

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

Низкочастотные осцилляции в прямом осмотическом процессе в мембране с наноразмерными порами

Г.И. Лапушкин, В.Ю. Стожков

О существовании низкочастотных колебаний (1–10 Гц) в некоторых режимах мембранных процессов (обратный осмос, электроосмос, биоосмотические явления, топливные элементы) известно уже давно. Хотя осцилляции являлись только сопутствующим эффектом осмотических процессов в мембранах, тем не менее многие исследователи отмечали подобные особенности. Авторами настоящей статьи впервые были обнаружены колебания давления в осмотической ячейке в процессе прямого осмоса. В осмотических процессах перечисленных типов присутствует существенное влияние внешних факторов (например, наложенное внешнее электрическое поле) — но в процессе прямого осмоса таких факторов нет. Последнее позволяет утверждать, что осцилляции — следствие свойств именно самой мембраны и происходящего в ней транспорта воды внутрь ячейки, и исходя из этого можно лучше понять механизмы протекания процессов в мембране.

Ключевые слова: осмос, осмотические осцилляции, мембранный транспорт

PACS numbers: 82.39.Wj, 87.16.dp

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2023.06.039365>

Содержание

1. Введение (989).
2. Особенности механизма осцилляций (990).
3. Методика эксперимента (990).
4. Теоретическое описание (990).
5. Научная значимость наблюдения осцилляций в прямом осмотическом процессе (992).
6. Актуальность проблемы, направление дальнейших исследований (992).

Список литературы (993).

1. Введение

Низкочастотные колебания давления и концентрации в осмотических процессах описаны во многих публикациях, причём изначально они были замечены в электроосмотических процессах как колебания протекающего тока [1–9], имеются также сообщения о подобных явлениях на биологических мембранах [10, 11] и на мембранах топливных ячеек [12].

В дальнейшем появились работы, где не только отмечалось наличие низкочастотных колебаний в обратно-

осмотических процессах, но и были сделаны предположения, что подобные процессы могут иметь два стационарных режима диффузии вещества, на которые накладываются низкочастотные колебания [6, 7]. Причём во всех работах типичное значение частоты составляет 0,1–2 Гц, редко немного больше, но также наблюдались частоты 0,01 Гц. Колебания имеют различную форму, а иногда несимметричные скачки. На рисунке 1 приведён пример такого процесса, причём, как можно увидеть, значительное изменение протекающего тока может пол-

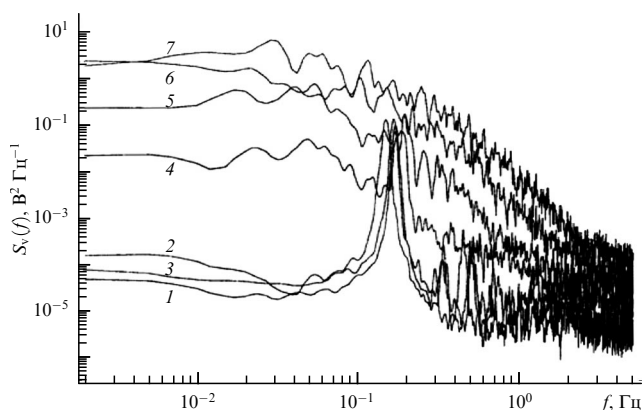


Рис. 1. Спектры мощности флуктуации потенциала, измеренные в растворе NaCl (50 мМ) с добавлением 6 % глицерина при разных плотностях тока: 1 — 1,3 мА см⁻², 2 — 2,5 мА см⁻², 3 — 5,0 мА см⁻², 4 — 7,5 мА см⁻², 5 — 10,0 мА см⁻², 6 — 12,5 мА см⁻², 7 — 15,0 мА см⁻². Хорошо видно, что при слабых токах имеются колебания с частотой около 0,1 Гц с большой амплитудой, но при увеличении тока остаётся только шум [5].

