realizzata in ambiente Excel usando i dati da [26].

In riferimento alla composizione in peso del biochar si osserva che l'aumento della temperatura di pirolisi favorisce la produzione di biochar con delle particolari caratteristiche distintive in termini di composizione elementare:

- Aumento del contenuto di carbonio
- Diminuzione del contenuto di idrogeno
- Diminuzione del contenuto di ossigeno

Il biochar prodotto a temperature di pirolisi superiori, pertanto, mostra un maggior numero di legami C-C rispetto ai legami C-H e C-O.

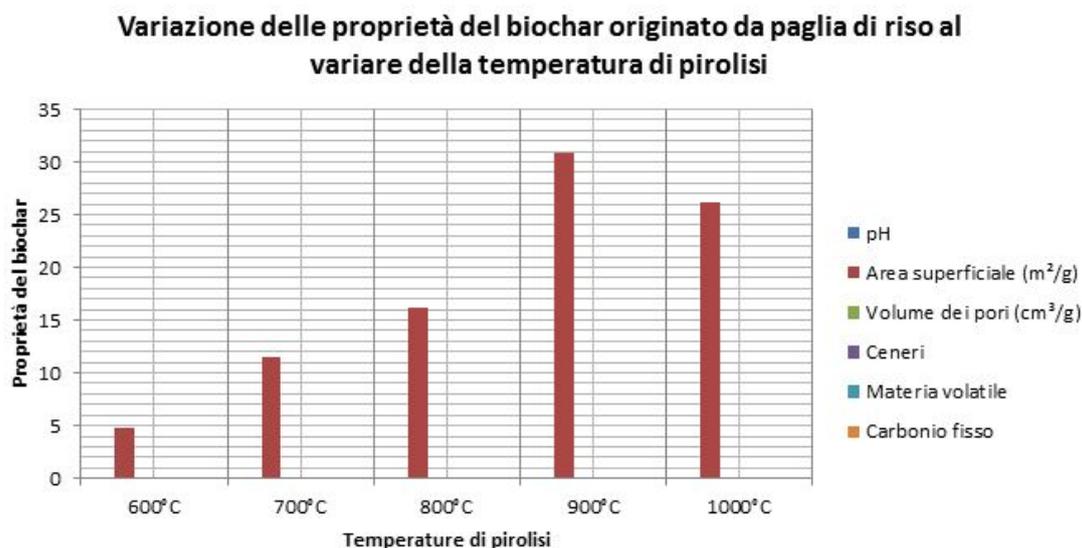


Figura 4.3. Grafico con l'andamento dei parametri: pH, area superficiale, volume dei pori, ceneri, materia volatile e carbonio fisso al variare della temperatura di pirolisi per una varietà di biochar originato a partire da paglia di riso. La figura è stata realizzata in ambiente Excel usando i dati da [26].

A titolo d'esempio si riportano in Figura 4.4 e in Figura 4.5 i grafici riferiti ai due tipi di biochar illustrati precedentemente. È possibile osservare come varia la composizione chimica elementare al variare della temperatura di combustione, e come detto prima, temperature più elevate tendono a produrre carbone con un tenore di carbonio superiore, mentre si riduce il contenuto di idrogeno e ossigeno.

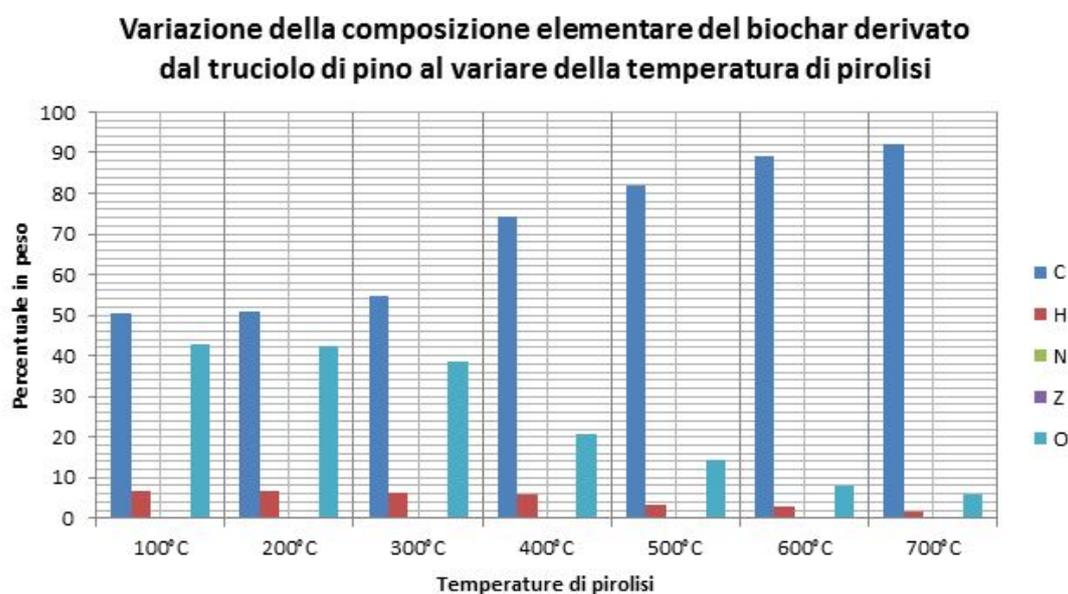


Figura 4.4. Grafico con le percentuali in peso degli elementi: carbonio, idrogeno, azoto, zolfo e ossigeno al variare della temperatura di pirolisi per una varietà di biochar originato a partire dal truciolo di pino. La figura è stata realizzata in ambiente Excel usando i dati da [26].

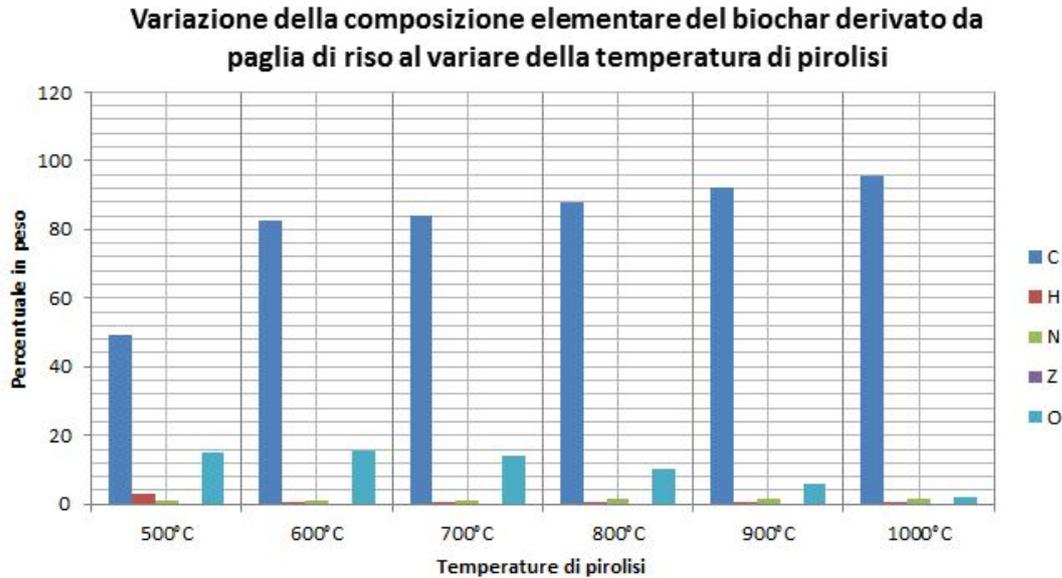


Figura 4.5. Grafico con le percentuali in peso degli elementi: carbonio, idrogeno, azoto, zolfo e ossigeno al variare della temperatura di pirolisi per una varietà di biochar originato a partire da paglia di riso. La figura è stata realizzata in ambiente Excel usando i dati da [26].

4.1.3 Diversi materiali di partenza originano biochar con diversa composizione chimica

Materiali organici di partenza di diversa composizione chimica danno origine a biochar diversi, componenti quali cellulosa, lignina, emicellulosa e minerali hanno differente comportamento termico e influenzano il grado di reattività, pertanto durante la pirolisi, a seconda del tipo di biomassa originaria, variano le percentuali di carbonio volatile e carbonio stabile.

I prodotti di reazione della pirolisi sono solidi (il carbone), liquidi (catrami e bio-oil) e gas (metano, monossido di carbonio, anidride carbonica, idrogeno molecolare, etc.). L'utilizzo di materiali ad alto contenuto di lignina (ad esempio gusci di arachidi) è preferito per ottenere maggiore prodotto solido.

In Figura 4.6 si riporta a scopo esemplificativo un confronto tra quattro diverse biomasse di partenza e il rispettivo biochar ottenuto. Come si può osservare il biochar mantiene la struttura del materiale da cui ha origine. L'area superficiale, lo scheletro carbonioso, la presenza di minerali e la distribuzione della dimensione dei pori sono caratteristiche del biochar che dipendono dalla biomassa di partenza. Dalla letteratura è noto che biochar derivanti dal legno sono caratterizzati da un tasso di ceneri inferiore al 3% e un'elevata percentuale di carbonio, mentre biochar derivanti da biomassa erbacea presentano una composizione ricca di elementi quali azoto, fosforo, potassio e zolfo, ma con uno scarso contenuto di carbonio.



Figura 4.6. Quattro diverse varietà di biochar (presentate nella prima riga dall'alto) e le biomasse di partenza corrispondenti (seconda riga dall'alto), da sinistra legno, lolla di riso, panico e bagasse [24].

4.2 Il biochar, un materiale emergente

L'interesse verso questo materiale è emerso solo negli ultimi anni, le sue proprietà fisico-chimiche sono estremamente versatili al punto da avere oggi a disposizione un'ampia letteratura e studi in cui il biochar è impiegato nelle applicazioni più disparate. Ciò che maggiormente attrae di questo sottoprodotto della pirolisi è la sua ecosostenibilità, infatti la sua materia prima, la biomassa, è una risorsa rinnovabile, disponibile ampiamente e di buona qualità, a basso costo. Sebbene l'interesse verso questo materiale sia in crescita, l'applicazione più diffusa rimane in campo agricolo dove è usato come ammendante dei suoli. È proprio in questo settore che il biochar risulta maggiormente valorizzato: consente infatti, grazie alla sua elevata porosità, di mantenere gli elementi nutritivi e trattenere l'acqua più a lungo a disposizione delle piante, inoltre, migliora le proprietà meccaniche del terreno, diminuendo il fabbisogno di acqua e fertilizzanti.

Il biochar, in aggiunta, dimostra di essere una biorisorsa notevole e rappresenta una strategia di mitigazione dei cambiamenti climatici, sembra infatti che il biochar sia un materiale "carbon negative" cioè a emissioni di carbonio a impatto negativo [26].

4.3 Applicazioni

È stato trovato che il biochar ha molte applicazioni notevoli in diversi campi a causa delle sue proprietà fisico-chimiche versatili. La temperatura della pirolisi e la velocità di riscaldamento sono fattori limitanti che determinano le proprietà del biochar, quali il carbonio fissato, materia volatile, fasi minerali, area superficiale, porosità e distribuzione della dimensione dei pori, alcalinità, conducibilità elettrica, capacità di scambio cationico, etc.

Lo schema in Figura 4.7 illustra i numerosi potenziali applicativi di questo materiale in campo ambientale, industriale e biomedico.

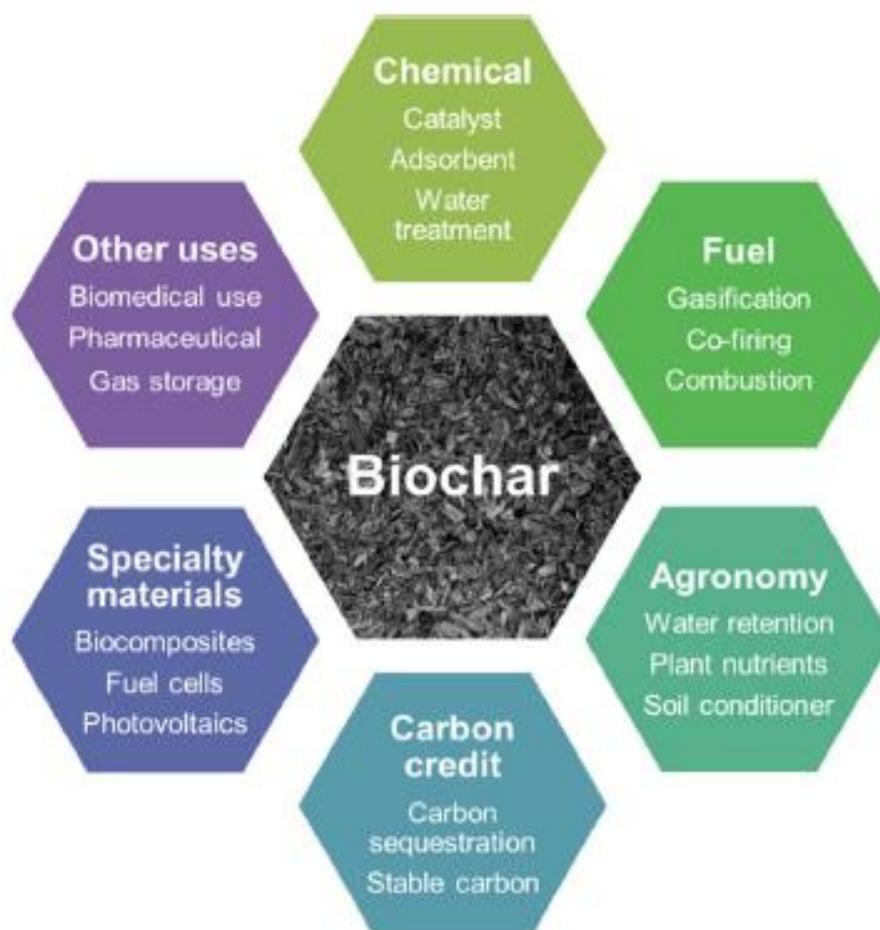


Figura 4.7. Campi applicativi del biochar: settore chimico, dei combustibili, settore agricolo, dei materiali, biomedico e farmaceutico [26].

4.4 Il biochar come sensore di umidità

Grazie alle sue proprietà molto versatili, il biochar è stato, ed è tutt'oggi, oggetto di studio nelle applicazioni più disparate. Di recente si sono apprese le sue potenzialità come sostituto di materiali carboniosi quali ad esempio i nanotubi di carbonio e il grafene, rispetto ai quali ha il vantaggio di essere più economico. Un interessante impiego del biochar è stato proposto da Ziegler et al. [27], i quali hanno condotto uno studio su due differenti biochar commerciali, testandoli come innovativi materiali sensibili all'umidità.

4.5 I due tipi di biochar commerciali studiati, SWP700 e OSR700

Ziegler et al. hanno studiato e caratterizzato due specie di biochar certificati presso l'UK Biochar Research Centre (BRC), prevedendone un impiego come innovativi sensori di umidità. Sono state selezionate le specie SWP700 e OSR700 in virtù delle loro proprietà: elevata area superficiale e alta conducibilità elettrica.

La prima tipologia deriva dalla pirolisi di un mix di pellet di legno dolce, è stata ottenuta con trattamenti termici a 700 °C riscaldando a una velocità di 87 °C/min. L'area superficiale specifica del SWP700 è pari a 162.3 m²/g mentre la sua conducibilità elettrica è pari a 0.016 S/m.

La seconda specie, invece, è il prodotto della pirolisi di colza a 700 °C, durante il processo di combustione la velocità di riscaldamento ha raggiunto i 103 °C/min. L'area superficiale specifica dell'OSR700 è pari a 25.2 m²/g mentre la sua conducibilità elettrica è 0.311 S/m.

Gli studi si sono focalizzati sulla caratterizzazione chimico-fisica ed elettrica di queste due tipologie di biochar. Il biochar in forma di polvere è stato sottoposto ad analisi granulometrica a laser, diffrazione a raggi X, spettroscopia Raman, spettroscopia fotoelettronica a raggi X e osservazioni FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy). Dai risultati di tali analisi è emerso che il biochar SWP700 ha un maggiore contenuto di carbonio mentre nell'OSR700 sono state riscontrate anche tracce di Si e Cl, invece i difetti strutturali sono stati osservati in entrambe le tipologie in egual numero.

Per la caratterizzazione elettrica invece sono stati prima realizzati i sensori, poi sono stati condotti dei test sperimentali in laboratorio combinando i flussi in modo da sottoporre i biochar a diverse umidità relative, da 0% a 99%, ciò ha permesso di valutare la risposta del sensore in termini di:

$$SR(\%) = \frac{Z_0 - Z_g}{Z_0} * 100 \quad (8)$$

Infine, ancora in laboratorio sono state condotte misure di cross-sensitivity, testando il comportamento in presenza di NH₃, CO₂, CH₄ e ozono a temperatura ambiente, sottoponendo il sensore a un flusso costante d'aria compressa di 1 l/min. Nelle prove in aria umida il flusso di aria compressa si divide in due, uno secco e uno umido (attraverso l'uso di umidificatori) per aggiustare i valori di umidità relativa.

4.6 Trattamento dei biochar e preparazione dei sensori

Il substrato del sensore è il medesimo dell'ossido di cobalto, costituito da una piastrina di allumina di dimensioni 8.5x17x0.38mm su cui sono serigrafati gli elettrodi in platino. Il biochar, nella fase iniziale, ancora in forma di pellet, viene mescolato in un macchinino per 10 minuti e in seguito trattato manualmente fino a ottenere una polvere omogenea. Si formano quattro diverse preparazioni, una per il biochar OSR700 puro, una con il SWP700 puro, una con il SWP700 a cui è aggiunto il 10% in peso di PVP (polivinilpirrolidone) ed infine il SWP700 a cui si aggiunge il 20% in peso di PVP. Si sottopone a miscelazione una quantità pari a 0.1 g di composto ottenuto insieme a 10 ml di etanolo all'interno di un agitatore magnetico. Dopo 1 h,

il solvente evapora a 80 °C e i sensori vengono realizzati attraverso la tecnica di drop coating della sospensione sugli elettrodi in platino serigrafati precedentemente sul substrato di allumina (Figura 4.8).

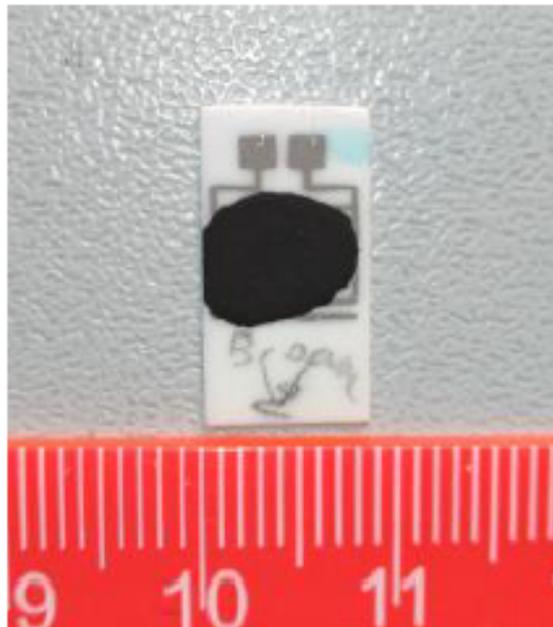


Figura 4.8. Foto del sensore di umidità biochar SWP700+10%PVP realizzato per drop coating [27].

4.7 Risposte dei sensori SWP700 e OSR700

Si consideri il biochar SWP700, si è osservato che per bassi valori di umidità relativa, dal 5% RH fino al 25% RH l'andamento del parametro $SR\%$ definito nell'equazione (8) è decrescente, come si può osservare in Figura 4.9, infatti l'impedenza aumenta. Il biochar si comporta da semiconduttore di tipo p per bassi valori di umidità relativa. Si osservi l'andamento opposto che segue la risposta $SR\%$ per valori di umidità relativa dal 25% RH al 99% RH, l'impedenza decresce. La Figura 4.9 mostra una curva relativa alla fase di adsorbimento dell'acqua (in blu) e una curva relativa alla fase di desorbimento (in arancio).

