

اندازه گیری رطوبت در نمونه های آرد با استفاده از حسگر گازی براساس نانوکامپوزیت پلی پیروول-اکسید روی

سجاد پیرسا^{۱*}، شیوا قارونی^۲، رسول پیرمحمدی^۳، هادی الماسی^۴،

احمد پورستار مرجانی^۵

۱- استادیار و عضو هیئت علمی گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه ارومیه

۲- دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه غیر انتفاعی آفاق ارومیه

۳- استاد تمام دانشگاه غیر انتفاعی آفاق ارومیه

۴- استادیار و عضو هیئت علمی گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه ارومیه

۵- دانشیار و عضو هیئت علمی گروه شیمی دانشگاه ارومیه

(تاریخ دریافت: ۹۵/۰۴/۲۷ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۸/۲۳)

چکیده

در این تحقیق نانو ذرات پلی پیروول (PPy) و نانوکامپوزیت پلی پیروول-اکسید روی (PPy-ZnO) به روش شیمیایی بر روی فیبر پلی استری در حضور کلرید آهن ۳ سنتز گردیده و فیبرهای هادی الکتریسیته تهیه شد. اندازه، شکل و مورفولوژی ذرات سنتز شده با استفاده از تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. نتایج بدست آمده نشان دادند پلی پیروول های سنتز شده کروی شکل و در ابعاد ۶۰-۱۵۰ نانومتر می باشند در حالی که ذرات نانوکامپوزیت پلی پیروول-اکسید روی دانه ای شکل بوده و در ابعاد ۳۰-۱۲۰ نانومتر می باشند. فیبر پلی پیروول و پلی پیروول-اکسید روی تهیه شده به عنوان حسگر در آنالیز و اندازه گیری رطوبت در نمونه های مختلف آرد مورد استفاده قرار گرفت. از طرح آماری مرکب مرکزی برای بهینه سازی شرایط آنالیز حسگر ها از جمله دما، زمان و مقدار نمونه آرد استفاده شد. نتایج بدست آمده شرایط بهینه متفاوتی را برای دو حسگر نشان داد. مقایسه حساسیت دو حسگر به رطوبت آرد نشان داد که حسگر پلی پیروول-اکسید روی نسبت به حسگر پلی پیروول حساسیت بهتری دارد. نتایج نشان داد که حسگر پلی پیروول-اکسید روی در محدوده ۰/۰۲ تا ۰/۲۵ درصد به راحتی می تواند رطوبت در نمونه های آرد را شناسایی و اندازه گیری کند.

کلید واژگان: پلی پیروول؛ اکسید روی؛ نانوساختار؛ آرد؛ اندازه گیری رطوبت

*مسئول مکاتبات: pirs7@gmail.com

۱- مقدمه

کامپوزیت های حاوی پلیمرهای هادی موادی متشکل از پلیمرهای مزدوج و حداقل یک ترکیب ثانویه شامل مواد آلی، معدنی یا گونه های فعال زیستی می باشند. ویژگی های پلیمرهای هادی شامل خواص جدید و بهبود یافته شیمیایی است که قابل به کار گیری در تهیه حسگرهای شیمیایی و زیستی می باشد [۵-۱]. تاثیرپذیری یک حسگر از گازهایی که در محیط آن وجود دارند به عنوان یک پدیده شناخته شده قدمتی نسبتاً طولانی دارد. از آنجا که اساس اندازه گیری حسگرهای گازی بر مبنای رابطه بین سیگنال و غلظت آنالیت می باشد چنین مبنایی می تواند به عنوان یک معیار طبقه بندی جامع برای حسگرهای گازی به کار رود. یکی از شناخته ترین این حسگرهای گازی حسگرهایی هستند که ماده حساس آنها پلیمر هادی یا کامپوزیتی از پلیمر هادی-اکسید فلزی می باشد. مواد حساس شیمیایی بکار رفته در این گروه از حسگرها شامل پلیمرهای مزدوج آلی، کامپوزیت پلیمری، کامپوزیت های آلی با کربن سیاه، فتالوسیانینها و نانو لوله های کربنی می باشد [۸-۶]. همه مواد مذکور یک تغییر در هدایت بوجود آورده که ناشی از برهمکنش با آنالیت گازی می باشد. وجود پیوند های دو گانه و یک گانه متناوب (مزدوج) در پلیمرهای هادی منشا عدم استقرار الکترونهاي حامل در طول زنجیر پلیمری بوده که توانایی هدایت الکتریکی را در پلیمر های مذکور ایجاد می کند. با توجه به ویژگی مذکور وقتی در اثر دوپینگ، بارهای اضافی در محیط ایجاد شود و سیستم پلیمری با وجود عایق بودن، رفتاری شبیه یک هادی فلزی از خود بروز می دهد. انعطاف پذیری سنتز پلیمر ها منشا ایجاد خواص فیزیکی و شیمیایی متنوع آنها بوده که زمینه را برای ایجاد گستره وسیعی از پلیمر های متناسب با کاربرد، فراهم می سازد [۹]. اصلاح ساختار شیمیایی پلیمر های هادی توانایی پاسخ های ویژه را برای آنالیت مورد نظر فراهم ساخته و آنرا به عنوان جایگزینی مناسب برای نیمه هادی های اکسید فلزی معرفی می کند. تبیین مکانیزم تغییر مقاومت نیمه هادی های مذکور در اثر مجاورت با یک آنالیت گازی از نظر ساختار ویژه نیمه هادی قابل توجیه است. آنالیت گازی در مجاورت با حسگر مذکور به عنوان الکترون دهنده و یا الکترون گیرنده عمل می کند. مولکول های آب از طریق جفت الکترون های روی اکسیژن یا با انتقال پروتون بر روی زنجیر پلیمرهای

