



POLITECNICO DI BARI

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA ELETTRICA E DELL'INFORMAZIONE – BARI
CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA INFORMATICA E DELL'AUTOMAZIONE

TESI DI LAUREA
IN
FONDAMENTI DELLA MISURAZIONE

**SENSORI DI PRECISIONE PER LA MISURA DELLA
QUALITA' DELL'ACQUA**

Relatore:

Chiar.mo Prof. Ing. Filippo ATTIVISSIMO

Correlatori:

Chiar.mo Prof. Ing. Attilio DI NISIO

Chiar.mo Prof. Ing. Maurizio SPADAVECCHIA

Laureando: Dario VERNOLA

ANNO ACCADEMICO 2020/2021

**LIBERATORIA ALLA CONSULTAZIONE DELLA TESI DI LAUREA DI CUI
ALL'ART.4 DEL REGOLAMENTO DI ATENEIO PER LA CONSULTAZIONE
DELLE TESI DI LAUREA (D.R. n. 479 del 14/11/2016).**

Il sottoscritto _____ Vernola Dario _____ matricola __574758__
Corso di Laurea _____ Ingegneria Informatica e dell'Automazione _____
autore della presente tesi di Laurea dal titolo _____
SENSORI DI PRECISIONE PER LA MISURA DELLA QUALITA'
DELL'ACQUA _____

Parola chiave _____

Abstract _____

☒ Autorizza

☐ Non autorizza

la consultazione della presente tesi, fatto divieto a chiunque di riprodurre in tutto o in
parte quanto in essa contenuto.

Bari,

Dario Vernola

Firma _____

a nonna Enza

Sommario

Sommario	v
Ringraziamenti	vii
Introduzione	9
Capitolo 1	11
METODOLOGIE UTILIZZATE	11
1.1 Misura di temperatura	11
1.1.1 Termistori	12
1.1.2 Termocoppie	14
1.1.3 RTD	15
1.2 Misura di salinità e conduttività	17
1.2.1 Sistemi CTD	17
1.2.2 Sensori a fibra ottica	19
1.2.3 Altri metodi	21
1.3 Misura di torbidità	21
1.3.1 Assorbimento e diffusione luminosa	22
1.3.2 Nefelometria	24
1.3.3 Turbidimetria	26
1.4 Concentrazione di clorofilla-a	27
1.4.1 Fluorimetria	28
1.5 Altri parametri e tipi di misure	29
1.5.1 Misure di pH	29
1.5.2 Petrolio superficiale	29
1.5.3 Reti di sensori	30
Capitolo 2	31
SENSORI SUL MERCATO	31

2.1	Sensori YSI.....	31
2.1.1	ProQuatro Multiparameter Meter.....	32
2.1.2	WQ730 Turbidity sensor.....	34
2.1.3	EXO Total Algae PE Smart Sensor	35
2.2	Sensori IN-SITU Aqua TROLL®	37
2.2.1	Aqua TROLL® 100 Data Logger	37
2.2.2	Aqua TROLL® Chlorophyll a Sensor	39
2.2.3	Aqua TROLL® 600 Multiparameter Sonde	41
2.3	Sensori RS Hydro	43
2.3.1	HOBO MX2203 TidbiT 400' Temperature Logger	43
2.3.2	Turbidity Sensor & Meter - Thermo Scientific.....	45
2.3.3	Manta + Water Quality Sonde.....	47
2.4	Profiler CTD e monitoraggio	49
2.4.1	Profiler CTD.....	49
2.4.2	Sensori per monitoraggio e reti di sensori.....	50
Capitolo 3.....		51
RETI DI SENSORI LOW-COST		51
3.1	Un sensore portatile e low-cost.....	51
3.2	Reti di sensori	54
3.2.1	Standard IEEE 1451.x e IEEE 21451-x	55
3.2.2	Progettazione di reti di sensori.....	56
3.3	Tecnologie informatiche per lo studio dei dati	57
3.3.1	Metodologie di elaborazione avanzate.....	58
Conclusioni		61
Bibliografia		63

Ringraziamenti

Ringrazio innanzitutto il mio relatore, il professor Filippo Attivissimo, per la disponibilità dimostratami durante la stesura della tesi, rispondendo a qualsiasi mio quesito o dubbio e revisionando di volta in volta quanto prodotto. Ringrazio inoltre il professor Attilio di Nisio e l'ingegner Maurizio Spadavecchia, miei correlatori.

Ringrazio mia madre, mio padre, mia nonna e mia sorella per avermi accompagnato in questo percorso, per avermi sempre sopportato nei miei deliri pre esame e per aver fatto il possibile per agevolare i miei lunghi periodi di studio, specialmente nel secondo e terzo anno accademico caratterizzato dalla pandemia e dal lockdown.

Ringrazio tutti i miei amici: se potessi vi nominerei uno per uno ma preferirei non superare le cento pagine. Se state leggendo questo testo è perché ci tenete o forse perché vi ho vessati troppo con la questione della laurea: in ogni caso sapete benissimo cosa provo per voi e vi ringrazio per riuscire sempre nell'arduo compito di farmi dimenticare le ansie per qualche ora.

Ringrazio Renato per avermi istruito su come inviare le mail ai docenti in modo appropriato, per gli interminabili consigli in qualsiasi campo esistente e per le sue contagiose passioni. Sappi che ti stimo molto nonostante tu vada a dormire alle 21.

Ringrazio Nico che nonostante abbia distrutto innumerevoli miei possedimenti e mi abbia fatto agitare altrettante volte è sempre presente nelle mie chat WhatsApp e nella mia auto, facendomi inconsapevolmente compagnia nei momenti in cui più ne ho bisogno.

Ringrazio Chiara per essere eccessivamente ansiosa come il sottoscritto e di conseguenza per capire i miei disagi. Le nostre chiacchierate sono state fondamentali, specialmente nell'ultimo anno.

Ringrazio Francesco, Lorenzo, Savino ed Ignazio per avermi fatto passare un primo anno universitario indimenticabile.

Ringrazio infine il Politecnico di Bari, il suo personale e le sue strutture per avermi permesso, nonostante il labirinto burocratico che contraddistingue le procedure di laurea, di formarmi nel migliore dei modi come ingegnere e come persona in un periodo così complesso come quello del covid.

Introduzione

La qualità dell'acqua marina è un indice particolarmente rappresentativo del benessere del pianeta, poiché quantifica in parte gli effetti di fenomeni come il riscaldamento globale, ed è di particolare importanza per il benessere dell'uomo e della nostra società in quanto molteplici settori come quello del turismo o della pesca ne dipendono ampiamente.

Lo scopo della tesi ivi proposta è quindi analizzare le metodologie utilizzate per la stima della qualità dell'acqua marina e i sensori attualmente utilizzati in tale campo.

I fattori che influenzano la qualità dell'acqua sono molti, si può pensare ad esempio al petrolio depositato sulla superficie o alla quantità di scarti industriali riversati in mare e di fatto ciò che è oggetto di questo studio sono le conseguenze dell'inquinamento ma anche di fenomeni naturali.

Si farà riferimento in primis alle metodologie atte alla rilevazione di alcuni parametri importantissimi per la determinazione della qualità di un campione di acqua marina, quali temperatura, salinità, torbidità e concentrazione di clorofilla a per poi introdurre i dispositivi disponibili attualmente sul mercato che effettuano tali misurazioni.

Di ciascun sensore verranno analizzate le specifiche, fornite dal produttore stesso, al fine di evidenziarne le differenze e le caratteristiche.

Per concludere verrà stabilito quale fra i sensori all'avanguardia presentati si presta meglio a determinate misure rispetto che ad altre e quali sono i metodi di misura innovativi impiegati nel settore.

Capitolo 1

METODOLOGIE UTILIZZATE

La qualità dell'acqua dipende da molteplici fattori. Ciascuno di essi viene misurato con criteri e metodi diversi; sono numerosi e differenti i sensori proposti in letteratura allo scopo di produrre misure precise e affidabili delle grandezze sotto indagine.

In questo capitolo verranno analizzati i tipi di misure *in-situ* di temperatura, salinità, conduttività, torbidità e concentrazione di clorofilla a.

1.1 Misura di temperatura

La temperatura è fra i fattori fisici chiave per la determinazione dei processi chimici e biologici del mare o di un qualsiasi ambiente acquatico.

Di fatto la sopravvivenza delle specie vegetali e animali presenti in acqua dipende soprattutto dal valore di temperatura che essa presenta: variazioni anche minime dei valori di temperatura possono provocare la scomparsa, graduale o totale, di molte specie, danneggiando quindi la biodiversità e l'ecosistema.

Incrementi di temperatura, inoltre, possono produrre un aumento di torbidità, in quanto l'aumento di particelle sospese aumenta la quantità di energia solare assorbita dal bacino, di pH e di ossigeno disciolto [1].

Monitorare tale grandezza si rivela di particolare importanza per studi ambientali.

La misura della temperatura avviene solitamente mediante precisi termometri analogici o digitali basati sulle proprietà fisiche dei materiali metallici o a semiconduttore.

Fra i più utilizzati ci sono i termistori, le termocoppie e le RTD.

1.1.1 Termistori

Un termistore è un componente che, al variare della temperatura a cui è sottoposto, varia ampiamente la propria resistenza.

La misura della temperatura è indiretta, il termometro infatti effettua una misura della resistenza del termistore per poi ricavare il valore di temperatura esposto sul display.

I termistori si dividono in NTC (*Negative Temperature Coefficient*) e PTC (*Positive Temperature Coefficient*). I termistori PTC vengono impiegati nella protezione delle linee elettriche e presentano componenti diversi dagli NTC i quali vengono effettivamente impiegati per effettuare misure di temperatura.

I termistori NTC presentano un coefficiente di temperatura negativo, ciò significa che all'aumentare della temperatura la resistenza diminuisce.



Figura 1.1 – Termistore NTC [2]

Questi dispositivi sono generalmente realizzati con materiali semiconduttori e presentano una caratteristica non lineare. Questa particolarità garantisce una maggiore sensibilità di misura a scapito della precisione [3].

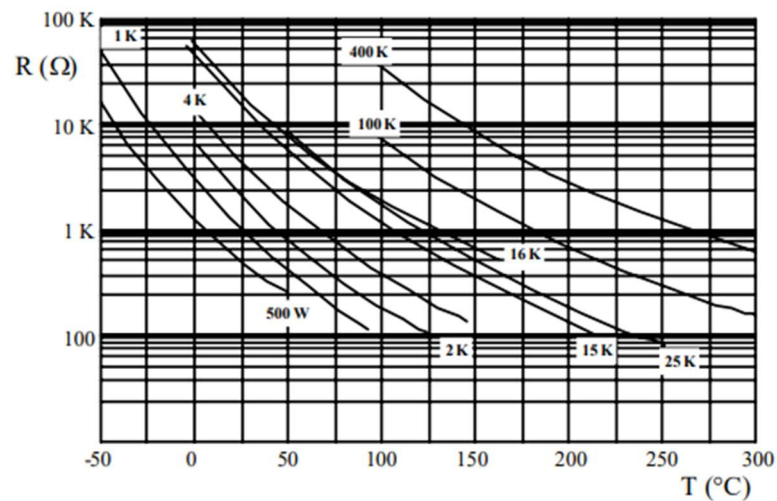


Figura 1.2 – Curve ISO, Caratteristiche di un termistore in base alla sua R_0 (resistenza iniziale) [4]

Il loro basso costo e la loro sensibilità li rende quindi un'ottima soluzione per la realizzazione di termometri digitali.

1.1.2 Termocoppie

La misura della temperatura acquatica può avvenire anche mediante l'uso di dispositivi detti termocoppie. Le termocoppie sono strumenti che permettono, a differenza dei termometri, di effettuare teleletture, ovvero misure a distanza.

Il principio su cui questo strumento si basa è detto effetto Seebeck: se si sottopongono le facce di un materiale metallico a temperature diverse verrà generata fra esse una differenza di potenziale. In particolare, siano a e b le due facce del metallo a differente temperatura e k una costante dipendente dal materiale stesso:

$$V_{ab} = k\Delta T \quad (1)$$

Basandosi quindi sulla relazione (1) vengono impiegati due metalli diversi a seconda dei quali è definito il range di temperature misurabili con precisione. Le coppie di metalli solitamente utilizzate sono Rame – Costantana, Ferro – Costantana, Chromel – Alumel, Platino – Platino Rodio.

I due metalli si incontrano e si uniscono in un punto, detto giunto caldo, che viene posizionato nel punto della misura. Le estremità opposte sono invece dette giunti freddi e sono sottoposte ad una temperatura di riferimento conosciuta.

Viene quindi misurata la tensione (dell'ordine dei microvolt) fra i due giunti freddi e da essa viene ricavata la temperatura del giunto caldo e quindi del punto di misura.

