

Effect of Lithium Chloride Concentration in Polymer Solution on Structure and Performance of Polyethersulfone Hollow Fiber Membranes for Oily Wastewater Treatment

Yasin Amini Abalvan¹, Amir Mansourizadeh²

1. Corresponding author, Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Gachsaran Branch, Islamic Azad University, Gachsaran, Iran. E-mail: yasin.amini@stu.yu.ac.ir

2. Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Gachsaran Branch, Islamic Azad University, Gachsaran, Iran. E-mail: a.mansourizadeh@iau.ac.ir

Article Info

Article type: research paper

Article history:

Received 3 May 2025

Received in revised form 20

September 2025

Accepted 16 November 2025

Published online 21 December 2025

ABSTRACT

Objective: This study investigates the effect of lithium chloride (LiCl) concentration on the structure and performance of polyethersulfone hollow fiber membranes for the treatment of oily and industrial wastewater. The membranes were fabricated using the phase inversion and wet spinning methods, and different concentrations of LiCl (2 and 4 wt%) were added to the polymer solution.

Materials and methods: The membrane structure was examined using Scanning Electron Microscopy (SEM), and its physical and performance characteristics, including porosity, pore size, water permeability, and oil rejection rate, were evaluated.

Results: The results showed that increasing the LiCl concentration led to the formation of thinner finger-like pores and an increase in their number, thereby improving the surface porosity of the membranes. The membranes containing 4% LiCl exhibited a surface porosity of 437 m²/m³, a pure water flux of 23 L/m²/h, and an oil rejection rate of over 98%, which was attributed to the nanometer-sized pores (36 nm). Furthermore, the addition of LiCl enhanced the mechanical strength of the membranes; the modified membranes with 4% LiCl showed tensile strength of 3.8 MPa (65% higher than membranes without LiCl) and greater resistance to compression (30% flux decline after 3 hours of operation compared to 50% for membranes without LiCl). These mechanical improvements positively impacted the membrane lifespan and the efficiency of the filtration processes.

Conclusions: This study demonstrated that adding LiCl to the polymeric composition improves the structural, functional, and mechanical properties of polyethersulfone membranes, making them a suitable option for separating oil pollutants from industrial wastewater. These membranes can play a significant role in water and wastewater treatment processes, improving efficiency and reducing treatment costs.

Keywords:

oily wastewater treatment
hollow fiber membranes
Polyethersulfone
lithium chloride, permeability
oil rejection

Citation: Amini Abalvan, Mansourizadeh (2025). Effect of Lithium Chloride Concentration in Polymer Solution on Structure and Performance of Polyethersulfone Hollow Fiber Membranes for Oily Wastewater Treatment, Journal of Separation Science and Engineering, 17 (2), 34-48. <http://doi.org/10.22103/jsse.2025.5156>



© The Author(s).

Publisher: Shahid Bahonar University of Kerman

تأثیر غلظت لیتیوم کلراید در محلول پلیمری بر ساختار و عملکرد غشاهای الیاف توخالی پلی‌اتر سولفون برای تصفیهٔ پساب‌های روغنی

یاسین امینی آب‌الوان^۱✉، امیر منصوری‌زاده^۲

۱. نویسنده مسئول، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد گچساران، دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران. رایانامه:

yasin.amini@stu.yu.ac.ir

۲. گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد گچساران، دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران. رایانامه: a.mansourizadeh@iau.ac.ir

چکیده

هدف: این مطالعه به بررسی تأثیر غلظت کلرید لیتیم (LiCl) بر ساختار و عملکرد غشاهای الیاف توخالی پلی‌اتر سولفون (PES) برای تصفیه پساب‌های روغنی و صنعتی می‌پردازد. این غشاهای با استفاده از روش‌های تبدیل فاز و ریسندگی تر تولید شده و غلظت‌های مختلف LiCl (۲ و ۴ درصد وزنی) به محلول پلیمری افزوده شده‌اند.

مواد و روش: ساختار غشاهای با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت و ویژگی‌های فیزیکی و عملکردی آن‌ها از جمله تخلخل، اندازه منافذ، نفوذپذیری آب و میزان پس‌زنی ارزیابی شد.

نتایج: نتایج نشان داد که افزایش غلظت LiCl منجر به شکل‌گیری منافذ باریک‌تر به شکل انگشت و افزایش تعداد آن‌ها شده و در نتیجه تخلخل سطحی غشاهای بهبود یافته است. غشاهای حاوی ۴ درصد LiCl دارای تخلخل سطحی مؤثر ۴۳۷ متر مربع بر متر مکعب، شار آب خالص ۲۳ لیتر بر متر مربع در ساعت و میزان پس‌زنی روغن بیش از ۹۸ درصد بودند که این امر به دلیل وجود منافذ نانومتری با اندازه ۳۶ نانومتر بوده است. علاوه بر این، افزودن LiCl استحکام مکانیکی غشاهای را افزایش داد؛ به طوری که غشاهای اصلاح شده با ۴٪ LiCl دارای استحکام کششی ۳/۸ مگاپاسکال (۶۵٪ بیشتر از غشای بدون LiCl) و مقاومت بیشتر در برابر فشردگی (کاهش ۳۰٪ در شار پس از ۳ ساعت عملیات در مقایسه با ۵۰٪ برای غشای بدون LiCl) بودند. این بهبود خواص مکانیکی به طول عمر بیشتر غشا و کارایی بهتر در فرایندهای فیلتراسیون کمک می‌کند.

نتیجه‌گیری: این مطالعه نشان داد که افزودن LiCl به ترکیب پلیمری، خواص ساختاری، عملکردی و مکانیکی غشاهای پلی‌اتر سولفون را بهبود می‌بخشد و آن‌ها را به گزینه‌ای مناسب برای جداسازی آلاینده‌های روغنی از پساب‌های صنعتی تبدیل می‌کند. این غشاهای می‌توانند نقش قابل توجهی در فرایندهای تصفیه آب و فاضلاب ایفا کنند، بهره‌وری را افزایش داده و هزینه‌های تصفیه را کاهش دهند.

اطلاعات مقاله

نوع مقاله: علمی پژوهشی

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۴۰۴/۰۲/۱۶

دریافت فایل اصلاح شده نهایی: ۱۴۰۴/۰۶/۲۹

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۸/۲۵

انتشار: ۱۴۰۴/۰۹/۳۰

کلمات کلیدی:

تصفیه پساب‌های روغنی

غشاهای الیاف توخالی

پلی‌اتر سولفون

لیتیوم کلراید

تراوایی، پس‌زنی روغن

استناد: امینی آب‌الوان، منصوری‌زاده (۱۴۰۴). تأثیر غلظت لیتیوم کلراید در محلول پلیمری بر ساختار و عملکرد غشاهای الیاف توخالی پلی‌اتر

سولفون برای تصفیهٔ پساب‌های روغنی. نشریه علوم و مهندسی جداسازی، (۲) ۱۷، ۴۸-۳۴، <http://doi.org/10.22103/jsse.2025.5156>



