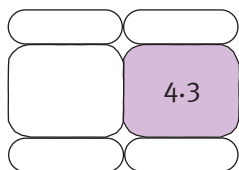




SISTEMI OLFATTIVI ARTIFICIALI

Ada Fort
Santina Rocchi
Nicola Olivieri
Valerio Vignoli



I nasi elettronici sono sistemi complessi caratterizzati da una struttura simile a quella del sistema olfattivo umano: una matrice di sensori chimici a bassa selettività fornisce una firma caratteristica di una miscela chimica che viene successivamente classificata sulla base delle conoscenze acquisite in una fase di addestramento del sistema. Le prestazioni di questi sistemi dipendono in maniera critica da tutte le scelte progettuali, cioè dalla tecnologia realizzativa dei sensori, dalla struttura del sistema di misura, dagli algoritmi di classificazione.

1. INTRODUZIONE

L' applicazione di sistemi elettronici dedicati nel campo della misura e caratterizzazione di odori è un obiettivo di rilevanza economica e scientifica. I sistemi attuali di rilevazione e misura degli odori basati su *panel* di esperti supportati da sistemi di analisi chimica come la Gas Cromatografia (GC) e la Spettrometria di Massa (MS) sono costosi e richiedono tempi di analisi lunghi. Quindi è di grande interesse lo sviluppo di sistemi a costi contenuti che siano in grado di effettuare tale rilevazione sul campo in tempo quasi reale. Un sistema elettronico elimina anche gli svantaggi legati alla presenza di panel umani, quali per esempio la soggettività del giudizio, cioè la variabilità individuale, e l'adattamento, cioè la diminuzione della sensibilità durante esposizioni prolungate a un odore. Per rispondere a questa esigenza negli ultimi dieci anni sono stati proposti e sviluppati diversi sistemi olfattivi artificiali, noti con il nome di "nasi elettronici", che hanno in comune un'architettura basata su di una ma-

trice di sensori di gas e su di un sistema complesso di elaborazione dei segnali misurati.

2. L'ARCHITETTURA DEL NASO ELETTRONICO

L'architettura dei nasi elettronici deriva dalla struttura del sistema olfattivo dei mammiferi, e può essere suddivisa in tre diversi componenti: il sistema di rilevazione dei gas, il sistema di elaborazione dei segnali provenienti dai sensori e il sistema di identificazione/riconoscimento degli odori [2, 4, 11]. Questi tre componenti con differenti funzionalità sono connessi in cascata. In un tipico naso elettronico il sistema di rilevazione dei gas è composto da un sistema di campionamento chimico e da una matrice di sensori, normalmente caratterizzati da una scarsa selettività, cioè sensibili a una vasta gamma di composti chimici. La matrice di sensori è costituita da un insieme di sensori con caratteristiche diverse, in modo che l'insieme delle loro rispo-

ste rappresenti un *pattern* caratteristico per ciascuna miscela chimica.

In genere, la matrice di sensori è alloggiata in una camera di misura realizzata con un materiale chimicamente inerte (PVC, vetro o acciaio inossidabile), in cui fluisce un gas di riferimento (per esempio aria sintetica o azoto). Il gas di riferimento viene utilizzato per stabilire una linea base per la risposta dei sensori. Per effettuare la misura vera e propria il sistema di campionamento chimico provvede a iniettare, in condizioni controllate, l'odorante nella camera di misura, producendo una variazione quasi istantanea dell'atmosfera chimica e, dunque, un transitorio della risposta dei sensori.

La condizione di regime viene raggiunta in un tempo che varia, nei sistemi utilizzati in pratica, da pochi secondi fino ad alcuni minuti, a seconda della tipologia dei sensori, delle condizioni operative e dell'odorante sotto esame. La misura si conclude iniettando nuovamente nella camera il gas di riferimento, ripulendo, così, il materiale attivo che costituisce i sensori e riportando la loro risposta alla linea base.

Il sistema di elaborazione provvede, dapprima, alla pre-elaborazione delle risposte dei sensori, che consiste nella riduzione delle derive, attraverso opportune tecniche di compensazione, e nella normalizzazione dei dati. Successivamente, esegue la compressione dell'informazione attraverso l'estrazione di alcuni parametri caratteristici (*feature extraction*) e l'eliminazione delle informazioni ridondanti.