In Figura 4.10 è riportato l'andamento della risposta $SR\%$ per il biochar OSR700, analogamente a quanto discusso per l'altro tipo, bassi valori di umidità relativa (fino al 40%) causano un aumento di impedenza, valori più elevati invece, una diminuzione. Quest'ultimo è più conduttivo del SWP700, il quale però, a causa della sua elevata area superficiale e della sua elevata porosità, subisce una variazione di impedenza più consistente e in fase di desorbimento presenta $SR\%$ minori (la curva arancio giace al di sotto della curva blu (Figura 4.9)).

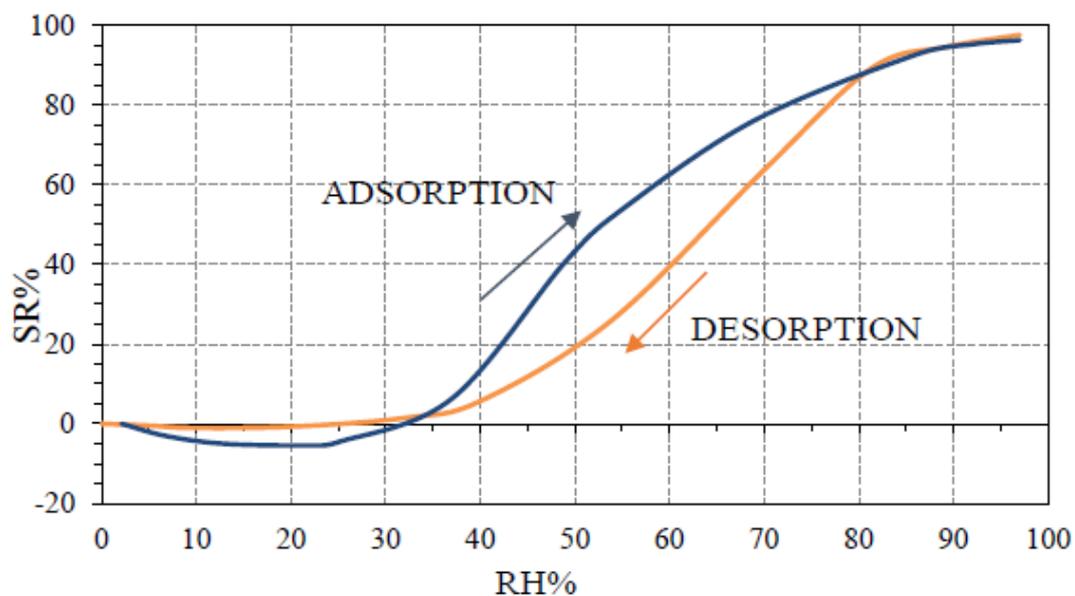


Figura 4.9. Andamento di SR% in funzione dell'umidità relativa RH% per il sensore SWP700 [27].

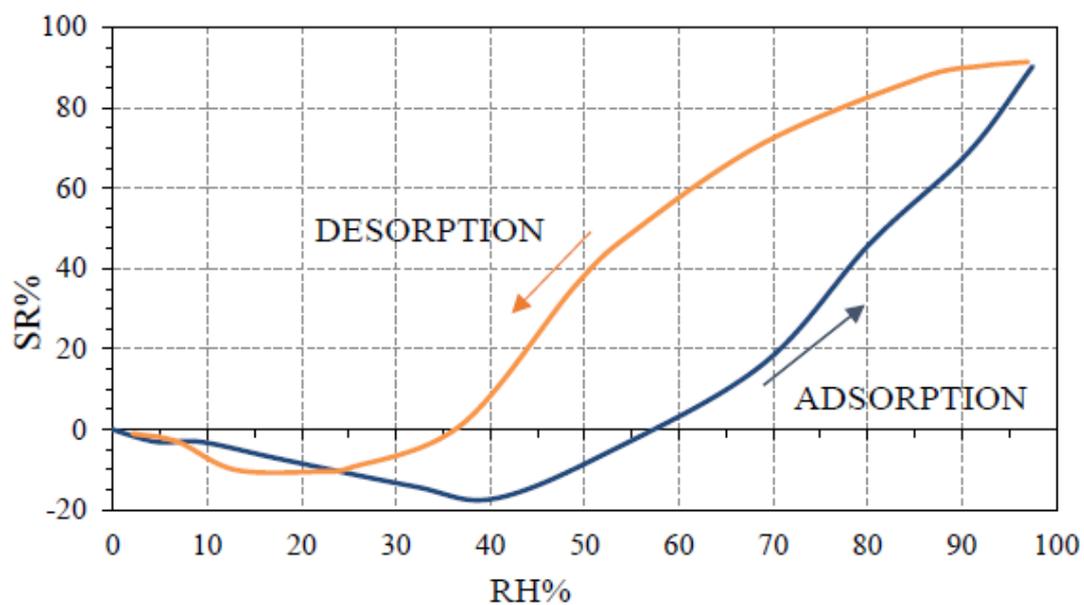


Figura 4.10. Andamento di SR% in funzione dell'umidità relativa RH% per il sensore OSR700 [27].

Tabella 4.1. Risposte SR% massime dei biochar SW700 e OSR700 in aria umida

Sensore	SR%
SWP700	97.7
OSR700	94.5

In Tabella 4.1 sono mostrati i valori di SR% massimi per i due biochar studiati, come si legge, il sensore con la risposta maggiore in aria umida è il tipo SWP700.

4.8 SW700 con 10% con 20% in peso di PVP

Si studia infine l'effetto di un polimero conduttivo idrofilico di tipo n che migliora le caratteristiche di adesione del film al substrato, il PVP (polivinilpirrolidone) aggiunto al biochar SWP700. Si producono pertanto un campione con 10% in peso di PVP e uno con 20% in peso di PVP, le risposte sono mostrate in Tabella 4.2.

Tabella 4.2. Risposte SR% massime dei biochar SW700+10%PVP e SWP700+20%PVP in aria umida

Sensore	SR%
SW700+10%PVP	65.2
SW700+20%PVP	47.3

Come ci si aspetta, le risposte SR% dei biochar SW700+10%PVP e SWP700+20%PVP sono minori rispetto a quella di SWP700 puro. Gli andamenti di SR% in funzione dell'umidità relativa RH% è mostrato in Figura 4.11 per il sensore SW700+10%PVP e in Figura 4.12 per SWP700+20%PVP.

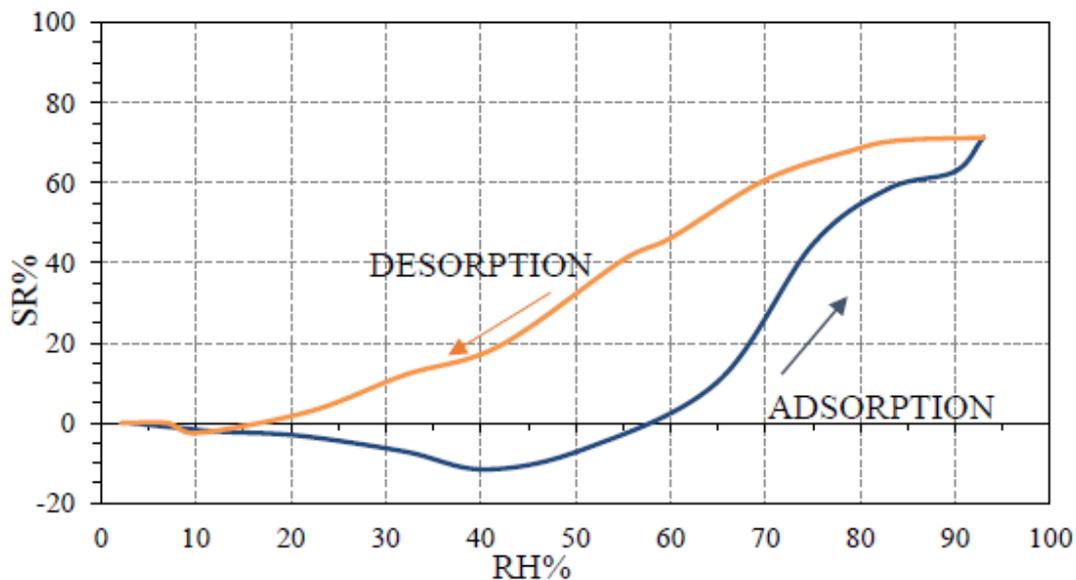


Figura 4.11. Andamento di SR% in funzione dell'umidità relativa RH% per il sensore SW700+10%PVP [27].

SW700 + 10% in peso di PVP sembra essere un compromesso soddisfacente tra sensibilità in aria umida e adesione del film al substrato.

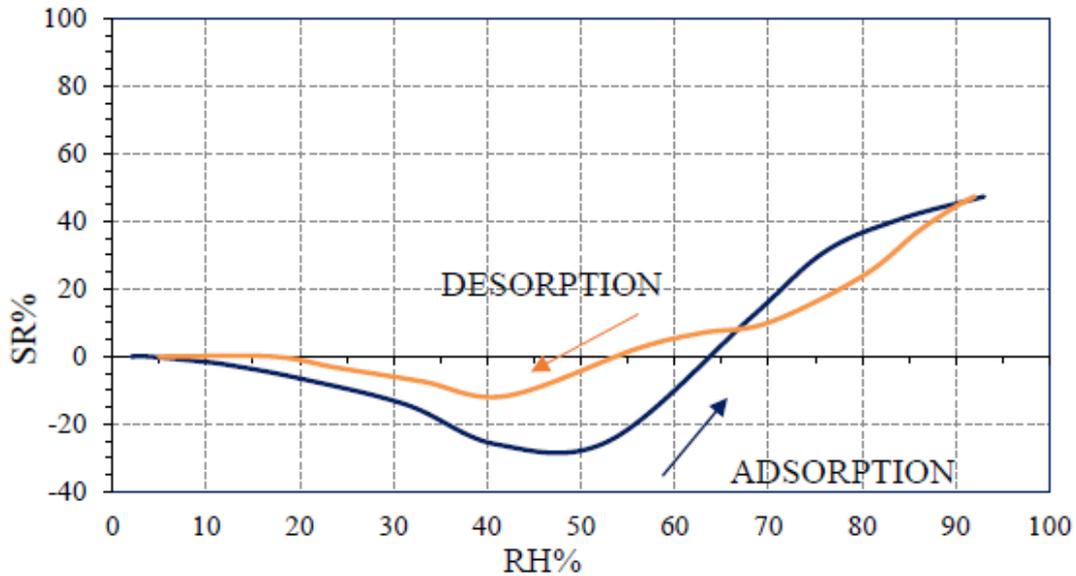


Figura 4.12. Andamenti di SR% in funzione dell'umidità relativa RH% per il sensore SWP700+20%PVP [27].

Le molecole d'acqua possono essere adsorbite sulla superficie del film sensibile grazie ai legami deboli tra gli atomi di idrogeno dell'acqua e gli atomi di carbonio della superficie del biochar. Inoltre, le prestazioni del sensore possono essere migliorate grazie alla presenza di difetti nei grani di carbonio, che agevolano la formazione di siti di adsorbimento favorevoli per le molecole d'acqua. La superficie del biochar è resa idrofilica dalla presenza degli ioni ossigeno, ciò fa aumentare l'adsorbimento del vapore d'acqua, perciò per bassi valori di umidità relativa poche molecole di vapore adsorbono chimicamente sui grani della superficie del biochar. A valori elevati di umidità relativa molte più molecole vengono adsorbite, queste si accorpano a temperatura ambiente fino a formare più strati di molecole d'acqua allo stato di liquido. Inoltre, tali molecole possono condensare nei pori di grandezza (1 - 250) nm poiché la formazione di agglomerati d'acqua e l'idratazione degli ioni H^+ in ioni H_3O^+ sono reazioni energeticamente favorite. Gli ioni H^+ sono i portatori di carica predominanti e questi aumentano all'aumentare del contenuto d'acqua. Possono muoversi liberamente nell'acqua allo stato liquido, causando un incremento di conducibilità all'aumentare dell'umidità relativa. Tale meccanismo spiega perché Z_g tende a diminuire all'aumentare di umidità relativa provocando un aumento della risposta SR%, contrariamente a quanto ci si aspetterebbe da un semiconduttore di tipo p.

4.9 Test di cross-sensitivity del biochar SWP700+10% in peso di PVP

I risultati del test di cross sensitivity sono riportati in Tabella 4.3. Non si osserva alcuna variazione di impedenza sottoponendo il sensore a 0.5 ppm di ozono, 100 ppm di metano, 500 ppm e 600 ppm di biossido di carbonio, mentre solo a 50 ppm

di ammoniaca a temperatura ambiente è stato riportato un aumento di impedenza pari al 2%. I tempi di risposta e di recupero sono prossimi a 1 min.

Tabella 4.3. Valori di impedenza del sensore SWP700-10% PVP testato con ozono 0.5ppm, ammoniaca 50ppm, metano 100ppm e biossido di carbonio 500ppm [27].

Gas	Z_0 (k Ω)	Z_g (k Ω)
O ₃ 0.5ppm	954	954
NH ₃ 50ppm	956	981
CH ₄ 100ppm	958	959
CO ₂ 500ppm	958	959
CO ₂ 600ppm	958	959
RH 40%	959	1130
CO ₂ 600ppm+ariaRH40%	958	1120

Struttura dell'hardware e realizzazione della PCB

5.1 Schema a blocchi

Il sistema che si intende realizzare permette misure di concentrazioni di ammoniaca e di umidità relativa. Si progetta una board di piccole dimensioni che comprenda i sensori e i circuiti necessari al loro funzionamento. Il design concepito per il sistema prevede una scheda principale, su cui sono saldati tutti i chip, che si collega in maniera diretta all'unità di lettura ed elaborazione dei dati. Per i sensori invece, si predispongono tre schedine più piccole, che si collegano alla scheda principale con dei connettori. Il sistema si compone complessivamente di quattro PCB. In Figura 5.1 si riporta lo schema a blocchi con i principali collegamenti. Per l'unità di lettura ed elaborazione si sceglie di utilizzare una piattaforma che integra le funzioni di un comune personal computer con quelle dei sistemi basati su microcontrollore, la board pertanto si interfaccia a un *Raspberry Pi*.

5.1.1 Descrizione dello schema a blocchi

L'impiego dell'ossido di cobalto per la rilevazione dell'ammoniaca introduce l'esigenza di riscaldare il sensore fino al suo optimum di temperatura a 225°C. Si prevede pertanto la presenza di un riscaldatore, tracciando una lunga pista in rame "a serpentina" sotto il sensore. A questa si collega un termoresistore, il Pt100, per la misura di temperatura. Il comportamento dell'ossido di cobalto in presenza di ammoniaca è puramente resistivo, si usa un circuito a ponte di Wheatstone in condizione di squilibrio per effettuarne la lettura. Si misura una tensione, dalla quale si ricava in maniera indiretta il valore di resistenza assunto dal sensore. La tensione letta all'uscita del ponte è convertita da un ADC esterno al Raspberry Pi e letta da un pin di I/O.

La misura dell'umidità relativa è affidata al biochar, il cui comportamento in presenza di vapor d'acqua è capacitivo; si implementa, pertanto, un ring oscillator per il condizionamento, esso effettua la conversione capacità - frequenza. L'output è collegato direttamente a un pin di I/O del Raspberry. Nel sistema si prevede la presenza di un ulteriore sensore di umidità, di tipo digitale. Esso permette di effettuare una doppia misura di umidità relativa e valutare le prestazioni del biochar.

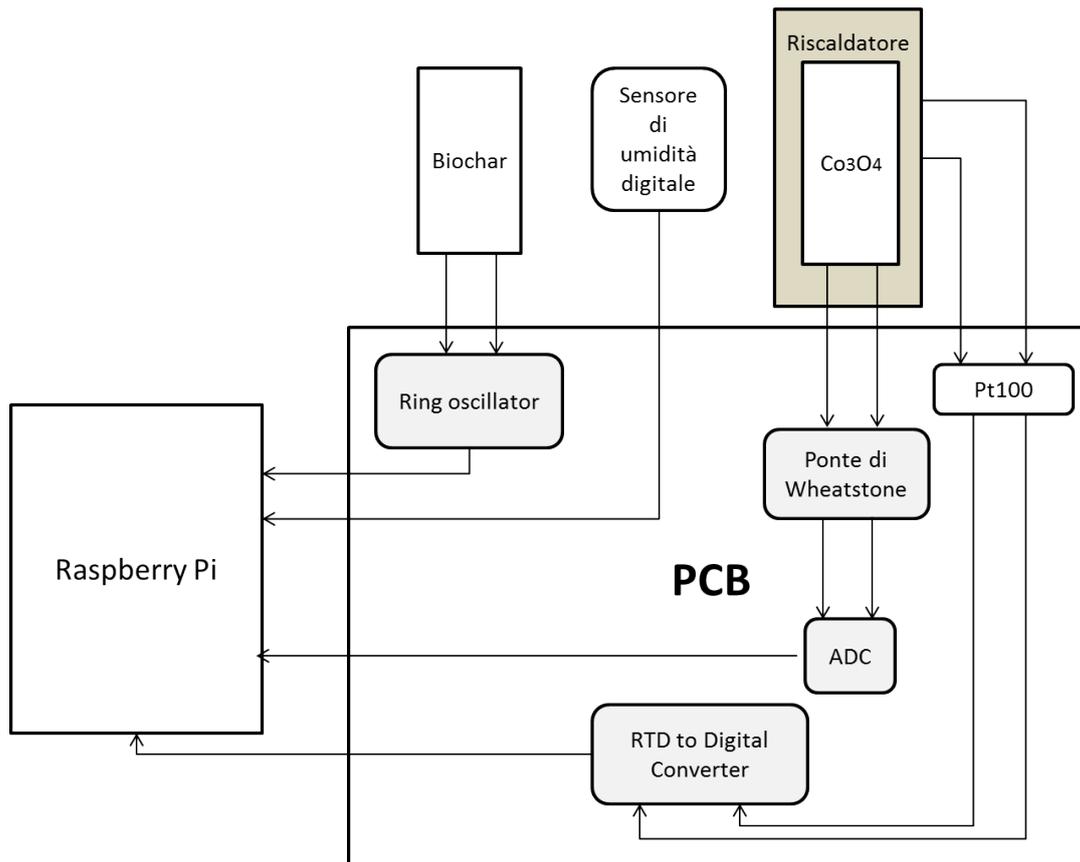


Figura 5.1. Schema a blocchi dell'hardware. Interfacciamento Raspberry Pi 3 con il PCB. Sulla scheda elettronica si prevede la presenza di un ADC perchè non è integrato nel Raspberry Pi, dei sensori di umidità e di ammoniaca e dei circuiti di condizionamento.

5.2 I componenti in dettaglio

Nei seguenti paragrafi si illustrano singolarmente e in maniera più dettagliata i componenti che costituiscono il sistema e quali scelte progettuali sono state effettuate per dimensionare i circuiti di condizionamento. Si apre la rassegna presentando le caratteristiche principali del Raspberry Pi, e quali pin vengono usati per l'interfacciamento al sistema. Si procede descrivendo brevemente i sensori impiegati e i circuiti a cui sono collegati, evidenziandone le principali caratteristiche.

