

ویژگی های بیو نانو کامپوزیت های بر پایه مونتموریلوئیت سدیم-نشاسته: توپوگرافی سطحی، جذب رطوبت، زاویه تماس و خواص رنگی

بابک قنبرزاده^{۱*}، نوشین نوشیروانی^۲

۱- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز
 ۲- دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز
 (تاریخ دریافت: ۹۰/۷/۱۲ تاریخ پذیرش: ۹۱/۹/۲۰)

چکیده

در این پژوهش فیلم زیست نانو کامپوزیت نشاسته- پلی وینیل الکل- نانورس به روش قالب ریزی تهیه شد و اثر پلی وینیل الکل (PVA) و نانورس (مونت موریلوئیت سدیم) (MMT) بر روی ویژگی های مورفولوژیکی و میزان زبری فیلمها مورد مطالعه قرار گرفت. در ادامه تاثیر افزودن PVA و غلظت نانورس بر روی ویژگی بازدارندگی این فیلمها در برابر رطوبت مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر فازی بدست آمده از AFM نشان داد که MMT پخش نسبتاً مناسبی در ماتریس پلیمر نشان می دهد و آزمون XRD نیز این نتیجه را تایید کرده و نشان داد ساختار نانو کامپوزیت های نشاسته- MMT-PVA احتمالاً از نوع اکسفلیتید می باشد. تصاویر توپوگرافی بدست آمده از AFM نشان داد، افزودن PVA زیری فیلم نشاسته را افزایش می دهد، در حالیکه افزودن MMT باعث کاهش زبری فیلمها می شود. نتایج آزمون جذب رطوبت نشان داد که فیلم خالص نشاسته بعد از گذشت ۷۲ ساعت بالاترین میزان جذب رطوبت را نشان می دهد (۸۶/۲۵٪) که با افزودن PVA و MMT این رقم به ۴۸/۴٪ و ۶۹/۷۳٪ کاهش می یابد. نتایج آزمون زاویه تماس نیز نتایج آزمون جذب رطوبت را تایید کرده و نتایج نشان داد که افزودن PVA به فیلم نشاسته مقدار زاویه تماس را بعد از ۶۰ ثانیه از ۲۴/۰٪ تا ۳۱/۱۷٪ افزایش می دهد. با افزودن MMT به فیلم زاویه تماس افزایش یافته و از ۳۱/۱۷٪ به ۴۲/۵۵٪ برای فیلم حاوی ۰٪ و ۷٪ MMT، به طور معنی داری افزایش می یابد. نتایج رنگ سنجی نشان داد که افزودن PVA تاثیری بر روی روشناهی و زردی فیلم نشاسته ندارد. در حالیکه نمونه های حاوی ۵ و ۷٪ MMT بهترین فیلم را از لحاظ شفافیت تولید نمودند.

کلید واژگان: فیلم نشاسته، مونت موریلوئیت سدیم، پلی وینیل الکل، ویژگی ها

* مسئول مکاتبات: Ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir

می رود [۶]. نانوکامپوزیت ها از دو فاز تشکیل شده‌اند که یکی از فازها ابعادی کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارد. پرکننده‌های مورد استفاده شامل ورقه‌های سیلیکا، رس و سایر نانوذرات می‌باشند [۷]. مونت موریلوبنیت (MMT) یکی از پرکننده‌های غیرآلی رسی می‌باشد و استفاده از آن به دلیل دارا بودن منع طبیعی، مدول بالا و بهبود ویژگی‌های مکانیکی در حضور مقدار کمی از این ترکیب مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۵]. مونت موریلوبنیت از دو لایه چهار وجهی سیلیکون تشکیل شده که در کنار لایه هشت وجهی هیدروکسید آلومینیوم یا منیزیم قرار گرفته است. ضخامت این لایه‌ها در حدود ۱ nm و عرض آنها بین ۳۰ nm تا چندین میکرومتر می‌باشد [۸]. مونت موریلوبنیت دارای سطح مخصوص بالا ($m^2 g^{-1} ۷۵۰$)، نسبت بعد^۲ بالا (بالاتر از ۵۰) و ضخامت ۱۰ آنگسترم بوده و لذا افزودن آن به ماتریس پلیمر باعث بهبود ویژگی‌های ضعیف مکانیکی می‌شود [۹]. استفاده از پرکننده‌های غیرآلی مانند رس در ماتریس پلیمر استحکام و سفتی کامپوزیت را افزایش می‌دهد. این بهبود در نانوکامپوزیت‌هایی با ساختارهای بین لایه ای^۳ و ورقه ای^۴ دیده می‌شود که مربوط به اثر پرکننده‌های لایه‌ای می‌باشد [۱۰].

نانوکامپوزیت‌های نانورس در صورتی که به طور کامل و یکنواخت در ماتریس پلیمر پخش شوند ویژگی‌های پلیمر را به دلیل دارا بودن نسبت بعد بالا، حتی در مقادیر کم پرکننده بهبود می‌دهند. هنگام سترن نانوکامپوزیت، زنجیرهای پلیمر به فضای درونی لایه‌های رس نفوذ کرده و بر اساس میزان نفوذ، ساختارهای ورقه ای و بین لایه ای تشکیل می‌شوند. اگر زنجیرهای پلیمر قادر به نفوذ به درون لایه‌های رس نباشند، میکروکامپوزیت تشکیل می‌شود [۱۱]. ساختار بین لایه ای وقته اتفاق می‌افتد که بخش کمی از پلیمر به داخل فضای بین لایه‌های رس وارد شده و ساختار ورقه ای وقته اتفاق می‌افتد که لایه‌های سیلیکات کاملاً از هم جدا شده‌اند و بر خلاف حالت بین لایه ای به صورت موازی قرار ندارند (شکل ۱) [۹].