Г.И. Лапушкин^(*), В.Ю. Стожков

Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет),
Институтский пер. 9, 141701 Долгопрудный, Московская обл.,
Российская Федерация
E-mail: ^(*)Lapushkin.GI@mipt.ru

Статья поступила 12 июня 2022 г.,
после доработки 7 мая 2023 г.

ностью прекратить колебательный процесс, т.е. осцилляции возникают не всегда.

В публикациях [2–5, 8, 13, 14] содержатся различные математические модели процессов, описывающие колебания, качественно, а также по порядку величины похожие на экспериментально обнаруженные. Анализ моделей показывает, что подобные осцилляции возникают не во всех режимах осмотического процесса — а только при некотором сочетании параметров. Эти колебания ограничены по амплитуде, частоте, области появления, что облегчает поиск причин и сравнение эксперимента с моделью.

Детально обзор осцилляционных процессов изложен в работе [15].

2. Особенности механизма осцилляций

Причинами возникновения колебаний считают самые разные особенности, в том числе различную проводимость мембранных пор для небольших молекул растворителя и крупных гидратированных молекул растворённого вещества, что приводит к неустойчивости транспорта растворителя сквозь пору (для крупных пор). Подобные эффекты могут возникать также при наличии в мембранах малого числа крупноразмерных пор (сравнимых по размеру с гидратированными ионами).

Если говорить о биологических мембранах, то в них вообще затруднительно выделить какой-либо один механизм ввиду крайней сложности изучаемых объектов и протекающих в них процессов [16].

В свою очередь размеры пор могут быть как небольшими, сравнимыми с размером отдельных молекул, так и очень крупными — хотя и в том и в другом случае были обнаружены колебания, трудно ожидать, что механизмы возникновения колебаний могут быть одинаковыми ввиду такого различия начальных условий.

Даже при наличии условий для возникновения колебаний (например, бистабильное состояние потока через пору) должны реализовываться ещё и условия синхронизации таких микроколебаний для разных пор, чтобы возникли заметные макроколебания, которые мы видим на опыте. Этот механизм далеко не очевиден; в [4, 5] сделано предположение, что взаимодействие микроколебаний, приводящее к наличию макроколебаний, вызывается микронеоднородностями потоков раствора вдоль поверхности мембраны. Была выполнена экспериментальная проверка наличия такого механизма — измерялись токи в 16 точках мембраны, что позволило убедительно продемонстрировать наличие неоднородностей, которые перемещались по поверхности мембраны (рис. 2).

3. Методика эксперимента

Установка для измерения осмотического давления представляет собой заполненный дистиллированной водой термостат LOIP LT-300 с размещённой в нём кубической осмотической ячейкой, заполненной исследуемым раствором. Термостат позволяет поддерживать температуру в ванне и ячейке с точностью $0,2^\circ\text{C}$.

На вертикальных открытых гранях куба размещены полиамидные мембраны TW30 1812-50 производства FilmTec Corporation (США) с размером пор $1\text{--}3\text{ \AA}$, используемые в бытовых фильтрах обратного осмоса. Мембраны зажаты металлическими решётками с отвер-

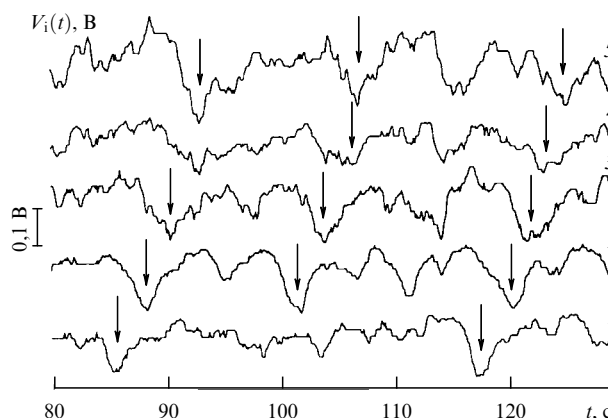


Рис. 2. Фрагменты временных рядов для того же раствора, что и на рис. 1, полученные с электродов, расположенных на разной высоте от нижней границы мембраны: 1 — 5,5 мм, 2 — 6,5 мм, 3 — 7,5 мм, 4 — 8,5 мм. Характерные особенности отмечены стрелками. Как видно, эти особенности перемещаются в жидкости, что может свидетельствовать о корреляции микросостояний пор в мембране с помощью прилегающих слоёв жидкости [5].