© نویسندگان

ناشر: دانشگاه شهید باهنر کرمان

۱. مقدمه

در عصر حاضر، با توسعه سریع صنایع و گسترش زندگی شهری، آلودگی منابع آبی به یکی از بزرگ‌ترین چالش‌های زیست‌محیطی تبدیل شده است. پساب‌های صنعتی و آلاینده‌های ناشی از فعالیت‌های شهری به‌طور مستقیم وارد منابع طبیعی و آب‌های زیرزمینی می‌شوند و آن‌ها را آلوده و غیرقابل‌استفاده می‌کنند [۱]. این آلودگی نه تنها تهدیدی برای اکوسیستم‌های طبیعی و حیات وحش به‌شمار می‌رود، بلکه سلامت عمومی انسان‌ها را نیز به مخاطره می‌اندازد. طبق گزارش‌های اخیر، منابع آبی آلوده، به‌ویژه در مناطق صنعتی، از مهم‌ترین عوامل بحران‌های زیست‌محیطی جهانی به‌حساب می‌آیند. با توجه به افزایش قوانین سخت‌گیرانه زیست‌محیطی، راه‌حل‌های مؤثرتری برای تصفیه این پساب‌ها ضروری به‌نظر می‌رسد [۲]. پساب‌های صنعتی که در صنایعی نظیر پتروشیمی، صنایع فلزی، داروسازی، خودروسازی و غذایی تولید می‌شوند، حاوی ترکیبات شیمیایی پیچیده و خطرناکی هستند که با روش‌های معمول تصفیه آب، به‌سختی قابل‌حذف‌اند [۳]. از سوی دیگر، حجم عظیم این پساب‌ها و نیاز روزافزون به منابع آبی سالم، ضرورت استفاده از فناوری‌های پیشرفته را بیش‌ازپیش افزایش داده است [۴]. یکی از فناوری‌های نوینی که توجه بسیاری از محققان را به‌خود جلب کرده است، استفاده از فرایندهای غشایی برای جداسازی و تصفیه پساب‌هاست [۵]. غشاهای ویژه‌ای مانند راندمان بالای جداسازی، کاهش مصرف انرژی، نیاز به فضای کم، سهولت استفاده و نگهداری آسان، جایگزین مناسبی برای روش‌های مرسوم تصفیه به‌شمار می‌روند [۶]. با وجود مزایای متعدد غشاهای، یکی از مشکلات اصلی این فناوری، عملکرد پایین در برخی شرایط خاص، مانند شار تراوایی کم و انتخاب‌پذیری محدود است. این مسئله به‌ویژه در مواجهه با ترکیبات پیچیده موجود در پساب‌های صنعتی اهمیت بیشتری پیدا می‌کند. به‌همین دلیل، محققان به‌دنبال توسعه غشاهای جدید با ویژگی‌های بهبودیافته‌اند که بتوانند علاوه‌بر راندمان بالا، مشکلات مرتبط با انتخاب‌پذیری و شار تراوایی را نیز برطرف کنند. یکی از راهکارهای پیشنهادی برای بهبود عملکرد غشاهای، افزودن ترکیبات مختلف به محلول‌های پلیمری پایه است. در این پژوهش، لیتیوم کلراید (LiCl) به‌عنوان یک افزودنی غیرحلال به محلول پلیمری پلی‌اتر سولفون (PES) اضافه می‌شود. لیتیوم کلراید به‌دلیل توانایی‌اش در تنظیم فرآیند جداسازی فازی، می‌تواند به بهبود ساختار غشاهای کمک کرده و منجر به افزایش شار تراوایی و انتخاب‌پذیری آن‌ها شود.

هدف اصلی این پژوهش تهیه محلول‌های پلیمری با غلظت‌های مختلف لیتیوم کلراید و استفاده از آن‌ها برای ساخت غشاهای PES با ساختار بهبودیافته است. با تنظیم غلظت لیتیوم کلراید در این محلول‌ها، امکان تولید غشاهایی با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مطلوب‌تر فراهم می‌شود که می‌تواند به حل چالش‌های پیشین در تصفیه پساب‌های روغنی و صنعتی کمک کند. این رویکرد نه تنها از لحاظ اقتصادی مقرون‌به‌صرفه است، بلکه به‌لحاظ زیست‌محیطی نیز مزایای قابل‌توجهی به‌همراه دارد. بنابراین، مطالعه حاضر تلاش دارد تا با بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف لیتیوم کلراید در محلول‌های پلیمری بر خواص غشاهای PES، راه‌حلی نوین برای تصفیه مؤثر پساب‌های صنعتی و روغنی ارائه دهد. این رویکرد می‌تواند گامی مهم در جهت بهبود فرایندهای تصفیه آب و حفاظت از منابع آبی باشد.

هدف اصلی این پژوهش، بررسی تأثیر LiCl بر ساختار و عملکرد غشاهای الیاف PES برای تصفیه پساب‌های روغنی و صنعتی است. این پژوهش به‌طور خاص به تهیه محلول‌های پلیمری با غلظت‌های مختلف لیتیوم

کلراید (۲ و ۴ در صد وزنی) و استفاده از آن‌ها برای ساخت غشاهای PES با ساختار بهبود یافته می‌پردازد. لیتیوم کلراید به‌عنوان یک افزودنی غیرحلال به محلول پلیمری PES اضافه می‌شود تا به‌واسطه توانایی آن در تنظیم فرآیند جداسازی فازی، ساختار غشاها بهبود یافته و شار تراوایی و انتخاب‌پذیری آن‌ها افزایش یابد.

۲. پیشینه تحقیق

استفاده از افزودنی‌های گوناگون در ساخت غشاهای پلیمری، به‌ویژه نمک‌های غیرآلی مانند لیتیوم کلراید (LiCl)، در سال‌های اخیر توجه بسیاری را به‌خود جلب کرده‌است. این افزودنی‌ها نقش مهمی در کنترل ساختار و عملکرد غشاها ایفا می‌کنند، اما مکانیسم دقیق تأثیر آن‌ها هنوز به‌طور کامل درک نشده‌است. خان و همکاران [۷] در پژوهشی با عنوان «فناوری‌های نوظهور غشایی و سیستم‌های تصفیه ترکیبی برای حذف میکروآلاینده‌ها از پساب» به بررسی چالش‌های حذف آلاینده‌های نوظهور از پساب‌ها پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد که بیوراکتورهای غشایی قادر به حذف تا ۹۰ درصد از آلاینده‌های نوظهور هستند، اما غشاهای اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون معمولی برای حذف میکروآلاینده‌های مضر کافی نیستند. این مطالعه بر نیاز به توسعه غشاهای پیشرفته با انتخاب‌پذیری بالاتر تأکید کرد، اما روش خاصی برای بهبود انتخاب‌پذیری از طریق اصلاح ساختار غشاها ارائه نکرد [۷]. کوسورو و همکاران [۸] رویکرد متفاوتی را با ترکیب نانوذرات اکسید گرافن احیاشده (rGO)/دی‌اکسید تیتانیوم (TiO₂) با پلی سولفون برای ساخت غشاهای ترکیبی به‌کار گرفتند. آن‌ها گزارش کردند که افزودن ۱٫۵ درصد وزنی نانوذرات rGO/TiO₂ به غشاها، بالاترین نفوذپذیری را ایجاد کرد. با این حال، این مطالعه مقایسه‌ای بین غشاهای ترکیبی و غشاهای اصلاح‌شده با افزودنی‌های نمکی مانند LiCl انجام نداد، که می‌توانست بینش‌های ارزشمندی درباره مزایا و معایب هر روش ارائه دهد [۸]. لی و همکاران [۱۱] جنبه کمتر بررسی‌شده تأثیر افزودنی‌های نمکی بر خواص مکانیکی غشاها را مطالعه کردند. آن‌ها نشان دادند که افزودن LiCl نه تنها ساختار متخلخل غشا را بهبود می‌بخشد، بلکه استحکام مکانیکی آن را نیز افزایش می‌دهد. این افزایش استحکام به دلیل توزیع یکنواخت‌تر تنش در ساختار غشا و کاهش نقص‌های ساختاری است. با این حال، مکانیسم مولکولی دقیق این پدیده بررسی نشد و نیاز به مطالعات بیشتری در این زمینه وجود دارد [۱۱]. ژیاو و همکاران [۱۲] تأثیر انواع گوناگون نمک‌های لیتیوم (LiBr، LiCl) و LiNO₃ را بر ساختار و عملکرد غشاهای PES بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که LiCl به دلیل قدرت یونی بالاتر و تأثیر بیشتر بر ویسکوزیته محلول پلیمری، منجر به تشکیل حفره‌های بندانگشتی ظریف‌تر و منظم‌تر می‌شود. با این حال، این مطالعه به بررسی جامع خواص مکانیکی غشاهای تولیدشده نپرداخت، که یک شکاف مهم در پژوهش آن‌ها محسوب می‌شود [۱۲]. وانگ و همکاران [۱۳] مکانیسم تأثیر افزودنی‌های نمکی بر فرآیند جداسازی فازی را مطالعه کردند. آن‌ها دریافتند که افزودن LiCl به محلول پلیمری، هم بر جنبه‌های ترمودینامیکی و هم سینتیکی فرآیند جداسازی فازی تأثیر می‌گذارد. با این حال، مطالعه آن‌ها محدود به غلظت‌های کم LiCl (کمتر از ۲ درصد وزنی) بود و غلظت‌های بالاتر، که می‌توانند تغییرات چشمگیرتری در ساختار غشا ایجاد کنند، بررسی نشدند [۱۳].