5.2.1 Raspberry Pi

Caratteristiche hardware di Raspberry Pi

Il Raspberry Pi è una board di sviluppo, con le prestazioni di un personal computer. È una scheda di dimensioni 85x56x21mm che ha una CPU a 64 bit, un microprocessore Quad-Core a 1.2 GHz e 1 GB di RAM. Essa dispone di un ingresso micro-USB per l'alimentazione, di quattro porte USB, di un'uscita video HDMI, di un jack audio e di una porta di rete. Ha un'antenna per la connessione Wi-Fi e uno slot per la SD card, che sostituisce nel Raspberry Pi il disco fisso di un qualsiasi

personal computer. Raspberry Pi dispone inoltre di 40 pin di GPIO (general purpose I/O), alcuni di questi sono destinati al trasferimento seriale dei dati via I2C e SPI, alcuni forniscono la tensione di alimentazione a 3.3 V DC o a 5 V DC, altri sono dei collegamenti alla massa. Tali GPIO costituiscono la differenza principale tra il sistema Raspberry e un qualsiasi PC, questi ultimi infatti non prevedono la possibilità di controllare direttamente pin di input e di output, peculiarità fondamentale nei sistemi a microcontrollore, come Arduino [28].

La versione impiegata nel progetto è quella di terza generazione, Raspberry Pi 3, come si osserva in Figura 5.2.



Figura 5.2. Rappresentazione della scheda Raspberry Pi 3 [28].

Piedinatura del Raspberry Pi e connessioni con la PCB

Il Raspberry Pi si collega al sistema tramite il connettore GPIO, la PCB infatti integra un header da 40 pin per permettere la connessione. La piedinatura del Raspberry Pi è illustrata in Tabella 5.1, su cui si riporta anche il nome dei pin, la funzione che svolgono e a quale chip della PCB si collegano, il simbolo "-" è usato per indicare che il pin è lasciato flottante.

Tabella 5.1. Tabella dei PIN di Raspberry e dei collegamenti con i chip del PCB. RDC=*Resistance-to-digital-converter*, P.W.=*ponte di Wheatstone*, R.O.=*ring oscillator*.

PIN 1	V_{DC} 3.3V	HDC2010+ADC	PIN 2	V_{DC} 5V	Heater
PIN 3	I2C (SDA)	HDC2010+ADC	PIN 4	V_{DC} 5V	-
PIN 5	I2C (SCL)	HDC2010+ADC	PIN 6	GND	GND
PIN 7	GPIO 4	Heater	PIN 8	GPIO 14	-
PIN 9	GND	GND	PIN 10	GPIO 15	ADC
PIN 11	GPIO 17	-	PIN 12	GPIO 18	HDC2010
PIN 13	GPIO 27	-	PIN 14	GND	GND
PIN 15	GPIO 22	-	PIN 16	GPIO 23	-
PIN 17	V_{DC} 3.3V	P.W.+ADC+RDC+R.O.	PIN 18	GPIO 24	R.O.
PIN 19	SPI (MOSI)	RDC	PIN 20	GND	GND
PIN 21	SPI (MISO)	RDC	PIN 22	GPIO 25	-
PIN 23	SPI (SCLK)	RDC	PIN 24	SPI (CS)	RDC
PIN 25	GND	GND	PIN 26	GPIO 7	-
PIN 27	ID SD	-	PIN 28	ID SD	-
PIN 29	GPIO 5	-	PIN 30	GND	-
PIN 31	GPIO 6	RDC	PIN 32	GPIO 12	-
PIN 33	GPIO 13	-	PIN 34	GND	-
PIN 35	GPIO 19	-	PIN 36	GPIO 16	-
PIN 37	GPIO 26	-	PIN 38	GPIO 20	-
PIN 39	GND	GND	PIN 40	GPIO 21	-

5.2.2 L'ossido di cobalto e il circuito di condizionamento - Il ponte di Wheatstone

L'ossido di cobalto è un sensore chimico che risponde alle variazioni di concentrazione dell'ammoniaca a cui è esposto variando la sua resistenza. Per misurarne i valori si usa il circuito a ponte di Wheatstone in condizione di squilibrio. Il ponte è caratterizzato da quattro rami, ciascuno presenta un resistore (R_1 , R_2 , R_3 , R_4 in Figura 5.3). È alimentato da un generatore di tensione costante (tra i nodi C e D), mentre la tensione si legge tra i nodi A e B. Il circuito a ponte di Wheatstone può essere usato in condizione di equilibrio o di non equilibrio. Nel primo caso la

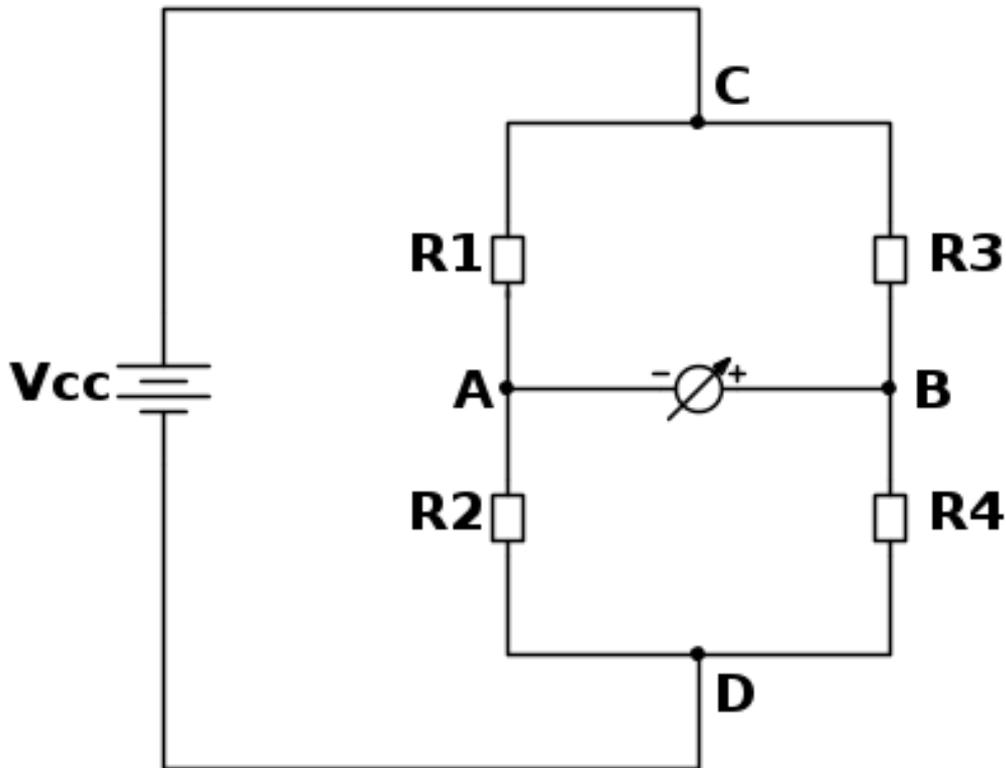


Figura 5.3. Schema elettrico del ponte di Wheatstone [29].

tensione che si legge tra i nodi A e B è nulla. Si ha quindi:

$$V_{AB} = V_{AD} - V_{BD} = 0 \implies V_{AD} = V_{BD} \quad (9)$$

Applicando il partitore di tensione si ha:

$$V_{AD} = V_{cc} \frac{R_2}{R_1 + R_2} \quad (10)$$

$$V_{BD} = V_{cc} \frac{R_4}{R_3 + R_4} \quad (11)$$

Pertanto, sostituendo la (10) e la (11) nella (9), si ha:

$$\frac{R_2}{R_1 + R_2} = \frac{R_4}{R_3 + R_4} \quad (12)$$

Da cui si ricava che il prodotto incrociato delle resistenze dei quattro rami è uguale:

$$R_1 * R_4 = R_2 * R_3 \quad (13)$$

O, in maniera equivalente, è uguale il rapporto tra le resistenze dei due rami C-A-D e C-B-D:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4} \quad (14)$$

Se si vuole ricavare il valore di R_4 :

$$R_4 = \frac{R_3 * R_2}{R_1} \quad (15)$$

La condizione di squilibrio permette di ricavare il valore di una resistenza del ponte (ad esempio R_4) a partire dalla misura di tensione V_{AB} non nulla. Essa è data dalla seguente relazione:

$$V_{AB} = V_{cc} * \frac{R_4}{R_4 + R_3} - V_{cc} * \frac{R_2}{R_2 + R_1} \quad (16)$$

Da cui si ricava il valore di R_4 come:

$$R_4 = \frac{\left(\frac{V_{AB}}{V_{cc}} + \frac{R_2}{R_2 + R_1}\right) * R_3}{1 - \left(\frac{V_{AB}}{V_{cc}} + \frac{R_2}{R_2 + R_1}\right)} \quad (17)$$

Il ponte è alimentato a 3.3VDC, i valori dei resistori sono elencati in Tabella 5.2:

Tabella 5.2. Tabella con i valori dei resistori del ponte di Wheatstone.

Resistore	Valore
R_1	10 k Ω
R_2	10 Ω
R_3	10 k Ω

5.2.3 Il convertitore analogico digitale - TI ADS1015

Il Raspberry Pi non dispone di un convertitore analogico-digitale. Si rende necessario, pertanto, l'impiego di un ADC esterno per convertire le misure di resistenza. Per l'applicazione si impiega il modello ADS1015 di Texas Instruments. Si tratta di un convertitore a 12 bit di risoluzione, alimentato in un range di tensioni da 2.0 V a 5.5 V, a basso consumo di corrente (150 μ A in modalità di conversione continua) e operante entro un range di temperature tra -40°C e 125°C . Utilizza il protocollo di comunicazione seriale I2C ed è caratterizzato da un basso ingombro con un package di dimensioni 2x1.5x0.4mm [30]. È dotato di quattro canali analogici (AIN0, AIN1, AIN2, AIN3), per l'applicazione se ne impiegano due (AIN0 e AIN1), effettuando così misure di tensione differenziali. Lo schema a blocchi della sua struttura interna è presentato in Figura 5.5.

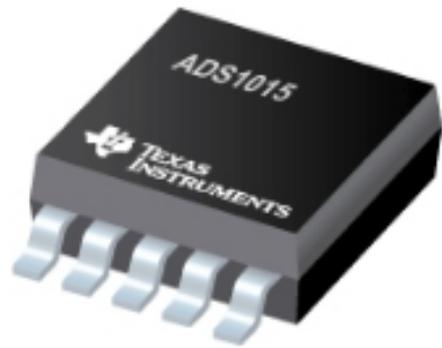


Figura 5.4. Componente ADS1015 TI [30].

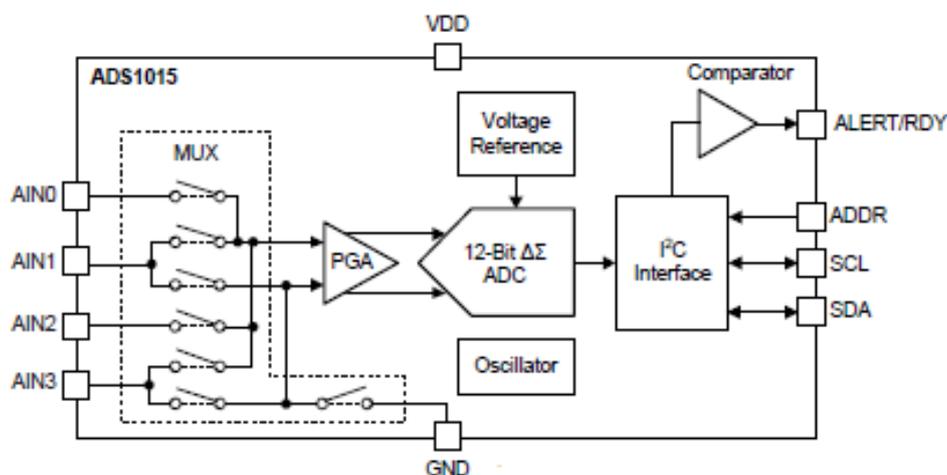


Figura 5.5. Schema a blocchi della struttura interna dell'ADC [30].

5.2.4 Il riscaldatore

Affinché avvengano i fenomeni di adsorbimento e desorbimento del gas sulla superficie del sensore a base di ossido di cobalto, esso va riscaldato a 225 °C. Si predispone una serpentina tracciando una pista in rame lunga 2169.668 mm al di sotto dell'alloggiamento del sensore e per raggiungere tale lunghezza la si realizza sia sul top layer che sul bottom layer. L'idea é quella di sfruttare la corrente da un pin del Raspberry, che viene pertanto collegato alla serpentina mediante un transistor. Poiché la scheda di sviluppo potrebbe erogare una corrente non sufficiente a scaldare il sensore e contemporaneamente provvedere al funzionamento dei circuiti, si predispone anche il collegamento a una sorgente esterna.

5.2.5 Il sensore di temperatura affiancato al riscaldatore: il Pt100

Per monitorare la temperatura raggiunta dalla serpentina del riscaldatore si rende necessaria la presenza di un sensore, la scelta ricade su un termoresistore (RTD)

metallico. Un RTD (Resistance Temperature Detector) è un sensore che sfrutta la trasduzione temperatura-resistenza elettrica di diversi materiali metallici. Tali materiali metallici presentano interessanti caratteristiche, tra queste:

- La sensibilità positiva: la resistenza aumenta con la temperatura perché aumentano gli urti tra gli elettroni e gli atomi
- Per campi di temperatura limitati il comportamento può essere approssimato "sufficientemente" bene con una caratteristica lineare
- Per campi più ampi si approssima con un polinomio: i coefficienti sono determinati in fase di taratura con metodo di fitting

I metalli più usati sono:

- il platino: a seconda della sua resistenza a 0°C , si parla di Pt100 (se $100\ \Omega$ a 0°C) o Pt1000 (se $1000\ \Omega$ a 0°C)
- il platino iridio: generalmente usato per temperature superiori ai 1100°C
- il rame: impiegato per lo più per temperature entro il range $(-70 - 150)^{\circ}\text{C}$. I sensori in rame sono caratterizzati da una bassa resistività (circa $0.017\ \Omega\ \text{mm}^2\ \text{m}^{-1}$), hanno un costo contenuto e tendono ad ossidarsi
- il nichel: lavorano in un range di temperatura da 100°C a 550°C . I sensori al nichel presentano una media resistività (circa $0.07\ \Omega\ \text{mm}^2\ \text{m}^{-1}$), hanno un comportamento non lineare e sono poco lavorabili [31].

In Figura 5.6 è mostrato l'andamento della resistività per alcuni materiali, dal confronto è possibile osservare come il platino presenti una buona linearità su un ampio campo.

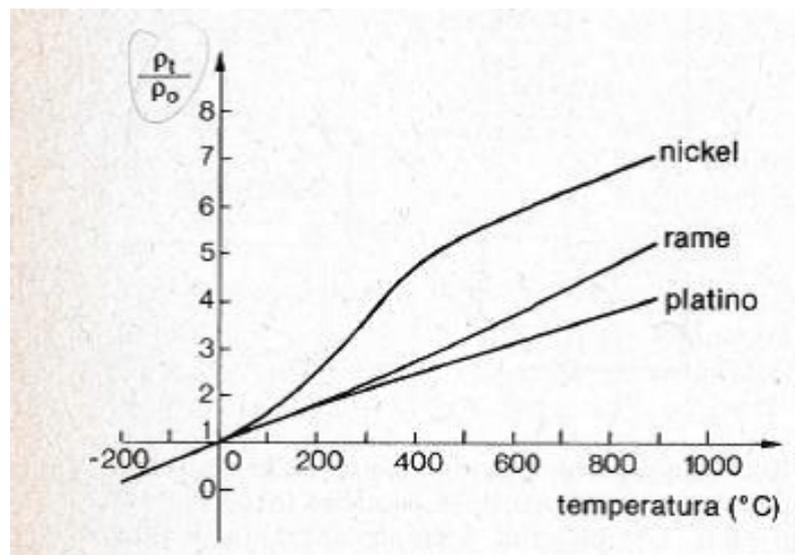


Figura 5.6. Andamento della resistività in funzione della temperatura per diversi materiali, quali il nickel, il rame e il platino [31].

I termoresistori al platino sono largamente impiegati come termometri di precisione, essi sono infatti lenti e accurati in ampi campi di temperatura seppur costosi. Tra le caratteristiche più interessanti del platino, si ricorda:

- la buona stabilità, essendo un metallo nobile non è soggetto a corrosione
- la buona lavorabilità, si realizzano fili sottili che hanno il vantaggio di fornire elevata resistenza con poco materiale
- l'elevato punto di fusione, che si traduce nella possibilità di impiego ad alte temperature
- l'elevato grado di purezza [31].

Esistono due tecnologie costruttive per i termoresistori al platino, "a filo avvolto" e "a film sottile". I sensori appartenenti alla prima categoria si presentano con un supporto isolante, per esempio ceramica o allumina, su cui è avvolto un filo sottile, incapsulato con vetro o con un materiale differente protettivo. Tra le caratteristiche specifiche di questa tipologia costruttiva si ricordano:

- l'elevata stabilità
- l'adeguatezza per applicazioni ad alte temperature
- il costo elevato.

Infine, quelli più accurati si presentano spesso:

- di grandi dimensioni
- con elevata capacità termica
- con un'elevata costante di tempo
- con una risposta del primo ordine [31].

In Figura 5.7 è mostrato un esempio di tecnologia costruttiva "a filo avvolto".

Il termoresistore al platino integrato nel sistema appartiene invece alla seconda categoria. Tale sensore consiste in un sottile film di platino, depositato su un substrato ceramico passivato con un rivestimento in vetro. A differenza del primo, ha un basso costo. Esso è composto da un film metallico depositato su un supporto isolante, è inciso con il laser ed è sigillato. Le sue caratteristiche principali sono:

- ha una piccola costante di tempo
- l'uso del platino come materiale sensibile garantisce stabilità a lungo termine
- non risulta indicato per applicazioni ad alte temperature, poiché soggetto a variazioni di resistenza dovute alla deformazione del supporto

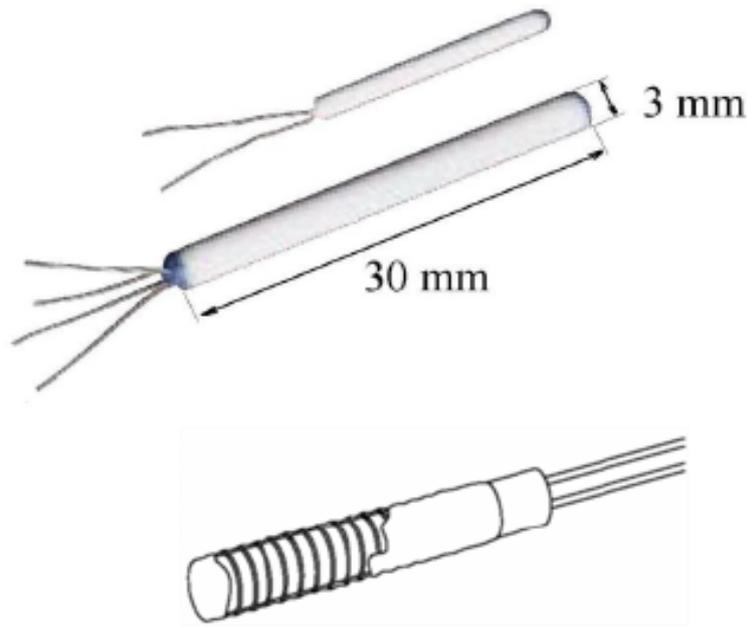


Figura 5.7. Tipologia "a filo avvolto" per termoresistori [31].

I cavi di collegamento sono protetti con vetro nella zona di saldatura, sono costituiti da un filo di nichel o di argento rivestito in oro. Si preferiscono i primi (fil di nichel rivestiti in oro) per applicazioni a temperature elevate, mentre i secondi (fil di argento rivestiti in oro) per saldature a bassa temperatura.

In Figura 5.8 è mostrata una rappresentazione del sensore con tecnologia "a film sottile" (a sinistra) e una foto del modello impiegato nel sistema (a destra).



Figura 5.8. Tipologia costruttiva "a film sottile" per termoresistori [31].