ствиями диаметром 2 мм. Толщина селективного полимерного слоя мембраны порядка $0,2\text{ мкм}$. Общая площадь мембран около 100 см^2 .

В верхнюю грань кубической ячейки вмонтированы датчик давления ПД100И-ДВ0,1-121-0,25 и термометр сопротивления Pt-100 производства ООО ПО ОВЕН (Россия). Данные с датчика подаются на компьютер. Установка позволяет опрашивать датчики и обрабатывать информацию с периодом до 1 мс.

Для создания избыточного гидростатического давления в ячейке до 1 атм в блок заполнения ячейки включён узел нагнетания раствора, собранный на перистальтическом насосе НА1В06ТУ (Shenzhen, КНР) с коллекторным двигателем постоянного тока. Установление скорости подачи осмотика в ячейку осуществляется плавным изменением напряжения питания насоса с помощью регулятора напряжения на MOSFET-транзисторе (Metal-Oxide-Semiconductor-Field-Effect Transistor).

Таким образом, установка позволяет задать в осмотической ячейке различные уровни давления, чтобы можно было снимать кинетические кривые в различных рабочих диапазонах, в том числе при разных температурах (до 80°C). Промывка ячейки и подача при необходимости свежего раствора производятся автоматически с помощью насоса.

В ходе прямых измерений осмотических явлений в растворах гексацианоферрата (II) калия [17] нами наблюдались осцилляции вблизи равновесного значения давления $\Delta P \approx 200\text{ Па}$ (рис. 3).

4. Теоретическое описание

Предлагаемая нами модель, описывающая осцилляции в осмотическом процессе, основана на предположении, что молекула растворителя преодолевает препятствия в микропоре аналогично квантовой частице, проходящей над барьером.

Эта модель применима только для материалов с очень малыми размерами пор (в нашем случае использовались именно такие мембраны). Следует заметить, что концепции, развитые в некоторых других моделях [13], в

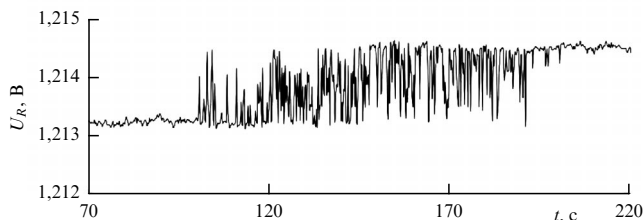


Рис. 3. Временная зависимость напряжения на сопротивлении 100 Ом при подключении в режиме токовой петли 4–20 мА преобразователя давления ОВЕН ПДИ-100 (модель 121), измеряющего давление в герметичной осмотической ячейке. Стабилизированное напряжение питания преобразователя 24 В [17].

наших условиях неприменимы ввиду очень малого размера пор используемых нами мембран.

Поскольку при прохождении молекул воды сквозь поры данной мембраны мы имеем дело с системой, имеющей геометрические размеры, сравнимые с де-Бройлевской длиной волны $\lambda_{дв}$ проникающей частицы (для молекулы воды при комнатной температуре $\lambda_{дв} \sim h/\sqrt{m_{H_2O}k_B T} \cong 0,6 \text{ \AA}$, где k_B — постоянная Больцмана), вполне разумно учитывать волновые свойства движущихся через барьер частиц.

Так как изменение параметров среды при осмотическом процессе происходит достаточно медленно по сравнению с временем прохождения частицы через мембрану (полный набор давления занимает более 1 сут), процесс можно описать стационарным уравнением Шрёдингера. Транспорт молекул воды через мембрану рассматриваем как прохождение над потенциальным барьером, высота которого принимается равной разности химических потенциалов газообразной и жидкой воды: $\Delta\mu = \mu_{vap} - \mu_{liq} \approx 0,5 \text{ эВ}$. Последняя оценка основана на том факте, что молекулы в жидкой воде существуют в виде многочастичных динамических кластеров [18], в которых водородные связи образуются и рвутся в течение малого времени. Ассоциаты ввиду их значительных размеров не могут участвовать в транспорте для мембран с такими малыми ячейками — поэтому мы считаем, что транспорт происходит за счёт одиночных молекул, имеющих достаточно большую энергию.