لیو و همکاران [۱۴] تأثیر غلظت‌های گوناگون LiCl (۱ تا ۵ درصد وزنی) را بر خواص غشاهای پلی سولفون بررسی کردند. آن‌ها گزارش کردند که با افزایش غلظت LiCl تا ۴ درصد، اندازه حفره‌ها کاهش و تخلخل سطحی افزایش می‌یابد، اما در غلظت ۵ درصد، اثر معکوس مشاهده شد. این نتایج نشان‌دهنده وجود یک غلظت بهینه LiCl است

که فراتر از آن، اثربخشی کاهش می‌یابد. باین‌حال، این مطالعه تنها بر غشاهای تخت متمرکز بود و به بررسی غشاهای الیاف توخالی، که کاربرد گسترده‌تری در صنعت دارند، نپرداخت [۱۴].

چن و همکاران [۱۵] رویکرد جامع‌تری را با بررسی همزمان اثر LiCl و شرایط فرآیند ریسندگی بر خواص غشاهای الیاف توخالی PES در پیش گرفتند. آن‌ها دریافتند که تعامل بین غلظت LiCl و سرعت اکستروژن محلول پلیمری تأثیر قابل توجهی بر ساختار نهایی غشا دارد. نتایج آن‌ها نشان داد که در سرعت‌های اکستروژن بالاتر، تأثیر LiCl بر تشکیل حفره‌های بندانگشتی کاهش می‌یابد. این یافته‌ها اهمیت در نظر گرفتن متغیرهای فرآیند در کنار ترکیب محلول پلیمری را نشان می‌دهد [۱۵].

با مرور پیشینه تحقیق، مشاهده می‌شود که اگرچه مطالعات متعددی در زمینه تأثیر LiCl بر ساختار و عملکرد غشاهای پلیمری انجام شده است، اما شکاف‌هایی در درک جامع این پدیده وجود دارد. به‌ویژه، مطالعات محدودی به‌طور همزمان به بررسی تأثیر غلظت‌های گوناگون LiCl بر ساختار، عملکرد و خواص مکانیکی غشاهای الیاف توخالی PES پرداخته‌اند. همچنین، کاربرد این غشاهای اصلاح شده در تصفیه پساب‌های روغنی صنعتی به‌طور خاص کمتر مورد توجه قرار گرفته است. پژوهش حاضر با هدف پر کردن این شکاف‌ها، به بررسی اثر غلظت‌های ۲ و ۴ درصد وزنی LiCl بر ساختار و عملکرد غشاهای الیاف توخالی PES برای تصفیه پساب‌های روغنی می‌پردازد و تلاش دارد تا با ارائه داده‌های تجربی، به بهبود کارایی این غشاها در کاربردهای صنعتی کمک کند.

۳. روش پژوهش

۳.۱. مواد مصرفی

برای تهیه محلول پلیمری و ساخت غشاها از PES و LiCl به‌عنوان افزودنی استفاده شد. همچنین، از حلال ان-متیل پیرولیدون (NMP) برای تهیه محلول‌های پلیمری بهره گرفته شد. پلی‌اتر سولفون به‌دلیل مقاومت حرارتی و شیمیایی بالا، پلیمری مناسب برای کاربردهای مهندسی در فرایندهای جداسازی است. لیتیوم کلراید به‌عنوان یک افزودنی غیرحلال برای بهبود ساختار متخلخل غشاها و تسریع در فرآیند جداسازی فازی به‌کار رفت.

۳.۲. تهیه محلول پلیمری

ساختار و کارایی نهایی غشاها به‌شدت تحت تأثیر ترکیب محلول پلیمری است. در این پژوهش، محلول‌های پلیمری با ترکیب ۱۸ درصد وزنی PES، ۲ یا ۴ درصد وزنی LiCl و بقیه NMP تهیه شدند. ابتدا، حلال NMP در یک فلاسک ریخته شد و تحت هم‌زدن در دمای ۶۰ درجه سلسیوس، به‌تدریج LiCl و سپس PES به محلول اضافه شد. این ترکیب به صورت یکنواخت تحت فرآیند هم‌زدن و حذف حباب‌ها با استفاده از سیستم اولتراسونیک آماده شد.

۳.۳ ساخت غشاهای الیاف توخالی

محلول پلیمری تهیه شده وارد دستگاه ریسندگی شد و به وسیله روش جداسازی فازی، غشاهای الیاف توخالی تولید شدند. محلول پلیمری با سرعت اکستروژن ۱۰ میلی‌لیتر بر دقیقه از دستگاه ریسنده خارج و بلافاصله در یک حمام آب، به‌عنوان منعقدکننده، قرار گرفت تا فاز جامد غشا شکل بگیرد. سیال حفره‌ساز با سرعت ۵ میلی‌لیتر بر دقیقه و غلظت ۷۰ درصد NMP در آب استفاده شد. پس از جمع‌آوری غشاها بر روی غلطک، آن‌ها

به مدت سه روز در آب مقطر نگهداری و سپس در اتانول پیش تصفیه شدند تا ساختار متخلخل آن‌ها در حین خشک شدن حفظ شود. نمونه‌های نهایی به صورت الیاف توخالی با طول ۲۰ سانتی‌متر و قطرهای داخلی و خارجی مشخص (تقریباً ۴۱۰ و ۶۲۰ میکرومتر برای غشای بدون LiCl، ۳۷۰ و ۵۳۰ میکرومتر برای غشای با ۲ درصد LiCl، و مشابه برای ۴ درصد LiCl) برای آزمون‌ها استفاده شدند. برای آزمون‌های شار و جداسازی، این الیاف در ماژول‌های استوانه‌ای توخالی مونتاژ شدند.

۴.۳. مشخصه‌بندی و ارزیابی غشاها

برای ارزیابی ویژگی‌های غشاهای الیاف توخالی، آزمون‌های متعددی انجام شد. این آزمون‌ها شامل تست تراوایی گازی برای اندازه‌گیری شار گاز، تست شار آب خالص برای بررسی نفوذپذیری، و بررسی درجه تخلخل کلی غشاها بود. همچنین، ساختار سطح و تخلخل غشاها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تحلیل شد. برای ارزیابی کارایی تصفیه غشاها، تست جداسازی آب-روغن با سیستم اولترافیلتراسیون انجام گرفت.