Il sistema di riconoscimento degli odori non è altro che un classificatore implementato, in genere, con una rete neurale. Durante la fase di apprendimento, il classificatore neurale impara a distinguere i pattern rappresentativi delle miscele di interesse utilizzando gli esempi contenuti in un *data base*. Un tipico classificatore neurale consiste in due o più strati di neuroni. Le uscite dei neuroni appartenenti a uno strato sono connesse con gli ingressi dei neuroni dello strato successivo. Durante l'addestramento la rete adatta i pesi sinaptici (coefficienti moltiplicativi associati alle connessioni) in modo da imparare quali siano i pattern caratteristici per un insieme di odoranti. Dopo l'addestra-

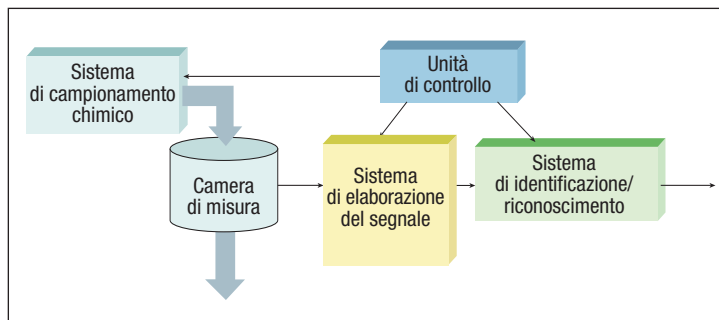


FIGURA 1
Architettura dei nasi elettronici

mento, un pattern da classificare posto in ingresso alla rete viene propagato attraverso i diversi strati di neuroni, producendo l'assegnazione di un'etichetta e, in genere, un livello di confidenza relativo all'assegnazione. In realtà, i nasi elettronici, oltre a una classificazione di odori, possono fornire, sfruttando la medesima architettura ma strutturando in maniera diversa la rete neurale, una stima della concentrazione di un odorante o le caratteristiche dell'odore stesso come potrebbero essere percepite da un esperto umano [5, 7, 8].

Il funzionamento di un naso elettronico ricalca, perciò, quello del sistema olfattivo umano: si basa su di una struttura fisica che prevede un numero elevato di sensori (recettori), in grado di rispondere a una vasta gamma di odoranti, su di un sistema efficiente di compressione dell'informazione (bulbo olfattivo) e, infine, su di un sistema di elaborazione sofisticato che apprende da un insieme di esempi (cervello).

3. APPLICAZIONI DEI NASI ELETTRONICI

Attualmente, i nasi elettronici trovano spazio specialmente nel settore alimentare [1]. In questo ambito sono documentate applicazioni per la verifica della freschezza di alimenti nell'industria ittica (pesce, molluschi ecc.) [13], la valutazione della stagionatura dei formaggi, il controllo dell'idoneità degli imballaggi, o il controllo della cottura dei cibi. Sempre in questo settore, vengono applicati alla valutazione della qualità di birra e liquori [12]. Vengono applicati anche nelle industrie cosmetiche e farmaceutiche per il controllo dei profumi [14]. Il settore del monitoraggio ambientale e quello della medicina

rappresentano, invece, mercati emergenti per i nasi elettronici. In entrambi questi campi, vengono utilizzati per la rilevazione di specie chimiche prodotte da batteri, per esempio, per applicazioni ambientali il *Cyanobatterio* presente in specchi e corsi d'acqua, o nel campo medico per rivelare la presenza di *Escherichia coli* [3, 10].

Infine, un mercato che rappresenta uno sbocco economicamente molto promettente per i nasi elettronici o, più in generale, per i sistemi automatici di rilevazione di gas è rappresentato dal settore automobilistico. In questo campo, i produttori sono interessati al controllo della qualità dell'aria nell'abitacolo delle vetture e al controllo dei gas di scarico. Questa applicazione che pure rivestirebbe una particolare importanza resta ancora oggetto di ricerca: infatti, i nasi elettronici attualmente disponibili sono troppo ingombranti e costosi per il mercato di massa. La soluzione a questi problemi è offerta dalla miniaturizzazione dei sistemi attuali, che implica la realizzazione di sensori intelligenti, cioè di microsensori integrati realizzati sullo stesso *chip* che contiene il sistema elettronico di elaborazione. Questo tipo di soluzione consente di aumentare la riproducibilità dei sensori e diminuire sensibilmente i costi. È proprio in questo ambito che negli ultimi tempi si sono concentrati gli sforzi di numerosi gruppi di ricerca, uno dei cui scopi è lo sviluppo di tecnologie realizzative per i sensori che siano compatibili con le tecnologie standard dei circuiti integrati come, per esempio, la tecnologia CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*).