La relazione che intercorre tra resistenza e temperatura è di tipo polinomiale, per intervalli di temperatura tra 0 °C e 850 °C si ha:

$$R = R_0 * (1 + A * T + B * T^2) \quad (18)$$

Mentre tra $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ il polinomio interpolatore ha la forma:

$$R = R_0 * [1 + A * T + B * T^2 + C * (T - 100) * T^3] \quad (19)$$

Dove:

- R_0 è la resistenza a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (valori tipici possono essere $25\ \Omega$, $100\ \Omega$, $1000\ \Omega$)

I valori dei coefficienti sono fissati dalla norma europea IEC 751 e dipendono dal grado di purezza e di invecchiamento del sensore:

- $A = 3.9083 \times 10^{-3}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
- $B = -5.775 \times 10^{-7}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-2}$
- $C = -4.183 \times 10^{-12}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-4}$

Gli scostamenti massimi ammessi secondo diversi gradi di tolleranza sono:

- Classe F0.1 (T=AA): $\delta T = \pm (0.1 + 0.0017|T/^{\circ}\text{C}|)\text{ }^{\circ}\text{C}$ (-30... + 200 $^{\circ}\text{C}$)
- Classe F0.15 (A): $\delta T = \pm (0.15 + 0.002|T/^{\circ}\text{C}|)\text{ }^{\circ}\text{C}$ (-30... + 300 $^{\circ}\text{C}$)
- Classe F0.3 (B): $\delta T = \pm (0.3 + 0.005|T/^{\circ}\text{C}|)\text{ }^{\circ}\text{C}$ (-50... + 600 $^{\circ}\text{C}$)
- Classe F0-6 (C=2B): $\delta T = \pm (0.6 + 0.007|T/^{\circ}\text{C}|)\text{ }^{\circ}\text{C}$ (-50... + 600 $^{\circ}\text{C}$)

Per temperature superiori a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, la sensibilità assoluta e relativa valgono rispettivamente:

$$S_{ass} = \frac{dR}{dT} = R_0 * (A + 2B * T) \quad (20)$$

$$S_{rel} = \frac{S_{ass}}{R_0} = A + 2B * T \quad (21)$$

Dalla (19) si ricava la seguente relazione inversa:

- Tra $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $850\text{ }^{\circ}\text{C}$:

$$T = \frac{-A * R_0 + \sqrt{A^2 * R_0 - 4 * B * R_0 * (R_0 - R)}}{2 * B * R_0} \quad (22)$$

A temperatura ambiente, poiché $B \ll A$:

$$S_{ass} \cong R_0 * A \cong 0.39\ \Omega/^{\circ}\text{C} \quad (23)$$

$$S_{rel} \cong A \cong 0.39\ \Omega/^{\circ}\text{C} \quad (24)$$

Quando si lavora in campi ridotti o si tollerano incertezze maggiori si può usare il modello semplificato:

$$R = R_0 * (1 + S_{rel} * T) = R_0 + S_{ass} * T \quad (25)$$

La formula per l'uso del sensore è la seguente:

$$T = \frac{R - R_0}{S} \quad (26)$$

5.2.6 RTD converter MAX31865 per la lettura della temperatura

Per leggere il termoresistore si integra nel sistema un componente elettronico, il MAX31865 prodotto in casa Maxim Integrated. Si tratta di un chip ottimizzato per i termoresistori al platino che include un convertitore analogico-digitale. Tale chip prevede il trasferimento dei dati via SPI. Si presenta come mostrato in Figura 5.9. Il chip è collegato al sensore di temperatura con due cavi. Lo schema a blocchi della

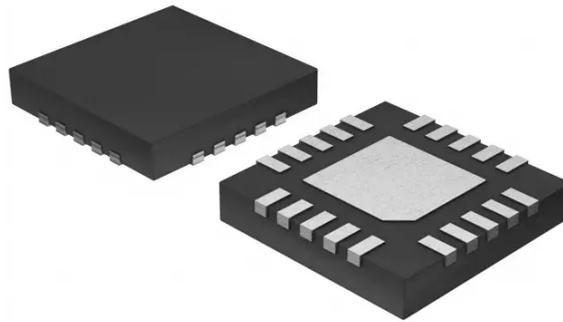


Figura 5.9. Chip MAX31865 [32].

struttura interna è presentato in Figura 5.10.

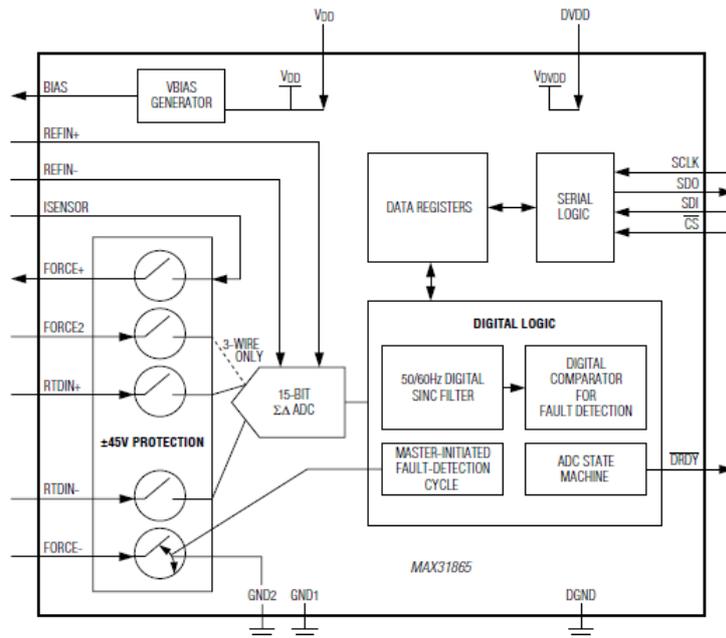


Figura 5.10. Schema a blocchi della struttura interna del componente MAX31865 [32].

5.2.7 Il biochar e il circuito di condizionamento - Il ring oscillator

Il biochar SWP700+10%PVP è incluso nel sistema come sensore innovativo di umidità relativa grazie al suo comportamento capacitivo in presenza di vapor d'acqua. In Figura 5.11 si riporta la foto del sensore, a cui sono collegati due cavi per permettere il collegamento elettronico al circuito.

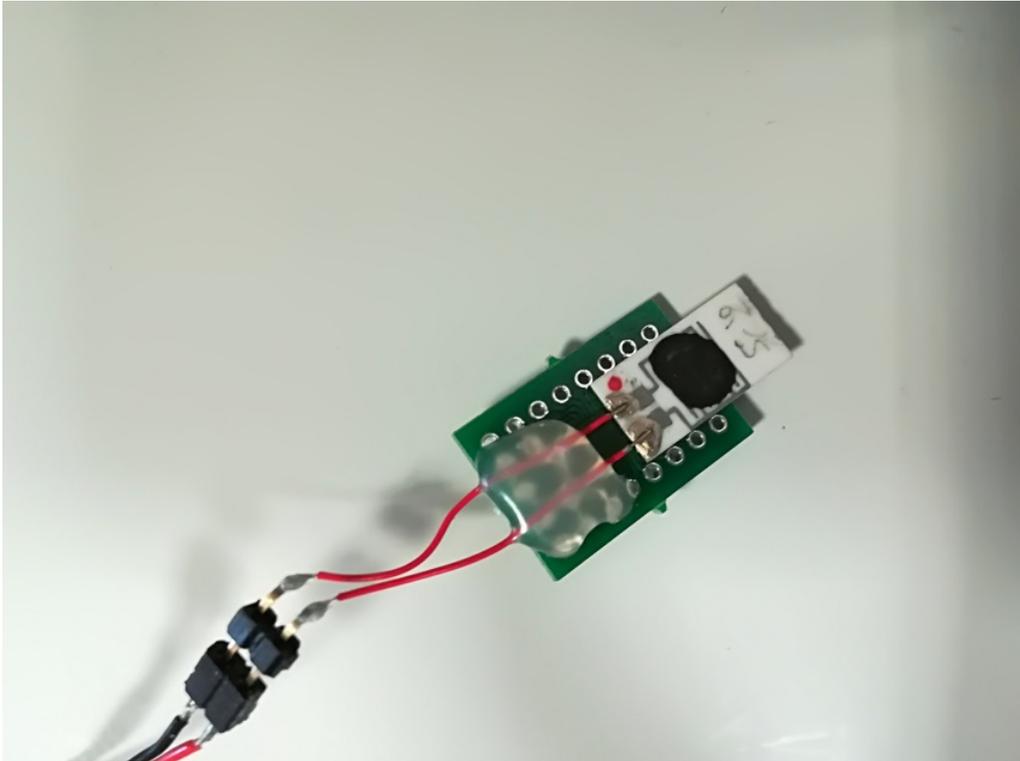


Figura 5.11. Foto del sensore di umidità relativa a base di biochar.

Il Ring Oscillator è un circuito in grado di generare un segnale con comportamento oscillante, è composto da un numero dispari di inverter, il cui output oscilla tra due livelli di tensione, un livello alto e un livello basso. Poiché ogni inverter effettua il NOT logico del dato che riceve in ingresso ne consegue che l'output di un numero dispari di inverter in cascata è il NOT logico del primo input. Il segnale d'uscita dello stadio finale si legge un certo tempo dopo che il segnale è stato mandato in input nel primo stadio, di fatto in ritardo, la retroazione causa l'oscillazione [33].

I processi di adsorbimento e desorbimento di vapor d'acqua sulla superficie del biochar causano una variazione di capacità nel sensore, per cui collegarlo al ring oscillator permette di realizzare la conversione della capacità del sensore di umidità nella frequenza di oscillazione.

Oltre a permettere la stima delle variazioni di umidità relativa a partire dalla lettura della frequenza di oscillazione, il ring oscillator ha interessanti caratteristiche:

- si può progettare facilmente usando tecnologia allo stato dell'arte per la produzione di componenti elettronici integrati (logica CMOS, BiCMOS)
- può realizzare le oscillazioni a bassa tensione
- può fornire oscillazioni ad alta frequenza dissipando bassa potenza
- può essere regolato elettricamente [33].

In Figura 5.12 è mostrato un esempio di ring oscillator a tre inverter, la frequenza di oscillazione f del circuito ad anello dipende dal numero m di inverter collegati in cascata [34] e in questo caso semplice è data da:

$$f = \frac{1}{2 * m * \tau} = \frac{1}{2 * 3 * \tau} = \frac{1}{6 * C_{load} * \frac{V}{I_{avg}}} \quad (27)$$

Dove:

- C_{load} è la capacità di carico, è costituita dalle capacità parassita dovute alle interconnessioni metalliche nel circuito
- τ è il tempo medio di ritardo di propagazione associato alle capacità di carico (medio tra tempo di salita e tempo di discesa)
- m è il numero di inverter
- V è la tensione
- I_{avg} è la corrente media.

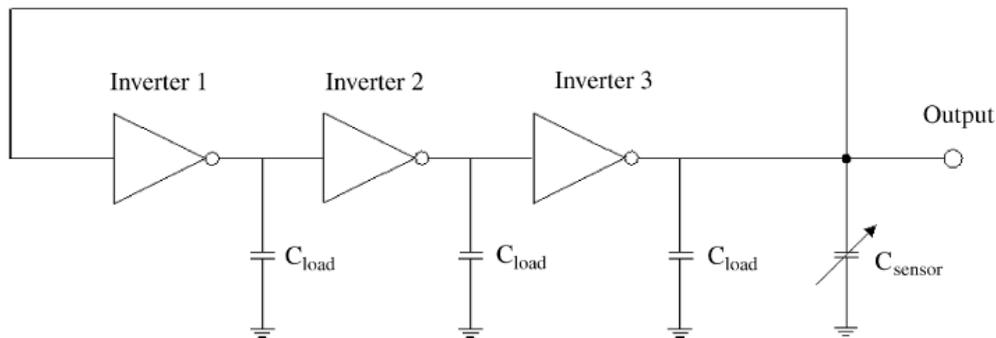


Figura 5.12. Esempio di schema elettrico di un ring oscillator a tre inverter, la frequenza di oscillazione f del circuito dipende dal numero di inverter [34].

Si osservi che se al circuito si collega un sensore capacitivo, il variare della capacità a diverse percentuali di umidità relativa comporta la variazione della frequenza di oscillazione del circuito.

Per scegliere la configurazione più adatta da collegare al biochar, sono state effettuate delle prove sperimentali. Il primo passo è stato montare il circuito, costituito da inverter e condensatori, su una breadboard da 400 fori. Lo schema elettrico del circuito è presentato a sinistra in Figura 5.13, a destra invece è riportata una foto degli inverter montati sulla basetta. Come è possibile osservare si realizza il circuito

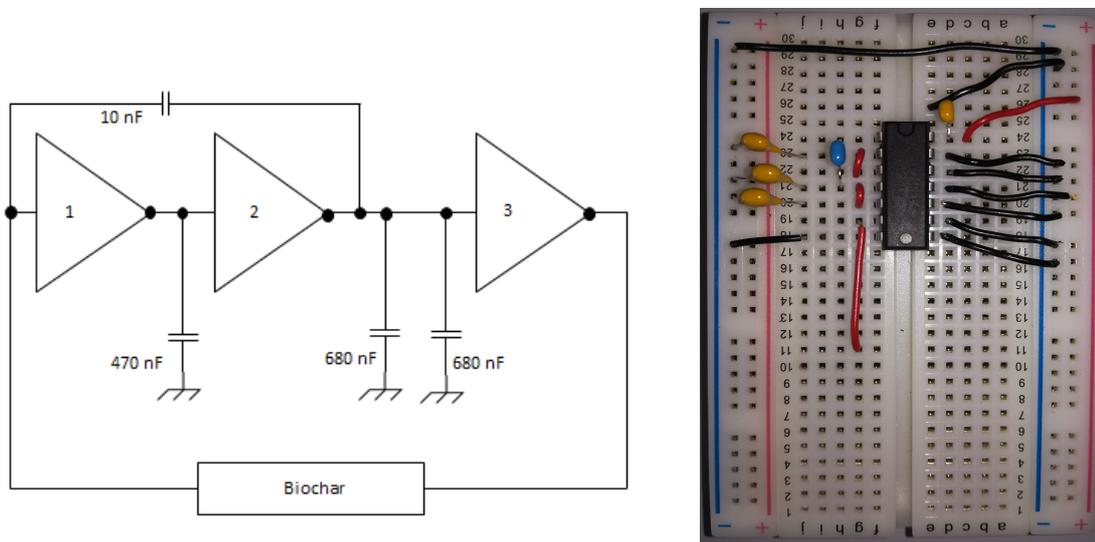


Figura 5.13. Il ring oscillator, a sinistra è presentato lo schema elettrico, a destra l'implementazione del circuito su una board da 400 fori.

con un numero di inverter pari a tre, si utilizza il componente TI SN7404 (Figura 5.14) che ne possiede sei indipendenti e i pin inutilizzati si tengono collegati a massa, come consigliato dal produttore. Il dimensionamento delle capacità da col-

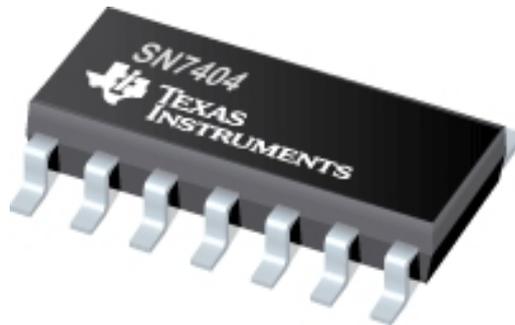


Figura 5.14. Sei inverter indipendenti, componente SN7404 TI [35].

legare al ring oscillator è stato effettuato per via sperimentale, testando capacità di diverso valore e valutando la forma d'onda all'uscita dell'ultimo inverter quando è montato anche il biochar. La forma d'onda più stabile è stata ottenuta collegando un condensatore da 470 nF tra l'uscita del primo inverter e massa, il parallelo di due condensatori da 680 nF tra l'uscita del secondo e massa e infine un condensatore da 10 nF tra l'ingresso del primo e l'uscita del secondo. Inoltre si inserisce un condensatore di bypass da 100 nF tra il pin dell'alimentazione (impostata a 3.3 V DC) e massa. Una volta testato il circuito sulla board, esso è riprodotto su PCB.

In Figura 5.15 è presentata una foto del display dell'oscilloscopio quando la sonda è collegata all'output del ring oscillator (con il biochar collegato) durante un test in laboratorio, condotto in una giornata in cui le condizioni ambientali erano 29 °C e circa 40% RH. Il circuito è alimentato a 3.3 V, l'onda ha ampiezza 3.3 V e frequenza 37 Hz.



Figura 5.15. Foto della schermata dell'oscilloscopio, è rappresentata l'onda al pin di output del ring oscillator.

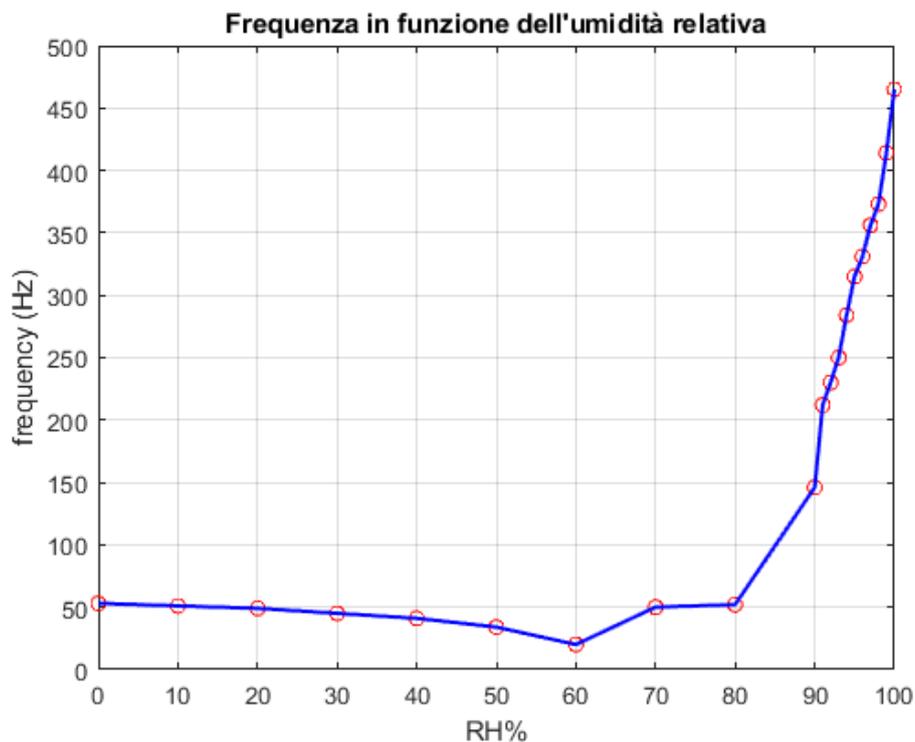


Figura 5.16. Curva di taratura del biochar.

Una volta definita la configurazione ottimale del ring oscillator, è stato condotto un ulteriore test in laboratorio a T ambiente facendo variare l'umidità relativa per

tracciare una curva di calibrazione tale per cui la frequenza misurata sperimentalmente sia rappresentata in funzione dell'umidità relativa, come mostrato in Figura 5.16. Si osserva un comportamento bimodale, per umidità relative fino a 60%RH all'aumentare dell'umidità corrisponde una diminuzione della frequenza. Per valori di umidità relativa superiori, invece, la curva ha un andamento crescente (risultato in linea con i risultati ottenuti nei precedenti test).

L'umidità relativa è stata riprodotta miscelando in laboratorio aria secca e aria umida a diverse percentuali, ed è stata fatta variare a passi del 10% per valori tra lo 0% RH e il 90% RH, mentre nell'intervallo 90%-100% RH la curva si è infittita, variando a passi dell'1%. Al fine di verificare che il valore di umidità relativa imposto al biochar fosse corretto, il test ha previsto contemporaneamente la presenza di un igrometro. I valori ottenuti sperimentalmente sono presentati in Tabella 5.3.

Tabella 5.3. Tabella test biochar e ring oscillator a diversi valori di umidità relativa.