۵.۳. مشخصات پساب مورد استفاده

در این پژوهش از پساب صنعتی روغنی استفاده شده که مشخصات آن در جدول ۱ آورده شده است. این پساب از یک واحد صنعتی پتروشیمی تهیه شده و به عنوان نمونه‌ای از پساب‌های روغنی صنعتی برای ارزیابی عملکرد غشاهای ساخته شده مورد استفاده قرار گرفته است. قبل از استفاده در آزمایش‌ها، پساب از یک فیلتر با مش ۲۰۰ عبور داده شد تا ذرات درشت و معلق آن جدا شوند.

جدول ۱: مشخصات پساب روغنی صنعتی مورد استفاده در پژوهش

Table 1: Characteristics of Industrial Oily Wastewater Used in the Research

واحد Unit	مقدار Value	پارامتر Parameter
-	7.2	pH
mg/L	1450	اکسیژن مورد نیاز شیمیایی Chemical Oxygen Demand (COD)
mg/L	580	اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی Biochemical Oxygen Demand (BOD)
mg/L	320	کل جامدات معلق Total Suspended Solids (TSS)
mg/L	1250	محتوای روغن و گریس Oil & Grease Content
μS/cm	1380	هدایت الکتریکی Electrical Conductivity
NTU / NTU	285	کدورت Turbidity
°C	25	دما Temperature
g/cm ³	1.02	چگالی Density

۶.۳. بررسی خواص مکانیکی غشاها

برای ارزیابی استحکام مکانیکی غشاها ساخته شده، آزمون مقاومت کششی با استفاده از دستگاه کشش مدل Instron 5566 انجام شد. نمونه‌های غشا با طول ۱۰ سانتی‌متر و سرعت کشش ۵ میلی‌متر بر دقیقه تحت آزمون قرار گرفتند. پارامترهای استحکام کششی (مگاپاسکال)، ازدیاد طول تا نقطه پارگی (در صد)، و مدول یانگ (مگاپاسکال) برای هر نمونه اندازه‌گیری شدند. همچنین، برای بررسی مقاومت غشاها در برابر فشار عملیاتی، آزمون فشردگی غشا انجام شد. در این آزمون، تغییرات شار آب خالص در فشار ثابت ۴ بار طی ۳ ساعت اندازه‌گیری و درصد کاهش شار به‌عنوان معیاری از فشردگی غشا محاسبه شد. برای شناسایی غشاها، کدهای M1 (غشای بدون LiCl)، M2 (غشای با ۲٪ LiCl)، و M3 (غشای با ۴٪ LiCl) استفاده شدند.

جدول ۲: خواص مکانیکی غشاهای الیاف توخالی PES

Table 2: Mechanical Properties of PES Hollow Fiber Membranes

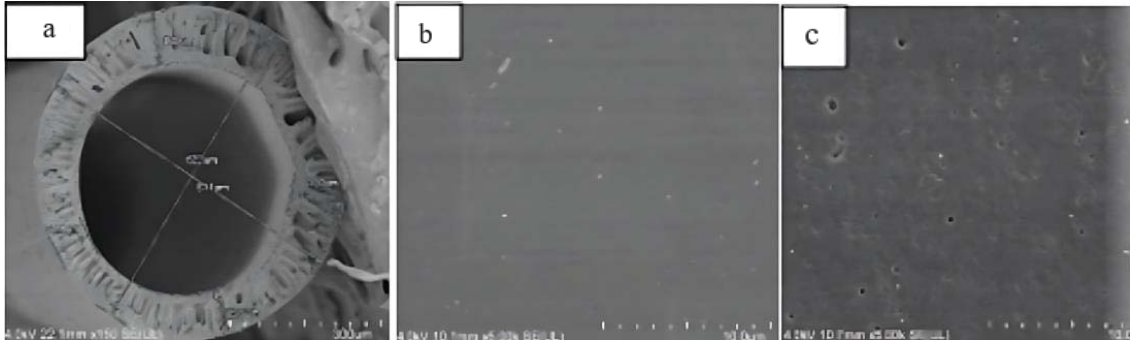
درصد کاهش شار پس از ۳ ساعت (%) Flux Decline After 3 h (%)	مدول یانگ Young's Modulus (MPa)	ازدیاد طول تا نقطه پارگی (%) Elongation at Break (%)	استحکام کششی Tensile Strength (MPa)	نمونه غشا Membrane Sample
50.2 ± 3.4	43.5 ± 2.1	25.4 ± 1.8	2.3 ± 0.2	M1 (LiCl غشای بدون) (Membrane without LiCl)
38.5 ± 2.8	52.8 ± 2.5	32.7 ± 2.1	3.1 ± 0.3	M2 (LiCl ۲٪ غشای با) (Membrane with 2% LiCl)
30.1 ± 2.5	58.6 ± 2.7	38.5 ± 2.3	3.8 ± 0.3	M3 (LiCl ۴٪ غشای با) (Membrane with 4% LiCl)

۴. نتایج

در این پژوهش، غشاهای الیاف توخالی PES با روش جداسازی فازی و ریسندگی مرطوب تهیه شدند. اثر غلظت‌های ۲ و ۴ درصد وزنی LiCl بر ساختار و عملکرد غشاها بررسی شد. برای شناسایی غشاها، کدهای M1 (غشای بدون LiCl)، M2 (غشای با ۲٪ LiCl)، و M3 (غشای با ۴٪ LiCl) استفاده شدند. ساختار غشاها شامل سطح مقطع عرضی، سطح داخلی، و سطح خارجی با میکروسکوپ الکترونی SEM مطالعه شد. تراوایی نیتروژن، اندازه حفره‌های سطحی، و تخلخل سطحی با تست تراوایی گازی تخمین زده شدند. درجه تخلخل کلی غشاها با روش وزن‌سنجی محاسبه شد. همچنین، با ساخت ماژول غشایی و سیستم اولترافیلتراسیون، شار آب خالص و درصد پس‌زنی روغن بررسی شدند.

۱.۴. بررسی غشاها با میکروسکوپ الکترونی SEM

شکل ۱ تصاویر سطح مقطع عرضی و سطح خارجی و داخلی غشاهای الیاف توخالی ساخته شده ساده بدون LiCl را نشان می‌دهد. غشاها دارای قطر خارجی تقریبی ۶۲۰ میکرومتر و قطر داخلی ۴۱۰ میکرومتر و ضخامت تقریبی ۱۰۰ میکرومتر می‌باشند.

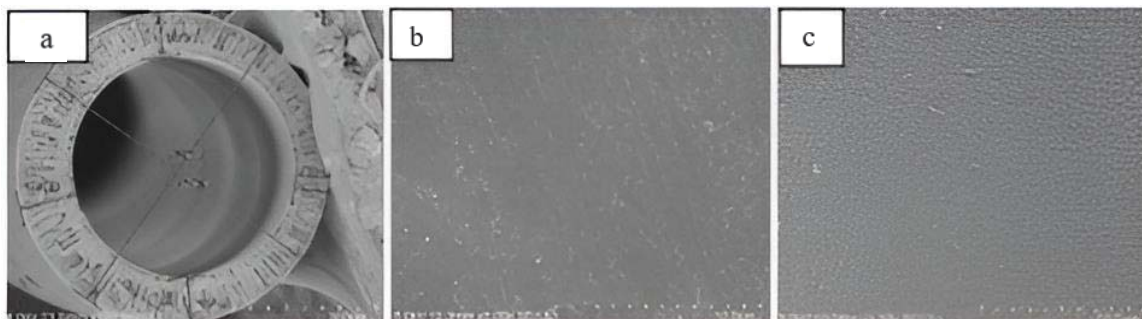


شکل ۱: تصاویر میکروسکوپی غشاهای الیاف توخالی بدون LiCl (a) سطح مقطع عرضی (b) سطح خارجی (c) سطح داخلی.