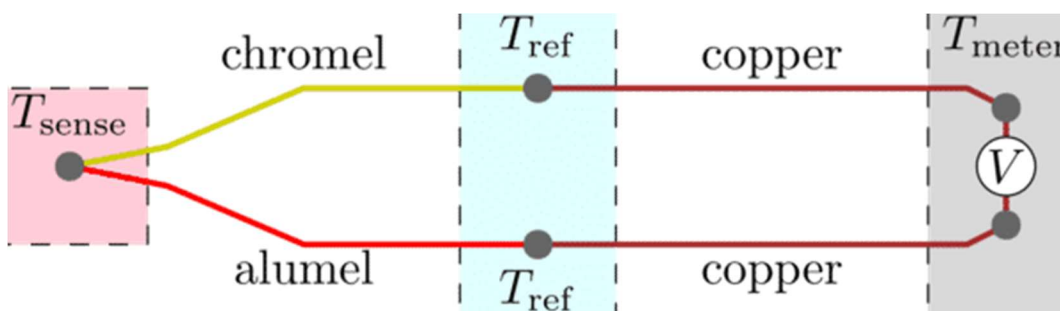


Figura 1.3 – Schema di una termocoppia formata da chromel e alumel

Le termocoppie sono strumenti ottimi per le misure in acqua a causa della resistenza dei materiali agli agenti naturali e della loro elevata precisione, i loro costi variano a seconda dei materiali che la compongono e sono solitamente più elevati rispetto a quelli dei termometri.

1.1.3 RTD

Tra i sensori maggiormente impiegati nelle misure di temperatura vi sono le RTD (*Resistance Temperature Detector*), chiamate anche termoresistenze.

Il principio di funzionamento delle RTD si basa sulle variazioni di resistività (e di conseguenza di resistenza) di un metallo quando sottoposto a diverse temperature.

In particolare, la resistività segue un andamento lineare in funzione della temperatura di esposizione del materiale secondo la seguente relazione:

$$\rho = \rho_0[1 + \alpha(T - T_0)] \quad (2)$$

Con ρ resistività del materiale alla temperatura T , ρ_0 resistività del materiale alla temperatura T_0 (solitamente ci si riferisce a resistività in condizioni standard) e α un coefficiente dipendente dalla natura del materiale chiamato coefficiente di temperatura.

Maggiore è il valore di α del metallo scelto, maggiore sarà la sua sensibilità a variazioni di temperatura.

Resistenza e resistività sono legate dalla legge di Ohm e per questo al variare della resistività varierà anche la resistenza; alle alte temperature, inoltre, vi saranno variazioni di resistenza anche dovute alla dilatazione del metallo ma non saranno oggetto di questo studio in quanto le misure in acqua non superano solitamente i 50 °C.

Essendo quindi la relazione fra resistenza e temperatura lineare, la misura effettiva avviene sulla resistenza della sonda e la temperatura ne viene conseguentemente calcolata.

La differenza principale fra termoresistenze e termistori risiede nel materiale costitutivo degli stessi; le termoresistenze sono infatti realizzate in materiale metallico a differenza dei termistori che invece sono realizzati con materiali semiconduttori.

I principali metalli impiegati nella realizzazione delle termoresistenze sono il nichel e il platino, quest'ultimo è di particolare rilevanza nelle misure acquatiche in quanto, oltre ad effettuare misure precise a causa della sua alta resistività, presenta un'elevata resistenza alla corrosione, il che è un parametro fondamentale nella scelta di sensori acquatici a causa dell'effetto corrosivo del dielettrico.

Le termoresistenze in commercio vengono classificate in base alla resistenza assunta dalle stesse alla temperatura di 0 °C e prendono il nome dal materiale costitutivo della termoresistenza seguito dal valore di resistenza a 0 °C R_0 .

Le termoresistenze in platino, ad esempio, si suddividono principalmente in Pt100, Pt500 e Pt1000.

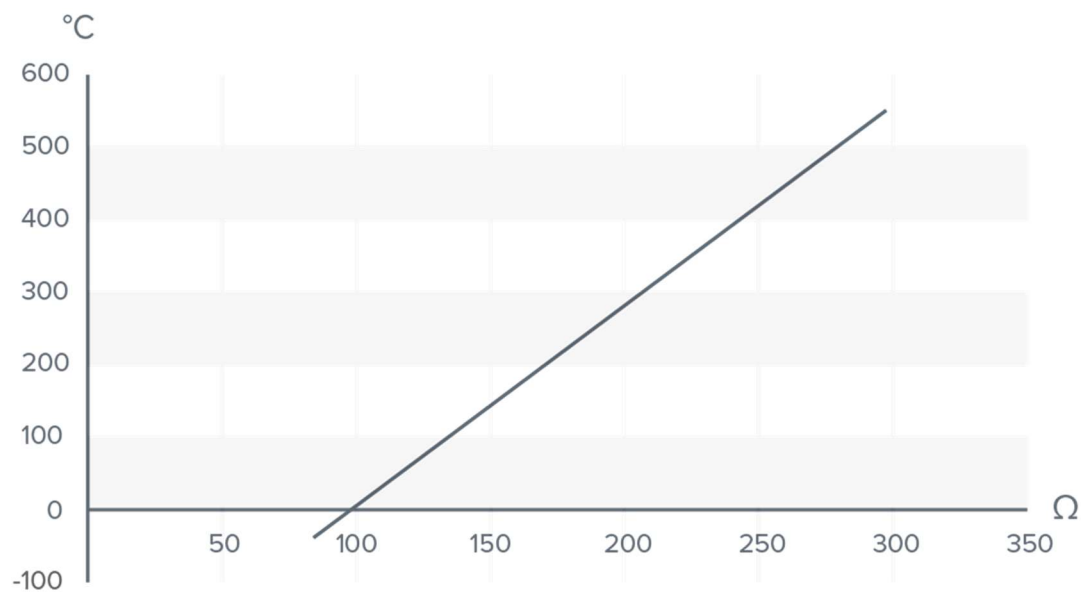


Figura 1.4 – Caratteristica di una termoresistenza al platino Pt100 [5]

È facilmente apprezzabile come la linearità sia mantenuta anche alle alte temperature

Un'ulteriore suddivisione si ha nelle classi di tolleranza secondo cui le termoresistenze vengono classificate con le sigle "AA", "A", "B" e "C" in base agli intervalli di temperatura apprezzabili.

1.2 Misura di salinità e conduttività

Per salinità si intende il rapporto fra la massa di sali inorganici presenti in una data quantità di acqua e la quantità di acqua stessa. Tipicamente il valore di salinità del mare è di 35 g/kg e diminuisce in prossimità delle coste e degli estuari [6].

Misurare la salinità è rilevante in quanto, come la temperatura, dal suo valore dipende la presenza di molteplici specie di alghe e organismi ed il suo valore è un importante caratteristica per la salute dei bagnanti e per la produzione industriale. La salinità superficiale degli oceani, inoltre, è un parametro importante per gli studi sui cambiamenti climatici.

La misura della salinità avviene tipicamente mediante lo studio della conduttività dell'acqua in quanto quest'ultima dipende dalla presenza di ioni cloruro presenti in soluzione. Per effettuare queste misure viene solitamente impiegato un sistema CTD (*Conductivity, Temperature, Depth*); recentemente, tuttavia, stanno prendendo sempre più piede dei sensori a fibra ottica poiché recenti studi hanno dimostrato un legame fra salinità e indice di rifrazione dell'acqua [7].

La salinità è misurata in ppt (parti per mille) o in PSU (*Practical Salinity Units*, 35 unità equivalgono a 35 grammi di sale per kg di soluzione).

1.2.1 Sistemi CTD

I primi dispositivi impiegati per la misura della conduttività sono i cosiddetti CTD il cui nome è acronimo di conduttività, temperatura e profondità (*conductivity, temperature and depth*).

Un CTD, solitamente utilizzato in oceanografia, è un insieme di sensori ciascuno dei quali effettua una misura differente e invia i propri dati ad un computer che li elaborerà mediante un software quale ad esempio MATLAB [8].

Solitamente ogni CTD presenta almeno un sensore di temperatura, un sensore di pressione e un sensore di conduttività a cui possono essere associati sensori di fluorescenza, di ossigeno disciolto, pH o di altri tipi.

I profiler CTD sono stati fra i primi dispositivi impiegati nella misura della salinità in quanto presentano, come dice il nome, dei sensori per il calcolo della conduttività. Una volta misurato tale valore si ricava, secondo determinate formule, il valore della salinità della colonna d'acqua in analisi.

Questi sistemi, seppur estremamente precisi, risultano essere di grandi dimensioni e richiedono lo spostamento di un'equipe di operatori che giunga in loco e immerga il

dispositivo in acqua. Le misure effettuate non sono quindi continue nel tempo, bensì ne vengono effettuate molte in un tempo definito (ad esempio nell'arco di una settimana).

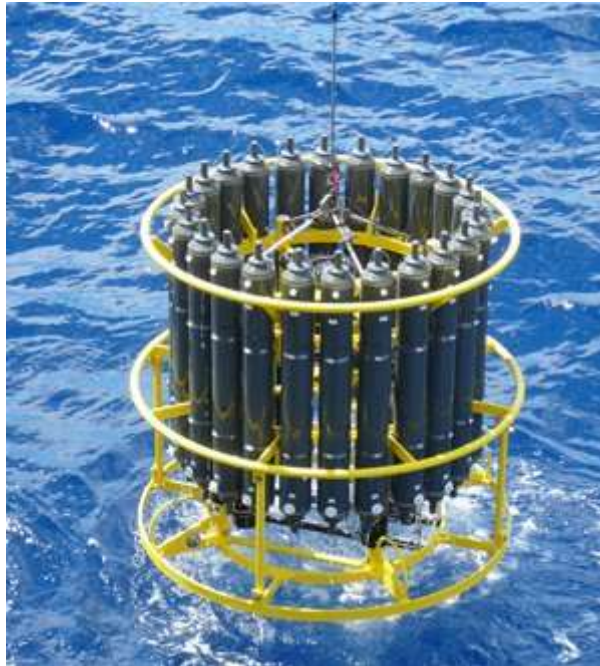


Figura 1.5 – profiler CTD in fase di immersione [9]

Questo approccio permette di ottenere misure precise e relative all'intera colonna d'acqua tuttavia non permette, come detto poc'anzi, di effettuare misure continue nel tempo e quindi di prevedere fenomeni naturali, come ad esempio il propagarsi della cosiddetta "alga tossica" nelle acque [10].

I CTD permettono di effettuare molteplici misure contemporaneamente a differenza di singoli sensori; sono tuttavia dispositivi costosi e ingombranti e per questo motivo è talvolta necessario impiegare sensori più ridotti ed economici e che permettano misure continue nel tempo.

1.2.2 Sensori a fibra ottica

Con la scoperta della correlazione fra indice di rifrazione (IR) di una soluzione e salinità della stessa si sono cercate col tempo soluzioni alternative alla misura della conduttività per la stima della salinità acquatica. In particolare, si è scoperto che l'IR aumenta all'aumentare della salinità di una soluzione e nel 1995 è stata formulata un'equazione empirica che lega i due parametri [11].

$$n(S, T, \lambda) = k_0 + (k_1 + k_2T + k_3T^2)S + k_4T^2 + \frac{k_5 + k_6S + k_7T}{\lambda} + \frac{k_8}{\lambda^2} + \frac{k_9}{\lambda^3} \quad (3)$$

Dove n è l'indice di rifrazione della soluzione, S la salinità, T la temperatura in gradi celsius, λ la lunghezza d'onda in nanometri e k_0, k_1, \dots, k_9 dei coefficienti conosciuti.

Sono quindi stati introdotti sul mercato dei particolari sensori a fibra ottica che sfruttano il fenomeno fisico della rifrazione per calcolare l'IR della soluzione e conseguentemente calcolarne la salinità.

1.2.2.1 Fibra ottica basata su metodi di rifrazione

I primi sensori impiegati per questo scopo utilizzavano la fibra ottica come mezzo trasmissivo e l'indice di rifrazione veniva calcolato registrando lo spostamento del fascio di luce emesso e rifratto in particolari prismi. Questi sistemi, seppur ad alta sensibilità e con una precisione di misura dello 0.5%, risultavano estremamente complessi e suscettibili all'ambiente acquatico e per questo motivo si prestavano esclusivamente a misurazioni in ambienti controllati e protetti. Tecnologie basate su queste tecniche sono poi state migliorate e rese più compatte e precise [12].

Altre implementazioni della fibra ottica nei sensori per la misura della salinità la impiegano sia come mezzo di trasmissione che come sensore di ricezione; alcuni esempi sono i sensori SPR e gli interferometri.

1.2.2.2 Sensori SPR

I sensori SPR (*Surface Plasmon Resonance*) sfruttano l'omonimo fenomeno fisico, il quale è conseguenza dell'eccitazione di un film di metallo a contatto con un dielettrico (in questo caso l'acqua) da parte di un fascio di fotoni, per calcolare l'indice di rifrazione della soluzione [13].

Questi sensori sono realizzati circondando il cavo in fibra ottica di un film in metallo quale ad esempio argento, ossido di titanio, oro ed altri.

Il principale problema dell'utilizzo di questi sensori risiede proprio in quest'ultima caratteristica: dovendo il sensore operare in acqua le proprietà corrosive di quest'ultima danneggerebbero il film metallico che è pivotale per il verificarsi dell'SPR.