RH% (nominale)	RH% (reale)	frequenza (Hz)
0	5.8	53
10	13.1	51
20	21	49
30	30.7	45
40	38.3	41
50	46.2	34
60	55.2	20
70	76.8	50
80	80	52
90	87.7	146
91	91	212
92	92	230
93	93	250
94	94	284
95	95	315
96	96	331
97	97	356
98	98	373
99	99	414
100	100	465

5.2.8 Sensore digitale integrato di umidità e temperatura TI HDC2010

La presenza del sensore digitale all'interno del sistema fa da sostegno al biochar, permettendo un confronto tra le misure per valutare la qualità di quest'ultimo in un'applicazione in cui la percentuale di umidità relativa si mantiene elevata.

Pertanto, il sensore digitale che si include nel sistema è un sensore integrato di umidità relativa e di temperatura. Si tratta di un dispositivo programmabile in grado di fornire misure ad elevata accuratezza a basso consumo. Il sensore si presenta di dimensioni ultra compatte con un ingombro superficiale inferiore a 2.25 mm^2 e altezza pari a 0.675 mm (Figura 5.17). È dotato di sei pin posti sulla faccia sottostante, dove peraltro è collocata la parte sensibile. Tale peculiarità rende il sensore robusto contro agenti esterni come la polvere, che raggiunge la parte sensibile più difficilmente. Nato in casa Texas Instruments, esso è facilmente reperibile in commercio, opera in un range di umidità $(0 - 100) \pm 2\% \text{ \%RH}$, e in un range di temperatura $(-40 - 125)^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$ [36].



Figura 5.17. Sensore di umidità e temperatura TI HDC2010 [36].

Al suo interno oltre ai due sensori si trovano un ADC, un'unità logica, un sistema di comunicazione seriale I2C e un'unità che tiene conto dei coefficienti di calibrazione. Lo schema a blocchi che riassume quanto appena esposto è presentato in Figura 5.18.

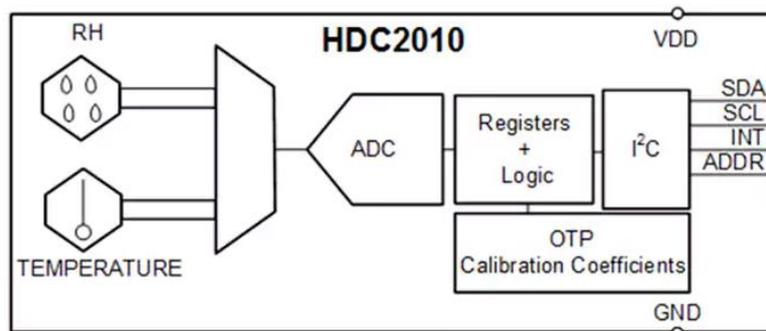


Figura 5.18. Schema a blocchi dei componenti principali integrati all'interno del sensore HDC2010 [36].

5.3 La Printed Circuit Board

5.3.1 Il design

Per realizzare un sistema portatile si progetta una scheda elettronica su cui saldare tutti i componenti necessari alla lettura dei sensori e al loro condizionamento. Ciò si rende possibile attraverso la predisposizione di un circuito stampato, noto anche con l'acronimo inglese "PCB" (*printed circuit board*). Tale soluzione permette di ottenere un sistema leggero e compatto, di piccole dimensioni e low-cost. La PCB è costituita da una scheda con una duplice funzione, infatti garantisce il sostegno meccanico per i vari componenti elettronici e fornisce le interconnessioni elettriche necessarie. La scheda è progettata secondo la tecnologia SMT (Surface Mounting Technology), rendendo possibile la saldatura dei componenti SMD sia sulla superficie superiore che su quella inferiore.

Il design concepito per il sistema prevede una scheda principale di forma rettangolare, di dimensioni 67x41.78x0.41mm; essa è costituita da due strati, il top layer e il bottom layer. Dispone inoltre di un connettore da 40 posizioni per poter essere collegato direttamente alla scheda di sviluppo. Per l'alloggiamento dei sensori, invece, si predispongono tre supporti separati di dimensioni minori che si collegano alla scheda principale mediante tre connettori. Disporre di schedine separate permette la sostituzione rapida dei sensori quando necessario. Il design è illustrato in Figura 5.19. Le schedine destinate all'ossido di cobalto e al biochar hanno la superficie di forma rettangolare di dimensioni 39.7x11.05mm, mentre quella del sensore digitale presenta una sagoma più affusolata per ridurre l'ingombro.

I materiali di cui si compone la board sono elencati in Tabella 5.4, in cui sono specificate anche le dimensioni relative ai singoli strati.

Tabella 5.4. Tabella delle specifiche tecniche dei layer della PCB. T.Layer = Top layer, B.Layer = Bottom layer, Sold.Mask = Solder Mask, Surf. mat. = Surface material.

Layer	Type	Material	Thickness	Diel. material	Diel. constant
T. solder	Sold. Mask	Surf. mat.	0.01016	Sold. resist	3.5
T. layer	Signal	Copper	0.03556	-	-
Dielectric	Dielectric	None	0.32004	FR-4	4.8
B. layer	Signal	Copper	0.03556	-	-
B. solder	Sold. Mask	Surf. mat.	0.01016	Sold. resist	3.5

5.3.2 La progettazione

La progettazione di una PCB è assistita da un CAD per circuiti stampati, ci si serve del software *Altium Designer* vers.18.0. Essa si articola in tre fasi distinte:

- la realizzazione dello schematico

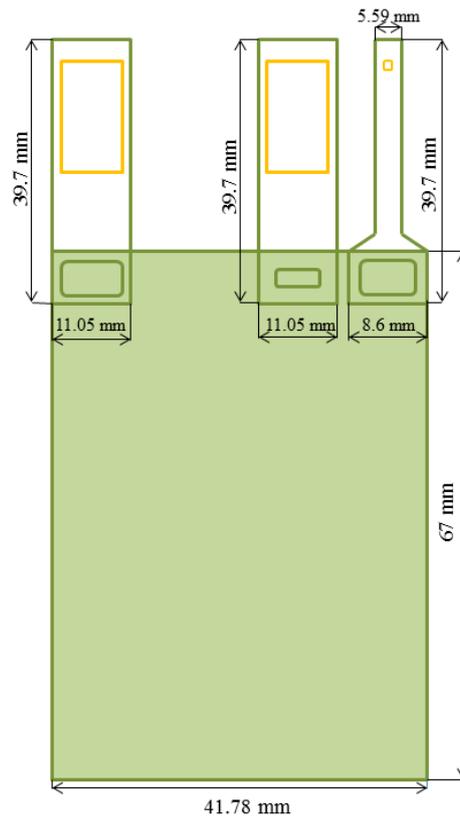


Figura 5.19. Principali misure della board.

- la realizzazione del layout:
 - la selezione dei *footprint* e l'importazione della *netlist*
 - il posizionamento dei componenti e la sbrogliatura
- la generazione del file *gerber*

La prima fase consiste nel disegno dello schematico. Si tracciano sul CAD gli schemi elettrici di ciascun componente, definendo i collegamenti di tutti i pin con l'aiuto degli specifici datasheet. Per il sistema che si intende realizzare si vogliono produrre quattro diverse board, pertanto in questa fase si elaborano quattro schematici distinti, riportati in Appendice A.

La seconda fase, ovvero la realizzazione del layout è la più articolata. Per prima cosa si selezionano i footprint; sovente le case produttrici li rendono disponibili online, è possibile scaricarli e importarli sul CAD creando delle nuove librerie. Laddove non siano disponibili si possono disegnare. Una volta che si dispone dei footprint di tutti i componenti, si importa la netlist, come mostrato in Figura 5.19.

Da questo momento è possibile spostare i componenti per posizionarli in maniera opportuna (*placement*) ed eseguire la fase di sbrogliatura (*routing*). La prima consiste nella definizione dello spazio destinato a ciascun componente, cercando di

limitarne il più possibile l'ingombro. La seconda si esegue manualmente, sostituendo le linee virtuali che collegano i pin (tracciate in automatico dal CAD) con le piste [37]. Affinché esse non si incrocino si ricorre alle vias che permettono il passaggio da un layer a un altro in modo da aggirare l'ostacolo. Le dimensioni delle piste e delle vias dipende dall'operatore che le seleziona. In questa fase si definiscono anche le caratteristiche geometriche della PCB, la forma che deve avere e il numero di layer di cui si compone. Anche per il layout vale quanto detto in precedenza, pertanto, per produrre quattro board si rifiniscono altrettanti layout, riportati in appendice A.

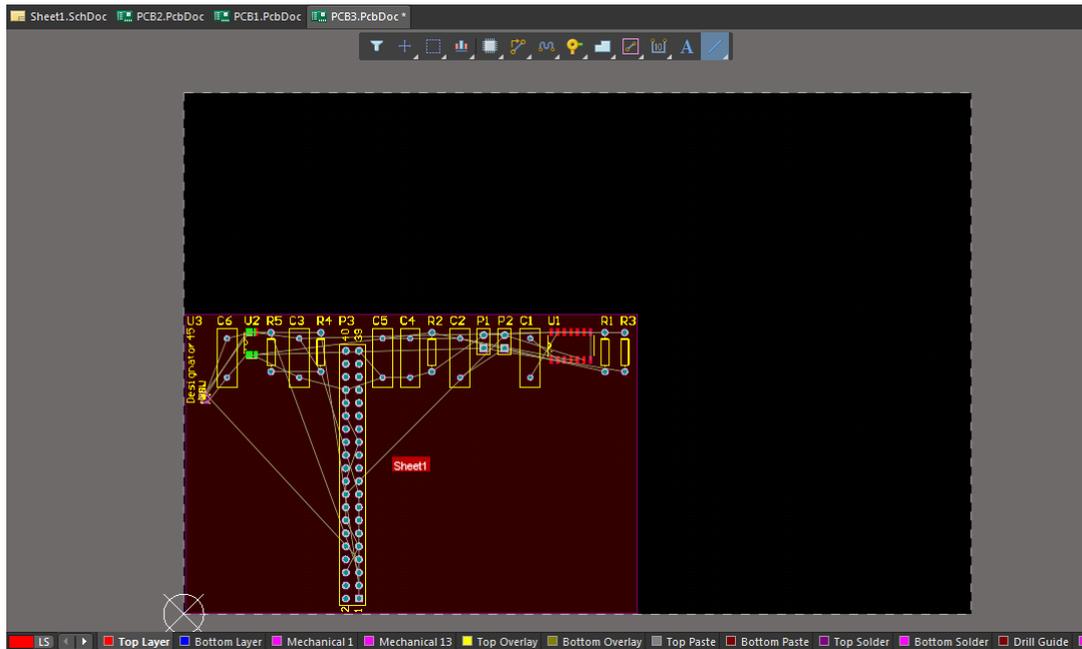


Figura 5.20. Fase di importazione dei componenti dallo schematico al layout.

La fase conclusiva consiste nella generazione dei file gerber (uno per ogni layer). Essi vengono consegnati al produttore che si occupa della realizzazione fisica. In Figura 5.21 e in Figura 5.22 sono mostrate le PCB consegnate dal produttore.

5.3.3 Il sistema hardware completo

Il sistema può dirsi completo dal punto di vista hardware nel momento in cui tutti i chip e i connettori sono saldati su entrambi i layer della PCB. In Figura 5.23 sono mostrate la faccia superiore e inferiore della board principale completa. Infine, in Figura 5.24 e in Figura 5.25 è presentato il sistema assemblato, con i sensori collegati e connesso al Raspberry Pi tramite il connettore per i 40 pin.

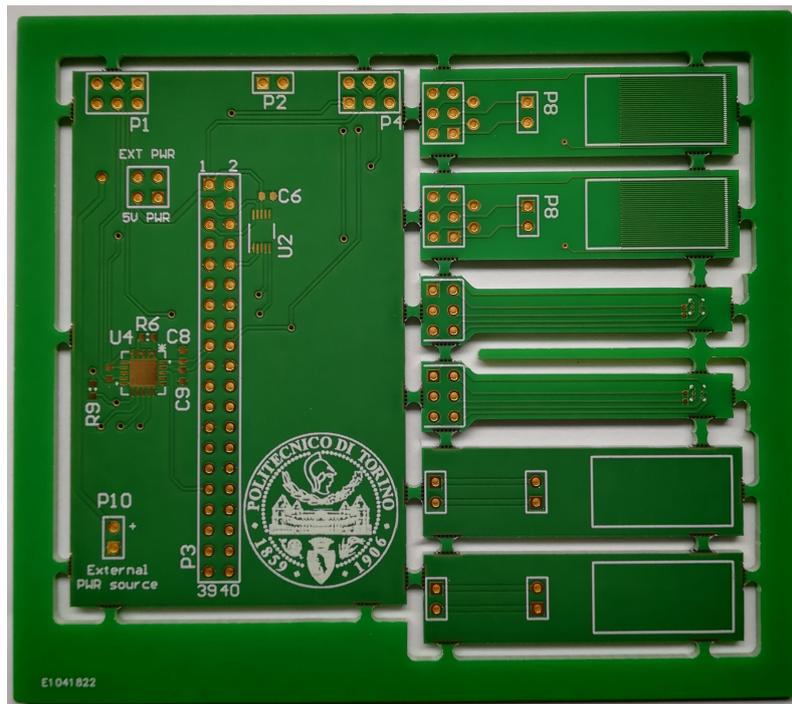


Figura 5.21. Foto della faccia anteriore delle schede di PCB

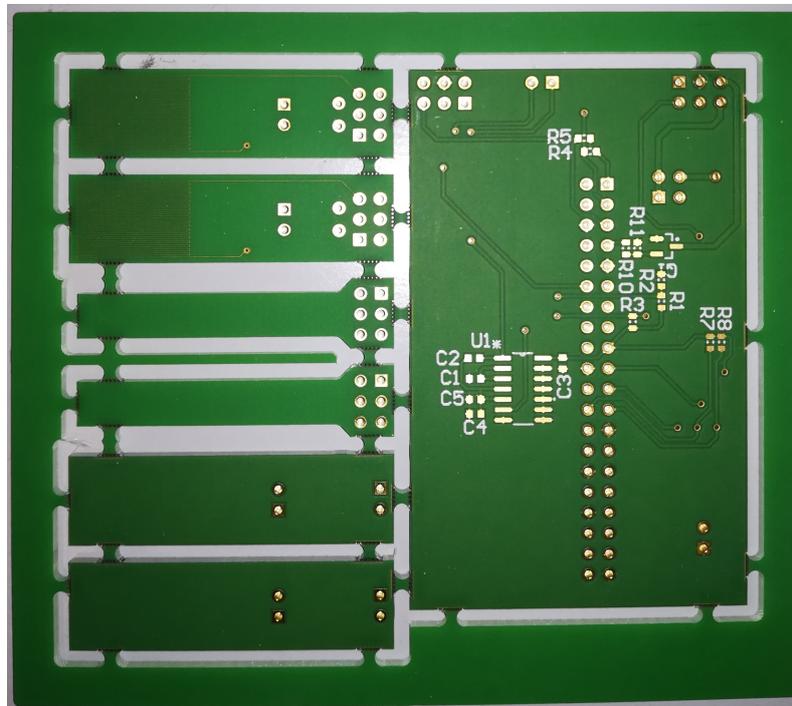


Figura 5.22. Foto della faccia posteriore delle schede di PCB.

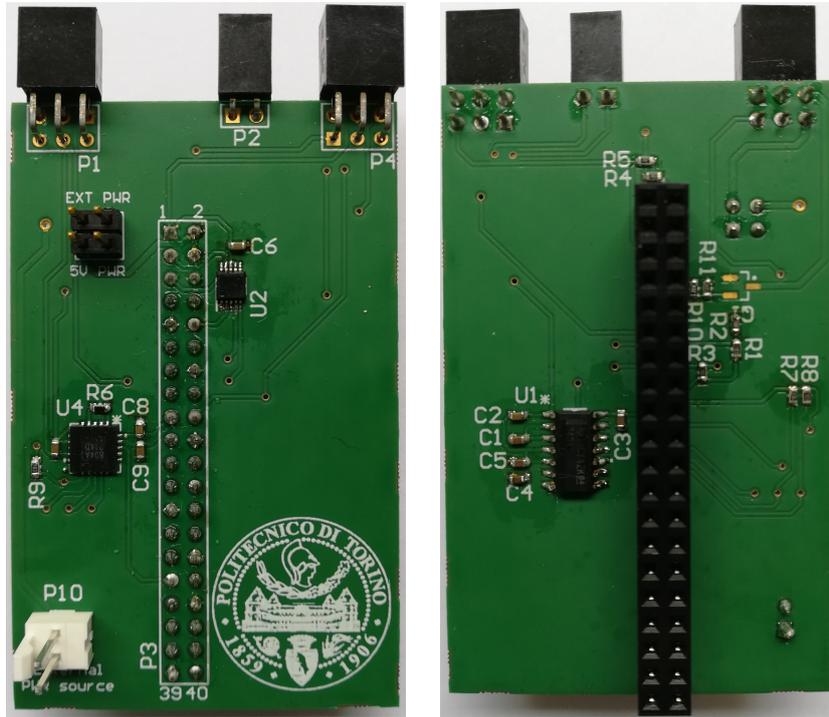


Figura 5.23. Scheda principale del PCB con i componenti saldati, a sinistra il Top Layer, a destra il Bottom Layer.



Figura 5.24. Sistema assemblato.

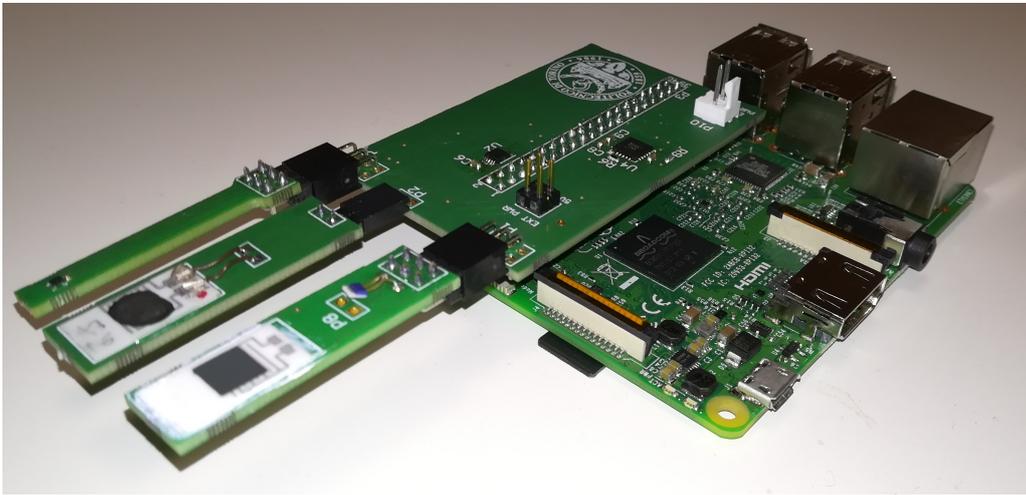


Figura 5.25. Sistema assemblato.

Software

In questo capitolo si presentano i flow chart relativi alle sequenze di istruzioni Python (vers 3.7 32 bit) scritte per la programmazione dei componenti digitali che sono integrati nel sistema. Ciascun diagramma viene introdotto con una breve spiegazione delle istruzioni principali.

6.1 La lettura dell'umidità relativa

La misura dell'umidità relativa dell'esalato è affidata a due diversi sensori, il biochar e il sensore digitale. Il primo, come già osservato in fase di calibrazione, presenta due diversi comportamenti a seconda dei valori di umidità relativa a cui è esposto. Dal grafico in Figura 5.16 si osserva infatti che per valori da 0%RH a 60%RH la frequenza di oscillazione del ring oscillator subisce un abbassamento di pochi Hertz all'aumentare dell'umidità. Mentre per valori maggiori (fino al 100%RH) la frequenza di oscillazione mostra un incremento. Si considera pertanto solo una delle due curve e, poiché per l'applicazione prevista i valori di umidità relativa si trovano in prossimità dell'estremo superiore, si tiene conto della sola curva crescente. Il programma permette di leggere la frequenza di oscillazione del circuito ad anello e di considerare solo quei valori da 60%RH a 100%RH mediante una *lookup table*. Inoltre, esegue contemporaneamente la lettura del sensore digitale che fornisce misure di umidità relativa nel range (0 - 100) %RH e temperature nel range (-40 - 125) °C. Le misure sono infine salvate su un file di testo.