۱- مقدمه

تولید و مصرف پلاستیک‌های سنتزی مشتق شده از مواد نفتی مانند پلی اولفین‌ها، پلی استرها، پلی آمیدها و غیره در صنعت بسته بندی غذا، به دلیل در دسترس بودن در مقادیر بالا، قیمت ارزان و ویژگی‌های عملکردی مناسب (ویژگی‌های مکانیکی و بازدارندگی) [۱] در ۲۰ سال گذشته در دنیا افزایش چشمگیری یافته است. مشکل اصلی این ترکیبات دفع زیالهای حاصل از آنها می‌باشد. به این منظور بیوپلیمرها به دلیل زیست تخریب پذیر بودن، جایگزین مناسبی برای این ترکیبات به شمار می‌روند. زیست تخریب پذیری برای توصیف موادی به کار می‌رود که در اثر فعالیت آنزیمی ارگانیسم‌های زنده، به دی اکسید کربن، آب و بیومس تبدیل می‌شوند [۲]. بیوپلیمرها، پلیمرهایی هستند که از منابع طبیعی بدست می‌آیند و اغلب زیست تخریب پذیر و غیر سمی هستند. آنها از سیستم‌های بیولوژیکی (مانند میکروارگانیسم‌ها، گیاهان و حیوانات) بدست آمده یا از طریق سنتز شیمیایی از منابع طبیعی (مانند قندها، نشاسته، چربی‌ها و روغن‌های طبیعی) بدست می‌آیند [۳]. در میان پلیمرهای طبیعی، نشاسته به دلیل قیمت ارزان، فراوانی در طبیعت، رفتار ترمoplastیک و زیست تخریب پذیری در آب و خاک مورد توجه زیادی قرار گرفته است. مهمترین مشکل فیلم‌های زیست تخریب پذیر بر پایه نشاسته، ویژگی آبدوستی آن است که باعث پایداری کم فیلم در شرایط محیطی مرطوب می‌شود. به علاوه فیلم‌های بر پایه نشاسته ویژگی‌های مکانیکی ضعیفی در شرایط معمولی دارا هستند. لذا افزودن نرم کننده‌ها^۱ (مانند گلیسرول) برای غلبه بر مشکل شکنندگی این مواد ضروری می‌باشد. نرم کننده‌ها نیروهای بین مولکولی را کاهش داده و بنابراین تحرک زنجیرهای پلیمر را افزایش داده و باعث کاهش دمای انقال شیشه‌ای (T_g) و افزایش نفوذ پذیری فیلم می‌شوند [۴ و ۵]. ویژگی‌های مکانیکی این ماده با اختلاط آن با پلیمرهای سنتزی یا استفاده از مواد غیرآلی به عنوان تقویت کننده قابل بهبود می‌باشد [۵]. تولید نانوکامپوزیت‌ها یکی از جدیدترین روش‌های بهبود ویژگی‌های فیلم بیوپلیمری به شمار

2. Aspect ratio
3. Intercalated
4. Exfoliated

1. Plasticizer

نیروی اتمی^۵ (AFM) مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین اثر این دو ترکیب بر روی ویژگی بازدارندگی فیلم‌های نشاسته‌ای توسط آزمون‌های جذب آب و زاویه تماس، مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

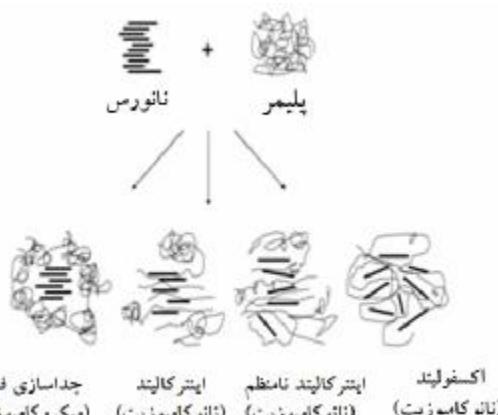
۱-۲- مواد

نشاسته سیب زمینی (رطوبت ۱۲٪) از شرکت صنایع تبدیلی الوند همدان تهیه شد. سدیم مونت موریلوئیت یا مونت موریلوئیت اصلاح نشده، از شرکت Nanocore آلمان خریداری شد. PVA با درجه پلیمریزاسیون ۱۴۵۰۰۰، سولفات کلسیم، سولفات پتاسیم و نیتریت کلسیم و گلیسرول از نماینده شرکت مرک خریداری گردید.

۲-۲- روش تهیه فیلم زیست نانوکامپوزیت نشاسته - P - نانورس

ابتدا مقدار ۰/۳ گرم PVA (۱۰٪ وزن نشاسته) در ۷۵ ml آب مقطحل شده و در بن ماری ۹۰°C حرارت داده شد. بعد از حل شدن PVA در آب، محلول تدامی ۴۰°C خنک شد و ۳ گرم نشاسته به آن اضافه شد و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۹۰°C تحت همزدن ملایم قرار گرفته و ژلاتینه شد. سوسپانسیون نانورس با مقادیر ۱، ۳، ۵ و ۷٪ بر اساس وزن نشاسته تهیه شده و به مدت ۱۰ دقیقه با شدت ۴۰ KHz تحت تیمار اولتراسوند دستگاه AS One مدل 4R ساخت ژاپن قرار گرفته و سپس به مخلوط نشاسته-PVA اضافه شد. سپس مخلوط حاصل روی بن ماری ۹۰ درجه سانتی گراد، حرارت داده شده و به مدت ۴۵ دقیقه تحت تیمار اولتراسوند قرار گرفت. در پایان به مخلوط بدست آمده به منظور جلوگیری از شکنندگی فیلم نشاسته، ۱/۵ml گلیسرول (۵۰٪ وزنی نشاسته) به عنوان نرم کننده اضافه شده و به مدت ۱۰ دقیقه در روی بن ماری ۹۰°C، همزده شد. سپس به منظور بدست آوردن فیلم‌هایی با ضخامت یکسان، حجم مشخصی از محلول (۶۰ml)، بر روی سینی نجسب تفلونی پخش شده و در دمای ۵۵°C به مدت ۱۵ ساعت خشک شد.

بهبود در ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌هایی مربوط به تشکیل ساختارها بین لایه‌ای و ورقه‌ای می‌باشد [۱۲].



شکل ۱ شمای ایجاد ساختارهای بین لایه‌ای و ورقه‌ای از لایه‌های سیلیکات و ماتریس پلیمر [۹]

یکی دیگر از راههای بهبود ویژگی‌های فیلم نشاسته، اختلاط آن با پلیمرهای دیگر مانند PVA می‌باشد [۱۳]. PVA بزرگرین پلیمر ستزی قطبی تولید شده در دنیا بوده که مهمترین ویژگی آن، زیست تخریب پذیری می‌باشد [۱۴]. این ترکیب از هیدرولیز پلی وینیل استات بدست آمده و استحکام کششی بالا همراه با قابلیت تشکیل فیلم آسان را نشان می‌دهد. پژوهشگران نشان داده‌اند که این ترکیب در عرض ۵-۶ هفته کاملاً توسط فعالیت میکروارگانیسم‌ها تخریب می‌شود [۳]. وجود گروه‌های هیدروکسیل در نشاسته و PVA و در نتیجه برقراری پیوندهای هیدروژنی بین آنها باعث افزایش قابلیت امتصاص پذیری و در نتیجه بهبود ویژگی‌های فیزیکی ترکیبات حاصل از آنها می‌شود [۱۳].

هدف از این پژوهش بهبود ویژگی‌های فیلم نشاسته‌ای با افزودن دو ترکیب PVA و نانورس می‌باشد. همچنین اثر این دو ترکیب بر روی ویژگی‌های مورفولوژیکی، زبری فیلم‌های نشاسته مورد بررسی قرار گرفته است. تاکنون مطالعات محدودی در مورد ویژگی‌های توپوگرافی و تشخیص چند فازی بودن سیستم‌های بیopolymerی که از چند فاز مختلف تشکیل شده‌اند صورت گرفته است. در این پژوهش، اثر افزودن هر کدام از این ترکیبات بر روی ویژگی‌های توپوگرافی، زبری سطحی و یکنواختی فیلم‌ها با استفاده از آزمون میکروسکوپ

5 . Atomic force microscopy

۴-۲- اندازه گیری میزان جذب رطوبت

میزان جذب رطوبت فیلمها از طریق روش آنجلس و دوفرنس [۱۵] اندازه گیری شد. فیلمها در ابعاد $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ بریده شده سپس به منظور جلوگیری از اثر رطوبت محیط و یکسان بودن شرایط آزمون برای تمامی نمونه ها، فیلم های بریده شده به مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور حاوی سولفات کلسیم که رطوبت نسبی $\% = ۹۸$ ایجاد می کند قرار گرفتند. پس از توزین اولیه، نمونه ها به دسیکاتور حاوی سولفات پتابسیم در 20°C - 25°C RH متقل شده و در دمای 20°C قرار گرفت. سپس وزن نمونه ها در زمان های مختلف تا رسیدن به وزن ثابت اندازه گیری شد. به منظور اندازه گیری میزان جذب رطوبت از رابطه زیر استفاده شد:

$$\frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100$$

W_t : وزن نمونه پس از زمان t در $\% = ۹۸$.