I sensori SPR, tuttavia, presentano sensibilità elevatissime e per questo vengono comunque impiegati seppur per brevi misurazioni.

1.2.2.3 Interferometri

Un ulteriore metodo di calcolo dell'IR dell'acqua richiede l'impiego di interferometri.

Gli interferometri sono strumenti che sfruttano il posizionamento strategico di alcune lenti (il numero e la posizione variano a seconda del tipo di interferometro) per far interagire un fascio di fotoni emesso da una sorgente con lo stesso mediante meccanismi di riflessione. Il fascio risultante avrà caratteristiche diverse da quello originale.

È proprio grazie a quest'ultima caratteristica che verrà calcolato l'IR: a seconda del cambiamento del fascio risultante ne si ricava il valore [14].

Fra gli interferometri più utilizzati in questo ambito vi è l'interferometro di Mach-Zender.

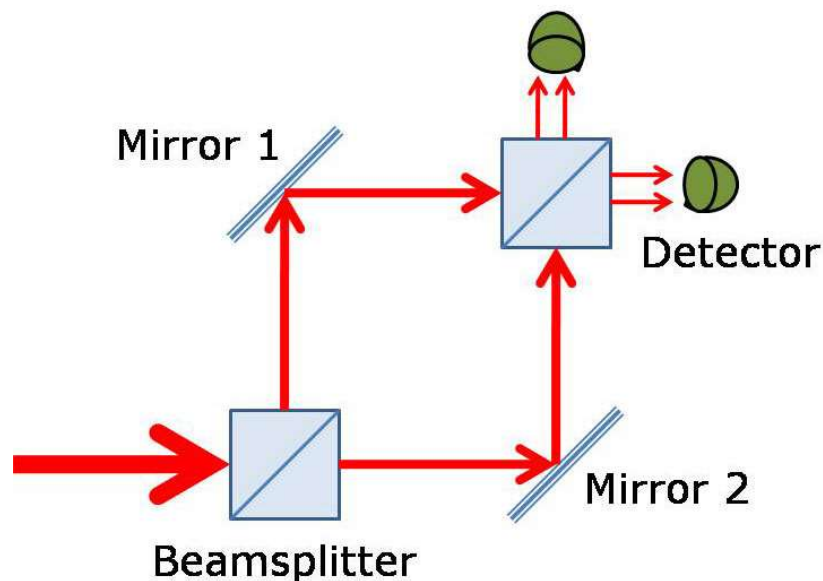


Figura 1.6 – Schema di un interferometro di Mach-Zender [15]

Gli interferometri sono altamente sensibili, resistenti e semplici da realizzare e si prestano quindi ottimamente per misure di salinità a lungo termine.

1.2.3 Altri metodi

Ulteriori metodi annoverabili per la misura della conduttività (e quindi della salinità) risiedono nell'utilizzo di sensori elettrochimici [16].

1.3 Misura di torbidità

Un fattore importante al fine di stabilire la bontà di un campione di acqua è la torbidità: essa rappresenta la quantità di particelle sospese nel liquido e che rende lo stesso più opaco e scuro, facendone quindi perdere la trasparenza.

Studiare e misurare la torbidità dell'acqua assume molta importanza poiché ad una diminuzione di limpidezza e trasparenza dell'acqua corrisponde una maggiore difficoltà di raggiungimento da parte dei raggi solari alle alghe e alla flora marina, sfavorendone la fotosintesi.

A variazioni rilevanti di torbidità corrispondono quindi importanti variazioni nell'ecosistema [17], di fatto un aumento di torbidità può oscurare la vista ai pesci e impedire loro una corretta respirazione.

L'aumento di torbidità di un lago, di un fiume o del mare è dovuto all'inquinamento da parte di sostanze riversate in essi ed è per questo molto importante misurare la torbidità sia dell'acqua e delle sostanze di scarto industriali che dei bacini naturali, specialmente se sono sorgenti di acqua potabile. Un'elevata torbidità, infatti, può causare e facilitare il verificarsi di disturbi intestinali in chiunque la beva.

L'unità di misura della torbidità più utilizzata è l'FTU (*Formazin Turbidity Unit*), 1 FTU corrisponde alla torbidità dell'acqua potabile.

La misura della torbidità è regolata dalla norma ISO 2027:2016, che indica come unità di misura standard l'NTU (*Nephelometric Turbidity Unit*) che è tuttavia equivalente all'FTU.

Tale standard, inoltre, stabilisce le modalità con cui deve avvenire la misura della torbidità; in particolare individua due metodi [18]:

- Nefelometria
- Turbidimetria

Prima di entrare nel dettaglio di entrambi i metodi è importante analizzare i fenomeni fisici che ne sono alla base, ovvero la diffusione e l'assorbimento luminoso.

1.3.1 Assorbimento e diffusione luminosa

Nel momento in cui un fascio di luce investe una particella essa assorbe parte dell'energia del raggio sorgente e disperde il resto mediante dei raggi a stessa lunghezza d'onda ma diversa direzione. Questi fenomeni si chiamano rispettivamente assorbimento e diffusione. Il fenomeno dell'assorbimento prevale quando la particella in questione presenta una dimensione maggiore di 1 μm , la seconda invece nelle condizioni opposte.

L'affermarsi delle due distinte tecniche sopracitate deriva proprio da questo concetto, la turbidimetria infatti si impiega studiando l'assorbimento provocato dalle particelle mentre la nefelometria la diffusione generata dalle stesse.

Il principio su cui si basa la nefelometria è il cosiddetto *scattering* ovvero la diffusione luminosa.

La diffusione, o scattering, è un fenomeno che si verifica quando un fascio di fotoni investe un piccolo volume di gas o una piccola particella [19] (detta particella colloidale o colloide) e si disperde in diverse direzioni. La differenza fra il fenomeno di diffusione e fenomeni quali rifrazione e riflessione è che mentre questi ultimi hanno un effetto "controllato", ovvero è noto o calcolabile dove verrà riflesso o rifratto il raggio sorgente, nello scattering le deviazioni del raggio sono principalmente casuali e difficilmente prevedibili.

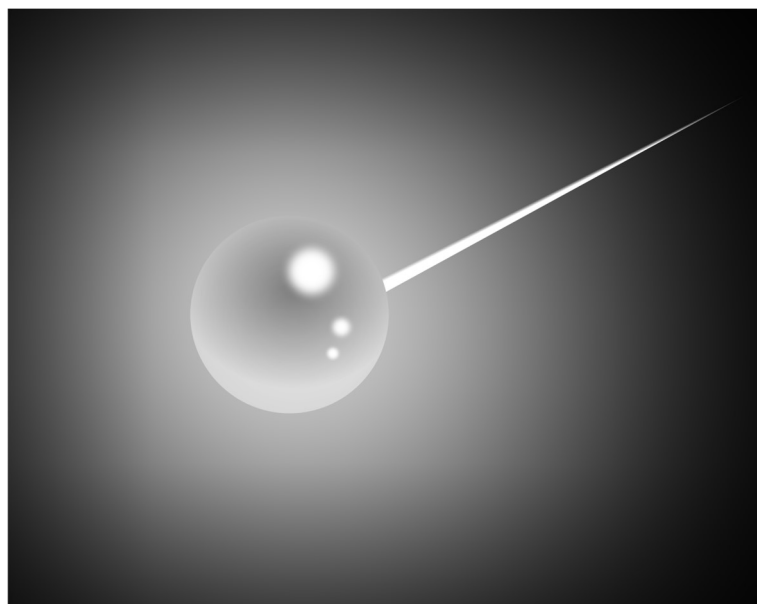


Figura 1.7 – Esempio di raggio luminoso che colpisce una particella e che ne provoca l'effetto di diffusione luminosa [20]

L'effetto ottico generato dallo scattering è detto effetto Tyndall ed è lo stesso alla base del colore azzurro del cielo e soprattutto del colore opaco assunto dalle soluzioni torbide.

L'acqua in analisi, infatti, può essere considerata come una miscela colloidale, ovvero presentante delle particelle microscopiche sospese dette colloidali che rendono torbido il campione e provocano scattering se investite da raggi di luce.

I metodi nefelometrici basano il loro funzionamento proprio sul risultato della diffusione della luce, misurando i raggi diffusi una volta investito il campione.

Il fenomeno alla base della turbidimetria è invece l'assorbimento luminoso.

L'assorbimento è un fenomeno che si verifica in maggior quantità in particelle di dimensioni maggiori di $1\ \mu\text{m}$ e, a differenza della diffusione, l'intensità del raggio emesso dopo l'assorbimento è facilmente calcolabile mediante l'equazione di Lambert-Beer:

$$I_o = I_T e^{-\varepsilon_{\lambda} L M} \quad (4)$$

Con I_0 intensità del raggio dopo l'assorbimento luminoso, I_T intensità del raggio trasmesso, ϵ_λ coefficiente molare della soluzione, L cammino geometrico, M molarità della soluzione.

La turbidimetria è basata proprio sulla misura dell'intensità del raggio trasmesso dopo l'assorbimento.

1.3.2 Nefelometria

La nefelometria è un insieme di tecniche utilizzate in ambienti in cui il fenomeno diffusivo provocato dai colloidali risulta preponderante rispetto a quello assorbente ed è principalmente impiegata in ambienti a bassa torbidità, come ad esempio misure di torbidità di acqua potabile.

Misure nefelometriche vengono effettuate sottoponendo un campione ad una luce sorgente emessa e rilevando l'effetto che essa provoca sul campione stesso mediante, tipicamente, dei fotodiodi ovvero dei particolari ed economici trasduttori che trasformano il segnale ottico in elettrico.

Gli effetti della diffusione luminosa dipendono da molti fattori incontrollabili o di cui non ne si conosce l'entità, un elemento fra i più importanti e influenti in tal senso è la grandezza delle particelle in esame: da essa, infatti, dipende la quantità di luce che verrà assorbita e quanta verrà invece diffusa e in quale direzione.

Per minimizzare questo problema il più possibile si impiegano dei sensori di rilevamento perpendicolari al raggio di trasmissione. Ciò avviene in quanto i raggi diffusi perpendicolarmente da una particella irradiata di grandezza maggiore della lunghezza d'onda della luce trasmessa risultano non essere intaccati (o esserlo in minima parte) rispetto agli altri raggi [21].

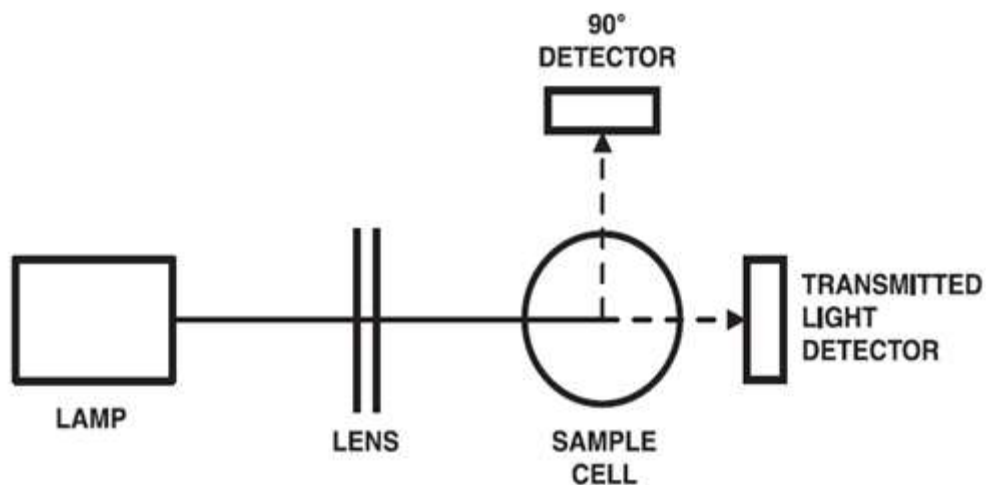


Figura 1.8 – Schema di un generico sensore nefelometrico [22]

Sensori di piccole dimensioni che effettuano misure nefelometriche impiegano solitamente come luce sorgente un diodo LED e come sensore di ricezione un fotodiodo, rivestendo il tutto con materiali resistenti alla corrosione acquatica [23].

Solitamente i risultati delle misure nefelometriche applicate all'acqua sono compresi fra i 0.05 NTU e i 400 NTU [24].

A seconda dello strumento impiegato, inoltre, è possibile effettuare misure nefelometriche anche in acque ad alta torbidità in cui tipicamente vengono impiegate tecniche turbidimetriche.

Oltre all'impiego di fotodiodi si può ricorrere ad altri sensori ottici estremamente sensibili come ad esempio dei tubi fotomoltiplicatori, a seconda dell'applicazione.

È possibile, inoltre, inserire molteplici sensori di rilevamento posizionati in modo diverso rispetto a quello perpendicolare per effettuare allo stesso tempo più misurazioni.

Le misure nefelometriche non sono esclusivamente impiegate nello studio della qualità acquatica, sono infatti largamente e principalmente utilizzate in ambito medico e biologico per effettuare misure estremamente precise di concentrazioni di piccole particelle nei fluidi.