6.1.1 Il flow chart

Il flow chart del programma per la lettura dell'umidità relativa dal biochar e dal sensore digitale è mostrato in Figura 6.1. Tali istruzioni permettono di scrivere i dati campionati a 1 Hz sul file *testo.txt*. Si importano le librerie necessarie all'esecuzione del programma, si configura il pin 18 del Raspberry in ingresso per la misura di frequenza e si importa la lookup table. Il programma viene eseguito ogni secondo per due minuti. Ogni secondo il sensore digitale viene letto una volta per la temperatura, una volta per l'umidità relativa. Il calcolo del periodo del segnale in output dal ring oscillator è effettuato richiamando la funzione *rising*, descritta più in dettaglio nel paragrafo 6.1.3. Infine si scorre la lookup table per leggere il valore di umidità opportuno.

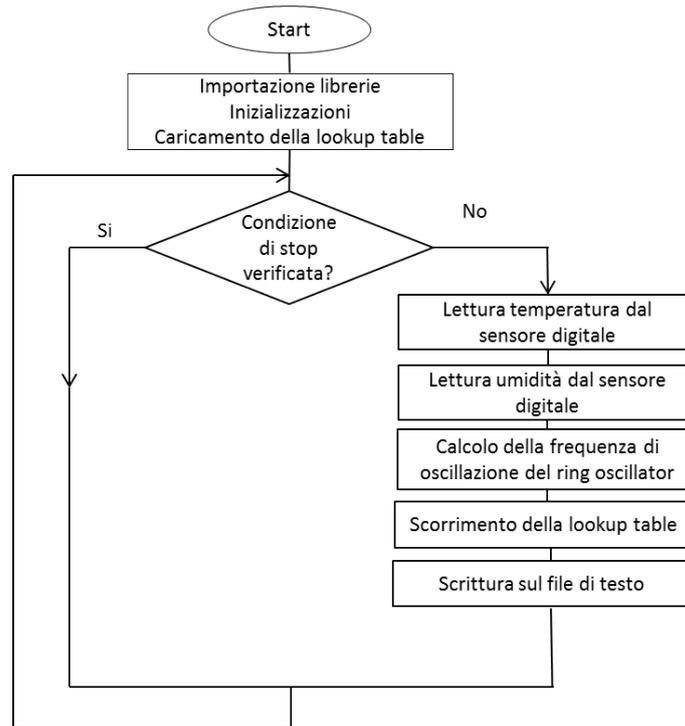


Figura 6.1. Flow chart per la lettura di umidità relativa.

6.1.2 La lookup table

I valori di umidità relativa corrispondenti alle frequenze di oscillazione del ring oscillator ottenute in fase di calibrazione sono usati per la stesura di una lookup table che permette al programma di poter associare al valore di frequenza letto il valore di umidità opportuno. In particolare la lookup table è composta come mostrato in Tabella 6.1. Per valutare i valori di umidità all'interno degli intervalli tra frequenze adiacenti si effettua un'interpolazione lineare approssimando localmente l'andamento della frequenza come una retta. Lo scorrimento della lookup table e il calcolo dell'umidità relativa è affidato alla funzione *look_up_table*, richiamata nel programma principale.

6.1.3 La funzione per il calcolo della frequenza di oscillazione

La funzione *rising* (flow chart in Figura 6.2) permette il calcolo della frequenza di oscillazione del ring oscillator a partire dal periodo dell'onda quadra in uscita dal circuito. In particolare rileva il primo fronte di salita, fissa il tempo a cui è stato rilevato in una prima variabile t_1 , esegue nuovamente l'istruzione e fissa il tempo a cui è stato rilevato in una seconda variabile t_2 . Il periodo T è calcolato come:

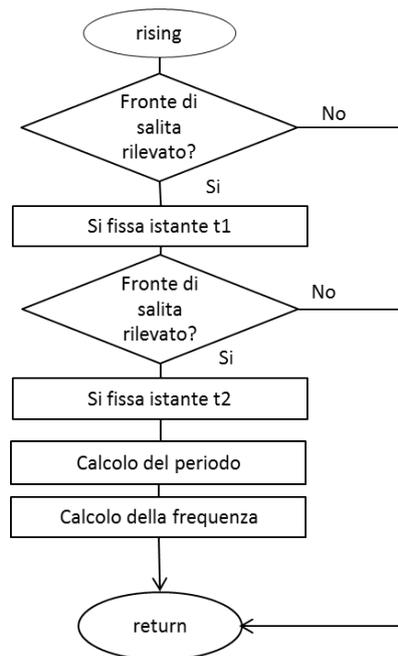
$$T = t_2 - t_1 \quad (28)$$

E, di conseguenza, la frequenza f come:

$$f = \frac{1}{T} \quad (29)$$

Tabella 6.1. Lookup table.

frequenza (Hz)	RH%
20	60
50	70
52	80
146	90
212	91
230	92
250	93
284	94
315	95
331	96
356	97
373	98
414	99
465	100

Figura 6.2. Flow chart della funzione *rising* per la rilevazione della frequenza di oscillazione.

6.2 Il programma per la gestione del riscaldatore

Per scaldare il sensore a base di ossido di cobalto si scrive un programma semplice, di cui non si riporta il flow chart, che setta il pin 4 del Raspberry in uscita e lo porta al livello logico alto (3.3 V), per mandare in saturazione il mosfet per 5 min. Il programma contemporaneamente esegue la misura di temperatura dal termoresistore

Pt100.

6.3 La lettura della tensione di squilibrio del ponte di Wheatstone per la misura di resistenza

Il sensore resistivo a base di ossido di cobalto, collegato al ponte di Wheatstone, se portato alla temperatura opportuna varia la sua resistenza in presenza di ammoniaca. Per la misura di resistenza si legge la tensione di squilibrio del ponte collegato all'ADC. Si tratta di effettuare una misura di tensione differenziale tra i due canali di ingresso dell'ADC, che viene programmato in maniera semplice seguendo le indicazioni fornite dal costruttore nel datasheet. Il calcolo della resistenza si effettua applicando la formula inversa (17). Questa istruzione è eseguita ogni secondo in maniera continua fintantoché non si verifica una condizione di stop. In Figura 6.3 si presenta il flow chart del programma implementato.

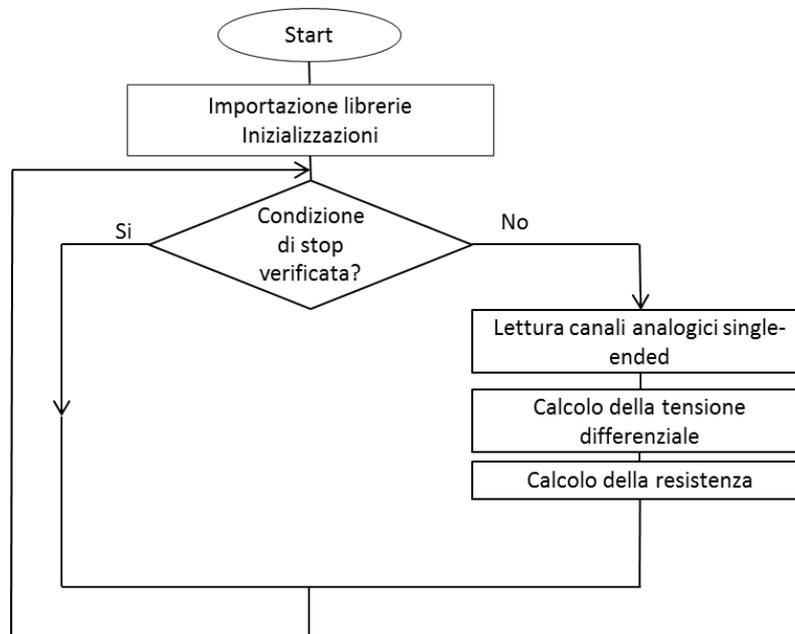


Figura 6.3. Flow chart della lettura del sensore resistivo.

Risultati

7.1 Curve di calibrazione per l'ossido di cobalto

Al termine del Capitolo 3 sono state presentate le due rette di calibrazione per l'ossido di cobalto. Per l'applicazione specifica, in cui il sistema opera in aria umida, è utile tracciare infatti più rette di calibrazione, ciascuna riferita a una specifica percentuale di umidità relativa dell'esalato. L'idea è quella di individuare la retta di interesse a partire dalla misura di umidità proveniente dal biochar e dal sensore digitale. Una volta individuata la retta, si calcola la risposta dell'ossido di cobalto, si usa la curva di calibrazione, si effettua un'interpolazione e si risale alla concentrazione di ammoniaca.

In Figura 7.1 si riportano le rette di calibrazione per due percentuali di umidità relativa (90%RH e 99%RH). È rappresentata la risposta del sensore in termini relativi $R\%$ (Z_g/Z_o-1) al variare della concentrazione di ammoniaca. Come si può osservare le curve di calibrazione sono state tracciate per un range di concentrazioni (1 - 5) ppm, l'estremo inferiore dell'intervallo costituisce il LOD (limit of detection) del sensore poiché è la concentrazione più bassa ricreabile in laboratorio, al di sotto di 1ppm il sensore non è stato testato. L'estremo superiore è stato scelto pari a 5ppm in quanto dalla letteratura la concentrazione di ammoniaca più elevata misurata nel respiro di un soggetto malato è pari a 4ppm.

Si osservi la curva relativa al 99%RH, in queste condizioni il vapor d'acqua presente nel respiro è prossimo alla condensazione, l'ossido di cobalto mostra una risposta bassa (1%) a 1ppm di ammoniaca. Si può concludere che essa costituisce la risposta minima che il sensore è capace di mostrare poiché si trova nella condizione di umidità relativa massima possibile e con una concentrazione di ammoniaca al limite di detezione.

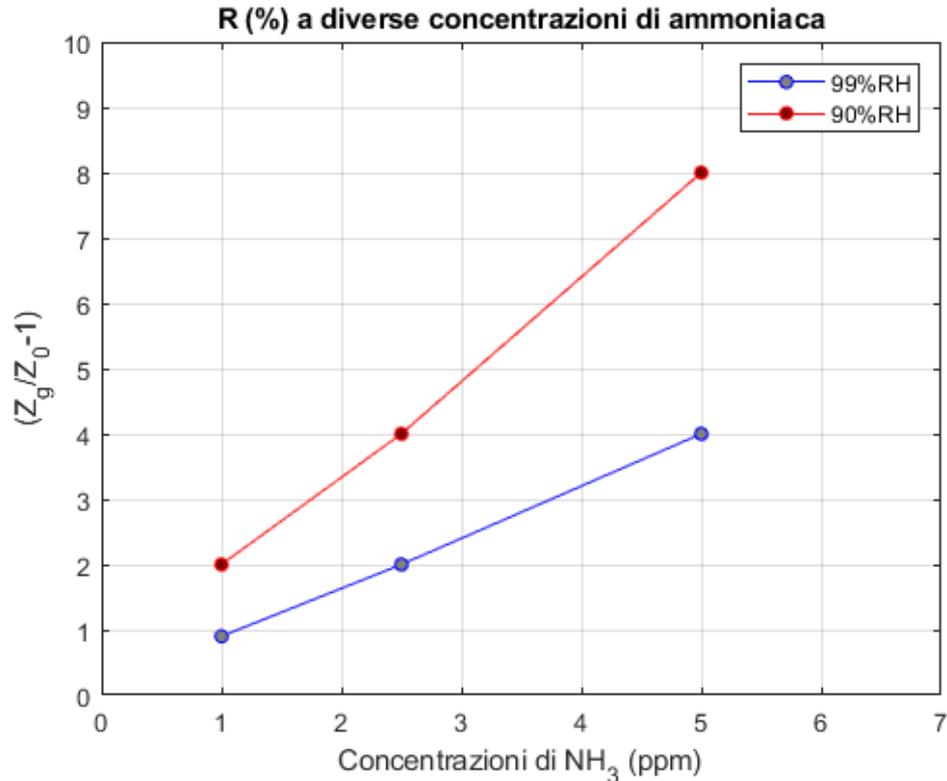


Figura 7.1. Risposta (R%) dell'ossido di cobalto all'ammoniaca in aria umida al 90%RH e al 99%RH.

7.2 Misure di umidità relativa dell'esalato dai due sensori

Si riportano nel seguito le misure di umidità relativa eseguite su cinque soggetti. Il protocollo per il test prevede di attendere 20 s dall'inizio dell'acquisizione in modo da ricreare la baseline a umidità relativa ambiente, il soggetto quindi mantiene la fase di espirazione per 10 s, i sensori sono poi lasciati a umidità ambiente per i restanti 90 s (durata totale dell'acquisizione: 2 min).

La prova viene ripetuta cinque volte per ogni soggetto e gli andamenti ottenuti si riportano su un unico grafico. Come si può osservare tra le ripetizioni di un singolo individuo esiste una certa variabilità, si riporta accanto l'andamento medio e la deviazione standard sulle cinque ripetizioni (rappresentata con una fascia continua). I punti rossi sul grafico indicano gli istanti medi di inizio e di fine espirazione.

Infine, in Figura 7.7 si riporta l'andamento medio tra le prove sui cinque soggetti e i valori di deviazione standard per ogni punto (rappresentati con una fascia continua). In Figura 7.8 invece, si osserva un unico plot riportante gli andamenti medi sovrapposti.

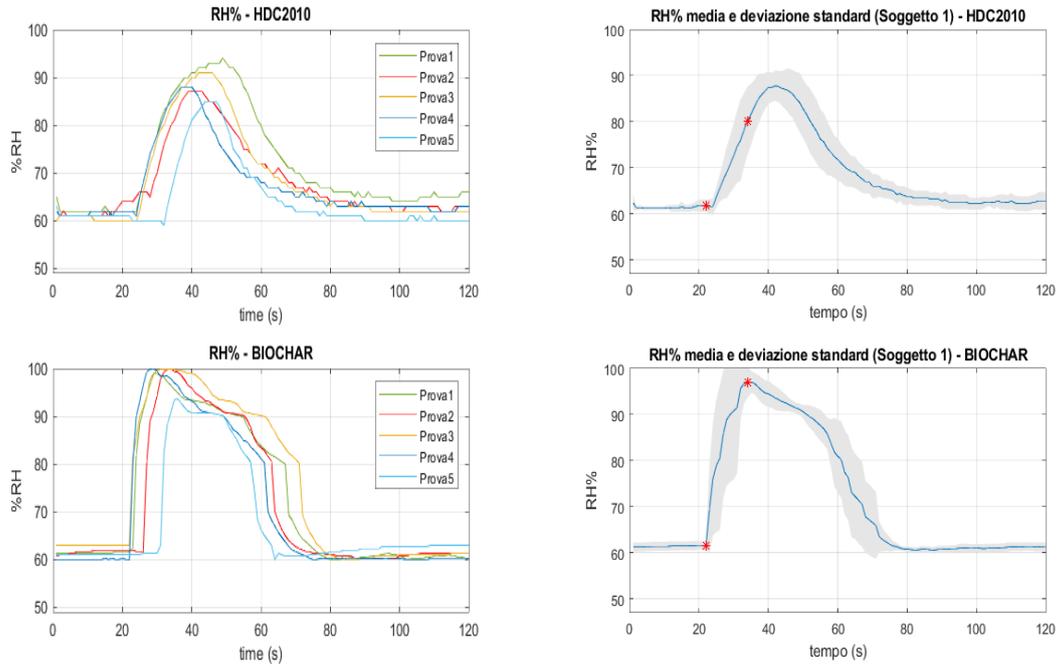


Figura 7.2. Misure di umidità sul soggetto 1.

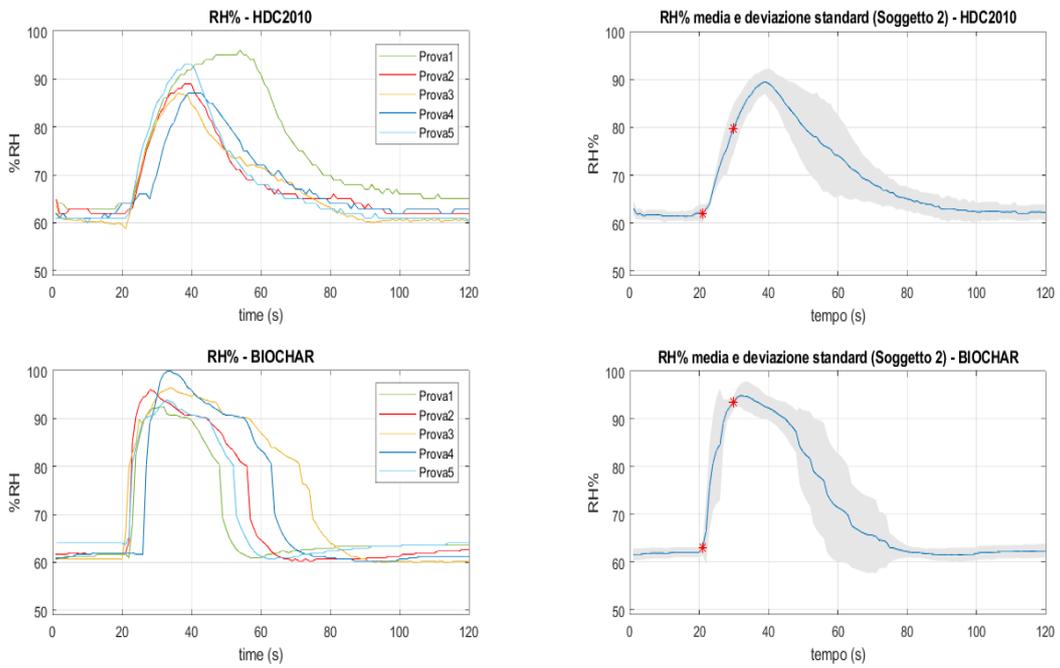


Figura 7.3. Misure di umidità sul soggetto 2.

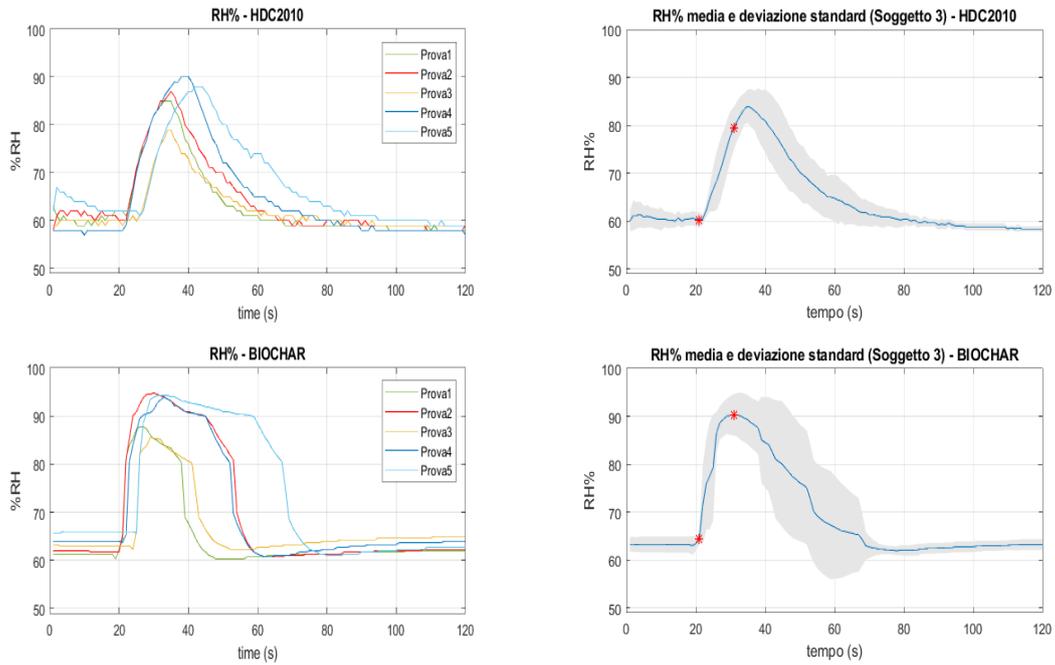


Figura 7.4. Misure di umidità sul soggetto 3.