هادی می توانند باعث تغییر هدایت الکتریکی آنها شوند که بدین ترتیب حساسیت این حسگرها به رطوبت محیط قابل اندازه گیری خواهد بود. عمده پلیمر های هادی موادی از نوع P و حاوی حفره الکترونی بوده که عامل اصلی انتقال بار الکتریکی و ایجاد هدایت حاصله می باشد. آنالیت های الکترون دهنده و الکترون گیرنده به ترتیب باعث کاهش و افزایش هدایت با توجه به مکانیسم ویژه انتقال بار در نیمه هادی ها می باشد. همچنین نفوذ آهسته آنالیت گازی به درون پلیمر هادی باعث تغییر صورت بندی زنجیره پلیمری خواهد بود که منجر به کاهش سرعت پاسخ و ایجاد سیگنال پسماند اضافی می شود [۱۲-۱۰]. سنتز کامپوزیت های از پلیمر های هادی با اکسید های فلزی مانند اکسید روی و مواد آلی دیگر، باعث بهبود حساسیت، افزایش عمر و توانایی آشکار سازی گستره وسیعتری از آنالیت ها باعث می شود. یکی دیگر از مزیت های چشمگیر حسگرهای شیمیایی بر پایه پلیمرهای هادی، سادگی تولید می باشد که نیاز به تنوع حساسیت حسگر به گستره وسیعی از آنالیت ها مرتفع ساخته و همچنین سادگی نشاندن پلیمر روی بستر در دمای اتاق می باشد [۱۵-۱۳].

یک رطوبت سنج ابزاری است که برای اندازه گیری میزان رطوبت مورد استفاده می شود. ابزارهای اندازه گیری رطوبت معمولاً تکیه بر اندازه گیری های کمی موارد دیگر نظیر تغییر الکتریکی یا مکانیکی، دما، فشار، حجم یک ماده همانطور که رطوبت جذب می شود، دارند. با کالیبراسیون و محاسبه، اندازه گیری این کمیت ها می تواند منجر به اندازه گیری رطوبت شود [۱۵-۱۰].

آب موجود در ماده غذایی را رطوبت گویند بافتهای حیوانی و گیاهی حاوی مقادیر زیادی آب هستند. به عنوان مثال سبزی های برگی ۹۰٪ و گوشت های مختلف ۷۰-۶۰٪ رطوبت دارند. قسمتی از آب مواد غذایی به آسانی توسط اعمال فشار یا حرارت خارج میشود ولی قسمتی دیگر از آب موجود در مواد غذایی به صورت ترکیب با ماده غذایی موجود است که به آن آب پیوسته می گویند. آرد گندم به عنوان مهم ترین و پرمصرف ترین ماده اولیه نان، حاوی مواد مغذی شامل پروتئین، کربوهیدرات، چربی و نیز انواعی از ویتامین ها می باشد و در طول مدت نگهداری، ممکن است دستخوش تغییراتی گردد [۱۸-۱۶]. تغییرات بیوشیمیایی ایجاد شده در پروتئین ها موجب رسیدن گلوتن آرد و بهبود کیفیت آرد می گردد در حالیکه

تصاویر SEM^۱ با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی S4160C Hitachi ساخت کشور ژاپن ثبت شد. سرنگ هامپلتونی ۱۰ و ۲۵ میکرولیتری و پیتتهای مدرج ۲ و ۵ میلی لیتری برای برداشتن حجمهای مورد نیاز بکار رفت. شیشه‌های ۱۲ میلی لیتری با درب سیلیکونی و پارافیلیم و درپوش آلومینیومی پرسی برای تهیه نمونه های آرد حاوی درصد‌های مشخص رطوبت و نمونه برداری به روش فضای فوقانی به کار گرفته شد.

دستگاه هیتر (ساخت ایران) برای تنظیم دمای محل تزریق حسگر و سرنگ مخصوص تزریق گاز برای تزریق نمونه های گازی حاوی رطوبت استفاده گردید.

۲-۱- پوشش دهی فیبر پلی استری با پلی پیرول

و پلی پیرول-اکسید روی

۲-۱-۱- سنتز پلی پیرول

در یک بشر ۵۰ میلی لیتری ۲۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار پیرول اضافه گردیده و بشر در دمای محیط قرار گرفت. ۵۰ سانتی متر فیبر پلی استری به محلول اضافه شد. پس از ۵ دقیقه ۲۰ میلی لیتر محلول ۰/۲ مولار کلرید آهن ۳ به عنوان اکسیدان و آغاز کننده پلیمریزاسیون در مدت ۳۰ دقیقه قطره قطره به داخل بشر اضافه شد. سپس واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای محیط ادامه یافت. در طول آزمایش محلول داخل بشر توسط همزن مغناطیسی همزده می شد. پس از انجام عمل پوشش دهی، فیبر پلی استری پوشش داده شده از محلول خارج شدند و ابتدا با آب مقطر شسته شدند و سپس در محلول آب و شوینده شسته شد تا مواد اضافی موجود در فیبر خارج شود. در انتها فیبر اصلاح شده در آون با دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت خشک گردید.

۲-۱-۲- سنتز پلی پیرول-اکسید روی

در یک بشر ۵۰ میلی لیتری ۲۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار پیرول و ۰/۱ مولار اکسید روی اضافه گردیده و بشر در دمای محیط قرار گرفت. ۵۰ سانتی متر فیبر پلی استری به محلول اضافه شد. پس از ۵ دقیقه ۲۰ میلی لیتر محلول ۰/۲ مولار کلرید آهن ۳ به عنوان اکسیدان و آغاز کننده پلیمریزاسیون در مدت ۳۰ دقیقه قطره قطره به داخل بشر اضافه شد. سپس واکنش به مدت ۵

تغییرات بیوشیمیایی ایجاد شده در چربی ها موجب افزایش اسیدیته آرد و در نتیجه فساد آن می شود. علاوه بر این، در شرایط نامناسب نگهداری از لحاظ کیفی و بهداشتی، با مشکلاتی همراه می شود. از این رو نگهداری آرد از هنگام تولید تا مصرف از اهمیت بسیاری برخوردار است. حشرات و کنه ها نه تنها سبب کاهش وزن آرد شده بلکه از نظر کیفی و بهداشتی نیز خطراتی را به وجود می آورند. برخی مواد مضر چون متیل کینون ... تولید می کنند که این مواد سرطان زا بوده و یا موجب اختلالات و بیماری های گوارشی در انسان می گردند و نیز برخی از آنها بوی نامطبوع ایجاد می کنند. آنزیم هایی که بر چربی ها اثر می کنند و موجب تغییرات بیوشیمیایی نامطلوب، شامل افزایش میزان اسیدیته آرد، و در نتیجه فساد آن می گردند. برخی از قارچ ها روی طعم و بوی آرد تاثیر فراوانی گذاشته و ایجاد فساد می کنند. شدت فساد پذیری به درجه حرارت و رطوبت آرد بستگی دارد. بنابراین اندازه گیری و کنترل رطوبت آرد در کنترل کیفیت و فساد آرد بسیار با اهمیت می باشد [۱۷-۲۲]. از روش های متداول اندازه گیری رطوبت در آرد می توان روش های استفاده از آون، روش اتو خلاء، استفاده از دسیکاتور خلاء، روش کارتر-سیمون، استفاده از کوره مادون قرمز و روش کارل-فیشر را نام برد.