Таким образом, на энергетической диаграмме у нас есть три области: область растворителя с химическим потенциалом μ_0 , равным химическому потенциалу жидкой воды; область барьера шириной d , где химический потенциал выше на $\Delta\mu$, и область ячейки, содержащей раствор, где химический потенциал зависит от концентрации растворённого вещества и давления в ячейке. Поскольку концентрация раствора в ячейке меняется очень слабо в прямом осмотическом процессе, основной вклад в увеличение химического потенциала обеспечивается возрастанием давления в ячейке. Из определения химического потенциала следует, что в изотермических процессах $d\mu = v dP$, где v — молекулярный объём воды, отсюда для химического потенциала μ_{sol} раствора в ячейке получаем $\mu_{sol}(t) = \mu_{sol}(0) + vP(t)$ или $\mu_{sol}(t) = \mu_0 - v(P_{osm} - P(t)) = \mu_0 - v\Delta P(t)$.

Процессы надбарьерного прохождения хорошо изучены в квантовой механике, для барьера нашего типа можно взять готовое решение, например, из [19]. Если учесть, что μ_0 и $\mu_{sol}(t)$ близки по величине (так как осцилляции возникают вблизи равновесия), то для коэффициента прохождения D можно, согласно [19], на-

писать

$$D = \frac{1}{1 + [(k_1^2 + k_2^2)^2 / (4k_1^2 k_2^2)] \sin^2(k_2 d)}.$$

Здесь введены обозначения

$$k_1 = \frac{\sqrt{2m\Delta\mu}}{\hbar}, \quad k_2 = \frac{\sqrt{2mv(P_{osm} - P(t))}}{\hbar}.$$

После простых преобразований получаем окончательную формулу:

$$D = \frac{1}{1 + \Delta\mu / (4\Delta P(t)) \sin^2(k_2 d)}.$$

Так как $\Delta\mu \gg \Delta P$ вблизи положения равновесия, коэффициент прохождения отличен от нуля только тогда, когда синус равен нулю. Отсюда следует

$$\frac{2mv\Delta P d^2}{\hbar^2} = \pi^2 n^2,$$

где n — целое число. Для поиска периода осцилляций можно продифференцировать это уравнение по времени, тогда в его левой части появляется производная от среднего давления по времени (без учёта осцилляций), а в правой — произведение $n dn/dt$. В последнем выражении величину n можно получить из предыдущей формулы, а производная от n по времени означает по смыслу частоту осцилляций. Тогда окончательная формула для периода осцилляций принимает вид

$$T = \frac{\pi\hbar}{d dP/dt} \sqrt{\frac{2\Delta P}{mv}}. \quad (1)$$

Осцилляции обнаруживаются вблизи положения равновесия, поэтому можно принять среднее значение $\Delta P \approx 2000 \text{ дин см}^{-2}$ в области, где обнаружены осцилляции. Значение средней скорости нарастания давления в области наличия осцилляций в экспериментах составило примерно $dP/dt \approx 50 \text{ дин см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, эта скорость практически постоянна в области наличия осцилляций. Отсюда оценка периода колебаний даёт величину 0,7 с, близкую к наблюдаемой.

Важно отметить, что колебания обнаруживаются только в узком диапазоне внешних параметров. Поскольку трудно ожидать сильного изменения проводимости поры и её внутреннего устройства при небольшом изменении внешних параметров, скорее всего, появление или отсутствие колебаний связаны с согласованием фазы микроколебаний в различных порах. Макроскопические колебания при наличии микроскопических осцилляторов возможны только при условии существования кооперативных явлений, когда скачкообразная смена состояний одного элемента стимулирует изменение состояний ближайших соседей. То есть даже при условии наличия бистабильной проводимости пор далеко не всегда может возникнуть резонанс в макроскопической проводимости мембраны. Осмотический процесс может просто усреднить различия в проводимости отдельных пор без каких-либо заметных макроколебаний — как это, по всей вероятности, чаще всего и происходит.