4. NASI ELETTRONICI COMMERCIALI

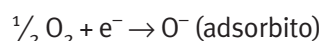
La maggior parte dei nasi elettronici presenti attualmente sul mercato sono prodotti nati dai risultati ottenuti nell'ambito della ricerca universitaria (per esempio, l'Alpha MOS delle Università di Warwick e Southampton). I nasi elettronici commerciali si differenziano, essenzialmente, per le diverse soluzioni tecnologiche utilizzate per la realizzazione dei sensori.

Il costo di questi strumenti commerciali è

ancora molto elevato, con prezzi che variano dalle decine alle centinaia di migliaia di euro e sono, in genere, strumenti di uso generale. Inoltre, sono per lo più strumenti con ingombro notevole e potenza dissipata elevata, pensati per l'utilizzo in laboratorio in condizioni ambientali controllate. Recentemente, tuttavia, la Cyrano Sciences ha sviluppato un naso elettronico palmare (Cyrano A320) basato su sensori polimerici conduttivi a costo contenuto (circa 12.000 €). Questo è il primo strumento portatile pensato per applicazioni sul campo.

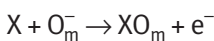
5. I SENSORI UTILIZZATI NEI NASI ELETTRONICI

Come è stato sottolineato fin qui più volte, l'elemento chiave di un naso elettronico è costituito dalla matrice di sensori. Ci sono varie possibili scelte per la realizzazione dei sensori. In particolare, tra i più utilizzati si distinguono sensori a variazione di conducibilità, piezoelettrici, e MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*). Tra questi i sensori a ossido di stagno (SnO_2), un particolare tipo di sensori a variazione di conducibilità, sono certamente i più utilizzati e studiati, e verranno perciò descritti in questo paragrafo con maggior dettaglio degli altri. Il meccanismo di funzionamento di questi sensori non è stato ancora del tutto chiarito e modellato. La possibilità di utilizzare SnO_2 come sensore di gas fu dimostrata nei primi anni Sessanta. Da allora, i sensori a ossido di stagno sono stati prodotti e utilizzati per la rilevazione di gas combustibili, di monossido di carbonio, vapore acqueo, ammoniaca ecc.. Il principio su cui si basano è una variazione della conducibilità dell'ossido in presenza di odoranti rispetto al valore assunto dalla conducibilità stessa in condizioni di riferimento. La variazione è dovuta a una reazione irreversibile tra l'odorante e specie di ossigeno adsorbite sulla superficie del semiconduttore come O^- , O_2^- , e O^{2-} . La specie più reattiva è O^- , che si forma quando l'ossigeno viene adsorbito, legandosi alle vacanze del semiconduttore secondo la seguente equazione:





Nei semiconduttori di tipo *n*, l'adsorbimento degli ioni O^- crea una regione di carica spaziale sulla superficie dei grani di SnO_2 e una barriera di potenziale sui bordi di grano che si oppone alla conduzione (Figura 2). Lo spessore della regione di carica spaziale dipende dalla concentrazione di ossigeno adsorbita, che dipende a sua volta dalla concentrazione di ossigeno nel gas in cui è posto il sensore. Perciò, quando il sensore è immerso nell'aria la concentrazione di ossigeno è elevata e il materiale è caratterizzato da una resistenza elevata. D'altra parte, quando il sensore viene esposto a un gas *X* riducente, questo reagisce con le specie di ossigeno adsorbite O_m^- come segue:



Questa reazione brucia ossigeno e libera gli elettroni che si trovavano legati agli ioni di ossigeno, abbassando la resistenza del sensore. Viceversa, se il sensore è esposto a un gas ossidante come il biossido di azoto (NO_2) la resistenza aumenta poiché il gas viene adsorbito sotto forma di ioni negativi sulla superficie del semiconduttore.

La variazione della resistenza è perciò dovuta all'adsorbimento del gas ossidante, nell'ipotesi, però, che la quantità di ossigeno adsorbito resti costante [2].