در این تحقیق فیبرهای هادی پلی استری اصلاح شده با پلی پیرول و پلی پیرول-اکسید روی تهیه شده است که از این فیبرها به عنوان حسگر رطوبت در اندازه گیری و شناسایی رطوبت در نمونه های مختلف آرد استفاده شده است.

۲- مواد و روشها

پیرول استفاده شده قبل از مصرف تحت خلا تقطیر شد و باکلرید آهن ۳ مورد استفاده قرار گرفت. مونومر پیرول از شرکت مرک و سایر ترکیبات آلی مورد استفاده از شرکت آلدریج تهیه شدند. این ترکیبات که از شرکتهای مرک و آلدریج تهیه شده بودند بدون خالص سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفتند. نانو ذرات اکسید روی برای تهیه نانوکامپوزیت پلی پیرول-اکسید روی از شرکت آلدریج (St Louis, MO, USA) تهیه شد. در تمام آزمایشات و برای تهیه ی نمونه های استاندارد حاوی درصد های مشخص رطوبت از آب مقطر دوبار تقطیر استفاده شد.

۲-۳- عملیات نمونه برداری از فضای فوقانی نمونه های آرد

۲ گرم آرد در داخل شیشه های ۱۲ میلی لیتری با درب سیلیکونی و پارافیلیم و در پوش آلومینیومی پرسی قرار داده شد. شیشه بر روی یک هیتر استیتر قرار گرفت. سرنگ تزریق مخصوص نمونه های گاز طراحی شده در فضای فوقانی شیشه قرار گرفته و به مقدار ۱ میلی لیتر از هوای فوقانی نمونه آرد حرارت داده شده را نمونه برداری کرد. پس از نمونه برداری سرنگ از شیشه خارج شده و بلافاصله به محل تزریق حسگر طراحی شده انتقال داده می شود. در شکل ۲ پیک های مربوط به نمونه های آرد حاوی رطوبت را که با دو فیبر پلی پیروول و پلی پیروول-اکسید روی آشکار سازی شده است را نشان می دهد. میزان تزریق از فضای فوقانی نمونه های آرد بای هر دو حسگر ۱ میلی لیتر می باشد. میزان رطوبت آرد ۰/۱ درصد می باشد.

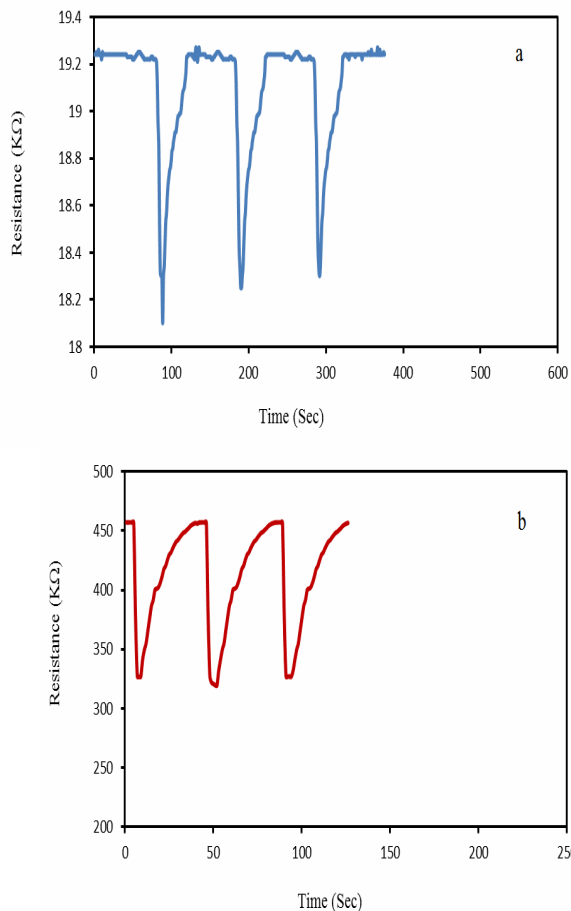


Fig 2 Response of (a) PPy and (b) PPy-ZnO sensors to humidity in flour sample

ساعت در دمای محیط ادامه یافت. در طول آزمایش محلول داخل بشر توسط همزن مغناطیسی همزده می شد. پس از انجام عمل پوشش دهی، فیبر پلی استری پوشش داده شده از محلول خارج شدند و ابتدا با آب مقطر شسته شدند و سپس در محلول آب و شوینده شسته شد تا مواد اضافی موجود در فیبر خارج شود. در انتها فیبر اصلاح شده در آون با دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت خشک گردید.

۲-۲- طراحی حسگر برای آنالیز رطوبت نمونه های آرد

فیبر پلی پیروول و پلی پیروول-اکسید روی تهیه شده به طول ۲ سانتی متر در داخل لوله ای که از دو انتها باز می باشد قرار داده شد و فیبر از دو انتها بوسیله سیم های مسی نظیر آنچه که در شکل ۱ نشان داده می شود اتصال داده شد و از طریق این اتصالات به مولتی متر وصل گردید. از یک پمپ هوا برای ایجاد گاز حامل استفاده شد. اتاقک تزریق با دریچه تزریق بر روی هیتر الکتریکی برای تنظیم دمای تزریق قرار گرفت. گاز حامل بعد از عبور از اتاقک تزریق از داخل حسگر عبور میکند. نمونه گازی به همراه گاز حامل از یک طرف لوله وارد شده و بعد از عبور از سطح فیبر از طرف دیگر خارج می شود. مولتی متر متصل شده به فیبر های حسگری تغییرات مقاومت حسگر را که در اثر عبور نمونه های گازی اتفاق می افتد را ثبت می کند. پاسخ حسگر به صورت زیر ثبت می شود:

$$\text{Response} = R - R_0 / R_0$$

که در آن R بالاترین مقاومت حسگر در زمان عبور آنالیت گازی و R_0 مقاومت حسگر در عدم حضور گاز می باشد [۲۵-۲۳].