В силу сказанного выше любая модель макроскопических осмотических осцилляций обязательно должна учи-

тывать механизмы синхронизации микроскопических колебаний в порах — особенно это важно в случае пор относительно больших размеров.

В частности, при дальнейшем развитии предложенной нами модели желательнее учесть механизмы кооперативного взаимодействия, которые поддерживают узкий диапазон частот. Например, как и в [4, 5], можно учесть макроколебания вдоль поверхности мембраны, тогда осцилляции могут возникнуть только при совпадении частотных характеристик проводимости поры и допустимых частот околоповерхностных вихрей.

5. Научная значимость наблюдения осцилляций в прямом осмотическом процессе

Исходя из большого разнообразия мембранных процессов априори сложно было бы предполагать единый механизм осцилляций при разных видах осмотических процессов.

Нами впервые было обнаружено явление осцилляций давления (см. рис. 3) в виде наличия малых низкочастотных колебаний при прямых осмотических процессах с амплитудой 50–80 Па [17]. Колебания наблюдались в узком диапазоне давлений вблизи равновесия для растворов гексацианоферрата калия(II) при концентрациях в пределах 1,5–4,0 г л⁻¹.

Это достаточно важное наблюдение, поскольку прежде колебания фиксировались для электроосмоса, обратного осмоса топливных элементов, ультрафильтрационных мембран и биологических мембран — процессов существенно более сложных, чем просто осмос, исходя из количества действующих факторов (электрический ток, приложенное внешнее давление — а в случае биологических объектов высокая сложность как самой мембраны, так и связанных с ней многоканальных биохимических процессов).

Нам впервые удалось обнаружить осцилляции при прямом осмосе, а это процесс, связанный только со свойствами мембраны в отсутствие каких бы то ни было внешних факторов, кроме различия химических потенциалов по разные стороны мембраны.

Если предположить, что для осцилляций в различных мембранных процессах существует единый механизм, то в рамках этого предположения мы можем считать колебания следствием свойств именно самой мембраны и протекающих в ней осмотических процессов. Тогда различного рода воздействия внешних факторов в различных осмотических процессах надо рассматривать как дополнительные, влияющие на параметры осцилляций.

Предположение о существовании единой основы механизма осцилляций в различных мембранных процессах можно сделать на основе того, что осцилляции для разных процессов имеют заметное сходство: они возникают в узком диапазоне параметров, имеют частоты порядка 1 Гц, форма колебаний явно не синусоидальная, а, скорее, похожа на резкие скачки при наличии бистабильного состояния.

Полученный нами результат даёт возможность предполагать: эффект макроколебаний низкой частоты можно считать свойственным процессам в самой мембране в некоторых (достаточно узких) интервалах концентрации и давления.

Как следует из формулы (1), по мере приближения к равновесию ($\Delta P \rightarrow 0$) период осцилляций должен умень-

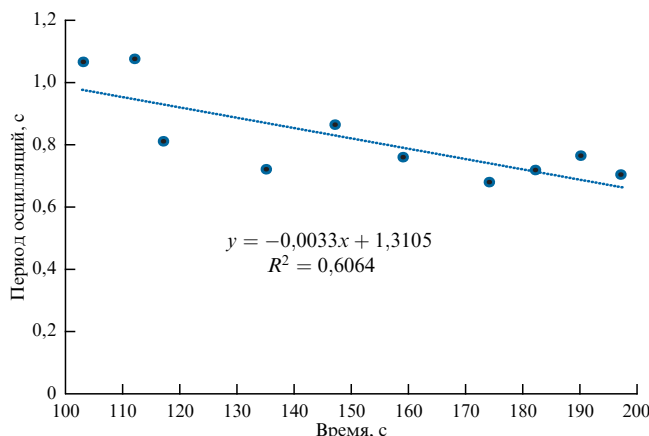


Рис. 4. Зависимость периода осцилляций от времени, шкала времени по оси абсцисс соответствует времени на рис. 3. Линия тренда получена с помощью метода наименьших квадратов, уравнение тренда и значение коэффициента детерминации приведены на рисунке.