Sono stati proposti molti approcci per modificare la selettività e la sensibilità dei sensori a ossido di stagno. Un metodo largamente utilizzato consiste nel drogare con metalli

nobili il *film* semiconduttore, ottenendo una variazione della sensibilità verso alcuni gas. I metalli hanno, infatti, una funzione catalitica verso alcuni gas e l'aggiunta di metalli modifica la formazione della regione di carica spaziale. I metalli che hanno lavoro di estrazione maggiore dell'affinità elettronica del semiconduttore si legano con gli elettroni in banda di conduzione producendo un innalzamento della resistenza del sensore. L'ossigeno viene adsorbito sia dal metallo che dall'ossido di stagno e, quando viene rilasciato da entrambe le superfici per effetto dell'interazione con un gas, si ottiene una più elevata variazione della resistenza dell'ossido e, dunque, una risposta maggiore. I metalli utilizzati come droganti sono, tipicamente, il platino (Pt) e il palladio (Pd), ma sono stati utilizzati anche l'alluminio (Al) e l'oro (Au). È stato dimostrato che il Pt e il Pd aumentano la sensibilità verso composti organici volatili ossigenati rispetto alla sensibilità verso composti aromatici e alifatici.

Un'altra tecnica per modificare la risposta dei sensori a ossido di stagno si basa sul controllo e la variazione della temperatura di lavoro del film attivo. Questi sensori vengono utilizzati a elevata temperatura (in genere superiore a 300 °C) e ciò produce un sensibile miglioramento della loro risposta sia in termini di prontezza che di sensibilità. Ciascuna specie chimica ha una diversa temperatura ottimale di ossidazione e questo giustifica, anche intuitivamente, come al variare della temperatura operativa

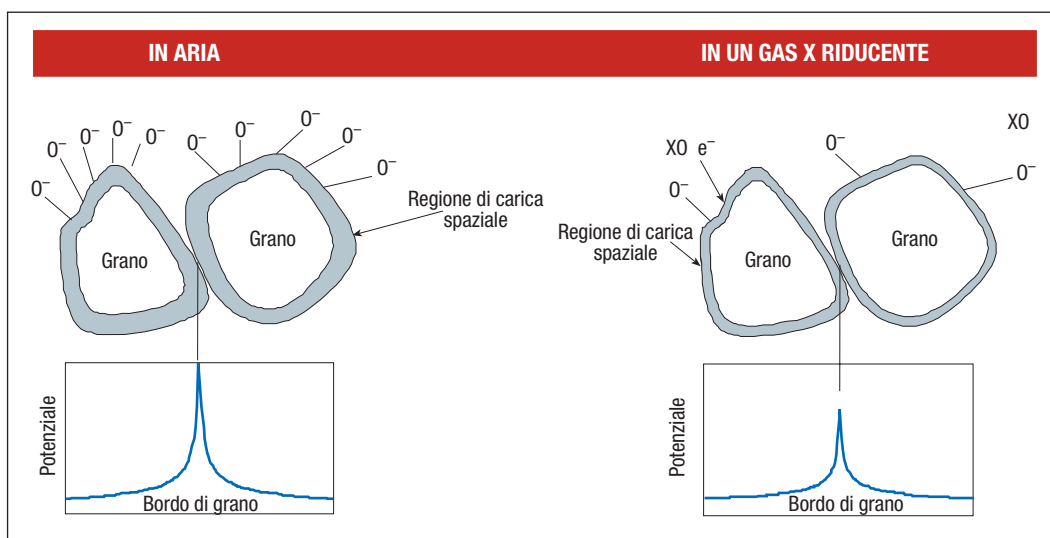


FIGURA 2

Barriera di potenziale sui bordi di grano in aria (figura a sinistra) e in un gas riducente (figura a destra)

possano essere modificate sia la sensibilità che la selettività del sensore. L'elevata temperatura facilita, inoltre, la liberazione (desorbimento) degli ioni OH^- , rendendo i sensori meno sensibili alla presenza di vapore acqueo.

Tra i sensori chimici a variazione di conducibilità vanno ricordati anche quelli basati su polimeri conduttori, che operano normalmente a temperatura ambiente. Il ricorso a processi di polimerizzazione diversi consente di ottenere una vasta tipologia di sensori e, quindi, di specializzare la risposta nei confronti di specifiche classi di odoranti. In analogia ai sensori a ossido di metallo, i polimeri conduttori presentano una spiccata sensibilità alle variazioni di umidità e una deriva temporale sensibile. In aggiunta a ciò, minori sensibilità e costanti di tempo maggiori rispetto al caso degli ossidi di metallo rendono meno efficiente e più lento il processo di misura.