Figure 1: Microscopic Images of Hollow Fiber Membranes without LiCl a) Cross-sectional Surface b) Outer Surface c) Inner Surface

به نظر می‌رسد به دلیل ویسکوزیته کمتر محلول پلیمری بدون LiCl، حفره‌های بندانگشتی بزرگ‌تری تشکیل شده‌اند که ناشی از افزایش سرعت جداسازی فازی و نفوذ متقابل حلال از محلول و غیرحلال از حمام انعقاد است. حفره‌های بزرگ از سطح خارجی شروع شده و تقریباً تا سطح داخلی امتداد دارند. تشکیل حفره‌های بندانگشتی بزرگ معمولاً به حفره‌های سطحی بزرگ‌تر منجر می‌شود. در بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰ برابر، اندازه حفره‌های سطح خارجی قابل تشخیص نبودند. باید توجه داشت که ساختار غشاهای نامتقارن پلیمری در فرآیند جداسازی فازی تحت تأثیر دو اثر ترمودینامیکی و سینتیکی قرار دارد. افزودن غیرحلال به محلول پلیمری، پایداری ترمودینامیکی محلول را کاهش می‌دهد، که باعث افزایش سرعت جداسازی فازی و تشکیل ساختار بندانگشتی با پوسته نازک سطحی و حفره‌های کوچک‌تر می‌شود. از سوی دیگر، غیرحلال می‌تواند ویسکوزیته محلول پلیمری را به شدت افزایش دهد، که منجر به کاهش نفوذ حلال از محلول به آب و نفوذ آب به محلول می‌شود. این امر باعث تأخیر در فرآیند جداسازی فازی و تشکیل ساختار اسفنجی می‌شود. بنابراین، ساختار نهایی غشا از تعادل این دو اثر ترمودینامیکی و سینتیکی تأثیر می‌پذیرد [۱۱]. به دلیل استفاده از محلول آبی ۷۰ درصد NMP به عنوان سیال حفره ساز، به نظر می‌رسد با تأخیر در جداسازی فازی از داخل الیاف، سطح داخلی با حفره‌های میکرومتری تشکیل شده است که در بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰ برابر به راحتی قابل تشخیص است. شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی غشای M2 (با ۲٪ LiCl) را نشان می‌دهد. این غشاها دارای قطر داخلی ۳۷۰ میکرومتر و قطر خارجی ۵۳۰ میکرومتر بودند. با افزودن ۲ درصد غیرحلال، ناپایداری ترمودینامیکی و ویسکوزیته محلول پلیمری افزایش یافت. پدیده سینتیکی نفوذ حلال و غیرحلال نقش مهمی در تشکیل حفره‌های بندانگشتی نازک‌تر با تعداد بیشتر داشت. افزایش سرعت جداسازی فازی به دلیل ناپایداری ترمودینامیکی، منجر به تشکیل حفره‌های کوچک‌تر سطحی شد که در بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰ برابر قابل مشاهده نبودند. افزایش ویسکوزیته محلول از رشد حفره‌های بندانگشتی تا سطح داخلی جلوگیری کرد و یک زیرلایه اسفنجی تشکیل شد. مقاومت لایه اسفنجی معمولاً بیشتر از لایه بندانگشتی است، که می‌تواند مقاومت غشا را افزایش دهد. همچنین، به دلیل استفاده از ۷۰ درصد حلال به عنوان سیال حفره ساز، سرعت

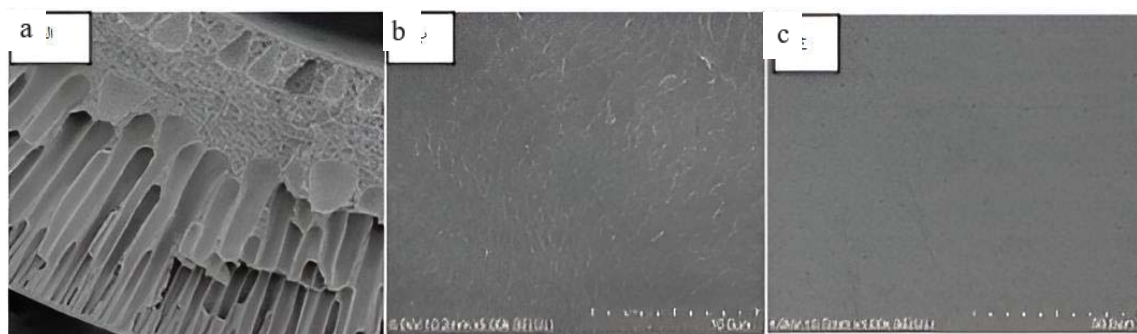
جداسازی فازی از سمت داخل الیاف بسیار کندتر از غشای M1 بود، که مانع تشکیل پوسته داخلی شد و سطحی کاملاً باز با ساختار میکرومتری ایجاد کرد. حذف پوسته داخلی مقاومت غشا را کاهش و تراوایی را افزایش داد.



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپی غشاهای الیاف توخالی تولید شده با ۲٪ از LiCl (a) سطح مقطع عرضی (b) سطح خارجی (c) سطح داخلی.

Figure 2: Microscopic Images of Hollow Fiber Membranes Produced with 2% LiCl a) Cross-sectional Surface b) Outer Surface c) Inner Surface

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی غشای M3 (با ۴٪ LiCl) را نشان می‌دهد. با افزودن مقدار بیشتری غیرحلال، ناپایداری ترمودینامیکی محلول افزایش یافت و ویسکوزیته محلول نیز بیشتر شد. تعادل این دو پدیده ترمودینامیکی و سینتیکی به تولید غشایی با حفره‌های بندانگشتی نازک‌تر و تعداد بیشتر منجر شد. ضخامت لایه اسفنجی تشکیل شده نیز افزایش یافت، که باعث کوچک‌تر شدن اندازه حفره‌های سطحی شد؛ این حفره‌ها در بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰ برابر قابل مشاهده نبودند. به دلیل استفاده از ۷۰ درصد حلال به‌عنوان سیال حفره ساز، سطح داخلی بدون پوسته با ساختار میکرومتری تشکیل شد.



شکل ۳: تصاویر میکروسکوپی غشاهای الیاف توخالی با ۴٪ از LiCl (a) سطح مقطع عرضی (b) سطح خارجی (c) سطح داخلی.