W_0 : وزن اولیه نمونه

این آزمون در مورد هر کدام از نمونه ها سه بار تکرار شد.

۵-۲- اندازه گیری زاویه تماس^۶

برای تعیین زاویه تماس، از روش قطره سیسیل که یک روش رایج در تعیین ویژگی مرطوب شوندگی سطوح جامد می باشد، استفاده شد. با استفاده از یک سرنگ، یک قطره آب مقطر بر Canon روی سطح نمونه ها قرار داده شد. توسط دوربین MV50 با بزرگ نمایی ۶ برابر، از زاویه تماس قطره با سطح فیلم، در زمان اولیه و پس از گذشت ۶۰ ثانیه عکس گرفته شد. سپس برای محاسبه زاویه تماس آب با سطح فیلمها از نرم افزار Adobe Acrobat Professional 9 محاسبه شد. این آزمون در مورد هر کدام از فیلم ها سه بار تکرار شد.

۶-۲- اندازه گیری خواص رنگی

رنگ نمونه ها توسط پارامترهای رنگی هانتر بر حسب روشنایی (L^*)، وزردی-آبی (b^*) (بیان گردید. در این سیستم از سیستم دومحوری برای بیان رنگ استفاده شد:

۳-۲- آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

در آزمون AFM، دو نوع تصویر به دست می آید: تصویرهای توپوگرافی که معمولاً بر حسب واحد طول (μm) ارائه می شود و از روی آن توپوگرافی سطحی و زیری سطحی را مشخص می کنند و تصویرهای فاز که برای تشخیص نواحی فازهای مختلف، یکنواختی یا عدم یکنواختی و تعیین چند فازه بودن سیستم استفاده می شود. در این آزمون تصاویر در پنج اندازه اسکنی مختلف تهیه شدند: 10×10 ، 5×5 و 2×2 μm . برای ثبت تصاویر از پروب STM با پایه مستطیلی شکل (Mikromasch CSC12) و با نوک مخروطی با پوشش پلاتین با ثابت نیروی $1/5 \text{ N/m}$ استفاده شد.

رایج ترین پارامترهای کمی برای تعیین زیری عبارتند از متوسط زیری^۷ (R_a) و مجزور میانگین مربعات زیری^۸ (R_q). برای محاسبه این پارامترها از نرم افزار مربوط به این دستگاه استفاده شد. Ra انحراف معیار ارتفاع نقاط از میانگین ارتفاع نقاط در سطح پروفیل می باشد و از رابطه زیر تعیین می گردد:

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^N Z_i - \bar{Z}}{N}$$

$$\bar{Z} = \frac{\sum_{j=1}^N Z_j}{N}$$

Z_i ارتفاع تک تک نقاط در پروفیل هیستوگرام (nm) و N میانگین عددی ارتفاع نقاط داده برداری شده در سطح پروفیل می باشد.

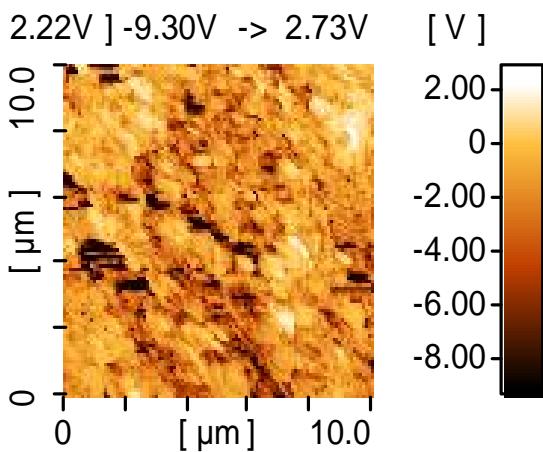
انحراف معیار پروفیل ارزیابی شده یا مجزور میانگین مربعات زیری (R_q)، ریشه دوم اختلاف ارتفاع نقاط با میانگین ارتفاع پروفیل می باشد و به صورت زیر محاسبه می شود:

$$R_q = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(Z_i - \bar{Z})^2}{N}}$$

6. Average roughness

7. Roughness mean of square

پرکننده، نحوه اختلاط و همچنین یکنواختی و یا عدم یکنواختی آنها استفاده شده است. شکل ۲ تصویر فازی فیلم نشاسته-PVA حاوی ۷٪ نانورس را نشان می‌دهد.



شکل ۲ تصویر فازی فیلم نشاسته-PVA و نانورس ۷٪ در اندازه اسکنی 10×10 میکرومتر

همانطور که در شکل مشاهده می‌شود نواحی تیره احتماً مربوط به لایه‌های نانورس می‌باشد که ساختار میله‌ای آنها در شکل دیده می‌شود. نانورس نسبتاً خوب درون ماتریس نشاسته و PVA، پخش شده است هر چند تشخیص ساختار ورقه ای از روی شکل کمی دشوار است اما تا حدودی جدا شدن لایه‌های رس در شکل دیده می‌شود و می‌توان عنوان نمود ساختار زیست نانو کامپوزیت‌های تشکیل شده بین ساختار ورقه ای و بین لایه ای قرار دارد. اندازه اسکن‌های 3×3 و 5×5 میکرومتر نیز در شکل ۳ آورده شده است. در شکل ۵ با اندازه اسکنی 3×3 میکرومتر حالت موازی لایه‌های نانورس از بین رفته و این لایه‌ها در جهات مختلف پخش شده‌اند و می‌توان فاز ماتریس (زیست پلیمرهای نشاسته و PVA) به رنگ قهوه‌ای روشن را در بین لایه‌های نانورس مشاهده نمود. این تصاویر تا حدودی جدا شدن لایه‌های نانورس از هم و پخش مناسب نانورس درون ماتریس پلیمری را نشان می‌دهند اما به منظور درک بهتر ساختار تشکیل شده انجام آزمون‌های تکمیلی نظری پرتو ایکس ضروری به نظر می‌رسد.

۱. محور L که شامل دورنگ مکمل سیاه و سفید بوده و رنگ خاکستری درین آنها می‌باشد. در بالای این محور رنگ سفید خالص با نمره ۱۰۰ و در پایین آن رنگ سیاه خالص با نمره صفر نشان داده می‌شود.