Nei nasi elettronici vengono impiegati anche sensori piezoelettrici: tra i più utilizzati si possono considerare le microbilance al quarzo (*Quartz Crystal Microbalance*, QCM) e i sensori a onda acustica superficiale (SAW). Nei nasi elettronici i QCM vengono utilizzati come sensori a variazione di massa [6]. Un QCM è costituito da un disco di quarzo metallizzato sulle due superfici, con frequenze di risonanza tipiche dal MHz alle decine di MHz. Su una superficie del quarzo viene depositato uno strato sottile di materiale sensibile, in genere di tipo polimerico. Il polimero tende ad assorbire alcuni gas in presenza dei quali la massa del sensore cambia causando una va-

riazione della frequenza di oscillazione del quarzo (Figura 3).

I sensori a onda acustica superficiale SAW (*Surface Acoustic Wave*) sono costituiti da un substrato di materiale piezoelettrico, da due coppie di elettrodi a pettine e da uno strato di materiale attivo depositato sul substrato nella zona che separa le due coppie di elettrodi. Una delle coppie di elettrodi è utilizzata per eccitare un'onda acustica superficiale di Rayleigh, l'altra rivela l'onda acustica che si è propagata attraverso il materiale attivo. Il ritardo di fase del segnale ricevuto rispetto al segnale trasmesso dipende dalla velocità di propagazione sulla superficie del sensore ed è, pertanto, influenzata dall'adsorbimento del gas sul materiale attivo. Un tipico sensore SAW opera a frequenze dell'ordine delle centinaia di MHz. I SAW possono essere realizzati utilizzando le tecniche fotolitografiche della microelettronica, e sono, quindi, poco costosi. I rivestimenti attivi polimerici utilizzati per realizzare sensori SAW sono gli stessi che si impiegano nella realizzazione dei QCM. La sensibilità di questi sensori è, in genere, più elevata rispetto a quella dei QCM, d'altra parte l'elettronica di *front-end* risulta, in genere, più complessa.

L'ultima tipologia di sensori utilizzati nei nasi elettronici presa in esame in questo lavoro è quella dei MOSFET. I MOSFET hanno il vantaggio di poter essere interamente realizzati utilizzando la tecnologia dei circuiti integrati. La struttura di un sensore chimico di tipo MOSFET (Figura 4) ricalca la struttura di un normale transistor MOS, nel quale l'elettrodo di *gate* sia ricoperto da un