Figure 3: Microscopic Images of Hollow Fiber Membranes with 4% LiCl a) Cross-sectional Surface b) Outer Surface c) Inner Surface

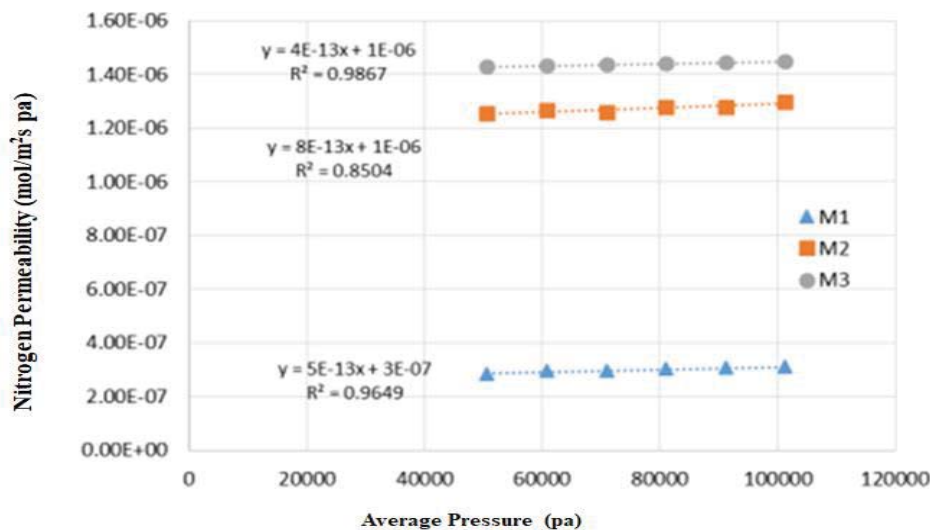
۲.۴. مشخصات غشاهای الیاف توخالی PEI تولید شده

غشاهای الیاف توخالی PES با روش جداسازی فازی ساخته شدند. اثر غلظت LiCl بر ساختار غشاها با تست‌های تراوایی گازی، شار آب خالص، و تخلخل کلی بررسی و نتایج در جدول ۳ ارائه شدند.

جدول ۳: مشخصات غشاهای الیاف توخالی PES
Table 3: Properties of Hollow Fiber PES Membranes

تخلخل کلی (%) Total Porosity (%)	مقاومت هیدرولیک Rm (m ² ·h·bar/L) Hydraulic Resistance Rm (m ² ·h·bar/L)	تخلخل مؤثر سطحی (m ² /m ³) Effective Surface Porosity (m ² /m ³)	قطر متوسط حفره (nm) Mean Pore Diameter (nm)	تراوایی در ۱۰۰ kPa (GPU) Permeability at 100 kPa (GPU)	نمونه غشا Membrane Sample
76.6	0.666	31	150	930	M1 (غشای بدون LiCl) (Membrane without LiCl)
78.5	0.188	218	72	4090	M2 (غشای با ۲% LiCl) (Membrane with 2% LiCl)
77.8	0.172	437	36	4670	M3 (غشای با ۴% LiCl) (Membrane with 4% LiCl)

درجه تخلخل کلی غشاهای، که معیاری از درصد فضای خالی در غشاست، با روش وزن سنجی و بر اساس فرمول ارائه شده در بخش روش پژوهش محاسبه شد. نتایج در جدول ۳ نشان می‌دهند که با افزایش غلظت LiCl در محلول پلیمری، مقدار تخلخل کلی افزایش یافت. به نظر می‌رسد افزودن LiCl باعث ایجاد حفره‌های بندانگشتی بیشتر و ساختار بازتر غشا شد، که منجر به فضای خالی بیشتر و درجه تخلخل بالاتر گردید. غیرحلال در محلول پلیمری نقش ایجاد حفره را ایفا می‌کند و طی فرآیند جداسازی فازی، از تراکم جامد جلوگیری کرده و ساختار بازتری برای غشا ایجاد می‌کند. غشاهای تولید شده دارای تخلخل بیش از ۷۶ درصد بودند، که نشان‌دهنده ساختار باز و تراوایی بالای آن‌هاست. تست تراوایی گازی با استفاده از گاز نیتروژن (N₂) و با تغییر فشار از ۱۰۰ کیلوپاسکال تا ۲۰۰ کیلوپاسکال انجام شد. با نتایج به دست آمده، تراوایی نسبت به فشار متوسط محاسبه شد تا اندازه متوسط حفره‌ها و تخلخل مؤثر سطحی تخمین زده شود. نمودار تراوایی گاز نیتروژن بر حسب فشار متوسط در شکل ۴ ارائه شده است.



شکل ۴: تراوایی نیتروژن بر حسب فشار متوسط
Figure 4: Nitrogen permeability as a function of average pressure.

از شکل ۴ مشاهده می‌شود که برای هر سه غشا (M1، M2، M3)، با افزایش فشار متوسط، تراوایی گاز نیتروژن افزایش یافت. با استفاده از این نمودار و رابطه (۱)، شیب نمودار (P_0) و عرض از مبدأ (K_0) محاسبه شدند. این دو پارامتر برای محاسبه اندازه متوسط حفره‌ها و تخلخل مؤثر سطحی نسبت به طول حفره (ε/L_p) مورد نیازند. نتایج در جدول ۳ نشان می‌دهند که غشای M1 دارای تراوایی و تخلخل سطحی کمتری است. شیب بیشتر نمودار تراوایی برای M1 نشان‌دهنده نقش بیشتر جریان پویزل و حفره‌های بزرگ‌تر در این غشاست. با افزودن LiCl، تخلخل سطحی و تراوایی غشاها (M2 و M3) افزایش یافت و اندازه حفره‌های سطحی کوچک‌تر شد، که نشان می‌دهد جریان نادسن کنترل‌کننده نفوذ نیتروژن است. تغییرات تراوایی بین غشاهای M2 و M3 اندک بود، که نشان می‌دهد مقدار بهینه LiCl بین این دو مقدار است و نیاز به آزمایش‌های بیشتری برای تعیین دقیق آن وجود دارد.

$$J_A = \frac{2rp\varepsilon}{3RT L_p} \left(\left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{0.5} \right) + \frac{r_p^2}{8\mu RT} \frac{\varepsilon}{L_p} \bar{P} \quad (1)$$

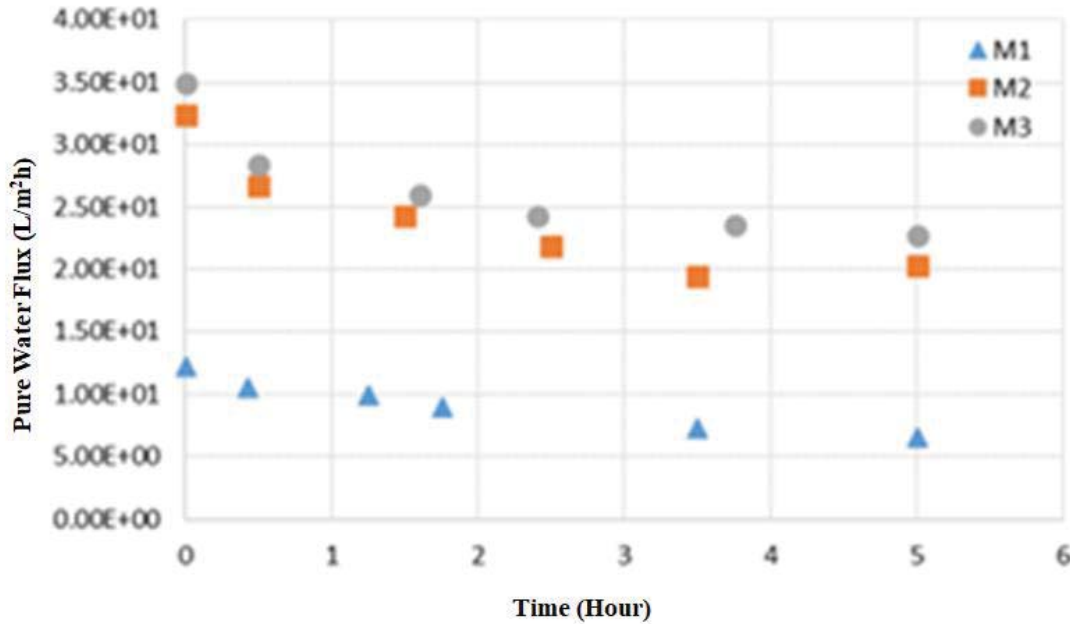
$$J_A = K_0 + P_0 \bar{P}$$

$$r_p = 5.33 \left(\frac{P_0}{K_0} \right) \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{0.5} \mu \quad (2)$$