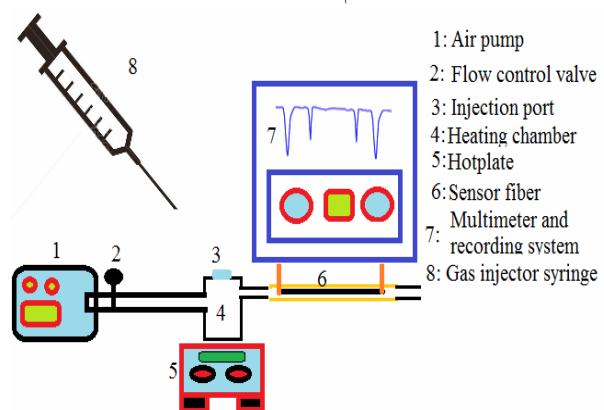


Fig 1 Designed humidity sensor to analysis humidity in flour samples

۲-۴- طرح آماری

زمان (X_3) لازم برای خارج شدن رطوبت آرد در سه سطح مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس طراحی صورت گرفته ۲۰ آزمایش به صورت تصادفی انجام گرفت. سطح هر یک از فاکتورهای مستقل بر اساس آزمایش های اولیه مشخص شد. برای هر یک از دو متغیر مورد مطالعه یک سطح بالا (با کد +۱) و یک سطح پایین (با کد -۱) در نظر گرفته شد. اطلاعات مربوط به سطح هر یک از متغیرها در جدول ۱ نشان داده شده است.

برای بررسی پارامترهای مستقل (مقدار آرد، دما و زمان لازم برای خارج شدن رطوبت آرد) در پاسخ حسگرهای طراحی شده نسبت به رطوبت آرد از طرح آماری مرکب مرکزی استفاده شد. هدف از طراحی این آزمایش بررسی اثر مقدار آرد، دما و زمان لازم برای خارج شدن رطوبت آرد و نیز بررسی برهمکنش بین مقدار آرد، دما و زمان و بدست آوردن شرایط بهینه آنالیز می باشد. سه متغیر مستقل شامل مقدار آرد (X_1)، دما (X_2) و

Table 1 Variables and their values in used CCD

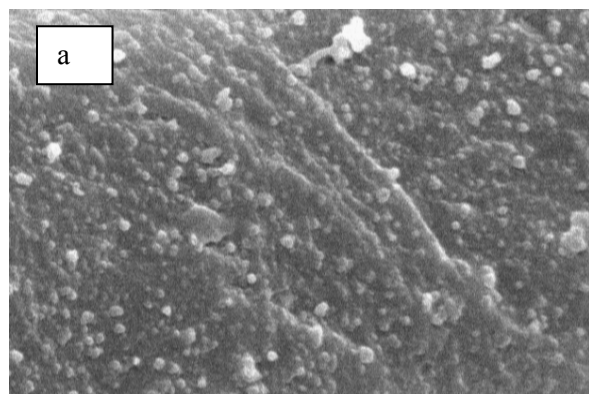
Variable	Coded factor levels		
	Low (-1)	0	High (+1)
F1: amount (g)	0.5	1.75	3
F2: Temperature (°C)	30	45	60
F3: Time (minute)	1	3.5	6

۳- نتایج و بحث

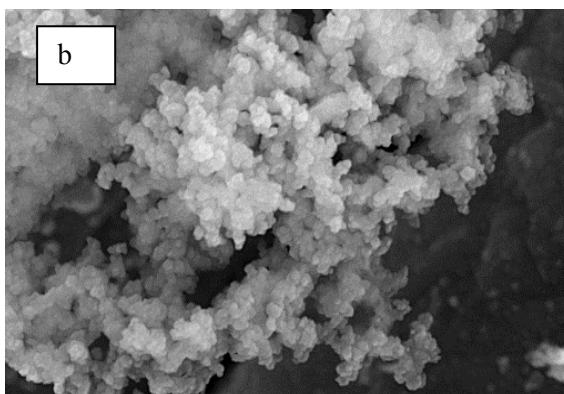
۳-۱- مطالعه مورفولوژی پلیمرهای سنتز شده

ذرات پلی پیروول به شکل کروی و در ابعاد ۵۰-۱۵۰ نانومتر و ذرات پلی پیروول-اکسید روی به شکل دانه ای و در ابعاد ۳۰-۱۲۰ نانومتر به طور یکنواخت بر روی بستر تشکیل شده اند. شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به پلی پیروول و پلی پیروول-اکسید روی را نشان می دهد.

مورفولوژی و اندازه ذرات پلی پیروول و پلی پیروول-اکسید روی پوشیده شده بر روی فیبر پلی استر بوسیله تکنیک میکروسکوپ الکترون روبشی بررسی شد. نتایج بدست آمده نشان دادند که



SEM MAG: 10.00 kx Det: SE
SEM HV: 15.00 kV WD: 6.851 mm
Date(m/d/y): 10/11/15 Vac: HVac
RMRC



SEM MAG: 10.00 kx Det: SE
SEM HV: 15.00 kV WD: 6.851 mm
Date(m/d/y): 10/11/15 Vac: HVac
RMRC

Fig 3 Scanning electron microscopy of (a) PPy and (b) PPy-ZnO synthesized on the polyester fiber

بر اساس مدل آماری طرح مرکب مرکزی ارائه شده در این تحقیق فهرست آزمایش های انجام شده به صورت مقادیر واقعی

۳-۲- طراحی آزمایش

این مدل دو پاسخ ۱- پاسخ حسگر پلی پیروکسید نسبت به رطوبت آرد و ۲- پاسخ حسگر پلی پیروکسید روی نسبت به رطوبت آرد بر اساس سه فاکتور مقدار آرد، دما و زمان را ارتباط می دهد. در این معادله فاکتورهای مستقل و ضرایب رگرسیون بدست آمده با استفاده از روش حداقل مربعات بدست می آیند. نتایج نشان داد که یک مدل چند جمله ای مرتبه دوم برای بیان ارتباط واقعی بین پاسخ ها و متغیرهای مستقل کافی می باشد (سطح احتمال ۹۵ درصد). در نهایت برای رسیدن به یک مدل ساده و واقع گرایانه عبارت هایی را که اهمیت کمتری دارند ($P > 0.05$) بر اساس فرایند حذف برگشتی از مدل ارائه شده حذف شدند، البته این حذف تا زمانی تداوم یافت که ضریب تبیین اصلاح شده (R^2_{adj}) افزایش می یافت.