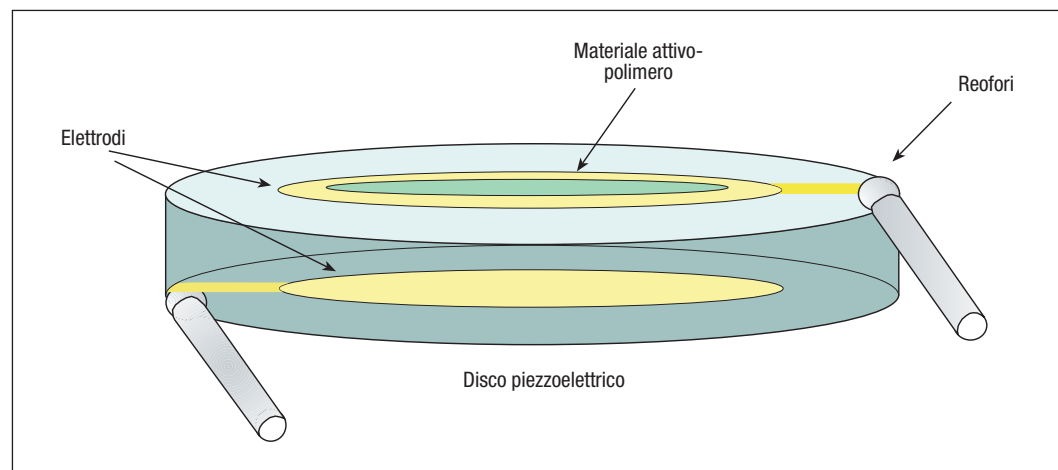
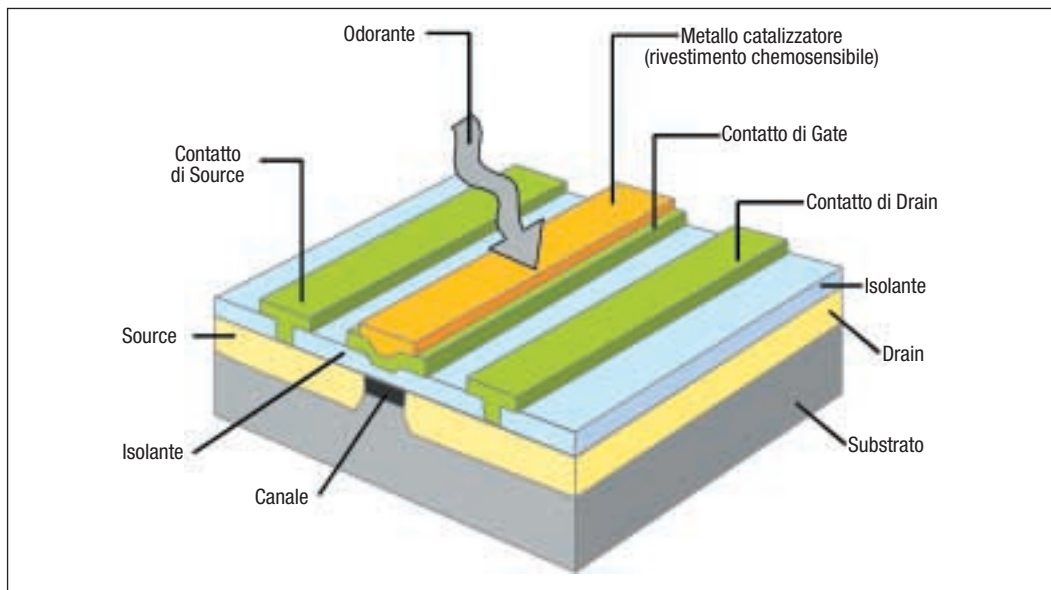


FIGURA 3
Tipica microbilancia
al quarzo


FIGURA 4

 Tipica struttura
 MOSFET

metallo catalizzatore (per esempio, Pt o Pd). Il principio di rivelazione si basa sulla variazione della conducibilità del canale del transistor provocata dalle reazioni chimiche che avvengono sullo strato attivo, che modificano la carica del gate. L'ottimizzazione della sensibilità e selettività dei dispositivi può essere ottenuta variando natura e spessore del rivestimento catalizzatore del gate o la temperatura di funzionamento. Analogamente ai sensori chimici a variazione di conducibilità, i sensori di tipo MOSFET presentano derive delle caratteristiche nel medio periodo.

6. IL FUTURO DEI NASI ELETTRONICI

Un aspetto significativo e interessante che riguarda gli sviluppi futuri dei nasi elettronici, ma più in generale di tutti i sistemi complessi basati su sensori, è la recente tendenza alla standardizzazione dell'*hardware*, dei formati dei dati utilizzati per i risultati delle misure e dei protocolli di comunicazione tra sistemi diversi (cominciano a essere proposti e commercializzati, per esempio, sensori *plug and play* basati sullo standard IEEE1451 [9]). In questo senso anche il protocollo TCP/IP (*Transmission Control Protocol/Internet Protocol*) giocherà probabilmente un ruolo primario, e renderà possibile, tra l'altro, la realizzazione di reti di sistemi di misura, aprendo nuovi possibili

scenari applicativi. In quest'ambito, la ricerca è attualmente molto attiva anche nel settore dei nasi elettronici. Se detta tendenza si concretizzerà, porterà a una nuova generazione di nasi elettronici che potranno essere utilizzati ad alto livello, senza che il generico operatore abbia una conoscenza di dettaglio degli aspetti *hardware* e *software* di basso livello.