$$\frac{\varepsilon}{L_p} = \frac{8\mu R T P_0}{r_p^2} \quad (3)$$

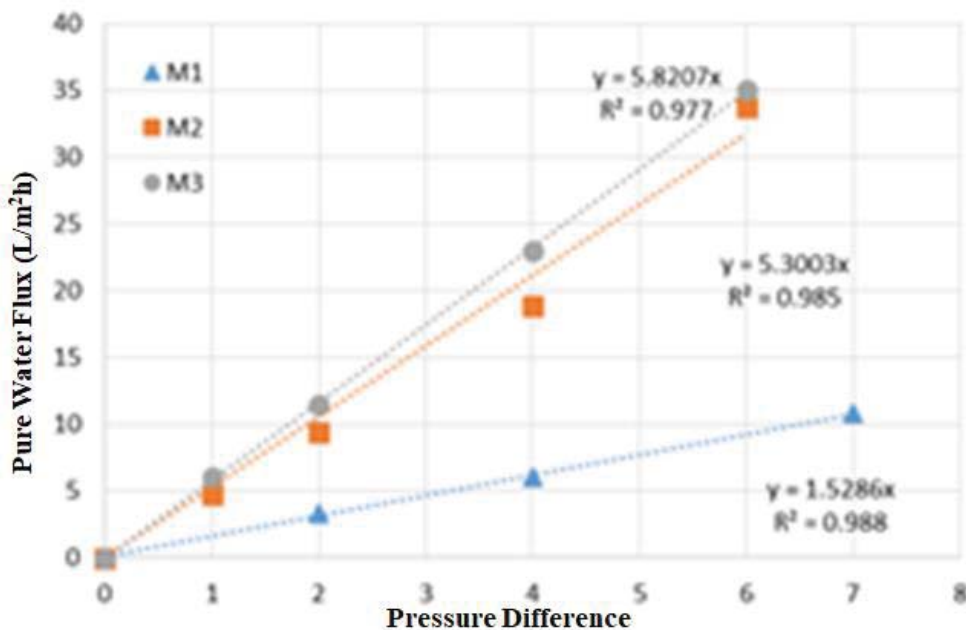
۳.۴. شار آب خالص غشاهای الیاف توخالی

شکل ۵ شار تراوایی آب خالص را به صورت تابعی از زمان در فشار ۴ بار نشان می‌دهد. این تست معیاری از فشردگی و مقاومت مکانیکی غشاهاست. شار تراوایی برای همه غشاها با گذشت زمان کاهش یافت، که نشان‌دهنده فشردگی غشاهاست. برای غشای M1، پس از حدود ۳ ساعت، شار به مقدار ثابتی رسید که ۵۰ درصد کمتر از شار اولیه آن بود، که نشان‌دهنده مقاومت مکانیکی پایین و فشردگی بالای این غشاست. این رفتار به ساختار با حفره‌های بندانگشتی بزرگ‌تر نسبت داده می‌شود. با افزودن LiCl، ساختار اسفنجی غشاها (M2 و M3) افزایش یافت، که به بهبود مقاومت مکانیکی کمک کرد. غشای M3 پس از ۲٫۵ ساعت کاهش شار ۳۰ درصدی داشت.



شکل ۵: شار آب خالص غشاها به صورت تابعی از زمان.
 Figure 5: Pure water flux of membranes as a function of time.

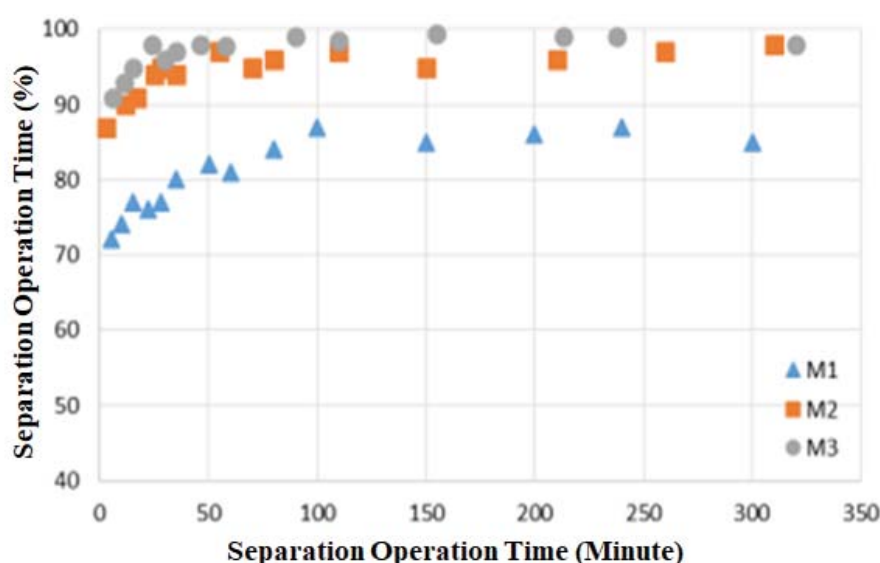
شکل ۶ شار تراوایی آب خالص را به صورت تابعی از اختلاف فشار نشان می‌دهد. با افزایش LiCl، شار تراوایی به شدت افزایش یافت، که به ساختار توسعه یافته غشاها با تراوایی بالا نسبت داده می‌شود. با محاسبه شیب خطوط شار آب خالص بر حسب فشار، مقاومت هیدرولیکی غشاها محاسبه شد. غشای M3 با مقاومت هیدرولیکی ۰٫۱۷۲ لیتر بر مترمربع ساعت بار، کمترین مقاومت را داشت. بیشترین شار تراوایی آب در فشار ۴ بار برای M3 حدود ۲۳ لیتر بر مترمربع ساعت بود، که تقریباً ۳٫۵ برابر شار غشای M1 است. این افزایش به تخلخل بیشتر و ساختار بازتر غشا نسبت داده می‌شود.



شکل ۶: شار آب خالص تابعی از اختلاف فشار.
 Figure 6: Pure water flux as a function of pressure difference.

۴,۴ جداسازی امولسیون آب-روغن غشاهای ساخته‌شده

شکل ۷ درصد پس‌زنی روغن غشاهای الیاف توخالی را به صورت تابعی از زمان عملیات جداسازی نشان می‌دهد. برای هر سه غشا، با گذشت زمان، درصد پس‌زنی روغن افزایش یافت. غشاهای PES معمولاً دارای درجهٔ آب‌دوستی متوسط با زاویهٔ تماس حدود ۷۵ درجه‌اند. رسوب جزئی روغن روی سطح خارجی غشا باعث کوچک شدن یا مسدود شدن حفره‌های سطحی می‌شود، که به کاهش شار تراوایی آب منجر می‌شود. تغییرات کمتر در درصد پس‌زنی با زمان نشان‌دهندهٔ خاصیت مناسب غشا با درجهٔ آب‌دوستی بالاست، که از چسبیدن ذرات روغن جلوگیری می‌کند. غشای M3 به دلیل داشتن حفره‌های نانومتری (حدود ۳۶ نانومتر) درصد پس‌زنی بیش از ۹۸ درصد را نشان داد، زیرا اندازهٔ ذرات روغن در امولسیون آب-روغن میکرومتری است.