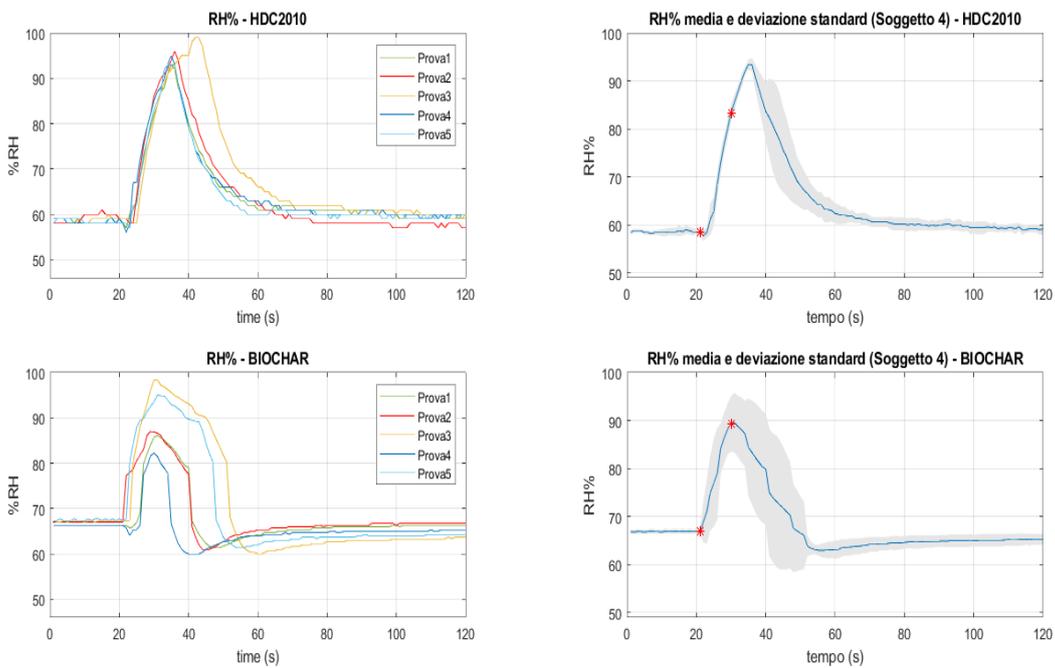


Figura 7.5. Misure di umidità sul soggetto 4.

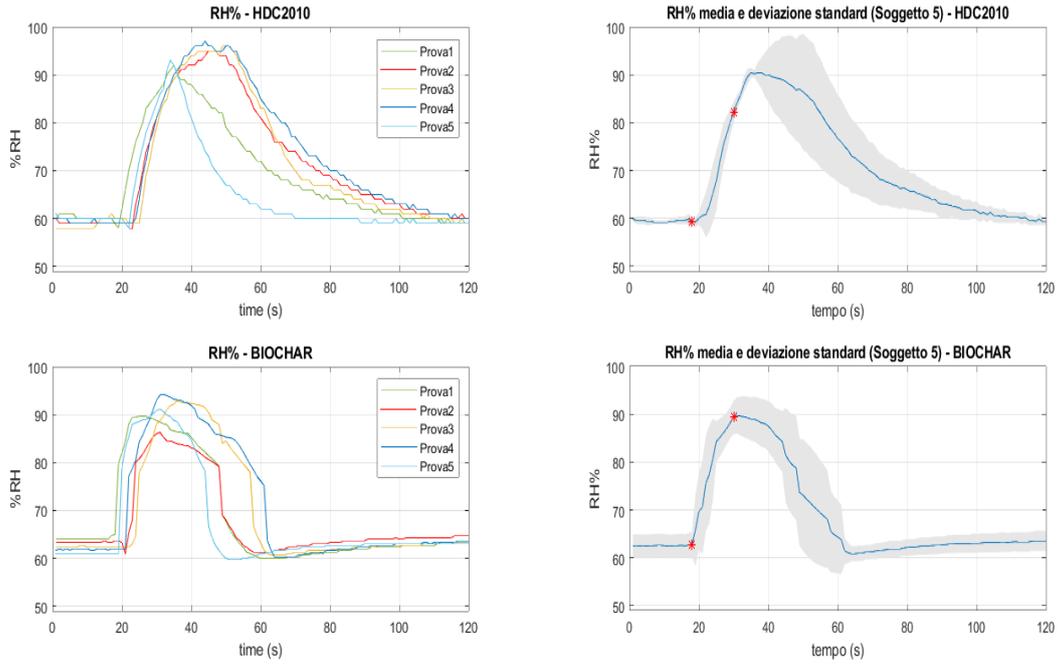


Figura 7.6. Misure di umidità sul soggetto 5.

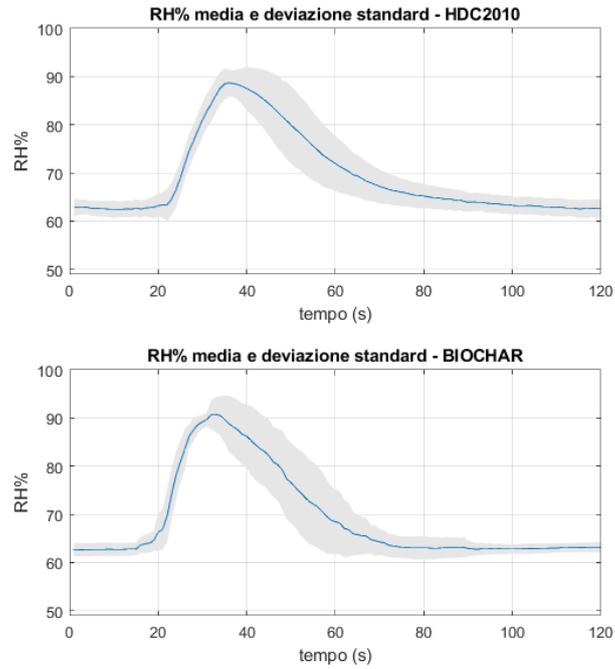


Figura 7.7. Andamento RH% medio tra i 5 soggetti e relative devizioni standard.

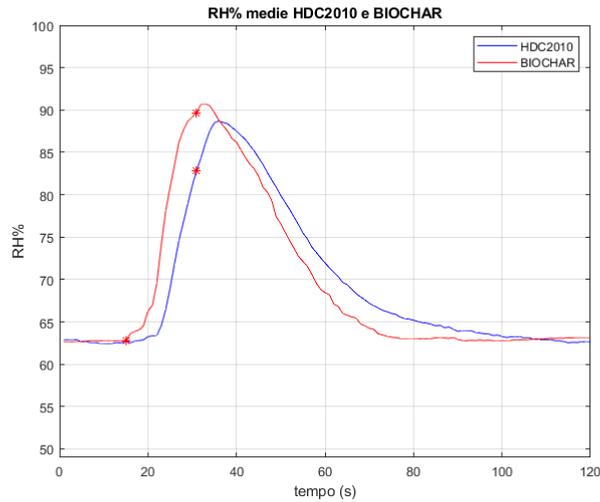


Figura 7.8. Confronto tra %RH medie dal sensore digitale e dal biochar.

7.3 Prova di riscaldamento della serpentina

In Figura 7.9 si riporta l'andamento della temperatura raggiunta dal riscaldatore, la linea discontinua è relativa alla misura dal Pt100, il profilo tratteggiato è relativo alla misura dalla termocoppia.

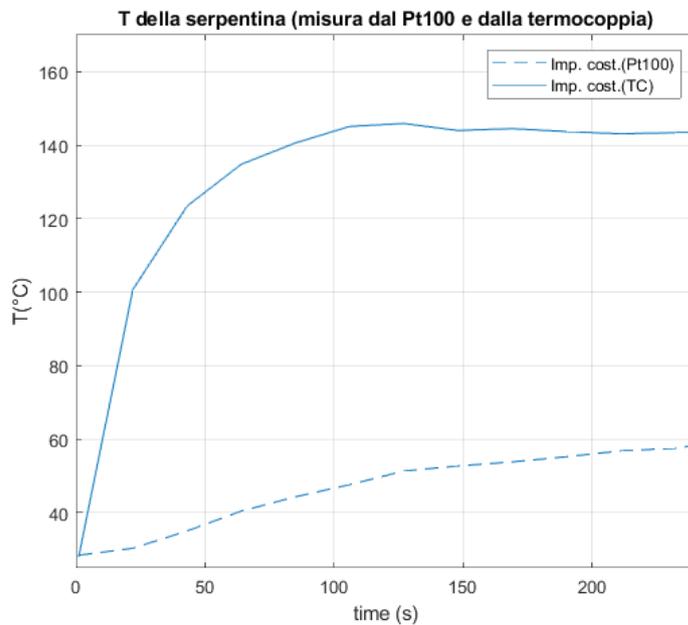


Figura 7.9. Misura di temperatura raggiunta dalla serpentina con il Pt100 (linea tratteggiata) e la termocoppia (linea continua).

7.4 Analisi dei costi

Nel seguente paragrafo si vuole fornire una stima dei costi per la realizzazione del sistema. Per la produzione dei sensori chimici (sia per l'ossido di cobalto che per il biochar) si usa un substrato di allumina (acquistata in formato laminare da sottoporre successivamente al taglio laser a circa €500.00). Con tale quantità si realizzano circa 1000 pezzi, una singola piastrina di allumina costa circa €0.50.

Il platino usato per la serigrafia degli elettrodi è il componente più costoso, 25 g di Pt hanno un costo pari a €1500.00, tale quantità permette la produzione di circa 300 pezzi (a €5 l'uno).

Il solvente Emflow per ottenere l'ink serigrafico è utilizzato in quantità molto esigua al punto da non influire sul prezzo di un singolo sensore, allo stesso modo il PVB (acquistabile a €25.5 per 100 g, si pensi che per un ink con cui si realizzano circa 30 sensori se ne usa 0.053 g.)

Infine si considerino i materiali sensibili. L'ossido di cobalto influisce di circa €0.30 sul prezzo complessivo, in quanto se ne acquistano 250 g a €71.20 tenendo presente che per un ink ne servono circa 0.8 g. Il biochar SWP700 invece è reso disponibile in maniera gratuita dall'UK Biochar Research Center ai ricercatori che desiderano includerlo nei loro lavori [38]. Il PVP al 10% in peso, aggiunto per migliorarne l'adesione, incide di circa €0.02 sul costo del sensore, in quanto se ne usano al più 0.4 g e si acquista a €34.00 al kg.

Complessivamente per realizzare due schedine di allumina con gli elettrodi in platino su cui sono depositati l'ossido e il biochar si spende circa €11.50 (US\$ 12.93).

In Tabella 7.1 si riportano tutti gli altri componenti commerciali inclusi nel sistema, in che quantità e il rispettivo prezzo. Il prezzo complessivo di un solo prototipo è di circa €115 (US\$ 131). Si tenga in considerazione che elementi accessori come l'alimentatore con attacco micro-USB (di un qualsiasi cellulare odierno) e microSD sono esclusi dalla stima sebbene necessari al funzionamento. Se inseriti nel prezzo, causerebbero un aumento di circa €25 (US\$ 30) del prezzo stimato precedentemente. Infine si ricorda che questa stima si riferisce a un singolo prototipo e nell'ottica di una produzione seriale i costi diminuiscono notevolmente.

Tabella 7.1. Componenti commerciali inclusi nel sistema e rispettivi costi.

Componente	Quantità	Prezzo finale
Raspberry Pi 3B	1	€29.50
HDC2010	1	€2.93
Pt100	1	€2.13
PCB	1	€50.00
ADS1015	1	€2.41
SN7404	1	€1.92
MAX31865	1	€6.08
Mosfet	1	€0.52
R (390 Ω) $\pm 1\%$	1	€0.09
R (1 k Ω) $\pm 5\%$	1	€0.09
R (10 k Ω) $\pm 5\%$	7	€0.63
C (0.1 μ F) $\pm 10\%$	6	€1.86
C (0.68 μ F) $\pm 10\%$	2	€0.38
C (10 nF) $\pm 10\%$	1	€0.14
C (0.47 μ F) $\pm 10\%$	1	€0.19
C (0.1 μ F) (0402) $\pm 10\%$	1	€0.09
Conn. 2 pos. (maschio)	1	€0.30
Conn. 2 pos. (femmina)	2	€0.38
Conn. 40 pos. (femmina)	1	€2.00
Conn. 6 pos. (maschio)	2	€0.56
Conn. 6 pos. (femmina)	2	€1.48

Conclusioni e sviluppi futuri

L'obiettivo posto all'inizio del lavoro di tesi prevedeva la realizzazione di un sistema portatile e low cost per l'analisi di un composto altamente complesso come l'esalato. Le piccole dimensioni si sono rese possibili grazie alla progettazione e alla realizzazione di una PCB su cui sono stati saldati tutti i componenti elettronici necessari e prevedendo un'unità di elaborazione dei dati ad essa direttamente interfacciata. Tra i benefici di questa scelta rientra non solo la portabilità del sistema ma anche l'aspetto economico, che risulta particolarmente favorito.

Si fa l'ipotesi di considerare un modello semplificato dell'esalato, in modo da condurre delle prove sul sensore, in cui le condizioni di test risultano facilmente ricreabili in laboratorio. Pertanto l'esalato è considerato come un composto a elevata umidità relativa (90-99%RH) e con una concentrazione variabile di ammoniaca (da 1 a 5 ppm). Le prove sul sensore portano a concludere che sebbene vi sia competizione tra vapor d'acqua e ammoniaca quando presenti contemporaneamente, anche a basse concentrazioni di quest'ultimo (prossime al LOD), l'ossido di cobalto mostra una risposta non nulla. Si tracciano infine delle curve di calibrazione.

La determinazione della percentuale di umidità relativa dell'esalato è affidata a due sensori molto differenti tra loro, uno di tipo commerciale, uno a base di biochar (materiale innovativo molto diffuso in agricoltura, che è stato testato in questa applicazione come sensore). Le misure sono state effettuate sulle esalazioni di cinque soggetti (non in condizioni sperimentali ricreate in laboratorio). Si osservi il grafico in Figura 7.7, gli andamenti medi tra le prove sui 5 soggetti presentano un profilo simile per il sensore commerciale e per il biochar, i valori della baseline (intorno al 63%RH sono comuni a entrambi, il valore medio massimo raggiunto durante la prova è 90%RH \pm 3%RH per il biochar e poco inferiore (88%RH \pm 3%RH) per il sensore commerciale). Ciò è in parte dovuto al fatto che il sensore commerciale ha la parte sensibile collocata sulla faccia inferiore e il package in plastica assorbe parte del calore durante l'esalazione. Il biochar invece è direttamente esposto al flusso d'aria. Esso risponde quasi istantaneamente al vapor d'acqua espirato, raggiunge il valore massimo e recupera il valore della baseline, il sensore commerciale impiega più tempo a causa di una costante di tempo maggiore (più lento), raggiunge il valore massimo qualche secondo dopo il termine dell'esalazione e recupera. La deviazione standard raggiunge valori più alti nelle misure con il biochar, soprattutto in fase di recupero.

La temperatura massima raggiunta dal riscaldatore quando alimentato dal Raspberry a 5 V è 145 °C se la corrente viene erogata in maniera continua. Il Pt100 che è collocato 1 cm più in basso rispetto alla base della serpentina misura una temperatura inferiore di circa 80 °C al raggiungimento del plateau.

Dal test condotto risulta evidente che il Raspberry non è in grado di alimentare sufficientemente il riscaldatore e che sarebbe opportuno collegare una sorgente di alimentazione esterna (ad esempio una batteria da 9 V) per il riscaldatore.

8.1 Sviluppi futuri

Tra gli aspetti critici del sistema è opportuno menzionare che la PCB su cui si traccia la serpentina del riscaldatore è realizzata con un limite costruttivo. Il materiale di cui si compone ha la Tg (temperatura di transizione vetrosa) pari a 170-180 °C e corrisponde al materiale con il valore di Tg massimo da poter commissionare al produttore. Tale limite non permette di testare il riscaldatore con sorgenti esterne che potrebbero danneggiare permanentemente la scheda.

Il sistema può essere migliorato sotto diversi aspetti. Sarebbe opportuno, per prima cosa, indagare nuovi materiali per la produzione di PCB che resistano a temperature elevate, come ad esempio l'ARLON 85N che presenta una Tg pari a 250 °C [39].

Si potrebbe implementare, inoltre, un algoritmo di controllo del tipo PID (Proporzionale Integrato Derivativo) a partire dalle misure del sensore Pt100 per mantenere la temperatura costante pari al valore desiderato.

Sarebbe opportuno condurre test sull'ossido di cobalto esponendolo all'esalato di alcuni individui e non limitare i test alle sole condizioni controllate in laboratorio e testare il sistema complessivo.

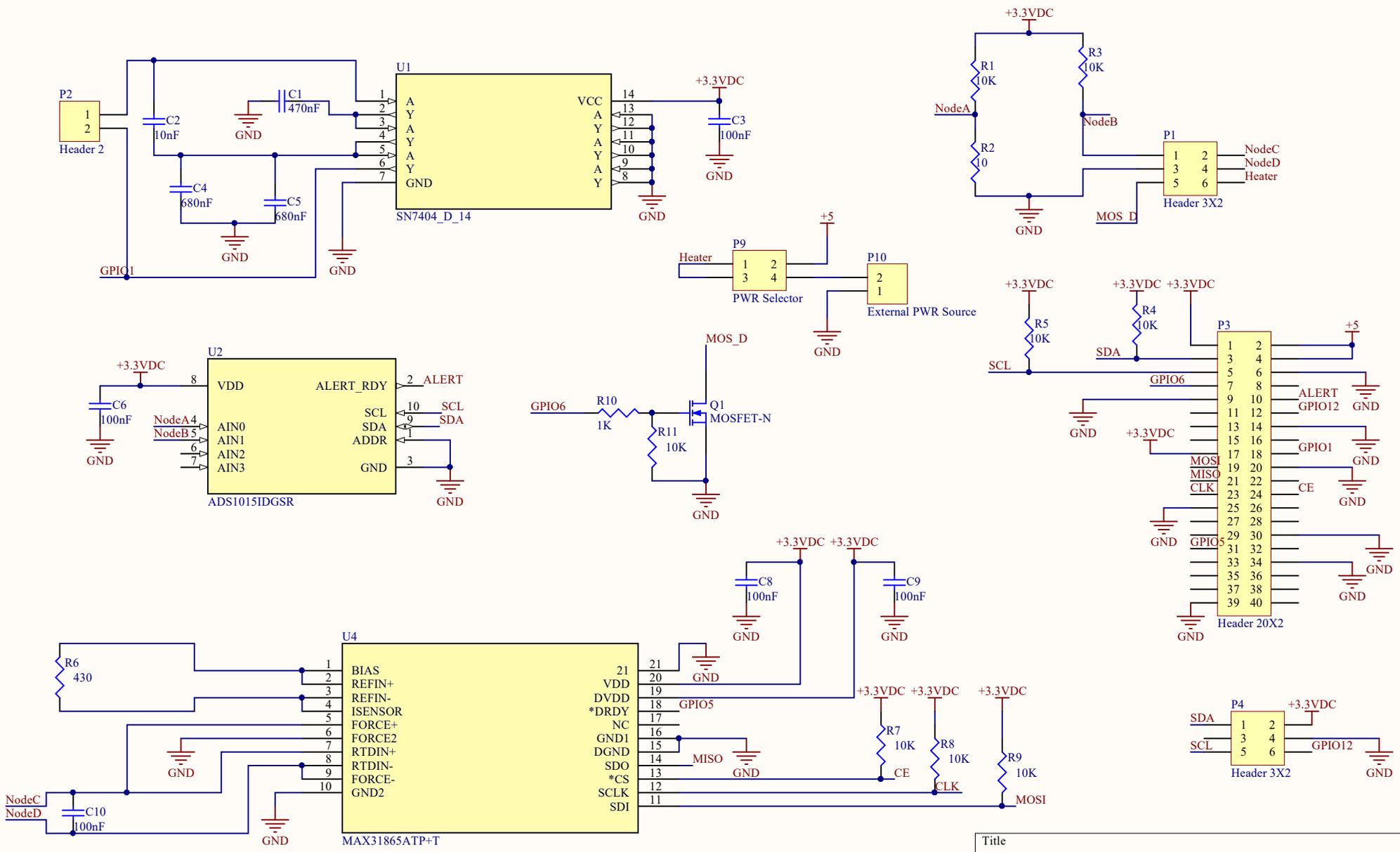
Inoltre, bisognerebbe studiare diverse angolazioni di flusso e quanto influiscono sulle prestazioni dei sensori, e prevedere un sistema di direzionamento per minimizzare la variabilità.