Bibliografia

- [1] Bartlett PN, Elliott JM, Gardner JW: Electronic noses and their application in the food industry. *Food Technology*, Vol. 51, n. 12, 1997, p. 44-48.
- [2] Gardner JW, Bartlett PN: *Electronic Noses – principles and applications*. Oxford University Press, 1999.
- [3] Gardner JW, Craven M, Dow C, Hines EL: The prediction of bacteria type and culture growth phase by an electronic nose with a multi-layer perceptron network. *Meas. Sci. Technology*, Vol. 9, 1998, p. 120-127.
- [4] Gardner JW, Bartlett PN. A brief history of electronic noses. *Sensors and Actuators B*, Vol. 18, 1994, p. 211-220.
- [5] Gutierrez-Osuna R, Nagle HT: A method for evaluating data-preprocessing techniques for odour classification with an array of gas sensors. *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics*, Vol. 29, Issue 5, Oct. 1999, p. 626-632.
- [6] Hartmann J, Auge J, Hauptmann P: Using the quartz-crystal-microbalance principle for gas detection with reversible and irreversible sensors. *Sensors and Actuators B*, Vol. 18-19, 1994, p. 429-433.

- [7] Hines EL, Llobet E, Gardner JW: Electronic noses: a review of signal processing techniques. *IEE Proceedings on Circuits, Devices and Systems*, Vol. 146, Issue 6, Dec. 1999, p. 297-310.
- [8] Keller PE: *Overview of electronic nose algorithms*. IJCNN '99, International Joint Conference on Neural Networks, Vol. 1, 1999, p. 309-312.
- [9] Licht TR: The IEEE 1451.4 Proposed Standard. *IEEE Instrumentation & Measurement Magazine*, Vol. 4, n. 1, March 2001.
- [10] McEntegart CM, Penrose WR, Strathmann S, Stetter JR: Detection and discrimination of coliform bacteria with gas sensor arrays. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 70, Issues 1-3, 1 November 2000, p. 170-176.
- [11] Nagle HT, Gutierrez-Osuna R, Schiffman SS: The how and why of electronic noses. *IEEE Spectrum*, Vol. 35, n. 9, Sept. 1998, p.22-31. Publisher: IEEE, USA.
- [12] Pearce TC, Gardner JW, Freil S, Bartlett PN, Blair N: Electronic nose for monitoring the flavours of beers. *Analyst*, Vol. 118, 1993, p. 371-377.
- [13] Schweizer-Berberich M, Vaihinger S, Gopel W: Characterisation of food freshness with sensor arrays. *Sensors and Actuators B*, Vol. 18-19, 1994, p. 282-290.
- [14] Ulmer H, Mitrovics J, Noetzel G, Weimar U, Gopel W: Odours and flavours identified with hybrid modular sensor systems. *Sensors and Actuators B*, Vol. 43, 1997, p. 413-422.

ADA FORT laureata in Ingegneria Elettronica presso l'Università di Firenze, dove ha conseguito il titolo di Dottore di Ricerca in Controlli non Distruttivi nel 1992.

È professore associato di Misure Elettriche ed Elettroniche. La sua ricerca riguarda lo sviluppo di sistemi di acquisizione e di elaborazione di segnali provenienti dai sensori.
ada@dii.unisi.it

SANTINA ROCCHI laureata in Ingegneria Elettronica presso l'Università degli Studi di Firenze. Ricercatore presso l'Università degli Studi di Firenze. Dal 1992 è Professore Associato in Elettronica presso l'Università degli Studi di Perugia. Dal 1993 entra a far parte dell'Università degli Studi di Siena dove è attualmente Professore Ordinario in Elettronica. Il suo campo di interesse è rivolto al progetto di sistemi elettronici integrati e non, basati su sensori ottici, acustici e chimici.
rocchi@dii.unisi.it

NICOLA ULIVIERI ha conseguito il Dottorato di Ricerca in Ingegneria dell'Informazione presso il Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione dell'Università di Siena nel 2003. La sua principale attività di ricerca riguarda lo sviluppo di sistemi di riconoscimento di odori (nasi elettronici) basati su sensori ad ossido di metallo, polimerici e al quarzo.
nicola@dii.unisi.it

VALERIO VIGNOLI ha conseguito presso l'Università di Firenze la laurea in Ingegneria Elettronica nel 1989, ed il titolo di Dottore di Ricerca in 'Controlli non Distruttivi' nel 1994. Dal 1997 è Ricercatore in Elettronica presso il Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione dell'Università di Siena. Tra i suoi interessi vi è lo sviluppo di sistemi elettronici basati su vari tipi di sensori tra cui, negli ultimi anni, i sensori chimici.
vignoli@dii.unisi.it