مدلهای بدست آمده برای پاسخ های مختلف همراه با ضرایب تبیین در جدول ۳ گزارش شده است.

در جدول ۲ ارائه شده است. این مقادیر با استفاده از نرم افزار مینی تب ورژن ۱۷ (Minitab-17) بدست آمده اند. در این جدول طرح آماری ارائه شده با سه فاکتور متغیر (مقدار آرد، دما و زمان) در سه سطح و پاسخ های بدست آمده گزارش شده است. پاسخ های بدست آمده شامل ۱- پاسخ حسگر پلی پیروکسید نسبت به رطوبت آرد و ۲- پاسخ حسگر پلی پیروکسید روی نسبت به رطوبت آرد می باشد.

برای آنالیز پاسخ های بدست آمده بر اساس طراحی صورت گرفته دو معادله درجه ۲ چند جمله ای ارائه می شود که پاسخ های بدست آمده را به عنوان تابعی از سه فاکتور مقدار آرد، دما و زمان گزارش می کند. این مدل یک رابطه خطی توان ۲ می باشد که رابطه متقابل بین سه فاکتور را نشان می دهد.

$$Y = b_0 + b_1 \times F_1 + b_2 \times F_2 + b_3 \times F_3 + b_4 \times F_1 \times F_1 + b_5 \times F_2 \times F_2 + b_6 \times F_3 \times F_3 + b_7 \times F_1 \times F_2 + b_8 \times F_1 \times F_3 + b_9 \times F_2 \times F_3$$

Table 2 List of experimentts and responses beased on CCD

Run	Factor 1 A: Tim(min)	Factor 2 B: T(°C)	Factor 3 C: Mass (g)	Response 1 R1: Ppy	Response 2 R2: Ppy-ZnO
1	3.5	45	0.5	0.0113	0.136
2	3.5	45	1.75	0.007	0.113
3	1	60	3	0.0015	0.299
4	3.5	60	1.75	0.0055	0.215
5	1	45	1.75	0.0102	0.123
6	3.5	45	1.75	0.0072	0.113
7	6	30	3	0.07	0.008
8	1	60	0.5	0.039	0.253
9	6	60	0.5	0.042	0.15
10	6	45	1.75	0.022	0.045
11	6	30	0.5	0.00298	0.0704
12	1	30	0.5	0.00172	0.039
13	3.5	45	3	0.00387	0.102
14	6	60	3	0.01826	0.103
15	3.5	45	1.75	0.01107	0.091
16	3.5	45	1.75	0.03193	0.022
17	3.5	45	1.75	0.00273	0.082
18	3.5	30	1.75	0.00068	0.082
19	1	30	3	0.05242	0.067
20	3.5	45	1.75	0.00099	0.047

Table 3 Regression and constant coefficients of used regression model

(Y) Responses	Regression equation			Coefficient	Value
	$Y = b_0 + b_1 \times F_1 + b_2 \times F_2 + b_3 \times F_3 + b_4 \times F_1 \times F_1 + b_5 \times F_2 \times F_2 + b_6 \times F_3 \times F_3 + b_7 \times F_1 \times F_2 + b_8 \times F_1 \times F_3 + b_9 \times F_2 \times F_3$				
PPy-sensor	R-sq 82.41% R-sq(adj) 76.12% R-sq(pred) 67.25%			b0	-0.0583
				b1	- 0.01790
				b2	0.001944
				b3	0.05761
				b4	0.002845
				b5	–
				b6	–
				b7	–
				b8	–
				b9	- 0.001193
PPy-ZnO sensor	R-sq 89.79% R-sq(adj) 85.08% R-sq(pred) 83.63%			b0	0.111
				b1	0.0374
				b2	- 0.00831
				b3	0.0201
				b4	0.000183
				b5	–
				b6	–
				b7	- 0.000905
				b8	–
				b9	- 0.00734

آرد، دما و زمان را به شکلی نمایش می دهد که منحنی پاسخ حسگر نسبت به دو متغیر رسم می شود در حالیکه متغیر سوم در مقدار مرکزی خود ثابت نگه داشته شده است.

همانطور که از شکل ۴ مشخص می باشد هر سه متغیر مقدار آرد، دما و زمان در پاسخ نسبی حسگر پلی پیرول تاثیر گذار می باشند.

به عنوان مثال در بررسی تاثیر همزمان زمان و دما مشخص است که تغییر دما تاثیر کمی در پاسخ پیک دارد و با افزایش دما پاسخ حسگر به صورت خطی و با شیب ملایم هم در زمان های کم و هم در زمان های بالا افزایش یافته است در حالی که با افزایش زمان ابتدا پاسخ حسگر کاهش پیدا کرده تا زمان ۳ دقیقه و بعد از این زمان پاسخ حسگر افزایش یافته و در زمان ۶ دقیقه به بالاترین مقدار خود رسیده است.

۳-۳-۳ روش رویه پاسخ^۱ و انتخاب شرایط بهینه

عملکرد حسگرها نسبت به رطوبت آرد

از روش رویه پاسخ برای ارائه مدل برای بیان ارتباط بین فاکتورها (متغیرها) و پاسخ های اندازه گیری شده استفاده می شود. با استفاده از روش رویه پاسخ میتوان تاثیر همزمان دو متغیر بر روی پاسخ آنالیز را بررسی کرد و نیز به صورت گرافیکی می توان شرایط بهینه آزمایش را از طریق منحنی های سه بعدی به صورت دقیق به دست آورد.