شکل ۷: درصد پس‌زنی روغن غشاهای الیاف توخالی.

Figure 7: Oil rejection percentage of hollow fiber membranes.

۵. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر غلظت LiCl در محلول پلیمری بر ساختار و عملکرد غشاهای الیاف توخالی PES برای تصفیهٔ پساب‌های روغنی بررسی شد. نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM نشان داد که با افزایش غلظت LiCl، حفره‌های بندانگشتی نازک‌تر و تعداد آن‌ها بیشتر شد. همچنین، استفاده از محلول ۷۰ درصد NMP به‌عنوان سیال حفره‌ساز مانع تشکیل پوستهٔ داخلی در غشاهای حاوی LiCl شد و سطحی باز با ساختار میکرومتری ایجاد کرد. آزمایش‌های تراوایی گاز نیتروژن نشان داد که غشاهای M2 (با ۲ درصد LiCl) و M3 (با ۴ درصد LiCl) به ترتیب دارای تخلخل سطحی مؤثر ۲۱۸ و ۴۳۷ مترمربع بر مترمکعب و اندازهٔ حفره‌های ۷۲ و ۳۶ نانومتر بودند. درجهٔ تخلخل کلی غشاها نیز با افزایش LiCl بهبود یافت، به طوری که غشاهای M2 و M3 به ترتیب ۷۸,۵ و ۷۷,۸ درصد تخلخل کلی داشتند. آزمون‌های مکانیکی نشان داد که افزودن LiCl خواص مکانیکی غشاها را به طور قابل توجهی بهبود داد. استحکام کششی غشای M3 (۳,۸ مگاپاسکال) در مقایسه با غشای M1 (بدون LiCl، ۲,۳

مگاپاسکال) حدود ۶۵ درصد افزایش یافت. آزمون فشردگی نیز نشان داد که غشاهای حاوی LiCl مقاومت بیشتری در برابر فشار عملیاتی دارند؛ به طوری که کاهش شار پس از ۳ ساعت برای غشای M3 تنها ۱,۳۰ درصد بود، در حالی که برای غشای M1 این مقدار ۲,۵۰ درصد بود. نتایج تست شار آب خالص نشان داد که غشای M3 در فشار ۴ بار بالاترین شار (۲۳ لیتر بر مترمربع ساعت) را داشت، که به دلیل تخلخل سطحی مؤثر بالا بود. همچنین، تست‌های پس‌زنی روغن نشان داد که غشاهای حاوی LiCl به دلیل داشتن حفره‌های نانومتری، بیش از ۹۸ درصد پس‌زنی روغن داشتند، که برای ذرات روغن میکرومتری در امولسیون آب-روغن بسیار مؤثر است. با توجه به نتایج، افزودن LiCl به محلول پلیمری PES روشی مؤثر برای بهبود ساختار، عملکرد، و خواص مکانیکی غشاهای الیاف توخالی است. این غشاها می‌توانند در تصفیهٔ پساب‌های روغنی صنعتی با کارایی بالا استفاده شوند. برای پژوهش‌های آتی، پیشنهاد می‌شود اثر پلیمرهای آب‌دوست مانند سلولز استات، پلی‌اکریلونیتریل، و پلی‌اتر کتون سولفون‌شده در محلول پلیمری برای افزایش آب‌دوستی غشاها بررسی شود. همچنین، مطالعهٔ روش‌های اصلاح سطحی مانند مخلوط کردن، گرافت‌دادن، و پیوند با مواد آب‌دوست برای بهبود شار تراوایی و کاهش رسوب‌گذاری سطحی پیشنهاد می‌شود. بررسی رسوب‌گذاری سطحی غشاهای آب‌دوست و مقایسه کارایی آن‌ها با غشاهای تجاری در جداسازی آب-روغن می‌تواند موضوع پژوهش‌های آینده باشد.

References

- [1] Sadeghi Azar Sharabiani A, Payghambardoust SJ, Niaei A. Stabilization of perovskite on polymeric membranes of polyvinylidene fluoride and polysulfone for industrial wastewater treatment. Proceedings of the 6th National Polymer Conference. 2021. <https://civilica.com/doc/1349457/>
- [2] Rezaei Z, Mansouri A, Ahmadpour A, Karimi Khorasani M. Toxicity assessment of petrochemical wastewater containing n-butanol pollutant using advanced oxidation process. Proceedings of the 5th Conference on Applied Chemistry Sciences and Technologies: Oil, Gas and Petrochemicals. 2021. <https://civilica.com/doc/1243479/>
- [3] Youssefi M, Haghghi Asl A, Ahmadpour A. Optimization of petrochemical wastewater treatment process using electrovanthoon method. Proceedings of the 5th Conference on Applied Chemistry Sciences and Technologies: Oil, Gas and Petrochemicals. 2021. <https://civilica.com/doc/1243483/>
- [4] Asadi A. Optimization of petrochemical wastewater treatment parameters using electric coagulation method. Proceedings of the 6th International Conference on Oil, Gas, Petrochemicals and HSE. 2021. <https://civilica.com/doc/1450863/>
- [5] Taghavi R, Hatami M, Youssefi A, Saadi V, Yazdanpanah M. Modification of the inner surface of polysulfone hollow fiber membranes with polydopamine coating treatment. Polymer Science and Technology. 2022;1:53-67. <https://sid.ir/paper/1038039/fa>
- [6] Baker R, Salimi I, Ghayi A. Membrane technology and its applications. Jihad University Press Organization; 2018.
- [7] Khan NA, Singh S, López-Maldonado EA, Pavithra N, Méndez-Herrera PF, López-López JR, et al. Emerging membrane technology and hybrid treatment systems for the removal of micropollutants from wastewater. Desalination. 2023; 565:116873. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116873>
- [8] Kusworo TD, Wulandari LM. Fabrication of high performance PES -rGO/TiO₂ UF membrane for rubbery wastewater treatment. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2021;1053(1):012025.
- [9] Ray P, Poliseti V, Singh PS. Membrane bioreactors: an advanced technology to treat industrial waste water. 2021.
- [10] Moulik S, Moulik S, Parakala S, Sridhar S, Sridhar S. Tackling challenging industrial separation problems through membrane technology. In: Membrane processes: pervaporation, vapor permeation and membrane distillation for industrial scale separations. 2018. p. 1-35. <https://doi.org/10.1002/9781119418399>
- [11] Sun C, Kosar W, Zhang Y, Feng X. A study of thermodynamics and kinetics pertinent to formation of PVDF membranes by phase inversion. Desalination. 2013;309:156-64. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.10.005>
- [12] Xiao, Y., Zhang, H., Liu, Y., Sun, X., & Li, J. Comparative study on the effects of different lithium salts on polyethersulfone membrane structure and performance. Journal of Membrane Science, 2023: 671, 121-133.
- [13] Wang, L., Chen, S., Ding, Y., & Gao, C. Mechanism of salt additives influencing phase separation process in polymer membrane formation. Separation and Purification Technology, 2022: 285, 120378.
- [14] Liu, F., Mi, Y., Yang, C., & Wang, Y. Effect of LiCl concentration on the properties of polysulfone membranes: From morphology to performance. Journal of Applied Polymer Science, 2021; 138(15), e50312.
- [15] Chen, J., Zhang, H., Li, P., & Wang, Y. Synergistic effect of LiCl addition and spinning conditions on the structure and performance of polyethersulfone hollow fiber membranes. Industrial & Engineering Chemistry Research, 59(33), 14875-14886. 2020.