L'ipotesi di partenza di modellizzare l'esalato come una miscela di vapor d'acqua e ammoniacca potrebbe, infine, essere superata, integrando altri sensori che siano selettivi per composti volatili diversi dall'ammoniaca e che sono presenti nel respiro, in modo da condurre una più completa analisi (breath analysis).

Appendice

In questa sezione si allegano nel seguente ordine gli schematici e i layout delle PCB:

1. board principale
2. scheda del biochar
3. scheda del sensore di umidità e di temperatura digitale, il TI HDC2010
4. scheda per l'ossido di cobalto e per il Pt100.



Title		
Size	Number	Revision
A4		
Date:	13/10/2018	Sheet of
File:	C:\Users\...\SCHEDA.SchDoc	Drawn By:

1

2

3

4

A

A

B

B

C

C

D

D



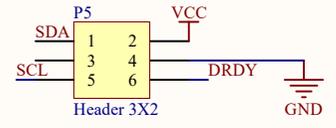
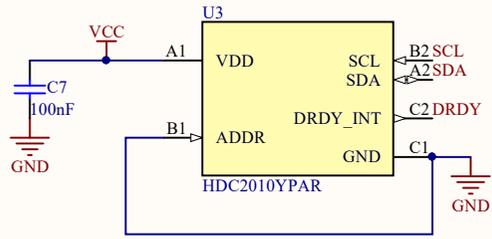
Title		
Size	Number	Revision
A4		
Date:	13/10/2018	Sheet of
File:	C:\Users\...\Biochar.SchDoc	Drawn By:

1

2

3

4



Title			
Size	Number		Revision
A4			
Date:	13/10/2018	Sheet	of
File:	C:\Users\...\HDC2010.SchDoc	Drawn By:	

1

2

3

4

A

A

B

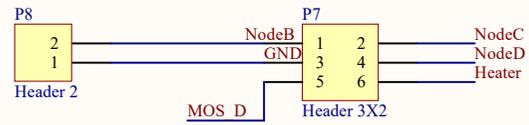
B

C

C

D

D



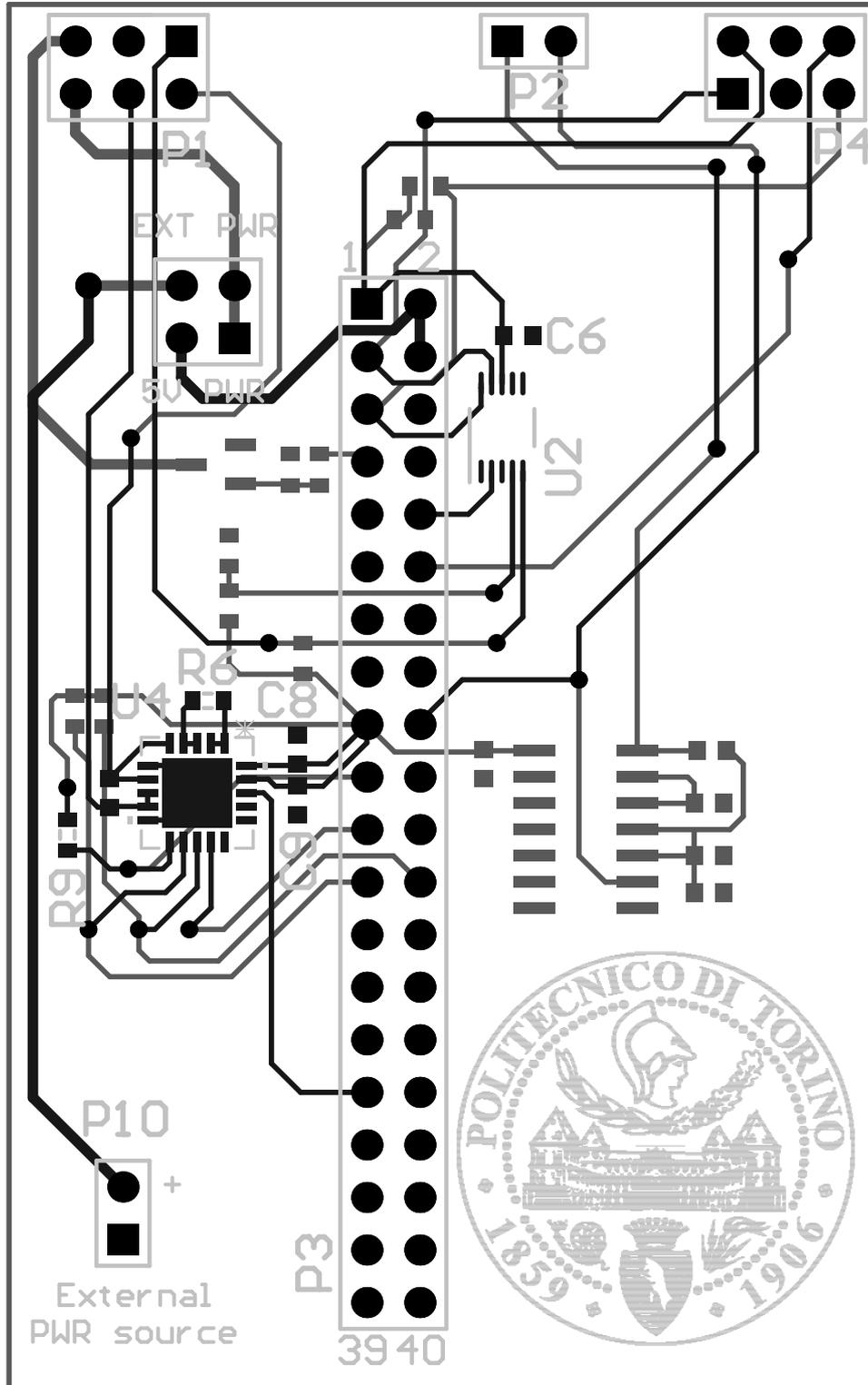
Title		
Size	Number	Revision
A4		
Date:	13/10/2018	Sheet of
File:	C:\Users\...\Ossido di Cobalto.SchDoc	Drawn By:

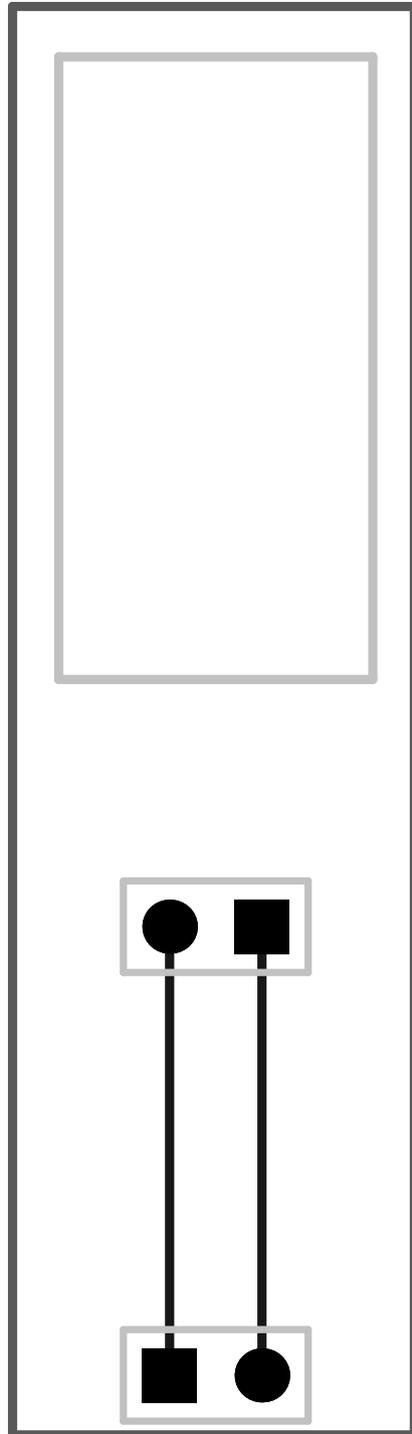
1

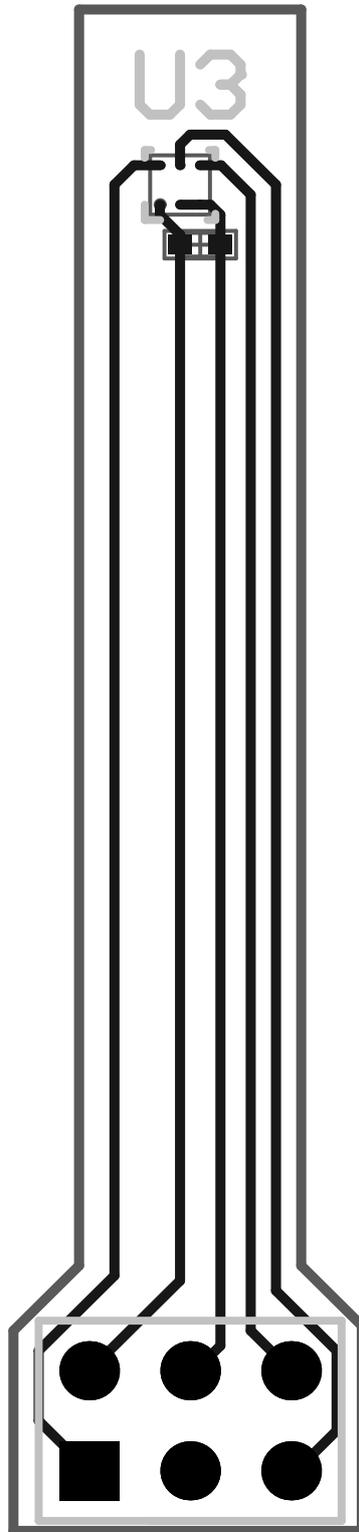
2

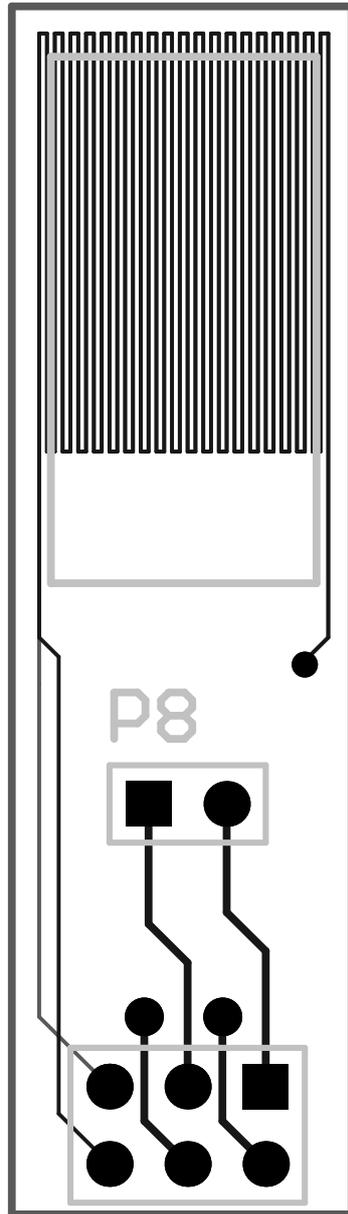
3

4









Bibliografia

- [1] A. Pisani, C. Marchetiello, M. Amicone, E. Riccio, *Il nefrologo nel trattamento dell'iperammoniemia da disordini del ciclo dell'urea*, Giornale di Tecniche Nefrologiche e Dialitiche, 2016.
- [2] A. Atlante, URL: http://www.treccani.it/enciclopedia/ciclo-dell-urea_%28Enciclopedia-della-Scienza-e-della-Tecnica%29/.
- [3] D. Giavarina, G. Mezzena, B. Faresin, L. Bedin, E. Pozzo, G. Soffiati, *Determinazione dell'ammonio: valutazione della refrigerazione nel mantenimento della stabilità del campione*, Rivista Italiana della Medicina di Laboratorio, 2006.
- [4] R. Adrover, D. Cocozzella, E. Ridruejo, A. García, J. Rome, J. J. Podesta, *Breath-Ammonia Testing of Healthy Subjects and Patients with Cirrhosis*, Springer Science+Business Media, 2011
- [5] Z. Malakiano, URL: <https://hisham.id/2015/11/penyakit-kelainan-pada-sistem-respirasi-dan-dinding-alveolus.html>
- [6] S. F. Solga, M. L. Mudalel, L. A. Spacek, T. H. Risby, *Fast and Accurate Exhaled Breath Ammonia Measurement*, Journal of Visualized Experiments, 2014.
- [7] Y. Ogimoto, R. Selyanchyna, N. Takahara, S. Wakamatsu, S.-W. Lee, *Detection of ammonia in human breath using quartz crystal microbalance sensors with functionalized mesoporous SiO₂ nanoparticle films*, Elsevier, Sensors and Actuators B, 2015.
- [8] A. Cashin-Garbutt, *Portable breath sensor to detect lifestyle diseases? An interview with Osamu Tsuboi, Fujitsu Laboratories*, Pubblicato su: News Medical Life Sciences, URL: <https://www.news-medical.net/news/20160531/Portable-breath-sensor-to-detect-lifestyle-diseases-An-interview-with-Osamu-Tsuboi-Fujitsu-Laboratories.aspx>, 2016.
- [9] M. Righettoni, A. Amann, S. E. Pratsinis, *Breath analysis by nanostructured metal oxide as chemo-resistive gas sensors*, Materials Today, 2015.
- [10] G. Carillo, *Helicobacter pylori: cause, contagio, sintomi e dieta da seguire*, Pubblicato su: Green me, URL: <https://www.greenme.it/vivere/salute-e-benessere/23556-helicobacter-pylori-cause-sintomi>, 2017.
- [11] E. Öztürk, *Diagnostic methods of Helicobacter pylori infection*, Gülhane Týp Dergis, 2007
- [12] N. T. Brannelly, J. P. Hamilton-Shield, A. J. Killard, *The Measurement of Ammonia in Human Breath and its Potential in Clinical Diagnostics*, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2016

- [13] S. Bevc, E. Mohorko, M. Kolar, P. Brglez, A. Holobar, D. Kniepeiss, M. Podbregar, N. Piko, N. Hojs, M. Knehtl, R. Ekart, R. Hojs, *Measurement of breath ammonia for detection of patients with chronic kidney disease*, Clinical Nephrology, 2017
- [14] F. M. Felaco, P. Pagliano, *Encefalopatia epatica. Patogenesi e terapia*, Le Infezioni in Medicina, 2011
- [15] O. Tsuboi, S. Momose, R. Takasu, *Mobile Sensor that Quickly and Selectively Measures Ammonia Gas Components in Breath*, FUJITSU Sci. Tech. J., 2017.
- [16] T. Hibbard, K. Crowleya, A. J. Killard, *Direct measurement of ammonia in simulated human breath using an inkjet-printed polyaniline nanoparticle sensor*, Elsevier, 2013.
- [17] A. Farooq, K. Owen, *Patent US9121838B2 US Grant*, Assignee: King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), 2014.
- [18] K. Owen, A. Farooq, *A calibration-free ammonia breath sensor using a quantum cascade laser with WMS 2f/1f*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- [19] P. Gouma, K. Kalyanasundaram, X. Yun, M. Stančević, L. Wang *Nanosensor and Breath Analyzer for Ammonia Detection in Exhaled Human Breath*, IEEE Sensors Journal, 2010.
- [20] D. Zhang, C. Jiang, P. Li, Y. Sun, *Layer-by-Layer Self-assembly of Co_3O_4 Nanorod Decorated MoS_2 Nanosheet-Based Nanocomposite toward High-Performance Ammonia Detection*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016.
- [21] J. Dhakshinamoorthy, B. Pullithadathil, *New Insights Towards Electron Transport Mechanism of Highly Efficient p-Type CuO (111) Nanocuboids-Based H_2S Gas Sensor*, The Journal of Physical Chemistry C, 2016.
- [22] C.S. Lee, Z. Dai, S.Y. Jeong, C.H. Kwak, B.Y. Kim, D. H. Kim, Prof. H. W. Jang, J.S. Park, Prof. J.H. Lee, *Monolayer Co_3O_4 Inverse Opals as Multifunctional Sensors for Volatile Organic Compounds*, Chemistry A European Journal, 2016.
- [23] Z. Li, Z. Lin, N. Wang, J. Wang, W. Liu, K. Sun, Y. Q. Fu, Z. Wang, *High precision NH_3 sensing using network nano-sheet Co_3O_4 arrays based sensor at room temperature*, Elsevier, 2016.
- [24] F. Bedussi, *Valutazione delle potenzialità del biochar come componente dei substrati di coltivazione*, PhD Thesis, 2015
- [25] URL: <https://www.biochar.info/biochar/biochar-overview.cfml>.
- [26] S. Nanda, A. K. Dalai, F. Berruti, J. A. Kozinski, *Biochar as an exceptional bioresource for energy, agronomy, carbon sequestration, activated carbon and specialty materials*, Springer Science+Business Media Dordrecht, 2015
- [27] D. Ziegler, P. Palmero, M. Giorcelli, A. Tagliaferro, J.M. Tulliani, *Biochars as innovative humidity sensing materials*, Chemosensors, 2017.
- [28] URL: <https://www.raspberrypi.org/documentation/hardware/>.
- [29] D. D'Acciavo, *Misura di una resistenza: il ponte di Wheatstone*, URL: <https://www.electroyou.it/daccio76/wiki/n-a>, 2011.
- [30] TI Datasheet: ADS101x Ultra-Small, Low-Power, I2C-Compatible, 3.3-kSPS, 12-Bit ADCs With Internal Reference, Oscillator, and Programmable Comparator.

- [31] A. Vallan, *Sensori di temperatura*, Corso di Sensori e Misure per la bioingegneria, Slides, 2017.
- [32] MI Datasheet: MAX31865 RTD-to-Digital Converter.
- [33] C.M. Mandal, B.C. Sarkar, *Ring Oscillator: Characteristics and applications*, Indian Journal of Pure & Applied Physics, 2010.
- [34] C.-L. Dai, *A capacitive humidity sensor integrated with micro heater and ring oscillator circuit fabricated by CMOS?MEMS technique*, Sensors, 2006.
- [35] TI Datasheet: SN7404 Hex inverters.
- [36] TI Datasheet: HDC2010 digital sensor.
- [37] F. Ciuchi, *Progetto di una scheda PCB per la caratterizzazione di sensori di radiazione basato su FPGA*, Tesi di laurea, 2007.
- [38] URL: https://www.biochar.ac.uk/standard_materials.ph.
- [39] URL: <http://www.arlonemd.com/wp-content/uploads/2016/03/85N.pdf>.