۲. محور b که شامل رنگ‌های زرد و آبی بوده و رنگ زرد با نمره +۱۰۰ و رنگ آبی با نمره -۱۰۰ در دو انتهای آن نشان داده می‌شود [۱۶].

داده‌ها در طی هفت اندازه گیری از نقاط مختلف فیلم‌ها (یکی در مرکز و شش عدد در پیرامون) بدست آمد و از آنها میانگین گرفته شد. برای هر نوع فیلم سه تکرار انجام گردید.

۷-۲- آزمون پرتو ایکس (XRD)

به منظور مطالعه ریز ساختار فیلم‌های بیوتانو کامپوزیت وجهت تعیین نحوه پخش لایه‌های نانورس در ماتریس بیوپلیمر، از آزمون پراش اشعه X استفاده شد. برای انجام آزمون، مولد پرتو X در ۴۰ kV و ۴۰ mA تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض پرتو X با طول موج nm ۱۵۳۹^۰ قرار گرفتند. پرتوهای بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محلوده زاویه = ۱۰۰^۰ جمع آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آنها رسم شد. سرعت انجام آزمون $10^{\circ}/\text{min}$ و اندازه گام‌ها 0.05° بود.

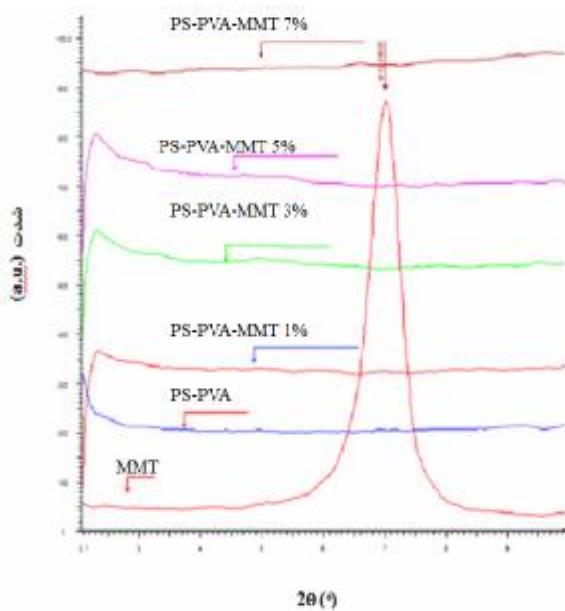
۸-۲- تحلیل آماری

تمام آزمون‌ها در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم افزار آماری SPSS 16 در سطح احتمال ۵٪ ($p < 0.05$) و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تایید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ساختار زیست نانو کامپوزیت- های نشاسته-PVA

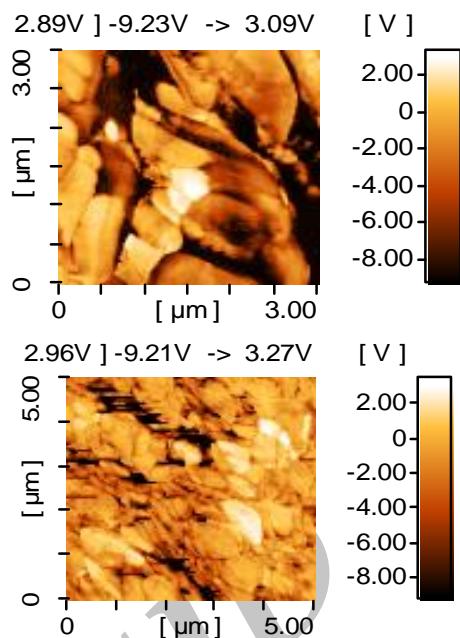
توسط میکروسکوپ نیروی اتمی دو نوع تصویر بدست می‌آید، تصاویر فازی و توپوگرافی. تصاویر فازی برای تشخیص یکنواختی و عدم یکنواختی، مشاهده فازهای مختلف و تعیین چند فازه بودن، مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این پژوهش از تصاویر فازی بهمنظور تشخیص فازهای ماتریس و



شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس برای مونت موریلوبنیت،
بیوکامپوزیت نشاسته - PVA و نانوکامپوزیت های نشاسته -
PVA حاوی مقادیر مختلفی از نانورس

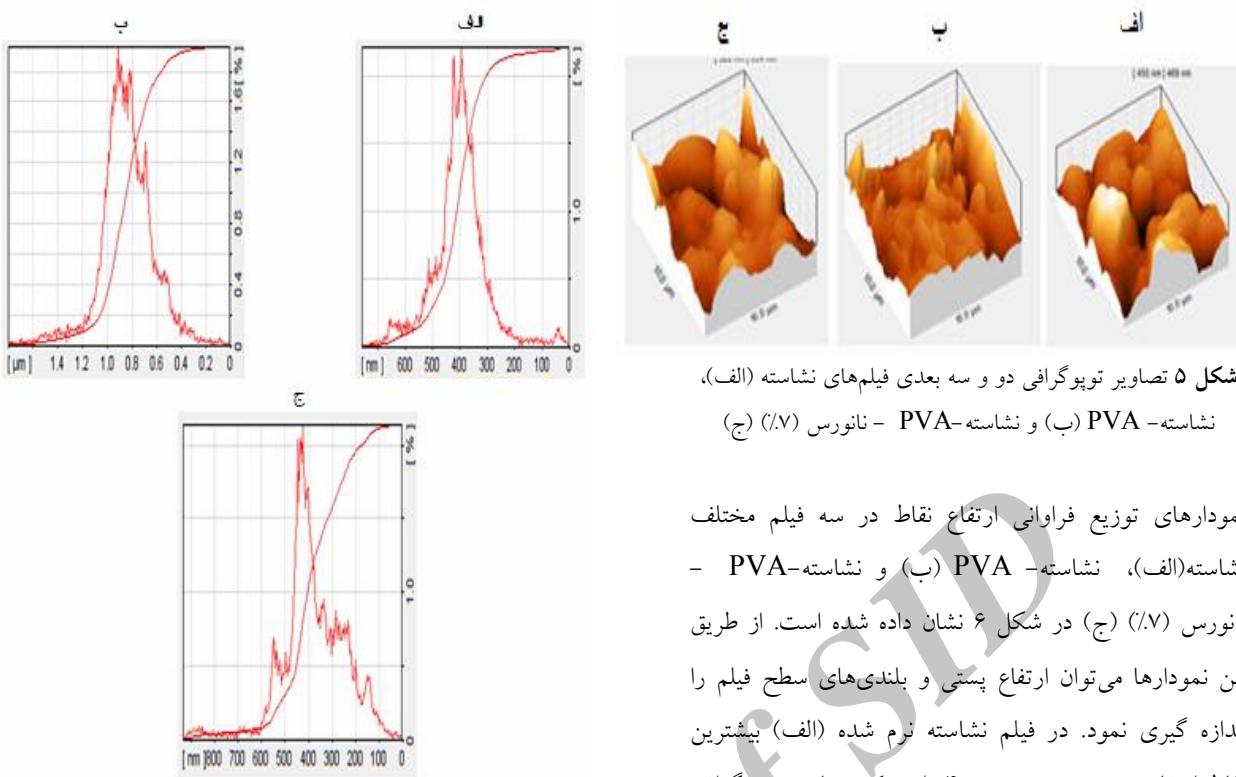
۳-۳- بررسی ویژگی های توپوگرافی و زبری فیلم های زیست نانو کامپوزیت نشاسته - PVA - MMT

میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) ابزار مناسبی برای بررسی سطوح مواد جامد بوده و از طریق تصاویر توپوگرافی بدست آمده از آن می توان پستی و بلندی های سطحی و در نتیجه زبری سطح را بررسی نمود. تصاویر توپوگرافی سه بعدی فیلم های مختلف نشاسته ای در شکل ۵ آمده است. با مقایسه این سه تصویر می توان این طور استنباط نمود که افزودن PVA به فیلم نشاسته، تعداد پستی و بلندی های سطحی را افزایش می دهد که این امر ممکن است مربوط به ساختار PVA باشد. نکته قابل توجه در نمونه حاوی MMT (شکل ۵) این است که در این فیلم با وجود قرار داشتن PVA در ماتریس پلیمری، تعداد پستی و بلندی های سطح فیلم کاهش یافته است که می توان احتمال داد در فیلم زیست نانو کامپوزیت نشاسته - PVA - MMT، مولکول های نانورس در سطح فیلم قرار گرفته اند و این امر باعث کاهش تعداد پستی و بلندی های سطح فیلم شده است.



شکل ۵ تصویر فازی فیلم نشاسته PVA و نانورس ۷٪ در اندازه های اسکنی 3×3 و 5×5 میکرومتر

۲-۳- آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)
از آنجایی که ویژگی های مختلف نانوکامپوزیت ها، بستگی زیادی به نحوه اختلاط ماتریس و پرکننده دارد، به منظور تشخیص ساختارهای تشکیل شده از آزمون XRD استفاده می شود. شکل ۴ الگوی XRD برای فیلم های نشاسته نرم شده، نشاسته نرم شده - PVA و نانوکامپوزیت های نشاسته نرم شده - PVA حاوی مقادیر مختلفی از نانورس را نشان می دهد. مونت موریلوبنیت سدیم یک پیک مشخص در زاویه $2\Theta = 7^{\circ}$ نشان می دهد که در نانوکامپوزیت های نشاسته - PVA حاوی مقادیر مختلفی از نانورس، این پیک از بین رفته و فیلم های زیست نانوکامپوزیت ساختار آمورفی را نشان می دهند. از آنجایی که MMT مورد استفاده بصورت اصلاح نشده و دارای یون سدیم می باشد، آبدوست بوده و به راحتی با ماتریس پلیمری برهم کشش داده و در آن پخش می شود. از روی تشکیل ساختار آمورف می توان احتمال داد که گلیسرول و زنجیرهای بیوپلیمر (نشاسته و PVA) هر دو وارد لایه های رس شده و ساختار ورقه ای را تشکیل می دهد.



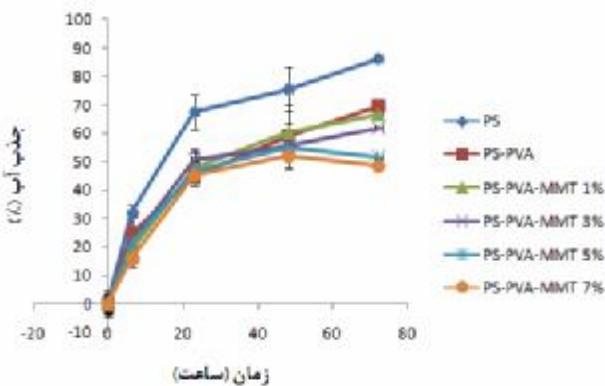
شکل ۵ تصاویر توپوگرافی دو و سه بعدی فیلم‌های نشاسته (الف)، نشاسته-PVA (ب) و نشاسته-نانورس (٪) (ج)

شکل ۶ منحنی‌های توزیع فراوانی ارتفاع نقاط فیلم نشاسته نرم شده (a)، فیلم بیوکامپوزیت نشاسته - PVA (b)، فیلم بیونانوکامپوزیت نشاسته - PVA (c) - نانورس (٪)

برای سنجش میزان زبری از دو پارامتر متداول متوسط زبری (R_a) و مجدد میانگین مربعات زبری (R_q) استفاده می‌شود که مقدار این دو پارامتر برای فیلم‌های مختلف در جدول ۱ آورده شده است. فیلم نشاسته سبب زمینی ساختار نسبتاً زبری را نشان می‌دهد که به حضور مولکول‌های منشعب آمیلوبکتین در سطح فیلم نسبت داده می‌شود [۲۶]. با افزودن PVA به نشاسته، R_q و R_a افزایش چشم گیری نشان می‌دهد که احتمالاً به ساختار PVA و قرار گرفتن آن در سطح فیلم نسبت داده می‌شود. با افزودن نانورس به فیلم نشاسته-PVA و تولید فیلم بیونانوکامپوزیت، دو فاکتور R_a و R_q کاهش می‌یابد. که ممکن است مربوط به در سطح قرار گرفتن MMT در فیلم و به این ترتیب کاهش اثر PVA در افزایش زبری فیلم باشد.

نمودارهای توزیع فراوانی ارتفاع نقاط در سه فیلم مختلف نشاسته (الف)، نشاسته-PVA (ب) و نشاسته-نانورس (٪) (ج) در شکل ۶ نشان داده است. از طریق این نمودارها می‌توان ارتفاع پستی و بلندی‌های سطح فیلم را اندازه گیری نمود. در فیلم نشاسته نرم شده (الف) بیشترین نقاط ارتفاعی در حدود ۴۰۰ nm دارند که تصاویر توپوگرافی نیز این نتیجه را تائید می‌نماید. در فیلم زیست کامپوزیت نشاسته-PVA (ب)، این ارتفاع به $0.9 \mu\text{m}$ افزایش یافته و در فیلم‌های زیست نانوکامپوزیت نشاسته-PVA (ج) افزایش زبری ۴۲۰ nm می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهند افزودن PVA به نشاسته تعداد پستی و بلندی‌های موجود در سطح فیلم را بسیار افزایش می‌دهد که دلیل آن احتمالاً به ساختار PVA نسبت داده می‌شود. با افزودن نانورس به فیلم نشاسته-PVA تعداد فراز و نشیب‌های فیلم نشاسته-PVA کاهش می‌یابد که دلیل آن ممکن است مربوط به در سطح قرار گرفتن مولکول‌های نانورس نسبت به PVA باشد در نتیجه تعداد پستی و بلندی‌های سطحی در این فیلم نسبت به فیلم نشاسته-PVA کاهش می‌یابد. در مورد نقش نانورس بر روی زبری می‌توان عنوان نمود که نانورس خود باعث افزایش تعداد پستی و بلندی‌های سطحی فیلم نشاسته می‌شود اما اثر آن در افزایش زبری در مقایسه با PVA بسیار کمتر است.