۳-۳-۱- بررسی تاثیر متغیرها بر عملکرد حسگر پلی

پیرول با روش رویه پاسخ

منحنی های رویه پاسخ حسگر پلی پیرول نسبت به سه متغیر مقدار آرد، دما و زمان در شکل ۴ نمایش داده شده است. شکل ۴ منحنی رویه پاسخ حسگر پلی پیرول نسبت به سه متغیر مقدار

¹Response Surface Methodology (RSM)

Surface Plots of Response-Ppy

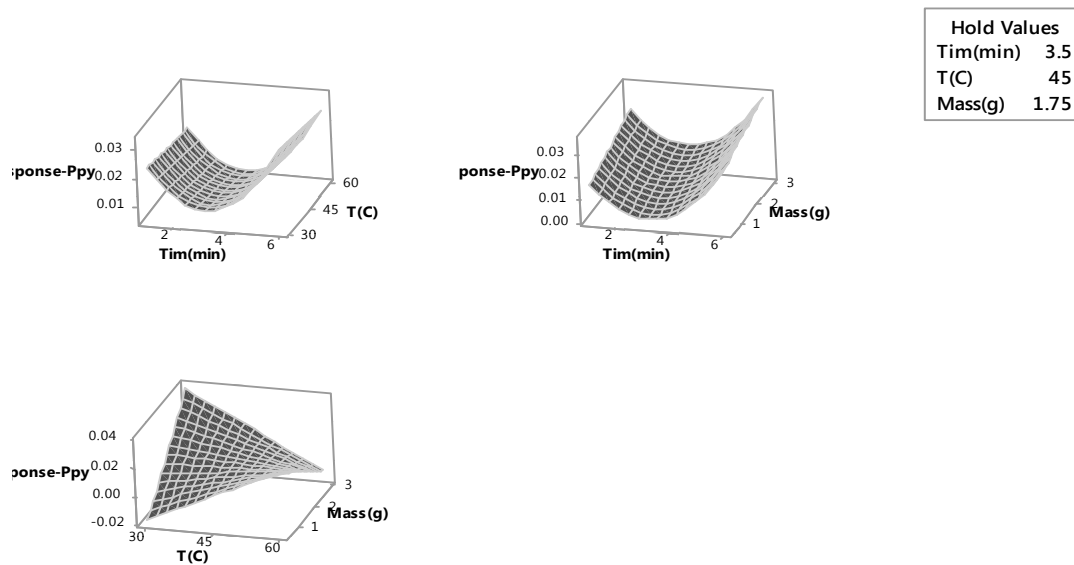


Fig 4 Surface plot responses of PPy sensor response based on variables

نسبت به سه متغیر مقدار آرد، دما و زمان را به شکلی نمایش می دهد که منحنی پاسخ حسگر نسبت به دو متغیر رسم می شود در حالیکه متغیر سوم در مقدار مرکزی خود ثابت نگه داشته شده است.

۳-۳-۲- بررسی تاثیر متغیرها بر عملکرد حسگر پلی پیروول-اکسید روی با روش رویه پاسخ منحنی های رویه پاسخ حسگر پلی پیروول-اکسید روی نسبت به سه متغیر مقدار آرد، دما و زمان در شکل ۵ نمایش داده شده است. شکل ۵ منحنی رویه پاسخ حسگر پلی پیروول-اکسید روی

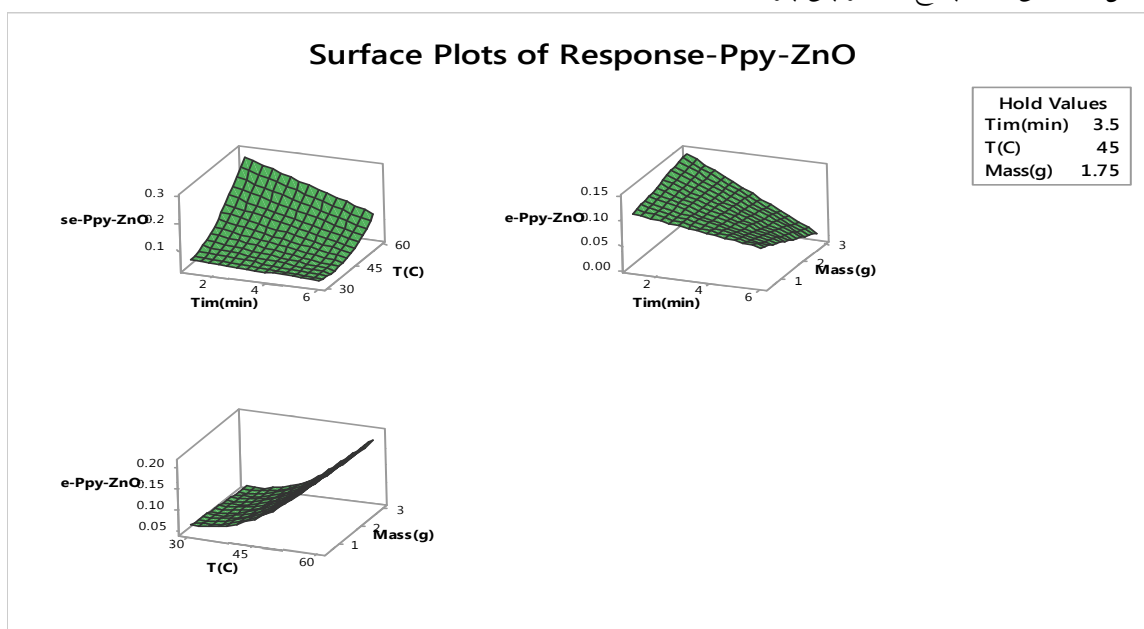


Fig 5 Surface plot responses of PPy-ZnO sensor response based on variables

۳-۳-۳- انتخاب شرایط بهینه عملکرد حسگرها

با بررسی شکل های ۴ و ۵ که پاسخ حسگرهای پلی پیروول و پلی پیروول-اکسید روی نسبت به رطوبت آرد تحت تاثیر ۳ متغیر مقدار آرد، دما و زمان را نشان می دهد محدوده شرایط مناسب پاسخ حسگرها و نقطه بهینه پاسخ برآورد شده و در جدول ۴ گزارش شده است. محدوده ای که پاسخ حسگر (تغییرات مقاومت حسگر) بیشترین مقدار را داشته باشد به عنوان محدوده بهینه پاسخ انتخاب می شود.