шаться. Из наших результатов сложно получить точное численное значение частоты, но можно грубо оценить экспериментально полученное снижение периода примерно в 1,3 раза с момента начала осцилляций до их исчезновения (рис. 4). Оценку затрудняет тот факт, что осцилляции не везде периодичны, особенно перед их исчезновением. Фактически для получения зависимости периода осцилляций от времени не удалось подобрать простого алгоритма извлечения величины периода из экспериментальных данных, поэтому просто вручную выбирались области, в которых имелось несколько достаточно регулярных колебаний, и определялся их средний период — таким образом получен график на рис. 4. Для использования численного фурье-анализа необходимо больше исходных данных.

Из графика, приведённого на рис. 4, невозможно получить надёжные численные данные, однако снижение величины периода осцилляций достаточно заметно — тем самым косвенно подтверждается применимость нашей модели.

Сформулированное предположение о едином базовом механизме для осцилляций при осмотических процессах может не относиться к осцилляциям на биологических мембранах, так как частоты там обычно ниже в 100–1000 раз и механизмы вполне могут быть другими. Согласно данным [6], для биологической мембраны имеется сильная зависимость частоты осцилляций от объёмной скорости потока. К сожалению, по данным статьи [6] сложно понять, соответствует ли такая зависимость нашей модели, или, наоборот, противоречит; вывод зависит от деталей эксперимента, которых в публикации нет.

6. Актуальность проблемы, направление дальнейших исследований

Зависимость амплитуды и частоты колебаний от каких-либо параметров (давление, концентрация, температура, состав) может также дать важную информацию о внутреннем механизме мембранных процессов. Пока, судя по литературным данным, такая зависимость слабо изучена. Тем не менее существуют работы, в которых изучалась зависимость колебаний от различ-

ных параметров в случае электроосмоса [4, 5]. Из полученных данных можно сделать вывод, что осцилляции при электроосмосе не только зависят от величины тока, но и при достаточно большом токе они могут полностью отсутствовать, проявляясь, например, как фликкер-шумовые эффекты. В тех же работах изучен спектральный состав гармоник подобной генерации и сообщается о зависимости спектра генерации от формы мембраны.

Крайне мало литературных данных о зависимости частоты осцилляций от параметров осмотической системы (разность давлений, скорость нарастания давления, температура). Но подобные данные могут дать ключ к модели таких осцилляций, поэтому мы планируем наращивать такие данные на своей установке.

С практической точки зрения изучение осмотических колебаний может дать нам тонкий и чувствительный инструмент для изучения свойств мембраны. Можно ожидать, что низкочастотные колебания давления в свою очередь могут влиять на проводимость мембраны. В литературе описано немало успешных попыток влиять на свойства мембраны с помощью ультразвука [20] и переменного тока [21, 22] — но до сих пор не делалось попыток использовать низкочастотные колебания для воздействия на процессы прямого осмоса. Колебательные системы обычно сильно реагируют на частоты, близкие к их собственному резонансу, поэтому есть смысл проверить эту гипотезу экспериментально.

Существуют работы по применению низкочастотных колебаний (порядка 10 Гц) для разделения на мембранах [23], но, поскольку размер пор мембраны составляет 2–20 мкм, здесь мы имеем дело уже не с осмотическими процессами, а с ультрафильтрацией. Также проводились успешные опыты по изучению влияния колебаний низкой частоты на обратноосмотические процессы [22, 24, 25], а значит, есть основания для предположения, что колеба-

ния низкой частоты могут влиять и на прямой осмотический процесс.

Список литературы

1. Teorell T J. *Gen. Physiol.* **42** 831 (1959)
2. Langer P, Page K R, Weidner G *Biophys. J.* **36** 93 (1981)
3. Gedalin K. *Physica D* **110** 154 (1997)
4. Будников Е Ю и др. *Журн. физ. химии* **73** 198 (1999); Budnikov E Yu et al. *Russ. J. Phys. Chem.* **73** 147 (1999)
5. Будников Е Ю и др. *Электрохимия* **37** 95 (2001); Budnikov E Yu et al. *Russ. J. Electrochem.* **37** 80 (2001)
6. Kanamori T et al. *J. Membrane Sci.* **184** 287 (2001)
7. Тихонов Н А, Токмачев Н Г *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия* (6) 33 (2010); Tikhonov N A, Tokmachev M G *Moscow Univ. Phys. Bull.* **65** 460 (2010)
8. Li H, Jian Y *Int. J. Heat Mass Transfer* **115** 703 (2017)
9. Ito T et al. *J. Membrane Sci.* **448** 231 (2013)
10. Saraiva G F R, Souza G M *Procedia Environment. Sci.* **29** 55 (2015)
11. Oglecka K et al. *eLIFE* **3** e03695 (2014)
12. Sanchez D G et al. *J. Electroanal. Chem.* **649** 219 (2010)
13. Тихонов Н А *Журн. физ. химии* **84** 1506 (2010); Tikhonov N A *Russ. J. Phys. Chem. A* **84** 1369 (2010)
14. Jin Z-H *Microvascular Res.* **133** 104097 (2021)
15. Rastogi R P, Srivastava R C *Adv. Colloid Interface Sci.* **93** 1 (2001)
16. Шахиджанов С С и др. *УФН* **189** 703 (2019); Shakhidzhanov S S et al. *Phys. Usp.* **62** 660 (2019)
17. Тропинина А Д и др., в сб. *Труды 63-й Всероссийской научной конф. МФТИ 23–29 ноября 2020. Фундаментальная и прикладная физика* (М.: МФТИ, 2020) Секция Общей физики, с. 233
18. Wang L et al. *Sci. Adv.* **9** eadf8488 (2023)
19. Драгунов В П, Неизвестный И Г, Гридчин В А *Основы наноэлектроники* (Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2000) с. 18
20. Goula A M, Kokolaki M, Daftsiou E *Food Bioproducts Process.* **105** 157 (2017)
21. Misra J C, Chandra S, Herwig H J. *Hydrodyn.* **27** 350 (2015)
22. Sadek S H, Pinho F T J. *Non-Newtonian Fluid Mech.* **266** 46 (2019)
23. Ullah A et al. *Desalination* **491** 114428 (2020)
24. Horie T et al. *J. Membrane Sci.* **554** 134 (2018)
25. Li N et al. *J. Mater. Chem. A* **11** 297 (2023)

Low-frequency oscillations in the direct osmotic process in a membrane with nanosized pores

G.I. Lapushkin^(*), V.Yu. Stozhkov

Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University),
Institutskii per. 9, 141701 Dolgoprudny, Moscow region, Russian Federation
E-mail: ^(*) Lapushkin.GI@mipt.ru

The existence of low-frequency oscillations (1–10 Hz) in some modes of membrane processes (reverse osmosis, electroosmosis, bioosmotic phenomena, and fuel cells) has long been known. Although oscillations are only an accompanying effect of osmotic processes in membranes, many researchers noted such phenomena in their studies. We were the first to discover pressure fluctuations in an osmotic cell during direct osmosis. In the above osmotic processes, there is a significant impact of external factors (e.g., a superimposed external electric field)—but there are no such factors in the process of direct osmosis, allowing us to assert that oscillations are a consequence of the intrinsic properties of the membrane and the transport of water into the cell that occurs in it, which will allow a better understanding of the mechanisms of the processes in the membrane.

Keywords: osmosis, osmotic oscillations, membrane transport

PACS numbers: 82.39.Wj, 87.16.dp

Bibliography — 25 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **193** (9) 989–993 (2023)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2023.06.039365>

Received 12 June 2022, revised 7 May 2023

Physics – Uspekhi **66** (9) (2023)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2023.06.039365>