را به درون این ساختار محدود می سازد [۱۸]. جذب رطوبت یک فیلم، در درجه اول به ویژگی آبدوستی آن پلیمر یا بیوپلیمر و سپس به وجود حفرات و فضاهای خالی در بین زنجیرها بستگی دارد [۱۹]. حضور نانورس و برقراری پیوند هیدروژنی OH با رشته های دو بیوپلیمر، هر چند که با کاهش گروه های آزاد منجر می شود، اما خود مولکول های نانورس نیز دارای گروه های OH بوده و بنابراین نمی توانند تاثیری بر روی کاهش آبدوستی بیوپلیمر داشته باشند. اما قرار گیری لایه های نانورس در بین زنجیرهای بیوپلیمر به کاهش فضاهای آزاد بین زنجیرها کمک می کند که در این حالت، دیگر فضایی برای جذب و نفوذ مولکول های بخار آب باقی نمی ماند. اثر نانورس در کاهش جذب رطوبت فیلم نشاسته را به صورت های مختلفی می توان توجیه نمود. اما مهمترین مکانیسم پیشنهاد شده، این است که حضور لایه های نانورس در ماتریس بیوپلیمری، باعث ایجاد مسیرهای زیگزاگ و پریچ و خمی برای نفوذ مولکول های بخار آب می شود. در واقع در حضور نانورس، مولکول های بخار آب برای عبور از فیلم، بایستی مسیر طولانی تر و پیچیده تری را طی کنند و همین مسئله باعث کاهش میزان نفوذ مولکول های بخار آب می شود [۲۰ و ۲۱]. بنابراین تاثیر نانورس در کاهش جذب رطوبت فیلم های بیونانو کامپوزیت، به شکل ساختمانی و نحوه قرار گیری لایه های آن در بین زنجیرهای بیوپلیمر مربوط می شود نه ترکیب شیمیابی و ساختار مولکولی آن. هر چند که در مورد تاثیر نانورس بر روی ویژگی جذب رطوبت فیلم حاصل از ترکیب دو بیوپلیمر مرجع معتبری وجود ندارد، اما نتایج مشابهی در مورد تاثیر مونت موریلوبونیت و کائولینیت بر روی ویژگی جذب رطوبت فیلم های نانو کامپوزیت حاصل از نشاسته گزارش شده است [۲۲ و ۲۳].



شکل ۷ اثر PVA و نانورس روی جذب آب فیلم های نشاسته نرم شده، نشاسته نرم شده - PVA و نانو کامپوزیت های نشاسته نرم شده - PVA حاوی مقادیر مختلفی از نانورس

جدول ۱ پارامترهای زیری فیلم های مختلف نشاسته ای در اندازه های اسکنی مختلف

نوع فیلم	اندازه لکنی (μm)	S _a (nm)	S _s (nm)
فیلم نشاسته نرم شده	۱۰ × ۱۰	۱۲۹	۱۰۹
	۵ × ۵	۹۷/۳	۷۳/۴
	۳ × ۳	۲۲/۲	۱۷/۷
	۱ × ۱	۲/۰۴	۲/۵
	۰.۵ × ۰.۵	۱/۳۶	۱/۰۶
PVA	۱۰ × ۱۰	۲۸۶	۲۳۴
	۵ × ۵	۲۳۹	۱۹۸
	۳ × ۳	۶۸/۲	۵۷/۲
	۱ × ۱	۴۱/۸	۳۲/۶
	۰.۵ × ۰.۵	۱۸۷	۱۱/۸
-PVA (٪) (MMT)	۱۰ × ۱۰	۱۲۳	۱۰۹
	۵ × ۵	۶۱/۷	۴۵/۱
	۳ × ۳	۵۵/۹	۴۴/۹
	۱ × ۱	۸۷/۱	۷۶/۳
	۰.۵ × ۰.۵	۲/۰۸	۲/۰۵

۴-۳- جذب رطوبت

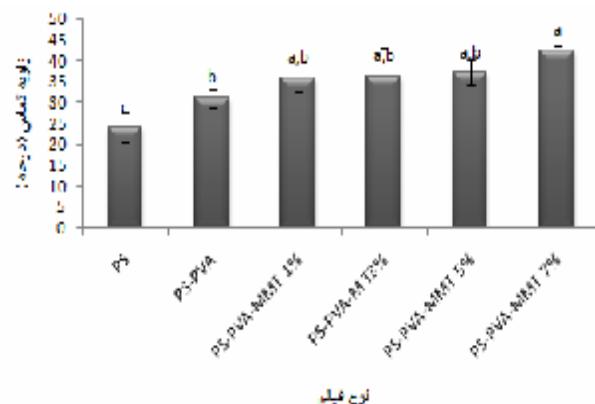
میزان جذب رطوبت، فاکتور مهمی برای تشخیص کاربرد یک پلیمر به شمار می رود. اثر PVA و محتوای MMT بر روی جذب رطوبت فیلم های نشاسته نرم شده، نشاسته نرم شده - PVA و زیست نانو کامپوزیت های نشاسته نرم شده - PVA حاوی مقادیر مختلف MMT (۱، ۳، ۵ و ۷٪) در رطوبت نسبی ۹۸٪ و در طول زمان در شکل ۷ آمده است. میزان جذب رطوبت فیلم نشاسته نرم شده بعد از ۷۷ ساعت، ۸۶٪/۲۵٪ می باشد که با افزودن ۱۰٪ وزنی (وزن نشاسته) PVA، به ۶۹٪/۷۳٪ می رسد. با افزودن مونت موریلوبونیت سدیم به ماتریس نشاسته - PVA مقدار جذب آب از ۴۸٪/۴٪ تا ۶۹٪/۷۳٪ برای فیلم های نشاسته - PVA - نانورس ۰٪ و نشاسته - PVA - نانورس ۷٪، کاهش یافت. این نتایج نشان می دهد که افزودن نانورس نیز همچون PVA، میزان جذب آب را از درون ماتریس نشاسته، کاهش می دهد. با افزایش محتوای نانورس، پیوندهای هیدروژنی بین نشاسته، PVA و نانورس قوی تر شده و این امر شکستن پیوندهای هیدروژنی بین نشاسته، PVA و نانورس، توسط مولکول های آب را دشوار نموده و باعث تشدید اثر بازدارندگی نانورس روی جذب آب فیلم نشاسته - PVA می شود [۱۷]. برقراری پیوندهای هیدروژنی قوی بین نشاسته، PVA، ساختار بسیار فشرده و مستحکمی را ایجاد می کند که جذب و نفوذ مولکول های آب