Table 4 Optimum condition of PPy and PPy-ZnO response to determination of flour samples humidity

Senor	Variable name	Optimum values	Selected values
PPy	Factor 1: Tim(min)	1 and 6	1
	Factor 2: T(°C)	>50	50
	Factor 2: Mass (g)	2-3	3
PPy-ZnO	Factor 1: Tim(min)	<2	1
	Factor 2: T(°C)	50-60	60
	Factor 2: Mass (g)	2-3	3

شکل ۷ نیز در شرایط بهینه حسگرها و مقدار ثابت رطوبت نمونه آرد پاسخ نسبی حسگرها (حساسیت) را باهم مقایسه کرده است که نتایج بدست آمده از ارقام شایستگی و پاسخ نسبی حسگرها نشان می دهد که حسگر پلی پیروول-اکسید روی نسبت به حسگر پلی پیروول در پاسخ به رطوبت نمونه های آرد حساسیت بیشتری دارد.

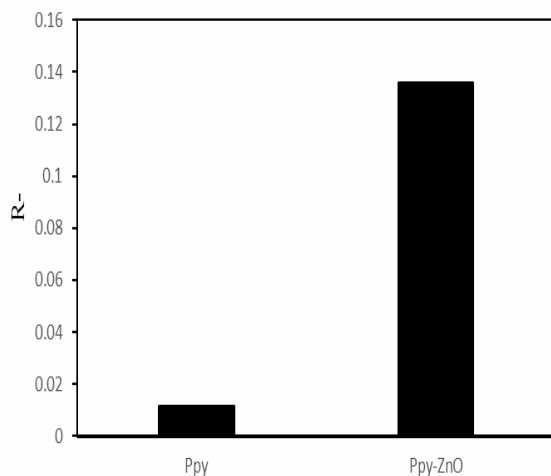


Fig 7 Relative response of PPy and PPy-ZnO sensor to humidity (0.04 %) of flour sample

همانطور که از شکل ۵ مشخص می باشد هر سه متغیر مقدار آرد، دما و زمان در پاسخ نسبی حسگر پلی پیروول-اکسید روی تاثیر گذار می باشند. به عنوان مثال در بررسی تاثیر همزمان زمان و دما مشخص است که تغییر زمان در دماهای پایین تاثیر چندانی در پاسخ حسگر ندارد ولی در دماهای بالا با افزایش زمان پاسخ حسگر کمتر شده است. با افزایش دما چه در زمان های کم و چه در زمان های بالا پاسخ حسگر بیشتر شده است ولی افزایش پاسخ حسگر با افزایش دما در زمان های پایین بیشتر بوده است.

۳-۴- ارقام شایستگی حسگرها

در شرایط بهینه پاسخ دو حسگر نسبت به رطوبت آرد منحنی خطی دارای ارقام شایستگی شامل حد تشخیص، رنج خطی، حساسیت و ضریب رگرسیون در شکل ۶ برای هر دو حسگر نمایش داده شده است.

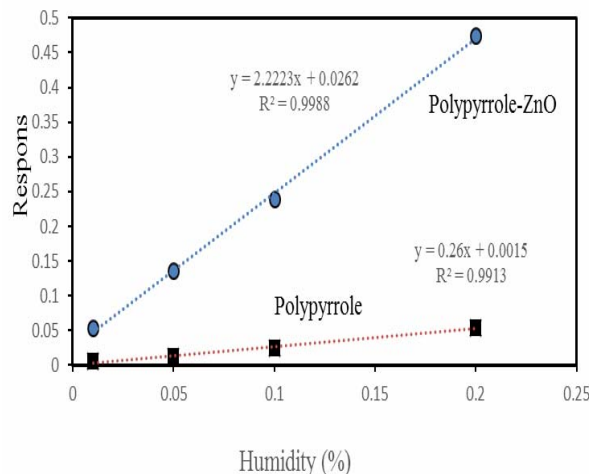


Fig 6 Linear response of PPy and PPy-ZnO sensor to flour humidity

- [6] Jain, S., Chakane, S., Samui, A.B., Krishnamurthy, V.N. and Bhoraskar S.V. 2003. Humidity sensing with weak acid-doped polyaniline and its composites. *Sensors Actuators B: Chemical*, 96: 124-129.
- [7] Su, P.G., and Huang, L. N. 2007. Humidity sensors based on TiO₂ nanoparticles/polypyrrole composite thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 123: 501-507.
- [8] Cheng, Q., He, Y., Pavlinek, V., Li, C., and Saha, P. 2008. Surfactant-assisted polypyrrole/titanate composite nanofibers: Morphology, structure and electrical properties. *Synthetic Metals*, 158: 953-957.
- [9] Zhang, C., Li, Q., and Li J. 2010. Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO₂ composite by in situ polymerization method. *Synthetic Metals*, 160: 1699-1703.
- [10] Cong, S., Xue, G., Xiong, H., Mansdorf, B., and Cheng, S.Z.D. 2002. Anisotropic polythiophene films with high conductivity and good mechanical properties via a new electrochemical synthesis. *Advanced Materials*, 14(20):1492-1496.
- [11] Umar, A., Rahman, M.M., Vaseem, M., and Hahn, Y.B. 2009. Ultra-sensitive cholesterol biosensor based on low-temperature grown ZnO nanoparticles. *Electrochemical communication*, 11:118-121.
- [12] Kulkarni, M. V., Apte, S., Naik, S., Ambekar, J., and Kale, B. 2013. Ink-jet printed conducting polyaniline based flexible humidity sensor. *Sensor and Actuator B*, 178: 140-143.
- [13] Li, Y., Deng, C., and Yang, M. 2012. Novel surface acoustic wave-impedance humidity sensor based on the composite of polyaniline and poly vinyl alcohol with a capability of detecting low humidity. *Sensor and Actuator B*, 165: 7-12.
- [14] Geng, W., Li, N., Li, X., Wang, R., Tu, J., and Zhang, T. 2007. Effect of polymerization time on the humidity sensing properties of polypyrrole. *Sensor and Actuat B*, 125:114-119.
- [15] Machappa, T., and Ambika, M. 2012. Humidity sensing behaviour of polyaniline/magnesium chromate (MgCrO₄)

۴- نتیجه گیری

سنسورهای مقاومتی بر اساس پلی پیروول و پلی پیروول-اکسید طراحی شده و برای آنالیز رطوبت در نمونه های آرد مورد استفاده قرار گرفت. برای ارائه رطوبت آرد به حسگرها از روش نمونه برداری فضای فوقانی استفاده شد. نتایج بدست آمده نشان داد که هر دو حسگر پلی پیروول و پلی پیروول-اکسید روی توانایی آنالیز رطوبت آرد را دارند ولی حسگر پلی پیروول-اکسید روی حساسیت و کارایی بیشتری دارد. برای بهینه سازی شرایط پاسخ حسگرها از طرح آماری مرکب مرکزی استفاده گردید. سه متغیر مقدار آرد، دما و زمان نمونه برداری از آرد بوسیله روش رویه سطح پاسخ بهینه سازی شد. نتایج نشان داد که شرایط بهینه پاسخ با توجه به نوع حسگر متغیر می باشد. منحنی کالیبراسیون دو حسگر برای رطوبت آرد و انجام آنالیزهای عملی تهیه گردید.

۵- منابع

- [1] Campbell, T.E., Hodgson, A.J., and Wallace, G.G. 1999. Incorporation of erythrocytes into polypyrrole to form the basis of a biosensor to screen for rhesus (d) blood groups and rhesus (d) antibodies. *Electroanalysis*, 11(4):215.
- [2] Chougule, M.A., Pawar, S.G., Godse, P., Mulik, R., Sen, S., and Patil, V. 2011. Synthesis and characterization of polypyrrole (PPy) thin films. *Soft Nanoscience Letter*, 1:6-10.
- [3] Kemp, N.T., Flanagan, G.U., Kaiser, A.B., Trodahl, H.J., Chapman, B. Partridge, A.C., and Buckley, R.G. 1999. Temperature-dependent conductivity of conducting polymers exposed to gases. *Synthetic Metals*, 101(2):434-435.
- [4] Kincal, D., Kamer, A., Child, A.D., and Reynold, J.R. 1998. Conductivity switching in polypyrrole-coated textile fabrics as gas sensors. *Synthetic Metals*, 92:53.
- [5] Zhang, T., He, Y., Wang, R., Geng, W.C., Wang, L.J., and Niu, L.G. 2008. Analysis of DC and AC properties of humidity sensor based on polypyrrole materials. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 131 (2):687-691.

- breadmaking quality. Milling feed Fertilizer, 161:18-20
- [22] Matsoukas, N.P., and Morrison, W.R. 1991. Breadmaking quality of ten Greek breadwheats. II. relationships of protein, lipid and starch components to baking quality. Journal of the Science of Food and Agriculture, 55:87-101.
- [23] Pirsa, S., and Alizadeh, N. 2010. Design and fabrication of gas sensor based on nanostructure conductive polypyrrole for determination of volatile organic solvents. Sensor and Actuators B, 147: 461-466.
- [24] Pirsa, S., and Alizadeh, N. 2011. Rapid determination of pyridine derivatives by dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography/gas sensor based on nanostructured conducting polypyrrole. Talanta, 87: 249-254.
- [25] Pirsa, S., Alizadeh, N. 2011. Nanoporous conducting polypyrrole gas sensor coupled to a gas chromatograph for determination of aromatic hydrocarbons using dispersive liquid-liquid microextraction method. IEEE Sensors, 11: 3400-3405.
- composite. Bull Mater Science, 35(1): 75-81.
- [16] Hüttnera, E.K., and Arednt, E.K. 2010. Recent advances in gluten-free baking and the current status of oats. Trends in Food Science & Technology, 21 (6): 303-12.
- [17] See, J.A., Kaukinen, K., Makharia, G.K., Gibson, P.R., and Murray, J.A. 2015. Practical insights into gluten-free diets. Nature Reviews Gastroenterology & Hepatology, 12 (10): 580-91.
- [18] Comino, I., Moreno, M. L., Real, A., Rodríguez-Herrera, A., Barro, F., and Sousa, C. 2013. The gluten-free diet: testing alternative cereals tolerated by celiac patients. Nutrients, 5 (10): 4250-68.
- [19] Muhtaseb, A. 2002. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. Transactions of institution of chemical Engineers, 80:118-128.
- [20] Zeleny, Y.1947. A simple sedimentation test for estimating the bread baking and gluten qualities of wheat flour. Cereal Chemistry, 24:465-475.
- [21] Axford, D.W., Mcdermott, E.E., and Redman, D.G.1978. Small-scale tests of

Moisture determination in the flour samples by gas sensor based on polypyrrole-ZnO nanocomposite

Pirsa, S.^{1*}, Gharuni, Sh.², Pirmohammadi, R.², Almasi, H.¹, Poursattar Marjani, A.³

1. Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran

2. Faculty of Agriculture, Afagh University, Urmia, Iran

3. Department of Chemistry, Faculty of Science, Urmia University, Urmia, Iran

(Received: 2016/07/17 Accepted: 2016/11/13)

Nanostructure polypyrrole (PPy) (50-10 nanometers) and polypyrrole-ZnO (PPy-ZnO) nanocomposite (30-120 nanometers) were synthesized on the commercial polyester fiber by chemical polymerization at room temperature. The synthesized fibers were used as humidity sensor to detect and determination of moisture of flour samples. Headspace method was used to sampling and injection of flour moisture to designed sensor. Results showed that PPy and PPy-ZnO sensor have the good ability to the determination of flour moisture but PPy-ZnO sensor has better response and is more sensitive than the PPy sensor. An experimental design based on central composite design (CCD) was used to study and optimize some factors like flour mass, time and temperature of sampling that affect determination and analysis of flour moisture. Results showed that the optimum condition based on fiber type (PPy or PPy-ZnO fiber) is different. In the optimum condition figure of merits of sensors to determination of humidity were calculated. PPy and PPy-ZnO sensor easily could determine flour humidity from 0.01 to 0.25 %.

Keywords: Polypyrrole, Nanocomposite, Humidity sensor, Flour analysis.

* Corresponding Author E-Mail Address: pirsa7@gmail.com