1.3.3 Turbidimetria

Tecniche turbidimetriche vengono invece impiegate per misure di alta torbidità in cui le particelle colloidali, di dimensioni maggiori, assorbono l'energia luminosa trasmessa in quantità maggiore di quanta ne venga diffusa. Esempi principali di casistiche in cui la turbidimetria è impiegata nell'ambito di studio della tesi sono gli impianti di trattamento di acqua di scarico o campioni di acqua visibilmente torbida.

In questo caso la misura della torbidità avviene diversamente, poiché infatti il fenomeno di assorbimento è preponderante, la misura avviene sul fascio in “uscita” dalla particella investita, la cui intensità è dettata da (4) secondo la legge di Lambert-Beer.

Per questo motivo si pone un sensore a 180° rispetto la sorgente luminosa che misura l'intensità del raggio luminoso risultante dall'irradiazione delle particelle colloidali.

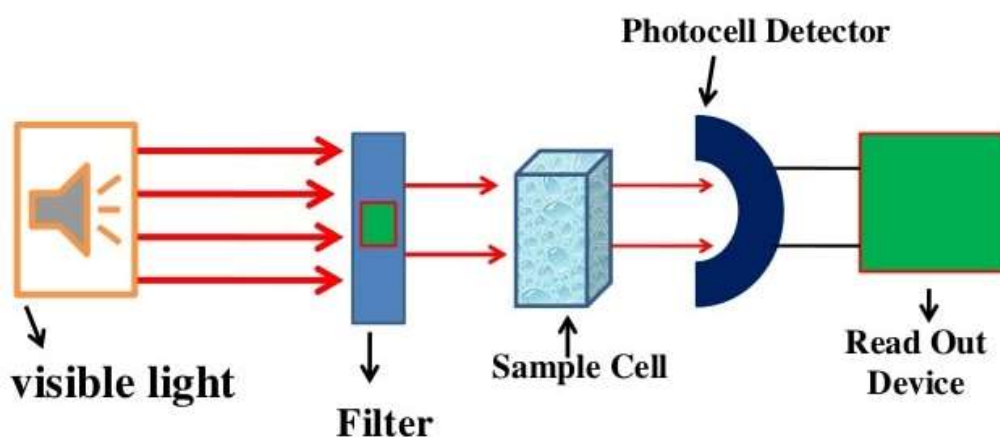


Figura 1.9 – Schema di un generico sensore turbidimetrico [25]

Anche in questo caso per sensori di piccole dimensioni si può ricorrere all'utilizzo di diodi LED come sorgenti di luce e a fotodiodi per la rilevazione del raggio in uscita.

In questo caso quindi l'unità di misura utilizzata non è più l'NTU (seppur le due unità di misura siano equivalenti) bensì si ricorre al FAU (*Formazine Attenuation Unit*).

Le misure turbidimetriche sono solitamente comprese fra i 40 FAU e i 4000 FAU e, a differenza della nefelometria non è particolarmente impiegata in ambiti biologici e medici [26].

1.4 Concentrazione di clorofilla-a

Il processo di inquinamento del mare, dei laghi e dei fiumi va sempre più intensificandosi a causa delle sostanze di scarto industriali, fertilizzanti e rifiuti che vi vengono costantemente riversati. Diretta conseguenza di queste azioni è un notevole aumento di sostanze nutritive presenti negli ambienti sopracitati, che prende il nome di eutrofizzazione. Un ambiente eutrofico non risulta essere un ambiente sano in quanto tende a modificare il proprio ecosistema abbassando il livello di ossigeno e sfavorendo la sopravvivenza di molte specie animali.

Risulta quindi importante monitorare il processo di eutrofizzazione, che avviene mediante la misura della concentrazione di un particolare pigmento detto clorofilla-a.

La clorofilla-a è un pigmento che viene rilasciato dai *fitoplancton*, degli organismi vegetali microscopici, da macroalghe o da altri tipi di flora acquatica durante il relativo processo di fotosintesi.

Durante i processi di eutrofizzazione l'ambiente acquatico tende ad aumentare notevolmente il numero di fitoplancton presenti nonché a diminuire la limpidezza dell'acqua e ad aumentarne i sedimenti organici depositati sul fondale [27].

Misurando ma soprattutto monitorando quindi la concentrazione di clorofilla-a e la torbidità di un ambiente acquatico si può monitorare anche lo stato qualitativo dello stesso e agire quando si presentano casi critici per poter ridurre l'effetto eutrofico.

La concentrazione di clorofilla-a (Chl-a) è calcolata in $\mu\text{g/l}$ e i suoi valori si aggirano fra i 0.2 - 1.5 $\mu\text{g/l}$ nel mar Mediterraneo e aumentano in corrispondenza degli estuari.

Una particolarità della clorofilla contenuta nei fitoplancton è la sua risposta a sollecitazioni da parte di luce blu: parte dell'energia assorbita dalla Chl-a viene riemessa sotto forma di onde di lunghezza maggiore, tipiche del colore arancione/rosso.

Questo fenomeno è detto fluorescenza ed è tipico di molti organismi e sostanze.

La misura della concentrazione del pigmento avviene catturando proprio questa emissione mediante un sensore (anche in questo caso tipicamente si ricorre ad un fotodiodo).

Su questi principi si basa la fluorimetria, definita come una tecnica spettrofotometrica, ovvero che studia e analizza gli spettri elettromagnetici.

1.4.1 Fluorimetria

Similarmente a quanto affrontato nel paragrafo riguardante le tecniche nefelometriche per lo studio della torbidità, anche nella fluorimetria si ricorre all'impiego di una sorgente luminosa che irradia il campione e di un sensore generalmente posizionato a 90° rispetto alla sorgente come in fig.1.10. Ciò avviene al fine di evitare di rilevare i raggi della sorgente anziché quelli della fluorescenza; tuttavia, in alcuni casi il rilevatore può essere posizionato a 180° rispetto alla sorgente se il campione è opaco o torbido.

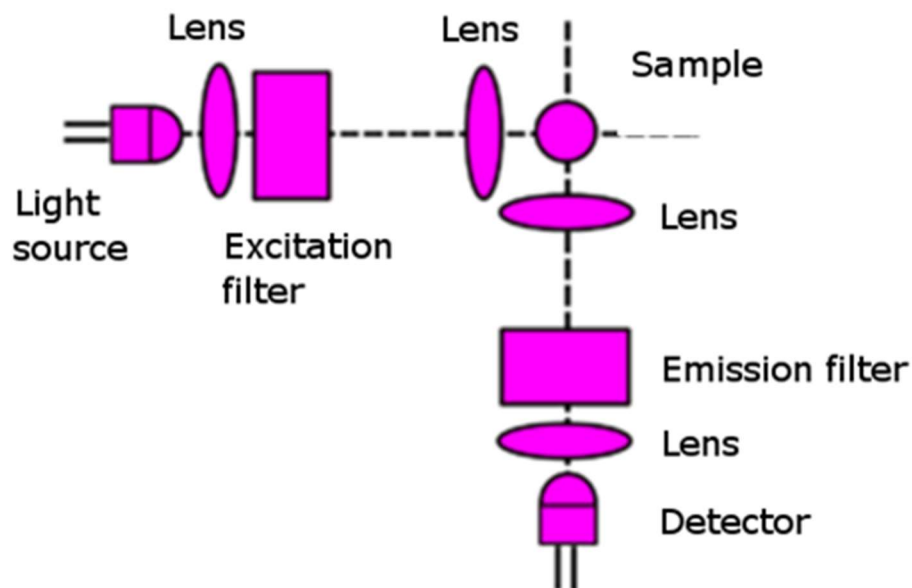


Figura 1.10 – Schema di un sensore di rilevazione fluorimetrica con filtri, molto simile alla fig. 1.8

[28]

Nel caso dei fitoplancton il tipo di luce di irradiazione da impiegare è quella blu.

Una volta irradiato, il campione riemetterà un raggio di energia e lunghezza d'onda minore, tipiche del colore arancione o rosso.

Esempi di sensori fluorimetrici presentano come luce sorgente un diodo LED emittente luce blu e come ricevitore un fotodiodo [29].

In genere possono essere realizzati sensori di piccole dimensioni e a basso costo di produzione che effettuino tali misurazioni e che si presterebbero sia come innesti per profiler CTD che per il monitoraggio in tempo continuo delle acque.

1.5 Altri parametri e tipi di misure

Non sono esclusivamente i parametri sopracitati ad essere protagonisti nella determinazione della qualità di un campione di acqua; ne esistono infatti molti altri che vengono analizzati costantemente e che è importante citare.

1.5.1 Misure di pH

Il pH è un parametro che quantifica il grado di acidità di una sostanza. Può assumere valori compresi fra 0 (soluzione acida) e 14 (soluzione basica) a seconda della soluzione e da essa dipende l'ecosistema dell'ambiente acquatico. È per questo importante monitorare costantemente tale parametro ed effettuare misurazioni costanti specialmente nelle fonti di acqua potabile.

Secondo il Decreto Legislativo 31/2001 l'acqua potabile deve assumere un valore di pH compreso fra 6.5 e 9.5 ed è un fattore considerato molto rilevante ai fini della valutazione dell'acqua potabile da parte dell'OMS (Organizzazione Mondiale della Sanità).

Le misure di pH possono essere effettuate mediante dei semplici ed economici sensori tascabili, tuttavia, per misure precise e professionali si può ricorrere all'uso di sensori specifici come spettrofotometri [30] o altri tipi di sensori particolarmente costosi.

1.5.2 Petrolio superficiale

Un ulteriore fattore, riguardante in questo caso quasi esclusivamente l'acqua marina, è la quantità di petrolio superficiale (e quindi riversata nelle acque dall'uomo) presente nei mari e negli oceani.

Il petrolio è notoriamente uno dei fattori più distruttivi dell'ecosistema marino ed è quindi importante saperne rilevare la quantità per cercare di agire e limitare i suoi effetti negativi.

Le misure del petrolio non sono quasi mai *in-situ* e sono solitamente remote; si ricorre infatti a radar e satelliti che scandiscano la superficie come, ad esempio, i satelliti SAR (Radar ad Apertura Sintetica) che studiano la riflessione delle onde elettromagnetiche

emanate per individuare le macchie di petrolio sulla superficie (le quali risulteranno essere di colore scuro rispetto a quello chiaro del mare “pulito”) [31].

Metodi più recenti hanno invece introdotto l’analisi di immagini termiche effettuate da scansioni satellitari dell’oceano per individuare, in punti a differente temperatura rilevata, macchie di petrolio sospese [32].

1.5.3 Reti di sensori

L’evoluzione delle tecnologie e della conoscenza umana in ambito ambientale e scientifico ha permesso lo svilupparsi di sensori precisi e al contempo economici, capaci di interfacciarsi con altri dispositivi o di integrarsi ad altri (come, ad esempio, coi profiler CTD). Seppur le misure siano accurate le previsioni di alcuni fenomeni o l’individuazione di determinati pattern non possono essere ottenute se non con un costante e continuo monitoraggio delle acque.

Ciò può essere reso possibile esclusivamente attraverso sensori intelligenti con compiti diversi e interfacciati fra loro così da consentire la comunicazione e l’invio di dati a computer posizionati in un’imbarcazione o sulla costa al fine di essere registrati ed analizzati da personale esperto e competente in materia.

I sensori potrebbero essere programmati con dei particolari trigger, i quali si azionano solo al verificarsi di determinate condizioni, quali possono essere ad esempio delle rilevazioni di un parametro più elevate di una certa soglia impostata in fase di programmazione, permettendo agli operatori in ricezione di agire e se possibile arginare un fenomeno potenzialmente dannoso all’ambiente o, se questo non risultasse possibile, studiare il fenomeno e cercare di capire cosa lo abbia generato.

La presenza di dati continui nel tempo, inoltre, permetterebbe uno studio efficace anche da parte di operatori specializzati o persino da applicazioni di intelligenza artificiale in seguito alla misura stessa.

Reti di sensori di questo tipo consentirebbero, quindi, ad un costo relativamente basso, una copertura continua nel tempo e un monitoraggio remoto di vaste aree marine, spalancando le porte a nuovi studi e innovazioni del settore.

Questo approccio richiederebbe, tuttavia, una costante manutenzione dei sensori: se infatti nelle rilevazioni mediante profiler CTD è necessario programmare spedizioni via mare periodiche per effettuare delle misure, nell’utilizzo di una rete di sensori sarebbe necessario ricalibrarli e controllare il loro stato periodicamente, il che potrebbe risultare difficoltoso all’aumentare del numero di sensori impiegati.

Capitolo 2

SENSORI SUL MERCATO

In questo secondo capitolo verranno analizzati nel dettaglio alcuni dei sensori attualmente in commercio che si prestano a misure precise dei parametri precedentemente introdotti e dettagliatamente descritti nello scorso capitolo. Di ciascun sensore verranno mostrate le caratteristiche e le specifiche, accompagnate da una breve descrizione.

I sensori che verranno analizzati si prestano esclusivamente a misure *in-situ* di uno o più parametri.

2.1 Sensori YSI

YSI è fra le aziende leader nella vendita e realizzazione di sensori di misura della qualità dell'acqua; in particolare essa si occupa di quasi tutti i loro ambiti di applicazione, dall'acqua dolce a quella salata e dall'acqua potabile a quella industriale di scarico.

2.1.1 ProQuatro Multiparameter Meter

Il ProQuatro Multiparameter Meter è un dispositivo multifunzione, dotato di sensori per la misura di ossigeno disciolto, conduttività, salinità, temperatura, pH ed altri parametri. È dotato di cavo USB per il trasferimento dei dati su terminale ed effettua le misurazioni mediante una sonda.



Figura 2.1 – ProQuatro multiparameter meter [33]

2.1.1.1 Specifiche

Temperatura di lavoro: $-10 \div 60$ °C

Le misure di temperatura sfruttano il funzionamento dei termistori.

Tabella 2.1 – Specifiche del ProQuattro multiparameter meter [34]

Parametro	Range	Risoluzione	Incertezza
Temperatura(termistore) [°C]	[-5;70] °C	0.1 °C	± 0.2% della lettura
pH (elettrodo) [unità]	[0;14] unità	0.01 unità	± 0.2 unità
Conduttività (quattro elettrodi) [mS/cm]	[0;200] mS/cm automatico	Cavo da 20m: range-dipendente [0; 0.500]: 0.001 mS/cm [0.501; 50.00]: 0.01 mS/cm [50.01; 200]: 0.1 mS/cm	Cavo da 20m: ± 1% della lettura
Salinità (calcolata) ppt	[0; 70] ppt	0.01 ppt	± 1% ppt

Questo dispositivo risulta quindi essere estremamente preciso ed è consigliato a causa della sua portabilità e semplicità di utilizzo.

2.1.2 WQ730 Turbidity sensor

Il sensore WQ730 è un misuratore di torbidità nefelometrico con sensore presentante un'ulteriore luce per la correzione della lettura (minimizza le interferenze dovute a fattori esterni).

Le letture sono presentate su uno schermo LED a sei cifre con unità di misura selezionabile fra NTU e parti per milione (ppm).



Figura 2.2 – WQ730

Il sensore è in vendita sia con un cavo di 50 m che con un cavo di 25 m di lunghezza.

2.1.2.1 Specifiche

Tabella 2.2 – Specifiche del WQ730 [35]

Parametro	Range	Risoluzione	Incertezza
Torbidità [NTU]	Selezionabile [0; 50] NTU [0; 1000] NTU	± 12 bit	$\pm 1\%$ FS

Questo sensore si presta ottimamente a misure in ambienti acquatici sia salati che dolci ed è più performante in ambienti a bassa torbidità.

2.1.3 EXO Total Algae PE Smart Sensor

YSI propone molteplici sensori per la misura della clorofilla e EXO total Algae PE è uno di questi. Questo sensore intelligente è progettato per operare in acqua salata, a differenza di un modello simile, l'EXO Total Algae PC Smart sensor, che si presta invece a misure in acque dolci.

L' "intelligenza" di questo dispositivo deriva dalla possibilità di essere calibrato in soli 15 minuti grazie a delle suite software EXO e a un'interfaccia grafica intuitiva, che lo rende utilizzabile anche da chi non è totalmente esperto del settore.



Figura 2.3 – EXO Total Algae PE smart sensor [36]

I sensori prodotti da YSI per la misura della clorofilla sfruttano la fluorimetria per il calcolo della concentrazione di clorofilla a, sottoponendo il campione ad una luce prodotta da un LED di lunghezza d'onda di circa 470 nm.

L'*EXO Total Algae PE smart sensor*, così come molti altri sensori prodotti da YSI non si limitano a misurare la concentrazione di clorofilla a, bensì misurano, con lo stesso metodo fluorimetrico, anche la concentrazione di ficoeritrina, una proteina prodotta dalle alghe anch'essa indicatore della qualità acquatica.

Nel caso di misure in acque dolci, invece, utilizzando il sensore omonimo PC, vengono misurate le ficocianine.

2.1.3.1 Specifiche

Temperatura di lavoro: $-5 \div 50$ °C

Tabella 2.3 – Specifiche del EXO Total Algae PE sensor [37]

Parametro	Range	Risoluzione	Incertezza
Concentrazione di clorofilla a [$\mu\text{g/l}$]	[0 ; 400] $\mu\text{g/l}$	0.01 $\mu\text{g/l}$	$R^2 \geq 0.999$ (lineare)

La quasi linearità della misura e la sua bassa risoluzione rendono lo strumento particolarmente affidabile. La temperatura di lavoro è ottimale per misure superficiali di quasi tutti gli ambienti oceanici e marini e il supporto software ne rende l'utilizzo e la calibrazione molto semplici. Il dispositivo è inoltre dotato di memoria interna e permette di registrare le misure effettuate per poi scaricarle e visionarle adeguatamente su un terminale.

2.2 Sensori IN-SITU Aqua TROLL®

IN-SITU è un'azienda leader nel settore delle misure in acqua. Sono infatti innumerevoli i sensori progettati e messi in commercio dall'azienda. I sensori In-Situ (da non confondersi con la tecnica di misurazione) vengono impiegati sia per studi e rilevazioni ambientali che per l'acquacoltura e come supporto di industrie e aziende che ricorrono all'acqua (salata e non) per i propri scopi.

2.2.1 Aqua TROLL® 100 Data Logger

Questo dispositivo resistente alla corrosione permette di misurare con precisione conduttività e temperatura in acque salate e, grazie alla memoria in dotazione, di registrarne i risultati.



Figura 2.4 – Aqua TROLL 100 Data Logger [38]

2.2.1.1 Specifiche

Temperatura di lavoro: $-5 \div 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

Tabella 2.4 – Specifiche del Aqua TROLL 100 Data Logger [39]

Parametro	Range	Risoluzione	Incertezza
Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Non specificato	0.01 $^{\circ}\text{C}$	$\pm 0.1^{\circ}\text{C}$
Conduttività [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	$[0; 10^5] \mu\text{S}/\text{cm}$	0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$	letture $< 80000 \mu\text{S}/\text{cm}$ $\pm 0.5\% + 1 \mu\text{S}/\text{cm}$ letture $\geq 80000 \mu\text{S}/\text{cm}$ $\pm 1.0\%$ della lettura

Attraverso la misura della conduttività il sensore è anche in grado di calcolare la salinità della soluzione.

Il sensore è a tutti gli effetti un CTD: esso infatti misura conduttività, temperatura e profondità (quest'ultima non inserita tra le specifiche in quanto non trattata nel precedente capitolo). Risulta tuttavia essere di dimensioni contenute e altamente maneggevole. A differenza di molti altri sensori della stessa azienda, inoltre, non è personalizzabile ed è venduto esclusivamente come presentato.

Confrontando le specifiche con il sensore multiparametro della YSI si nota una precisione di misura di conduttività generalmente maggiore a scapito di un range di misura inferiore e per questo è consigliabile l'impiego di questo sensore per misure di ambienti a salinità non eccessivamente elevata, come ad esempio il mare.

2.2.2 Aqua TROLL® Chlorophyll a Sensor

Aqua TROLL Chlorophyll a sensor è il sensore IN-SITU di punta per la misura della clorofilla a. Questo sensore appartiene ad una famiglia di sensori fluorimetrici dal medesimo aspetto estetico, ciascuno capace di misurare diversi pigmenti quali ficocianina, ficoeritrina e rodamina WT.



Figura 2.5 – Aqua TROLL Chlorophyll a sensor [40]

Questo sensore non presenta schermi di visualizzazione ma può essere utilizzato assieme ad altri sensori della stessa azienda per effettuare misure.

2.2.2.1 Specifiche

Temperatura di lavoro: $-5 \div 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

Tabella 2.5 – Specifiche del Aqua TROLL Chlorophyll a sensor [41]

Parametro	Range	Risoluzione	Incertezza
Concentrazione di Clorofilla a [$\mu\text{g/l}$]	[0; 1000] $\mu\text{g/l}$	0.01 $\mu\text{g/l}$	$R^2 > 0.999$

Le specifiche di questo sensore sono estremamente simili a quelle del sensore “EXO Total Algae PE smart sensor” della YSI, eccezion fatta per il range che in questo strumento risulta essere più ampio (più del doppio). È quindi impiegabile non solo per misure oceanografiche ma anche in zone ad altissima concentrazione di clorofilla a, come ad esempio determinate zone di scarico lacustri o marine da parte di impianti industriali.

Un’ulteriore differenza fra i due e di non poca importanza è la facilità di calibrazione del primo e la sua autonomia: esso, infatti, a differenza del secondo, permette la lettura delle misure che dipende da un ulteriore strumento che andremo a breve ad analizzare.

2.2.3 Aqua TROLL® 600 Multiparameter Sonde

L'ultimo sensore della IN-SITU che verrà analizzato è l'“Aqua TROLL 600 Multiparameter Sonde”. La particolarità di questo strumento è insita nel nome: esso è infatti una sonda multiparametro capace di misurare molteplici parametri personalizzabili dal cliente al momento dell'acquisto. Esso, infatti, può essere acquistato presentando, a discrezione del cliente e con conseguente aumento di prezzo, un sensore di temperatura, conduttività, pH, clorofilla, torbidità e tanti altri parametri differenti che caratterizzano la qualità dell'acqua.



Figura 2.6– Aqua TROLL 600 Multiparameter Sonde [42]

2.2.3.1 Specifiche

Temperatura di lavoro: $-5 \div 50$ °C

Tabella 2.6 – Specifiche del Aqua TROLL 600 Multiparameter Sonde [43]

Parametro	Range	Risoluzione	Incertezza
Temperatura [°C]	$[-5;50]$ °C	0.01 °C	± 0.1 °C
pH [unità]	$[0;14]$ unità	0.01 unità	± 0.1 unità
Conduttività [μS/cm]	$[0;350000]$ μS/cm	0.1 μS/cm	Dipendente dalla lettura $[0; 100000]$: $\pm 0.5\%$ della lettura + 1.0 μS/cm $[100000;200000]$: $\pm 1.0\%$ della lettura $[200000;350000]$: $\pm 2.0\%$ della lettura
Salinità [PSU]	$[0; 350]$ PSU	0.1 PSU	Non specificata
Torbidità [NTU]	$[0; 4000]$ NTU	Dipendente dal range $[0; 1000]$: 0.01 NTU $[1000; 4000]$: 0.1 NTU	Il maggiore fra il $\pm 0.2\%$ della lettura e ± 2 NTU

Questo sensore risulta essere non solo estremamente versatile a causa della numerosa scelta di misure effettuabili e di sensori integrabili ma anche estremamente preciso, con delle specifiche adatte a misure di precisione e più elevate rispetto alle offerte dei competitor. Può essere impiegato con estrema efficacia per qualsivoglia tipo di misura, da quelle marine e quelle in acqua dolce sino alle misure dell'acqua di scarico industriale ed è quindi uno dei migliori sensori attualmente sul mercato per misure *in-situ*.

2.3 Sensori RS Hydro

Fra i maggiori rivenditori di sensori di misura della qualità acquatica in Europa vi è RS Hydro che dal 1997 si occupa di produrre sensori del settore garantendo un'adeguata precisione a prezzi relativamente contenuti.

2.3.1 HOBO MX2203 TidbiT 400' Temperature Logger

Tra i sensori realizzati più recentemente in vendita dalla RS Hydro vi è questo logger di temperatura che permette la misura di tale parametro mediante dei termistori e ne permette anche la memorizzazione.



Figura 2.7– HOBO MX2203 TidbiT 400' Temperature Logger [44]

2.3.1.1 Specifiche

Tabella 2.7 – Specifiche del HOBO MX2203 TidbiT 400' Temperature Logger

Parametro	Range	Risoluzione	Incertezza
Temperatura [°C]	[-20; 70] °C in aria [-20; 50] °C in acqua	0.01 °C	Dipendente dal range [-20;0] °C: ± 0.25 °C [0;70] °C: ± 0.20 °C

Il sensore risulta essere particolarmente facile da utilizzare in quanto le misure possono essere visualizzate direttamente dal proprio smartphone mediante apposita applicazione fornita dal produttore; tuttavia, le sue specifiche risultano essere peggiori rispetto a quelle degli altri sensori di temperatura presentati, si presuppone a causa di un minor costo di vendita.

2.3.2 Turbidity Sensor & Meter - Thermo Scientific

Fra i sensori di punta venduti da RS Hydro per la misura di torbidità vi è questo prodotto della Thermo Scientific. Gli impieghi principali di questa sonda sono prettamente relativi a misure di torbidità per acqua potabile o per impianti di trattamento di acque di scarico, di fatto è compatibile con diverse apparecchiature del settore.

Il principio di funzionamento di questo sensore segue la norma ISO 7027 per le misure di torbidità ed impiega quindi le tecniche nefelometriche precedentemente introdotte per effettuare le misure.



Figura 2.8– Turbidity Sensor & Meter - Thermo Scientific [45]

2.3.2.1 Specifiche

Temperatura di lavoro: $-5 \div 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

Tabella 2.8 – Specifiche del Turbidity Sensor & Meter - Thermo Scientific

Parametro	Range	Risoluzione	Incertezza
Torbidità[NTU]	[0; 4000] NTU	0.1 NTU	1% della lettura

Il campo di rilevazione della sonda è fra i più elevati fra quelli esposti precedentemente tuttavia le restanti specifiche sono peggiori al suo corrispettivo prodotto dalla IN-SITU. Il sensore, inoltre, non presenta modi integrati di lettura delle misure e necessita di un supporto, quale ad esempio un computer adeguatamente configurato, per la registrazione dei dati ottenuti.

2.3.3 Manta + Water Quality Sonde

L'ultimo dispositivo trattato è un sensore multiparametro realizzato da Eureka.

Questo strumento può ospitare sino a ben dodici sensori per la misura di parametri diversi; le specifiche presentate sono quelle relative ai sensori di temperatura, conduttività, salinità, torbidità, pH e clorofilla a. Può inoltre effettuare (qualora ne si acquistassero i rispettivi sensori) anche misure di altri pigmenti (come la rodamina) e parametri.



Figura 2.9– Manta + Water Quality Sonde [46]

2.3.3.1 Specifiche

Tabella 2.9 – specifiche del Manta + Water Quality Sonde

Parametro	Range	Risoluzione	Incertezza
Temperatura [°C]	[-5;50] °C	0.01 °C	± 0.1 °C
pH [unità]	[0;14] unità	0.01 unità	± 0.2 unità
Conduttività [μS/cm]	[0;100] mS/cm	4 digit	1% della lettura ± 1 digit
Salinità [PSU]	[0; 70] PSU	4 digit	Il Maggiore fra ±1% della lettura e 0.1 PSU
Torbidità [NTU]	[0; 3000] NTU	0.1 NTU	Dipendente dal range [0; 100] NTU : < 1% della lettura [100; 400] NTU : < 3% della lettura [400; 3000] NTU : < 5% della lettura
Concentrazione di clorofilla a [μg/l]	[0.03; 50] μg/l	0.01 μg/l	± 3%

Il sensore presenta dei parametri inferiori rispetto a quelli presentati dagli altri sensori multiparametro presentati, probabilmente ciò è giustificabile da una sostanziale differenza di prezzo. Il sensore risulta comunque essere molto versatile in quanto può

misurare un numero di parametri in contemporanea superiore agli altri sensori presentati ed è semplice da utilizzare. Può inoltre essere collegato ad un terminale remoto tramite comunicazione wireless.

2.4 Profiler CTD e monitoraggio

2.4.1 Profiler CTD

I sensori in commercio presentati negli scorsi paragrafi sono caratterizzati da misure ridotte e da una relativa facilità di utilizzo da parte di un qualsiasi operatore con un minimo di conoscenza del settore. Come anticipato nel primo capitolo, tuttavia, i sensori impiegati nella misura della qualità dell'acqua non sono necessariamente maneggevoli e di dimensioni contenute; ne sono un esempio i profiler CTD. Seppur esistano CTD di piccole dimensioni (un esempio è stato trattato negli scorsi paragrafi), i più utilizzati e i più efficienti nel settore sono strumenti di dimensioni considerevoli (fig. 1.5) i quali richiedono operatori esperti che sappiano maneggiarli efficacemente.

I CTD seppur siano meno agevoli nell'utilizzo, sono capaci di effettuare misure decisamente più precise rispetto a quelle effettuabili dagli strumenti presentati. Di seguito vengono mostrate le specifiche di un SBE 911plus CTD:

Tabella 2.10 – Specifiche del profiler CTD SBE 911plus [47]

Parametro	Range	Risoluzione	Incertezza
Temperatura [°C]	[-5; 35] °C	0.0002 °C	± 0.001°C
Conduttività [S/m]	[0; 7] S/m	0.00004 S/m	± 0.0003 S/m
Profondità [m]	[0; 10500] m Multipli range disponibili	0.001% FS	± 0.015% FS

Comparando la tabella 2.10 con le tabelle delle specifiche relative ai sensori precedentemente esaminati, si nota una differenza sostanziale di precisione. Le dimensioni e le modalità di misura che concernono i profiler CTD, tuttavia, non lo rendono adatto a effettuare misure diverse da quelle oceanografiche o comunque da quelle effettuabili in ambienti acquatici estremamente ampi.

2.4.2 Sensori per monitoraggio e reti di sensori

In molti casi, quali ad esempio studi ambientali o controllo dell'acqua di scarico di impianti industriali, è richiesto un monitoraggio costante dell'ambiente acquatico oggetto di studio.

Non tutti i sensori presentati in questo capitolo si prestano a misure continue nel tempo in quanto sarebbero richiesti dei rivestimenti ad hoc per evitare la corrosione del sensore e una costante manutenzione dello stesso da parte di operatori.

In alcuni casi potrebbe risultare utile introdurre una rete di sensori di piccole dimensioni per monitorare i parametri di un'area ben definita di un ambiente acquatico al fine di estrarre particolari statistiche o di analizzare e cercare di prevedere fenomeni naturali.

I sensori impiegati in questi contesti sono solitamente piccoli e meno precisi rispetto agli altri presentati e presentano componenti che permettono la comunicazione remota.

Capitolo 3

RETI DI SENSORI LOW-COST

I sensori introdotti nel precedente capitolo sono caratterizzati da un'elevata precisione (elevatissima se si parla di profiler CTD) ma anche da un costo elevato; un sensore multiparametro con annessi relativi sensori, interfacce, supporti e cavi può raggiungere e superare le decine di migliaia di euro di prezzo d'acquisto.

Per misure ampie e distribuite si ricorre spesso a sensori a basso costo, progettati ad hoc, che consentono di effettuare le stesse misure con una precisione più bassa. Questi sensori risultano essere una valida alternativa ai precedenti sistemi presentati quando non è richiesta una elevatissima precisione e quando è necessario effettuare una misura della qualità dell'acqua ad ampio raggio ricorrendo alla progettazione e realizzazione di reti ampie di sensori.

In questo capitolo sarà analizzato e proposto un sensore portatile ottico e a basso costo opportunamente progettato, sviluppato per la misura di torbidità e concentrazione di clorofilla a [48].

3.1 Un sensore portatile e low-cost

La concentrazione di clorofilla e la limpidezza dell'acqua sono fra i fattori più rilevanti se si vuole cercare di quantificare l'inquinamento di mari ed oceani. I sensori attualmente in commercio, tuttavia, raramente consentono misure in contemporanea di entrambi i parametri eccezion fatta per alcuni sensori multiparametro dai costi molto elevati.

Una soluzione economicamente sostenibile e conveniente è rappresentata da sensori portatili, capaci di effettuare misure in range più ristretti ma con una precisione adeguata. Un sensore di questo tipo è stato progettato e sviluppato nel laboratorio di Misure del Politecnico di Bari.



Figura 3.1 – Prototipo del sensore

Questo sensore presenta due diodi LED, uno rosso per la misura della torbidità e uno blu per la misura della clorofilla, con uno slot libero per l'aggiunta di ulteriori LED o strumenti per sviluppi futuri (ad esempio ulteriori misure fluorimetriche). Le misure di concentrazione di clorofilla e di torbidità sono realizzate con metodi rispettivamente fluorimetrici e nefelometrici; un fotodiodo è di fatto posizionato perpendicolarmente ai due LED in modo da poter monitorare sia la fluorescenza generata dalle alghe che la luce diffusa dalle particelle colloidali.

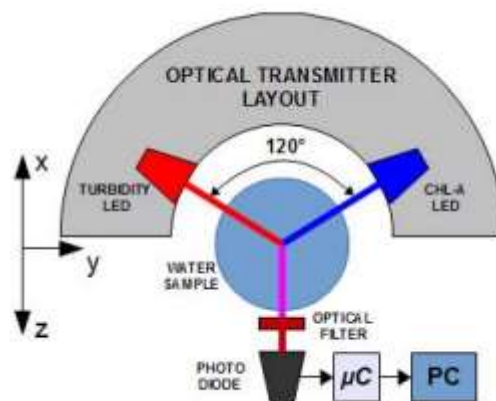


Figura 3.2 – Schema del sensore

Le informazioni rilevate vengono poi inviate ad un microcontrollore che esegue delle elaborazioni numeriche i cui risultati sono trasmessi ad un computer o memorizzati.

La relazione che intercorre fra fluorescenza e diffusione ed intensità è in questo caso considerata lineare, le elaborazioni numeriche risultano quindi particolarmente semplici nella loro esecuzione.

Il microcontrollore scelto è un ARM Cortex-M3 montato su una scheda Arduino DUE; il costo di realizzazione di questo dispositivo, considerando anche LED e fotodiodo, è quindi particolarmente basso.

Il sensore, essendo nefelometrico, si presta a misure basse di torbidità e di concentrazione di clorofilla a, coerentemente coi tipici valori che i mari e gli oceani presentano.

Esso è, infatti, in grado di effettuare misure di clorofilla sino ai 200 $\mu\text{g/l}$ con una deviazione standard stimata di circa 650 ng/l il che lo rende un'ottima soluzione per misure sia basse di clorofilla a, tipiche dell'ambiente marino (i cui valori vanno dai 0.2 $\mu\text{g/l}$ agli 8.0 $\mu\text{g/l}$) che per misure relativamente alte come quelle richieste dall'acquacoltura (valori vicini ai 200 $\mu\text{g/l}$).

Se paragonato ad alcuni dei sensori di Chl-a precedentemente elencati si nota una differenza di specifiche sostanziale, ciò che però rende questo sensore estremamente vantaggioso è quindi il suo basso costo e la sua estrema versatilità. Esso può infatti fungere come sensore accessorio di un profiler CTD o operare in autonomia se rivestito da un case resistente alla corrosione.

Il sensore è inoltre compatibile con gli standard IEEE 21451 [49] in quanto fa parte di un progetto di una rete intelligente formata da sensori di questo tipo per misure *in-situ* e *in-continuous*.

3.2 Reti di sensori

Nel precedente capitolo si è fatto riferimento ai sensori attualmente in commercio per misure di vari parametri caratterizzanti l'acqua con qualche accenno a dispositivi meno maneggevoli quali i profiler CTD. Seppur alcuni di essi possano effettuare misure continue nel tempo (principalmente sensori per la misura della qualità delle acque di scarico), nessuno di essi sarebbe adeguato ad effettuare misure di vaste aree subacquee.

Nell'eventualità in cui ciò fosse possibile i costi degli stessi (dell'ordine delle migliaia di euro ciascuno) non ne consentirebbero l'impiego in larga quantità se non a cifre spropositate.

La maggior parte dei fenomeni naturali che si verificano nelle acque marine, inoltre, avviene in brevi lassi di tempo, e per essere quindi studiati in modo appropriato con dei sensori fra quelli indicati sarebbe necessario effettuare delle lunghe spedizioni in mare senza nessuna garanzia di successo.

È quindi necessario disporre di sensori che effettuino, senza l'ausilio dell'uomo, delle misure continue su una vasta superficie e che avvertano, al verificarsi di determinate condizioni, delle condizioni di pericolo o dannose.

La possibilità di effettuare misure continue su larga scala è infatti di grandissima rilevanza nel settore marino e oceanografico in quanto aprirebbe le porte ad innumerevoli nuovi tipi di ricerca con probabili importanti scoperte.

Monitorare le coste ed il fondale marino risulterebbe inoltre estremamente conveniente sia per regolamentare le industrie che, ad esempio, usufruiscono del mare per riversare acqua di scarico depurata che per lo Stato stesso al fine di assicurare ai turisti, elementi fondamentali dell'economia di molti stati e in particolare di quello italiano, e agli abitanti locali degli ambienti balneabili di qualità elevata.

Affinché ciò possa avvenire, tuttavia, non è possibile quindi impiegare dei sensori tipicamente in commercio.

In particolare, sarebbe necessario impiegare più dispositivi di misura interconnessi fra loro, creando quindi una rete di sensori capace di effettuare misure continuamente nel tempo e in posizioni differenti.

A seconda della dimensione dell'area oggetto di osservazione si renderà necessario l'impiego di una determinata quantità di sensori, la quale potrebbe raggiungere numeri elevati; in questi casi risulta quindi importante il costo di realizzazione dei singoli sensori.

Ciò è anche molto importante al fine di incentivare la spesa da parte degli enti statali o comunali competenti, i quali sarebbero più disposti ad investire in progetti simili qualora il loro costo fosse contenuto.

Un ulteriore fattore da tenere in considerazione è la grandezza degli stessi; non sarebbe infatti possibile né consigliabile realizzare una vasta rete di sensori dalle grandi dimensioni.

Il sensore illustrato nel precedente paragrafo oltre a rispettare queste caratteristiche è anche compatibile con gli standard IEEE 21451-x in quanto è stato progettato principalmente come parte di un progetto di una rete di sensori per il monitoraggio delle coste pugliesi.

3.2.1 Standard IEEE 1451.x e IEEE 21451-x

Al fine di rendere intercambiabili i sensori facenti parte di una rete la IEEE ha sviluppato uno standard, l'IEEE 1451.x, il quale regola la comunicazione fra trasduttori definiti "intelligenti".

In particolare, lo standard ha introdotto e definito la struttura del TEDS (*Transducer Electronic Data Sheet*) un documento che raccoglie le specifiche del trasduttore stesso tipicamente memorizzato nel sensore o online (*Virtual TEDS*) al fine di essere condiviso se ne viene effettuata la richiesta da parte di altri dispositivi collegati [50].

Gli standard IEEE 1451.x sono stati col tempo revisionati e la loro evoluzione è rappresentata dalla famiglia di standard IEEE 21451-x.

Questi standard introducono due livelli di astrazione, il TIM (*Transducer Interface Module*) e l'NCAP (*Network Capable Application Processor*) [51].

I due livelli possono essere implementati nello stesso dispositivo o su dispositivi diversi e comunicano fra loro mediante un livello di trasporto chiamato TII (*Transducer Independent Interface*). Il livello TIM contiene i TEDS dei sensori ed è solitamente costituito dai canali dei diversi tipi di trasduttori utilizzati occupandosi di soddisfare le richieste del livello superiore (NCAP) scambiandovi messaggi incapsulati secondo le regole dello standard. Qualora la comunicazione fra TIM e NCAP sia senza fili il primo prende il nome di WTIM (*Wireless TIM*).

L'NCAP, invece, è solitamente implementato in dispositivi dotati di un'interfaccia di rete come ad esempio un personal computer.

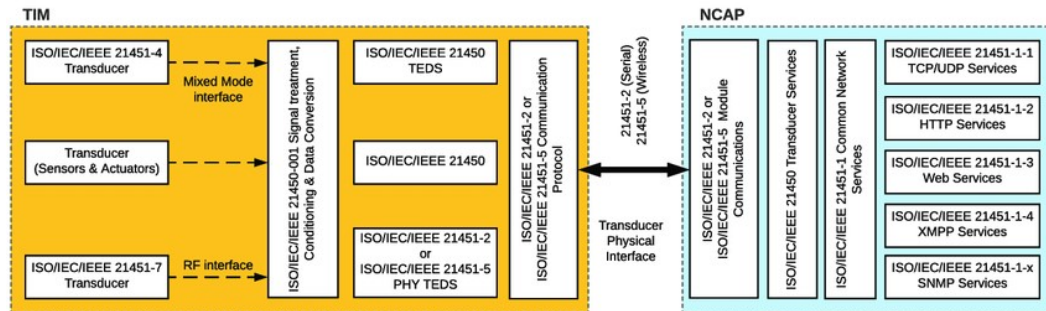


Figura 3.3– Schema riassuntivo dei livelli della famiglia degli standard IEEE 21451 [52][51]

I metodi di comunicazione tramite messaggio fra i vari livelli sono invece regolati dallo standard IEEE 21450. Questo standard definisce rigorosamente il modo in cui i messaggi e le richieste vadano inviati fra NCAP e TIM. In particolare, l'NCAP invia una richiesta al TIM nella quale chiede la misura effettuata; il TIM la riceve e la elabora, ponendo il dato richiesto in un buffer e inviando una risposta all'NCAP contenente dei flag e delle informazioni riguardanti la richiesta stessa. L'NCAP riceve quindi questo messaggio e vi effettua dei controlli e, qualora questi siano superati, invia un'ulteriore richiesta al TIM di trasmissione dei dati presenti nel buffer.

Questa operazione richiede un tempo di esecuzione di circa 3 ms, i quali però non influiscono sulle performance delle comunicazioni in rete nella maggior parte dei casi.

3.2.2 Progettazione di reti di sensori

Progettare una rete di sensori che monitori una vasta area marina richiede uno studio pregresso dell'ambiente da effettuare con la collaborazione di biologi esperti capaci di individuare le zone di maggiore interesse scientifico che necessitano di essere monitorate, come ad esempio determinati punti dell'ambiente acquatico nei quali è maggiore l'aumento artificiale di nutrienti, ovvero zone di riversamento di acque reflue. Un ulteriore esempio potrebbe essere rappresentato da una zona di mare spesso soggetta al verificarsi di anomale variazioni di nutrienti o altri parametri.

Secondariamente, ciò che influenza la topologia della rete (ovvero la disposizione dei singoli sensori che ne fanno parte) sono principalmente i fattori ambientali: una rete

realizzata in un ambiente sabbioso richiederà una progettazione diversa da quella richiesta in un ambiente roccioso o ghiaioso.

Di non secondaria importanza è la decisione del tipo di comunicazione fra i sensori stessi.

Nella progettazione della rete di sensori per il monitoraggio delle coste pugliesi citata precedentemente vengono di fatto proposte due soluzioni: la prima è quella di sfruttare boe o galleggianti come supporto per i dispositivi di misura i quali dispongono di schede di rete configurate in modo tale da potersi collegare ad infrastrutture già presenti, come quelle dei provider di rete, la seconda richiede invece l'introduzione di GPS all'interno dei dispositivi per permetterne la comunicazione [53].

La scelta dei metodi di comunicazione è strettamente collegata alle distanze fra i singoli dispositivi, dall'area che essi ricoprono e dall'ambiente in osservazione: al variare di questi parametri, infatti, si renderà necessario lo sviluppo di una soluzione idonea che risolva le varie criticità.

3.3 Tecnologie informatiche per lo studio dei dati

Durante la progettazione di una rete un fattore di elevata importanza è il modo con cui i dati che verranno acquisiti saranno conservati ed elaborati.

Le soluzioni implementate a tale scopo dipendono prettamente dalla grandezza della rete in questione e dalla frequenza con cui le misure vengono effettuate; per una rete di piccole dimensioni, presentante quindi pochi dispositivi, potrebbe essere sufficiente una lettura diretta dei dati da parte di esperti in concomitanza con l'acquisizione degli stessi da parte dei sensori.

All'aumentare delle dimensioni della rete, invece, è reso necessario l'impiego di server DBMS capaci di memorizzare i dati ad ogni acquisizione, garantendo l'accesso agli stessi da parte degli operatori in un secondo momento e permettendo loro di interrogare il database per raccogliere specifiche informazioni. Questo approccio richiede che i sensori siano collegati alla rete internet e possiedano quindi un indirizzo IP al fine di poter comunicare con il server remoto. Attraverso questo approccio è inoltre possibile fare uso di un web server e permettere agli operatori di visualizzare i dati in tempo reale tramite browser grazie ad un'interfaccia user-friendly adeguatamente implementata. Questa soluzione è stata adottata nella progettazione della rete per il monitoraggio delle coste pugliesi citata in precedenza.

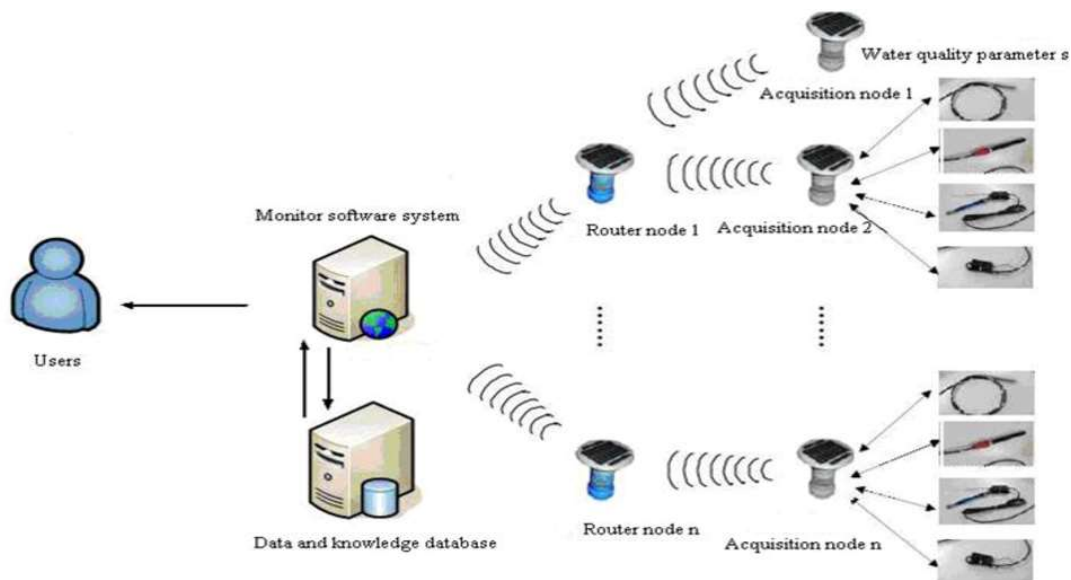


Figura 3.4– Architettura di una rete di sensori comunicanti con un web server e un DBMS server
[54][51]

3.3.1 Metodologie di elaborazione avanzate

Qualora la frequenza di acquisizione da parte dei sensori di una rete fosse molto elevata si otterrebbe una mole di dati eccessivamente grande per poter essere elaborata in tempi ristretti da parte degli operatori, si parlerebbe infatti di Big Data. Al fine di alleggerire il carico di lavoro e di diminuire i tempi richiesti è necessario introdurre delle soluzioni computazionali che elaborino in autonomia i dati, fornendone agli operatori una quantità ragionevole da poter analizzare.

Le tecniche in questione sono principalmente tecniche di *data mining* ed è proprio sull'integrazione di queste tecniche che la ricerca del settore si sta orientando. Il mondo dei Big Data, dell'Internet of Things e del data mining è in rapida espansione e sono

quindi molte le soluzioni attualmente disponibili che possono essere adoperate per un'elaborazione efficiente dei dati di una rete di sensori che monitora la qualità dell'acqua.

I vantaggi dell'implementazione di suddette tecniche non risiedono però esclusivamente nell'alleggerimento del carico di lavoro umano ma anche nella possibilità di rilevazione di pattern specifici difficilmente rilevabili persino da esperti del settore. I fenomeni che si verificano in ambiente acquatico sono fortemente variabili e dipendenti da molteplici fattori talvolta persino sconosciuti; per questo motivo una corretta implementazione di suddette tecniche sarebbe l'ideale per effettuare degli studi approfonditi sull'ambiente marino e permetterebbe numerose scoperte ed innovazioni nel settore.

Le tecniche di ultima generazione impiegate sono prettamente applicazioni avanzate di machine learning, quali ad esempio reti neurali [55] o applicazioni di deep learning [56] (seppur queste ultime siano di più difficile realizzazione).

Al fine di sfruttare al meglio la continuità nel tempo delle misure, possono essere impiegati degli strumenti di *streaming analytics*, una branca innovativa ed emergente del settore dell'analisi dei Big Data. Tali strumenti basano il loro funzionamento su enormi flussi di dati trasmessi in tempo reale (quindi in streaming) ricavandone volta per volta informazioni e abbattendo drasticamente i costi.

L'impiego di tecniche di elaborazione dati avanzate permetterebbe quindi un approccio allo studio delle acque più intelligente e meno faticoso, rendendo possibile una copertura superficiale più ampia ad un prezzo comunque contenuto.

Il fattore economico è purtroppo di vitale importanza in ambito marino in quanto l'inquinamento delle acque è una problematica molto spesso messa in secondo piano dalle amministrazioni rispetto alle altre realtà. Risulta quindi di vitale importanza al fine di salvaguardare l'ambiente e il benessere della nostra società che tecniche di intelligenza artificiale vengano sempre più integrate in questo settore in quanto rappresentano non solo un risparmio economico (e di conseguenza un incentivo all'investimento da parte delle amministrazioni) ma anche una drastica diminuzione del carico di lavoro altrimenti sopportato dai ricercatori e dagli scienziati del settore.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono state delineate dapprima le caratteristiche che concernono gli ambienti acquatici, con particolare attenzione a quelli marini, analizzando nel dettaglio le tecniche correntemente impiegate per effettuare le misure di parametri riguardanti la qualità dell'acqua; secondariamente sono stati introdotti alcuni sensori all'avanguardia presenti attualmente in commercio che sfruttano esplicitamente le tecniche affrontate con differente efficacia e di ciascuno di essi ne sono state esplicitate le specifiche al fine di confrontarli e decretare in quale ambito alcuni di essi eccellano.

Analizzando le varie tecniche di misura è però emersa la sostanziale differenza fra i diversi tipi. Ad esempio, il grado di precisione e la struttura di un profiler CTD non saranno in alcun caso comparabili con quelli dei sensori in commercio illustrati ed esso richiederebbe un contesto diverso di utilizzo.

La scelta di un sensore in questo ambito dipende dal tipo di applicazione, dai costi e dalla precisione richiesta; per ricerche oceanografiche che necessitano di un elevatissimo grado di precisione non è possibile ricorrere a sensori portatili di basso profilo ma è consigliabile l'impiego di un profiler CTD programmando strategicamente date e periodi di immersione del sensore. Allo stesso modo, se si volessero effettuare misure isolate in mare o monitoraggi della qualità dell'acqua presente in un impianto di smaltimento industriale non sarebbe possibile né sensato impiegare un profiler CTD e la scelta ottimale sarebbe un dispositivo portatile di piccole dimensioni adeguatamente programmato e calibrato come quelli precedentemente presentati.

Alcuni studi, tuttavia, non possono essere effettuati a causa delle limitazioni imposte da queste tecnologie perché richiedono un monitoraggio continuo nel tempo dei parametri designati. In queste casistiche non è possibile impiegare sonde commerciali o profiler CTD ed è auspicabile l'impiego di una rete di sensori programmati al fine di raccogliere continuamente dati nel tempo.

La ricerca nel settore si sta di fatto orientando in tal senso, cercando di realizzare sensori a basso costo e di piccole dimensioni e capaci di comunicare fra loro così da coprire vaste aree del fondale marino. Ciò consente l'individuazione di determinati pattern premonitori di alcuni fenomeni naturali impossibili da individuare mediante sporadiche misurazioni ottenibili con i tradizionali sensori in commercio.

In questa tesi si è analizzato un sensore ottico progettato ad hoc con una rete di collegamento che garantisce il monitoraggio della qualità dell'acqua marina in modo continuo e su una area di intervento piuttosto ampia.

Bibliografia

- [1] Fondriest Environmental, Inc. "Water Temperature." Fundamentals of Environmental Measurements. 7 Feb. 2014. Web. <
<https://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality/water-temperature/> >
- [2] "Thermistors: NTC and PTC Thermistors Explained",
<https://www.seeedstudio.com/blog/2020/10/27/thermistors-ntc-and-ptc-thermistors-explained/>, consultato il 05/09/2021
- [3] Omega Engineering, "Termistori",
<https://it.omega.com/prodinfo/termistori.html>, consultato il 05/09/2021
- [4] Università degli studi di Cassino e del Lazio Meridionale, "Dispense di Fondamenti di Metrologia Meccanica – i Termistori"
- [5] https://autosen.com/it/articoli_tecnici-termoresistenza_al_platino, consultato il 21/09/2021
- [6] Hosoda, S., Suga, T., Shikama, N. et al. Global surface layer salinity change detected by Argo and its implication for hydrological cycle intensification. J Oceanogr 65, 579–586 (2009). <https://doi.org/10.1007/s10872-009-0049-1>
- [7] Qian, Y., Zhao, Y., Wu, Q.-L., Yang, Y. , "Review of salinity measurement technology based on optical fiber sensor", (2018) Sensors and Actuators, B: Chemical, 260, pp. 86-105. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.077>
- [8] A.J. Williams, "CTD (Conductivity, Temperature, Depth) Profiler", Encyclopedia of Ocean Sciences (Third Edition), Academic Press, 2009, Pages 1-10, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813081-0.00724-2>
- [9] School of Ocean and Earth Science and Technology at the University of Hawai'i at Manoa, "Hawaii Ocean Time-series (HOT)",
<https://hahana.soest.hawaii.edu/hot/methods/ctd.html> , consultato il 07/09/2021
- [10] F. Adamo, F. Attivissimo, C. G. C. Carducci and A. M. L. Lanzolla, "A Smart Sensor Network for Sea Water Quality Monitoring," in IEEE Sensors Journal, vol. 15, no. 5, pp. 2514-2522, May 2015, doi: 10.1109/JSEN.2014.2360816.

- [11] Xiaohong Quan and Edward S. Fry, "Empirical equation for the index of refraction of seawater," *Appl. Opt.* 34, 3477-3480 (1995), <https://doi.org/10.1364/AO.34.003477>
- [12] Domański, A.W., Roszko, M., Swiło, M., "Compact optical fiber refractive index differential sensor for salinity measurements", (1997) Conference Record - IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference, 2, art. no. 610272, pp. 953-956.
- [13] Haoran Wang, Weiyu Dai, Xun Cai, Zhuowei Xiang, Hongyan Fu, Member IEEE, "Half-side PDMS-coated dual-parameter PCF sensor for simultaneous measurement of seawater salinity and temperature", *Optical Fiber Technology*, Volume 65, 2021, 102608, <https://doi.org/10.1016/j.yofte.2021.102608>
- [14] M.F. Jaddoa, A.A. Jasim, M.Z.A. Razak, S.W. Harun, H. Ahmad, "Highly responsive NaCl detector based on inline microfiber Mach–Zehnder interferometer", *Sensors and Actuators A: Physical*, Volume 237, 2016, Pages 56-61, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2015.11.014>
- [15] <https://physics.stackexchange.com/questions/274379/outcome-of-mach-zehnder-interferometer-experiment> , consultato il 09/09/2021
- [16] Maria Cuartero, "Electrochemical sensors for in-situ measurement of ions in seawater", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 334, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129635>
- [17] Bruton, M.N., "The effects of suspensoids on fish", (1985) *Hydrobiologia*, 125 (1), pp. 221-241, <https://doi.org/10.1007/BF00045937>
- [18] ISO 7027-1:2016, "Water quality — Determination of turbidity — Part 1: Quantitative methods"
- [19] Mazzoldi P., Nigro M., Voci C., "Elementi di fisica – Elettromagnetismo e onde", 2008, pp. 329-330
- [20] "Diffusione ottica", https://it.wikipedia.org/wiki/Diffusione_ottica , consultato il 09/09/2021
- [21] "Basic Turbidimeter Design and Concepts", <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.461.9754&rep=rep1&type=pdf> consultato il 10/09/2021
- [22] <http://www.water-chemistry.in/2010/11/working-principle-of-nephelometric-turbidity-meter/> , consultato il 10/09/2021
- [23] Óscar Sampedro, José Ramón Salgueiro, "Turbidimeter and RGB sensor for remote measurements in an aquatic medium", *Measurement*, Volume 68, 2015, Pages 128-134, <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2015.02.049>
- [24] ISO 7027-1:2016, [UNI EN ISO 7027-1:2016](https://www.iso.org/standard/7027-1.html) consultato il 09/09/2021

- [25] <https://www.slideshare.net/MuhammadAsif564/nephelometry-and-turbidimetry> , consultato il 10/09/2021
- [26] DANIEL J. MARMER, PAUL E. HURTUBISE, “17 - NEPHELOMETRIC AND TURBIDIMETRIC IMMUNOASSAY”, Immunoassay, Academic Press, 1996, Pages 363-387, <https://doi.org/10.1016/B978-012214730-2/50018-2>
- [27] S. W. Nixon, “Coastal marine eutrophication: A definition, social causes, and future concerns” *Ophelia*, vol. 41, no. 1, pp. 199–219, 1995, <https://doi.org/10.1080/00785236.1995.10422044>
- [28] https://regi.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2011-0073_introduction_practical_biochemistry/ch04s07.html , consultato il 11/09/2021
- [29] F. Attivissimo, C. G. C. Carducci, A. M. L. Lanzolla, A. Massaro and M. R. Vadrucchi, "A Portable Optical Sensor for Sea Quality Monitoring," in *IEEE Sensors Journal*, vol. 15, no. 1, pp. 146-153, Jan. 2015, doi: 10.1109/JSEN.2014.2340437.
- [30] Lu Cao, Di Qi, Quanlong Li, Bo Yang, Yunyan Zhang, Shuwei Zhang, Shengbo Qi, Yingying Zhang, Yan Liu, “Spectrophotometric loop flow analyzer for high-precision measurement of seawater pH”, *Talanta*, Volume 224, 2021, 121775, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121775>
- [31] Camilla Brekke, Anne H.S. Solberg, “Oil spill detection by satellite remote sensing, *Remote Sensing of Environment*”, Volume 95, Issue 1, 2005, Pages 1-13, <https://doi.org/10.1016/j.rse.2004.11.015>
- [32] Junnan Jiao, Yingcheng Lu, Chuanmin Hu, Jing Shi, Shaojie Sun, Yongxue Liu, “Quantifying ocean surface oil thickness using thermal remote sensing, *Remote Sensing of Environment*”, Volume 261, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.rse.2021.112513>
- [33] <https://www.ysi.com/proquatro> , consultato il 17/09/2021
- [34] “YSI ProQuatro Specification Sheet | XA00088-02” , <https://www.ysi.com/File%20Library/Documents/Specification%20Sheets/YSI-ProQuatro-Specification-Sheet.pdf> , consultato il 17/09/2021
- [35] “WQ730 Turbidity Sensor” , <https://www.ysi.com/wq730> consultato il 17/09/2021
- [36] <https://www.ysi.com/exo/talpe> , consultato il 17/09/2021
- [37] “EXO Total Algae PE Smart Sensor”, <https://www.ysi.com/File%20Library/Documents/Specification%20Sheets/Total-Algae-Sensor-Specification-Sheet.pdf>
- [38] <https://in-situ.com/en/aqua-troll-100-data-logger> , consultato il 17/09/2021

- [39] “Aqua TROLL® CTD Data Loggers” spec sheet, https://in-situ.com/pub/media/support/documents/AquaTROLL100-200_Spec-Sheet.pdf, consultato il 18/09/2021
- [40] <https://in-situ.com/en/aqua-troll-chlorophyll-a-sensor> , consultato il 18/09/2021
- [41] “Chlorophyll a, Phycocyanin (BGA-PC), Phycoerythrin (BGA-PE) and Rhodamine WT Sensors” spec sheet, https://in-situ.com/pub/media/support/documents/In-Situ_FluorSensors_SpecSheet.pdf, consultato il 18/09/2021
- [42] <https://in-situ.com/en/aqua-troll-600-multiparameter-sonde>, consultato il 18/09/2021
- [43] “Aqua TROLL® 600 Multiparameter Sonde” spec sheet, [AquaTROLL600_Spec-Sheet.pdf \(in-situ.com\)](https://in-situ.com/pub/media/support/documents/AquaTROLL600_Spec-Sheet.pdf) , consultato il 18/09/2021
- [44] <https://www.rshydro.co.uk/water-quality-monitoring-equipment/water-quality-monitoring-parameters/measuring-water-temperature/mx2203/> , consultato il 19/09/2021
- [45] [Thermo Scientific wide range Data Stick Turbidity Sensor & Meter \(rshydro.co.uk\)](https://www.rshydro.co.uk/water-quality-monitoring-equipment/water-quality-monitoring-parameters/measuring-water-turbidity/mx2203/), consultato il 19/09/2021
- [46] [Manta + Multiparameter Water Quality Measurement Sonde \(rshydro.co.uk\)](https://www.rshydro.co.uk/water-quality-monitoring-equipment/water-quality-monitoring-parameters/measuring-water-temperature/mx2203/), consultato il 19/09/2021
- [47] [Profiling | Sea-Bird Scientific - Overview | Sea-Bird \(seabird.com\)](https://seabird.com/sea-bird-scientific-overview/), consultato il 14/09/2021
- [48] F. Attivissimo, C. G. C. Carducci, A. M. L. Lanzolla, A. Massaro and M. R. Vadrucchi, "A Portable Optical Sensor for Sea Quality Monitoring," in IEEE Sensors Journal, vol. 15, no. 1, pp. 146-153, Jan. 2015, doi: 10.1109/JSEN.2014.2340437.
- [49] IEEE Standard for a Smart Transducer Interface for Sensors and Actuators-Transducer to Microprocessor Communication Protocols and Transducer Electronic Data Sheet (TEDS) Formats, IEEE Standard 1451.2–1997, 1997
- [50] “The IEEE 1451.4 Standard for Smart Transducers”, <https://standards.ieee.org/content/dam/ieee-standards/standards/web/documents/tutorials/1451d4.pdf> , consultato il 24/09/2021
- [51] Standard ISO/IEC/IEEE 21451-1:2010, [ISO - ISO/IEC/IEEE 21451-1:2010 - Information technology — Smart transducer interface for sensors and actuators — Part 1: Network Capable Application Processor \(NCAP\) information model](https://www.iso.org/standard/55111.html), consultato il 25/09/2021
- [52] https://www.researchgate.net/figure/The-IEEE-21451-family-of-standards-and-their-relationships_fig1_326010582 , consultato il 25/09/2021

- [53] F. Adamo, F. Attivissimo, C. G. C. Carducci and A. M. L. Lanzolla, "A Smart Sensor Network for Sea Water Quality Monitoring," in *IEEE Sensors Journal*, vol. 15, no. 5, pp. 2514-2522, May 2015, doi: 10.1109/JSEN.2014.2360816.
- [54] Zhang, Mingfei, Daoliang Li, Lianzhi Wang, Daokun Ma and Qisheng Ding. "Design and Development of Water Quality Monitoring System Based on Wireless Sensor Network in Aquaculture." CCTA (2010).
- [55] Y. Wang, J. Zhou, K. Chen, Y. Wang and L. Liu, "Water quality prediction method based on LSTM neural network," 2017 12th International Conference on Intelligent Systems and Knowledge Engineering (ISKE), 2017, pp. 1-5, doi: 10.1109/ISKE.2017.8258814.
- [56] Jing Bi, Yongze Lin, Quanxi Dong, Haitao Yuan, MengChu Zhou, Large-scale water quality prediction with integrated deep neural network, *Information Sciences*, Volume 571, 2021, Pages 191-205, ISSN 0020-0255, <https://doi.org/10.1016/j.ins.2021.04.057>.