۳-۶- رنگ سنجی

از آنجایی شکل ظاهری محصولات غذایی نقش مهمی در پذیرش آنها دارد، استفاده از فیلم‌های خوراکی شفاف برای نشان دادن ظاهر غذا، اثر مهمی در پذیرش و استفاده از این نوع مواد بسته بندی خواهد داشت [۲۵]. نشاسته فیلم‌هایی غیر شفاف تولید می‌کند که رنگی متمایل به زرد و حالتی کدر دارد. بنابراین استفاده از ترکیباتی که قادر به بهبود ویژگی‌های ظاهری فیلم نشاسته باشد، اثر مهمی در پذیرش این فیلم از سوی مصرف کنندگان خواهد داشت [۲۶]. در این پژوهش اثر افزودن دو ترکیب PVA و MMT بر روی رنگ فیلم نشاسته، از طریق اندازه گیری دو فاکتور روشنایی و زردی، مورد بررسی قرار گرفته است. همانطور که در جدول ۲ مشخص شده است افزودن PVA به فیلم نشاسته تاثیری در دو فاکتور L و b ندارد. همچنین در جدول ۲ اثر غلظت نانورس بر روی رنگ فیلم نشاسته-PVA مورد بررسی قرار گرفته است و مشاهده می‌شود با افزودن ۱٪ MMT به فیلم زیست کامپوزیت نشاسته-PVA، فاکتور L کاهش می‌یابد که بیانگر کاهش روشنایی و شفافیت فیلم نشاسته می‌باشد. با افزایش غلظت MMT در نمونه حاوی ۳٪ MMT، فاکتور L افزایش یافته که نشانگر افزایش شفافیت و روشنایی فیلم زیست کامپوزیت می‌باشد. نمونه‌های حاوی ۵ و ۷٪ MMT نیز تفاوت معنی داری با نمونه شاهد نشان نمی‌دهند بنابراین مناسب ترین غلظت نانورس برای بهبود ویژگی شفافیت و روشنایی فیلم نشاسته، غلظت ۵ و ۷٪ می‌باشد. افزودن نانورس اثر معنی داری بر روی پارامتر b و در نتیجه زردی فیلم ندارد. بنابراین افزودن نانورس به فیلم نشاسته، اثر سویی در کاهش شفافیت فیلم‌های نشاسته نداشته و حتی آن را نسبت به فیلم شاهد بهبود می‌دهد که این موضوع شاید به دلیل ماهیت ابری و کدر خود فیلم نشاسته باشد.

۳-۵- آزمون زاویه تماس

آزمون زاویه تماس به منظور تشخیص اثر PVA و MMT بر آبدوستی سطحی فیلم کامپوزیت نشاسته-PVA و زیست نانوکامپوزیت نشاسته-PVA حاوی مقادیر مختلفی نانورس انجام شده و نتایج آن در شکل ۸ آورده شده است. برای انجام این آزمون زاویه تماس در زمان ۰ (لحظه گذاشتن قطره بر سطح فیلم) و ۶۰ ثانیه اندازه گیری شد. بین فیلم‌های مختلف تفاوت معنی داری در زاویه تماس اولیه (زمان ۰ ثانیه) وجود نداشت اما در زاویه تماس ثانویه (زمان ۶۰ ثانیه) تفاوت معنی داری بین فیلم‌های مختلف در سطح احتمال ۵٪ مشاهده شد. زاویه تماس ثانویه برای فیلم شاهد (نشاسته نرم شده) ۲۴/۰۶° بوده و با افزودن PVA به نشاسته به ۳۱/۱۷° و این فیلم (نشاسته-PVA) به طور معنی داری در سطح احتمال ۵٪ با فیلم نشاسته اختلاف دارد. با افزودن MMT زاویه تماس باز هم افزایش یافته و از ۳۱/۱۷° برای فیلم حاوی ۰٪ MMT به ۴۲/۵۵° برای فیلم حاوی ۷٪ MMT می‌رسد. بین فیلم‌های حاوی ۳٪ و ۱٪ MMT در سطح احتمال ۵٪ تفاوت معنی داری مشاهده نمی‌شود اما فیلم حاوی ۷٪ MMT به طور معنی داری در سطح احتمال ۵٪ با این فیلم‌ها تفاوت نشان می‌دهد. افزایش زاویه تماس فیلم نشاسته با افزودن PVA و MMT، بیانگر این واقعیت است که افزودن PVA و MMT به نشاسته، باعث کاهش آبدوستی سطحی فیلم شده و این فیلم تمایل کمتری برای جذب قطره آب نشان داده و در نتیجه زاویه تماس بزرگتری را نشان می‌دهد. این نتایج با نتایج مagalhaes و آندرد [۲۴] همخوانی دارد و آنها نشان دادند افزودن نانورس به فیلم نشاسته باعث کاهش ویژگی آبدوستی فیلم نشاسته می‌شود.



شکل ۸ زاویه تماس اولیه و ثانویه فیلم‌های مختلف (نمونه‌های با حروف مختلف در سطح ۵٪ اختلاف معنی داری دارند)

نانورس از نوع ورقه ای می باشد. نتایج رنگ سنجی نشان داد که افروden PVA تاثیری بر روی روشنایی و زردی فیلم نشاسته ندارد. در حالیکه افروden نانورس باعث بهبود شفافیت فیلم نشاسته PVA شده و نمونه های حاوی ۵ و ۷٪ MMT بهترین فیلم را از لحاظ شفافیت تولید نمودند؛ افزودن MMT بر روی زردی فیلم اثر معنی داری نداشت.

۵- منابع

- [1] Tharanathan, R. N., 2003. Biodegradable films and composite coatings past, present and future. *Trends Food Sci Tech*, 14 , 71-78.
- [2] Avella, M., De Vlieger, J. J., Errico, M. E., Fischer, S., Vacca, P., GraziaVople, M., 2005. Biodegradable starch clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chem*, 93, 467-474.
- [3] Flieger, M., Kantovora, M., Prell, A., Rezanka, T., Votruba, J., 2003. Biodegradable plastics from renewable sources. *Folia Microbiol*, 48, 1, 27-44.
- [4] Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., Entezami, A. A., 2010. Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. *Int J Biol Macromol*, 46 , 1-5.
- [5] Majdzadeh Ardakani, K., Navarchian, A. H., Sadeghi, F., 2010. Optimization of mechanical properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Carbohydr Polym*, 79 , 547-554.
- [6] Dean, K., Yu, L., Wu, D. Y., 2007. Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch clay nanocomposites. *Compos Sci Technol*, 67 , 413-421
- [7] Bendahou, A., Kaddami, H., Dufresne, A., 2010. Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles' morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites. *Eur Polym J*, 46, 609-620.
- [8] nanocomposites: A review. Handbook of biodegradable polymeric materials and their applications, 1, 1-45.
- [9] Kampeerapappun, P., Srikulkit, K., Pentrakoon, D., 2004. Preparation of Cassava Starch/MontmorilloniteNanocompositeFilmJournal of Science Research. Chula University, 29, 2, 183-197.
- [10] Yu, J. H., Wang, J. I., Wu,X., Zhu, P. X., 2008. Effect of Glycerol on Water Vapor Sorption and Mechanical Properties of

جدول ۲ اثر افزودن PVA و نانورس بر روی پارامترهای رنگی

b	L	نوع فیلم
۸±۰/۸۱a	۷۰/۱۴±۰/۸۹ a,b	PS
۸۵۷±۰/۷۸a	۷۰/۲۸±۰/۷۵a	PS-PVA
۹۱۴ ±۰/۶۹a	۶۸/۱۴±۰/۶۹c	PS-PVA-MMT 1%
۹±۰/۵۷a	۶۹/۱۴±۰/۸۹b	PS-PVA-MMT 3%
۷۲۸±۰/۹۵a	۷۰±۱/۱۵a,b	PS-PVA-MMT 5%
۹±۰/۵۷a	۶۹/۵۷±۰/۷۸a,b	PS-PVA-MMT 7%

اعداد پس از \pm ، انحراف معیار حاصل از هفت تکرار می باشند که به همراه میانگین داده ها داده شده اند. نمونه های با حروف مختلف، در سطح ۵٪ اختلاف معنی داری دارند

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش برای بهبود ویژگی های فیلم نشاسته از PVA و MMT استفاده شده و اثر PVA و سطوح مختلف روی ویژگی های سطحی و بازدارندگی فیلم های بیوکامپوزیت MMT-PVA و بیونانوکامپوزیت نشاسته PVA مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد افزودن این دو ترکیب باعث بهبود ویژگی های بازدارندگی فیلم های بر پایه نشاسته می شود. همچنین افزایش محتوای نانورس، باعث بهبود ویژگی های بازدارندگی فیلم های بیونانوکامپوزیت می شود. به طوری که میزان جذب آب و WVP فیلم های نشاسته با افزایش محتوای نانورس کاهش و مقدار زاویه تماس افزایش یافت. بهبود این ویژگی ها احتمالاً مربوط به ساختار لایه ای MMT و توانایی پخش آن در فاز ماتریس، بالا بودن نسبت بعد آن و در نتیجه برقراری برهم کنش های قوی هیدروژنی بین نشاسته و PVA در بیوکامپوزیت نشاسته PVA و بین نشاسته PVA و نانورس در بیونانوکامپوزیت نشاسته PVA نسبت داده می شود. تصاویر توپوگرافی آزمون AFM نشان داد که افزودن PVA باعث افزایش زبری فیلم نشاسته می شود و نانورس نسبت به PVA اثر کمتری بر روی افزایش زبری فیلم نشاسته دارد. همچنین از آزمون AFM برای تعیین یکنواختی و نوع اختلاط مواد با یکدیگر استفاده شد. نتایج نشان داد تمام ترکیبات، قادرند مخلوط همگنی با یکدیگر تولید نموده و فیلمی یکنواخت تشکیل دهند. همچنین از روی تصاویر فازی و XRD می توان نشان داد که احتمالاً ساختار بیونانوکامپوزیت نشاسته PVA

- [19] Wham Rhim, J., 2007. Natural biopolymer based nanocomposite films for packaging application. *Food Science and Nutrition*, 47, 411-433.
- [20] Park, H. M., 2003. Environmentally friendly polymer hybrids Part I Mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *J Mater Sci*, 38 , 909– 915.
- [21] Cyrus, V. P., Manfredi, L. B., Ton-That, M., Vazquez, A., 2008. Physiacal and mechanical properties of thermoplastic starch/ montmorillonitenanocomposite films. *J Carbohydr Polym*, 73, 55-63.
- [22] Carvalho, A. J. F., De Curvelo, A. A. S., Agnelli, J. A. A., 2001. A first insight on composite of thermoplastic starch and kaolin. *Carbohydr Polym*, 45, 189-194.
- [23] Huang, M., Yu, J. G, Ma, X., Peng, J., 2005. High performance biodegradable thermoplastic starch- EMMT nanoplastics. *Polymer*, 46, 3157-3164.
- [24] Magalhaes, N. F., Andrade, C. T., 2009. Thermoplastic corn starch clay hybrids: effect of clay type and content on physical properties. *Carbohydr Polym*, 75, 712-718.
- [25] Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., Zahedi, Y., 2009. Biodegradable edible biopolymers in food and drug packaging. Tehran Polytechnic Press.
- [26] Almasi, H .2008. Properties of starch-CMC- nanoclay nanocomposites. Thesis for MSc, Tabriz university.
- Starch/Clay Composite Films. *Starch*, 60, 257-262.
- [11] Pandey, J. K., Singh, R. P., 2005. Green Nanocomposites from RenewableResources: Effect of Plasticizer on the Structure and Material Properties of Clay-filled Starch. *Starch*, 57, 8-15.
- [12] Tang, X, 2008. Use of extrusion for synthesis of starch clay nanocomposites for biodegradable packaging films. Thesis for degree of philosophy doctor, Food Science Institute, College of Agriculture, Kansas state university, Manhattan, Kansas.
- [13] Majdzadeh. A., Nazari, B., 2010. Improving the mechanical properties of thermoplastic starch/poly(vinyl alcohol)/clay nanocomposites. *Compos Sci Technol*, 70, 1557-1563.
- [14] Ramaraj, B., 2007. Crosslinkedpoly(vinyl alcohol) and starch composite films. II. Physicomechanical, thermal properties and swelling studies. *J Appl Polym Sci*. 103, 909-916.
- [15] Angles, M. N., Dufresne, A., 2001. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. *Macromolecules*, 34, 2921-2931.
- [16] Bolin, H.R., and Huxsoll, C.C. 1991. Control of minimally processed carrot (*Ducuscarota*) surface discoloration caused by abrasion peeling. *J Food Sci*, 56, 416- 418.
- [17] Huang, M. F., Yu, J. G., Ma, X. F., 2004. Studies on the properties of montmorillonite reinforced thermoplastic starch composites. *Polymer*, 45, 7017-7023.
- [18] Cao, X., Chen, Y., Chang, P. R., Muir, A. D., Falk, G., 2008. Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. *Express Polymer letters*, 2, 502-510.

Properties of sodium montmorillonite-starch based bionanocomposites: Surface topography, moisture absorption, contact angle, color properties

Ghanbarzadeh, B.¹*, Noshirvani, N.²

1. Associated Professor of Food Engineering, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

2. ph.D. student. Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

(Received: 90/7/12 Accepted: 91/9/20)

In this research, starch - poly vinyl alcohol –nanoclay nanocomposites made from casting method and the effects of poly vinyl alcohol (PVA) and nanoclay (MMT) on the morphological and roughness properties, were studied. Afterward the effects of adding PVA and MMT content on the barrier properties have investigated. The results from atomic force microscopy (AFM) showed that, adding of PVA, increased the roughness of starch film, while adding MMT decreased its roughness. The results from moisture absorption showed that starch film show the highest moisture absorption (86.25%) after 72 h and with adding PVA the moisture absorption decreased to 69.73%. with adding of MMT, the moisture absorption decreased too and the lowest content was in 7% of MMT content (48.4%). The results from contact angle test confirmed the results from moisture absorption and showed that adding of PVA increased the contact angle from 24.06° to 31.17° after 60 second. With adding of MMT the contact angle increased significantly from 31.17° to 42.55° for starch-PVA-0% MMT and starch-PVA-7% MMT films. The colorimetry showed that PVA didn't affect hunter parameter but MMT increased the transparency of starch-PVA films and the optimum content for transparency were 5 & 7% MMT contents.

Keywords: Starch film, Sodium montmorillonite, Poly vinyl alcohol, Properties

* Corresponding Author E-Mail Address: Ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir