

مروری بر کاربرد فناوری چاپ سه بعدی در تصفیه پساب نساجی

هانیه رجبی^۱، مهدی حسن زاده^{۲*}

۱- کارشناس، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه یزد، یزد، ایران، صندوق پستی ۷۴۱-۸۹۱۹۵

۲- استادیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه یزد، یزد، ایران، صندوق پستی ۷۴۱-۸۹۱۹۵

چکیده

مواد رنگزا، فلزات سنگین و سایر آلاینده‌های موجود در پساب صنایع مختلف سبب بروز نگرانی‌هایی در محققان و علاقمندان محیط‌زیست گردیده است. در سال‌های اخیر مواد مختلفی توسط محققان به‌عنوان جاذب‌های با عملکرد بالا و زیست‌سازگار پیشنهاد شده است. امروزه فناوری چاپ سه بعدی به دلیل پتانسیل قابل توجه در تولید سریع سازه‌هایی با هندسه پیچیده و متخلخل نسبت به فرآیندهای متداول، مورد توجه بسیاری از محققان در حوزه‌های مختلف قرار گرفته است. در سال‌های اخیر چاپ سه بعدی مواد مبتنی بر پلیمر به دلیل انعطاف پذیری بالا در طراحی ساختارهای پیچیده، در فرآیندهای تصفیه پساب و حذف رنگزا مورد استفاده قرار گرفته است. از این‌رو در این مقاله سعی گردیده تا ضمن معرفی انواع چاپگرهای سه بعدی به بیان چالش‌های موجود در فرآیندهای ساخت و ویژگی‌های هر یک از آنها پرداخته شود. علاوه بر این پیشرفت‌های اخیر محققان در توسعه ساختارهای ویژه چاپ سه بعدی و کاربرد آنها در حذف آلاینده‌هایی نظیر مواد رنگزا و فلزات سنگین از پساب مورد بررسی قرار گرفته است.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۰۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۱۷

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۰۳/۳۰

شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۷۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.1.1.6

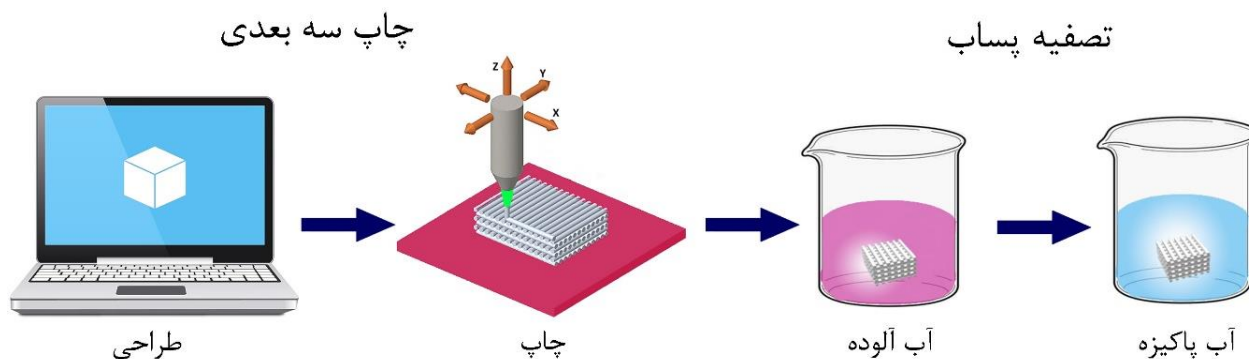
واژه‌های کلیدی:

چاپ سه بعدی

تصفیه پساب

حذف ماده رنگزا

جذب



*Corresponding author: m.hasanzadeh@yazd.ac.ir

A Review of the Application of 3D Printing Technology in Textile Wastewater Treatment

Hanieh Rajabi, Mahdi Hasanzadeh*

Department of Textile Engineering, Yazd University, P. O. Box: 89195-741, Yazd, Iran.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 23-01-2022

Accepted: 08-03-2022

Available online: 20-06-2022

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.1.1.6

Keywords:

3D printing

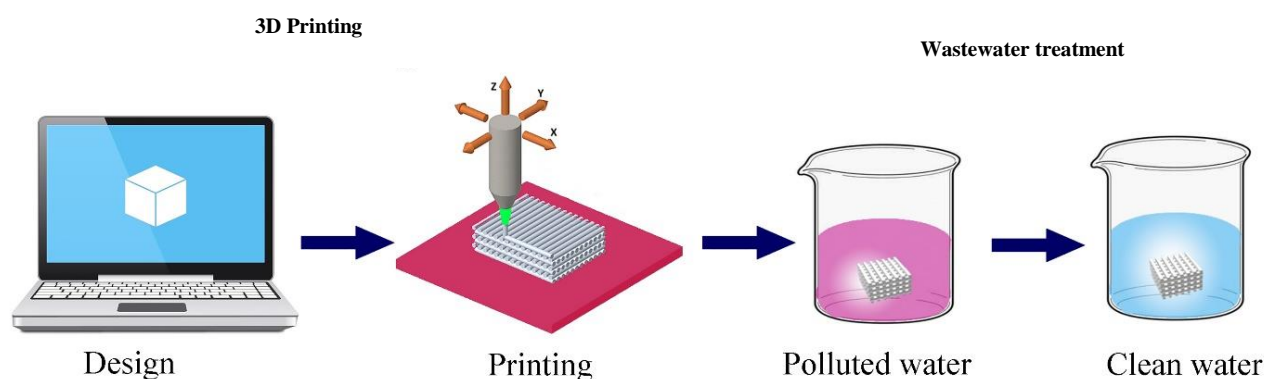
Wastewater treatment

Dye removal

Adsorption

ABSTRACT

Dyes, heavy metals, and other pollutants in the wastewater of various industries have caused concern among researchers and environmentalists. Researchers have proposed multiple materials in recent years as high-performance, biocompatible adsorbents. Today, 3D printing technology has attracted the attention of many researchers in various fields due to its significant potential for the rapid production of structures with complex and porous geometry compared to conventional processes. In recent years, 3D printing of polymer-based materials has been used in wastewater treatment and dye removal processes due to its high flexibility in the design of complex structures. Therefore, while introducing different types of 3D printers in this review, we have tried to express the manufacturing processes' challenges and characteristics. In addition, recent advances in the development of 3D printing structures and their application in removing pollutants such as dyes and heavy metals from wastewater have been studied.



*Corresponding author: m.hasanzadeh@yazd.ac.ir

۱- مقدمه

آنها، فرآیند جداسازی و بازیافت این جاذب‌ها پیچیده است. از اینرو می‌توان از فرآیند چاپ سه‌بعدی بعنوان روشی که در آن موادی انعطاف‌پذیر با ساختارهای متخلخل و باز را فراهم می‌کند، استفاده کرد [۲۲]. اخیراً محققان از چاپ سه‌بعدی به منظور تولید جاذب‌هایی سریع برای حذف مواد رنگزا و یون‌های فلزی استفاده کردند. چاپ سه‌بعدی به عنوان یک فناوری جدید توجه فوق‌العاده‌ای را به خود جلب کرده است و توانایی تولید ساختارهای با هندسه متفاوت و پیچیده را فراهم کرده است [۲۳]. چاپ سه‌بعدی معمولاً با عنوان تولید افزایش^۱ (AM) و گاهی نیز با نام نمونه‌سازی سریع^۲ شناخته می‌شود [۲۴]. این فناوری امکان طراحی بیشتر محصولات، ساختارهای پیچیده و طراحی سبک را فراهم می‌کند [۲۵]. نظر به پیشرفت‌های سریع صورت گرفته در حوزه چاپ سه‌بعدی و پتانسیل این فناوری در تولید جاذب‌هایی با عملکرد بالا، در این مقاله ضمن معرفی انواع فرآیندهای چاپ سه‌بعدی، به بیان پیشرفت‌های اخیر و توسعه مواد چاپ شده با انواع چاپگرهای سه‌بعدی در زمینه حذف آلاینده‌های مختلف از جمله مواد رنگزای آلی و فلزات سنگین از پساب پرداخته شده است.

۲- سازوکار چاپ سه‌بعدی

چاپ سه‌بعدی روشی است برای تولید اشیاء سه‌بعدی که در آن مواد تحت هدایت رایانه به صورت لایه لایه قرار می‌گیرند. قبل از اینکه فایل STL^۳ برای ساخت سفارشی آماده شود، این هندسه‌ها توسط نرم افزار CAD^۴ مدل‌سازی می‌شوند. مدل‌سازی CAD به افراد امکان می‌دهد ساختارهایی ساده تا بسیار پیچیده را طراحی کنند. پس از ایجاد فایل STL، توسط نرم‌افزار CAD، برش‌گذاری صورت می‌گیرد. از نرم افزار برش برای تهیه فایلی شامل لایه‌های مقطعی مدل و ارسال آن به چاپگر سه‌بعدی استفاده می‌شود [۲۶]. اساس این روش مبتنی بر پایه‌گذاری لایه اولی مطابق دستورکار این فایل است. بدین ترتیب ابتدا نازل چاپگر در صفحه x-y و سپس در امتداد محور z مطابق برنامه‌ای از قبل تعیین شده، حرکت می‌کند. براین اساس لایه‌ای جدید بروی لایه قبلی شکل می‌گیرد. با تکرار این برنامه‌شده سه‌بعدی ساخته می‌شود. به طور کلی این فرآیند شامل ۵ مرحله اصلی می‌باشد که عبارت است از: (۱) طراحی محصول توسط نرم‌افزار CAD، (۲) تبدیل طرح CAD به قالب قابل خواندن توسط ماشین (STL)، (۳) برش لایه به لایه مدل، (۴) چاپ سه‌بعدی توسط چاپگر، (۵) حذف و جداسازی مواد اضافی از محصول تولید شده (پردازش) [۲۴].

یکی از ضرورت‌های حیات و محیط‌زیست که بسیار آسیب‌پذیر می‌باشد، آب است. پیش‌بینی شده که کمبود آب تا سال ۲۰۲۵، ۶۰ درصد از کل جمعیت جهان را با مشکل مواجه می‌کند [۱]. افزایش جمعیت جهان، تغییرات آب و هوایی و توسعه صنعت به طور قابل توجهی کیفیت آب را تحت تأثیر قرار داده و منجر به افزایش بحران آب شیرین در سراسر جهان شده است. مهم‌ترین آلاینده‌های صنعتی از صنایع مختلفی مانند نساجی، آرایشی، چرم، مواد غذایی، دارویی، رنگ، پلاستیک و کاغذ که دارای رنگ‌های مصنوعی هستند به صورت غیراصولی وارد آب شده و پساب‌های صنعتی، منابع آبی را در معرض انواع آلاینده‌های شیمیایی قرار داده است. صنعت نساجی از حجم عظیم آب در فرآیندهای تکمیل، رنگرزی و روش‌های شستشو استفاده می‌کند. این صنایع در سراسر جهان سالانه بیش از ۱۰ هزار تن رنگزا استفاده می‌کنند که تقریباً ۵۰۰۰ تن از این مواد رنگزاها و ۳۶۰۰ تن ضایعات مختلف که حاوی غلظت بالایی از مواد رنگزا هستند، در جریان آب تخلیه می‌شوند. مهم‌ترین مواد رنگزای مورد استفاده عبارتند از متیلن آبی (MB)، رودامین B (RhB)، متیل نارنجی (MO)، قرمزکنگو (CR)، و متیل قرمز (MR). اکثر مواد رنگزا حاوی خواص موتاژنیک، سمی و سرطان‌زا هستند. مواد رنگزا باعث اختلال در عملکرد کلیه‌ها، سوزش چشم، مشکلات تنفسی، سرطان و جهش ژنتیکی می‌شوند. بنابراین برای حذف مواد رنگزا توسط روش‌های مختلف توجه زیادی صورت گرفته است [۷-۲]. روش‌هایی که در تصفیه پساب مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از تصفیه فیزیکی، شیمیایی و زیستی که روش شیمیایی شامل انعقاد-لخته‌سازی [۸، ۹]، اکسایش شیمیایی [۱۰، ۱۱]، ازن‌زنی [۱۲]، تبادل‌یونی [۱۳] و روش فیزیکی شامل جداسازی غشایی (نانوفیلتراسیون) [۱۴، ۱۵]، اولترافیلتراسیون [۱۶]، اسمز معکوس [۱۷، ۱۸] و الکترودیالیز [۱۹] و جذب سطحی است. همچنین از جمله روش‌های تصفیه زیستی مورد استفاده می‌توان به لجن فعال [۲۰] اشاره کرد. این روش‌ها بدلیل مصرف بالای انرژی، هزینه زیاد و تجزیه‌پذیری اندک، کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. اما فرآیند جذب به دلیل مزایای فرآیندی سریع، کم هزینه بودن، ساده، بدون لجن، دارای بازده بالا، ثبات مکانیکی و امکان استفاده مجدد مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۱، ۲۲]. این فرآیند به طور گسترده برای تصفیه آلاینده‌های مختلف پساب از جمله فلزات سنگین، آرسنیک و مواد رنگزا استفاده می‌شود.

به طور خاص، جاذب‌های مرسوم از جمله کربن فعال، اکسید فلزات، جاذب زیستی، چارچوب‌های آلی-فلزی (MOF) و مواد مبتنی بر پلیمر به طور گسترده برای جذب مواد رنگزا از آب آلوده استفاده می‌شود [۳]. با این حال بدلیل عدم برخورداری از انعطاف‌پذیری کافی و پودری بودن

¹ Additive manufacturing

² Prototyping rapid

³ Stand template library file

⁴ Computer Aided Design

۳- تاریخچه چاپ سه‌بعدی

مدل‌سازی جامد از اجسام سه‌بعدی در دهه ۱۹۷۰ معرفی شد. در ادامه MiroCAD که بعداً به نام AutoCAD شناخته شد، در سال ۱۹۸۲ معرفی شد. در اواخر دهه ۱۹۷۰ روش‌های مختلفی برای تولید افزایشی به کمک رایانه با استفاده از فناوری‌های مختلف پیشنهاد شد. تاریخچه تولید افزایشی یا چاپ سه‌بعدی را می‌توان به پنج یا احتمالاً شش دوره متمایز تقسیم کرد. دوره اول در اواخر دهه ۱۹۷۰ آغاز شد و تا اوایل دهه ۱۹۸۰ ادامه یافت. اولین مقاله موضوع تولید افزایشی، "روش خودکار تولید مدل سه‌بعدی پلاستیکی با پلیمر حساس به نور" در نیمه اول سال ۱۹۸۱ توسط هیدئو کوداما^۱، از موسسه تحقیقات صنعتی شهرداری ناگويا در ژاپن منتشر شد. این مقاله برای اولین بار آنچه را که امروزه به عنوان فرآیند استریولیتوگرافی (SLA) شناخته می‌شود، شرح داد. دوره دوم در اواسط دهه ۱۹۸۰ آغاز شد و تقریباً تا سال ۱۹۹۰ ادامه یافت و به توسعه و معرفی اولیه سه فناوری اصلی و اساسی چاپ سه‌بعدی و همچنین تأسیس اولین شرکت‌های چاپ سه‌بعدی اشاره کرد. چاک هال^۲ استریولیتوگرافی^۳ را اختراع کرد و در سال ۱۹۸۶ حق اختراع مربوط به فرآیند استریولیتوگرافی به او داده شد و در همان سال با جلب نظر چندسرمایه‌گذار برای تجاری کردن طرح خود، شرکت 3D Systems را در والنسیا کالیفرنیا تأسیس کرد. فرآیندی که باعث سخت شدن پلیمرهای مایع در زیر پرتو فرابنفش می‌شود. فناوری ساخت اشیا چند لایه^۴ (LOM) در اواخر دهه ۱۹۸۰ توسعه یافت. فناوری دیگری برای تولید مواد افزایشی در دانشگاه تگزاس اختراع شد. این روش تف جوشی لیزری انتخابی^۵ نام داشت و شامل ذوب پودری توسط پرتو لیزر می‌باشد. ثبت اختراع مربوطه توسط کارل دکارد^۶ در سال ۱۹۸۹ صادر شد. در اواخر دهه ۱۹۸۰ نیز، اسکات کرامپ^۷ فناوری مدل‌سازی رسوب ذوب شده^۸ را بر اساس رسوب لایه به لایه مواد گرم‌نرم با استفاده از ربات سه محوره توسعه داد. او این روش و دستگاه را در سال ۱۹۹۲ ثبت اختراع کرد و شرکت Stratasys را تأسیس کرد [۲۷، ۲۸].

دوره سوم، از سال ۱۹۹۰ تا سال ۲۰۰۵، به دوره طولانی بلوغ فناوری چاپ سه‌بعدی در شرکت‌های خصوصی اصلی، معرفی فناوری‌های اضافی و غیره اشاره دارد. یکی از محدودیت‌های اصلی چاپ سه‌بعدی اولیه یا فناوری‌های نمونه‌سازی سریع، ناتوانی در تولید، ذخیره و ترجمه داده‌های دیجیتال پیچیده سه‌بعدی به فایل‌های قابل چاپ سه‌بعدی بود. چه آن داده‌ها از ابتدا ساخته شده باشند، چه از طریق نرم‌افزار طراحی اولیه به کمک رایانه تهیه شده باشند، قدرت محاسباتی

سخت‌افزار (چاپگر سه‌بعدی) هنوز به طور موثر با نرم‌افزار مطابقت نداشت. در این دوره، محاسبات دسکتاپ و قابلیت‌های ذخیره‌سازی داده‌ها به طور تصاعدی شروع به افزایش کردند. این دوره شاهد رشد فناوری‌های SLA، SLS و FDM بود.

در دوره چهارم، از سال ۲۰۰۵ تا ۲۰۱۲، به جای پیشرفت‌های بزرگ فناوری، همسو شدن با رویدادها، گروه‌های حقوقی و اجتماعی منجر به گسترش سریع و آگاهی انبوه چاپ سه‌بعدی شدند. از جمله این رویدادها انقضای حق اختراعات اولیه مربوط به چاپ سه‌بعدی از دهه ۱۹۸۰، ظهور و پذیرش گسترده رسانه‌های اجتماعی و تأسیس پروژه RepRap در دانشگاه باث در بریتانیا بود. این تلاش‌ها نه تنها منجر به انفجار رسانه‌ها و آگاهی عمومی از فناوری چاپ سه‌بعدی، به ویژه SLA و FDM شد، بلکه منجر به توسعه چاپگرهای سه‌بعدی در ارتباط با وب‌گاههای اشتراک‌گذاری فایل گردید و فناوری چاپ سه‌بعدی توسط موسسات تحقیقاتی و دانشگاهی مورد پذیرش قرار گرفت. دوره پنجم، که از سال ۲۰۱۲/۲۰۱۳ شروع شده و تا سال ۲۰۱۷ ادامه دارد، به نسل دوم چاپ سه‌بعدی موسوم است (اولین نسل مربوط به دوره‌های ۱ تا ۴ می‌باشد). در نسل دوم فناوری‌های AM و چاپ سه‌بعدی در حال ظهور می‌باشند. این دوره شامل دستگاه‌های پزشکی چاپ سه‌بعدی برای ساخت ابزارهای ساده تا پیچیده است. فناوری‌های افزایشی جدید، مواد قابل چاپ سه‌بعدی و حتی چاپ زیستی به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفتند و به طور قابل توجهی توسط تلاش‌ها و نهادهای بزرگ دولت فدرال تامین و حمایت شدند. دوره ششم دوره توسعه و استفاده از مواد جدید و ساخت هیدروژل‌های جدید است [۲۸]. چاپگرهای ذوب پرتو الکترونی^۹ چاپگرهای سه‌بعدی و تولید قطعات بزرگ با سرعت بالا از پیشرفت‌های این دهه ۲۰۰۱ تا ۲۰۱۰ است [۲۹].

بررسی انتشارات علمی صورت گرفته در زمینه چاپ سه‌بعدی طی سال‌های ۲۰۱۱ تا ۲۰۲۱ (شکل a) نشان می‌دهد که حدوداً در یک دهه پیش، فناوری چاپ سه‌بعدی موضوع تحقیق بسیاری از دانشمندان بوده است. افزایش تصاعدی در انتشار تحقیقات مرتبط با چاپ سه‌بعدی در شکل a و همچنین تحقیقات مربوط به کاربرد چاپ سه‌بعدی در تصفیه پساب در شکل b^۱ نشان داده شده است [۳۰].

۴- انواع چاپگرهای سه‌بعدی

بر اساس نوع مواد اولیه و اصول عملیاتی مختلف طبقه‌بندی چاپ سه‌بعدی انجام می‌شود. به طور کلی می‌توان روش‌های چاپ سه‌بعدی را به سه دسته کلی تقسیم کرد. این موارد شامل پلیمری شدن نوری، اکستروژن و ذوب بستر پودر (شکل ۲) است.

¹ Hideo Kodama

² Chuck Hull

³ Stereolithography

⁴ Laminated object manufacturing

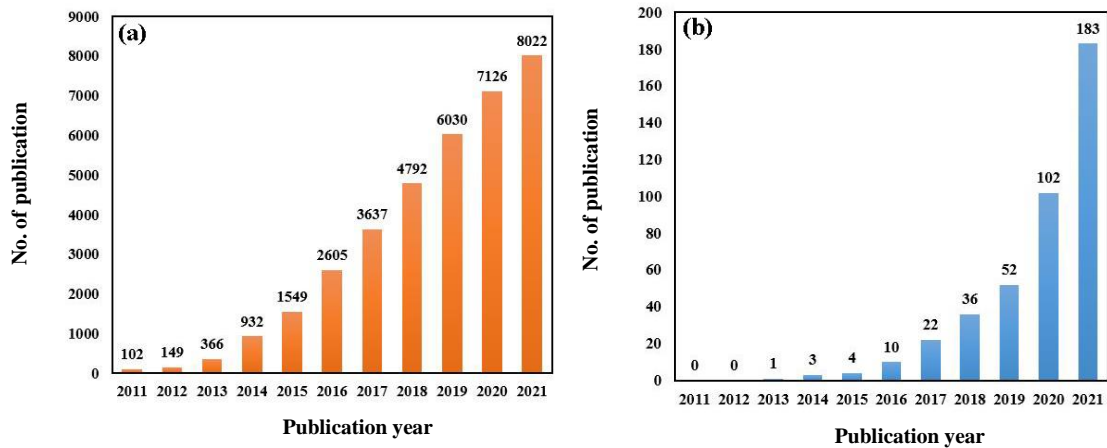
⁵ Selective laser sintering

⁶ Carl deckard

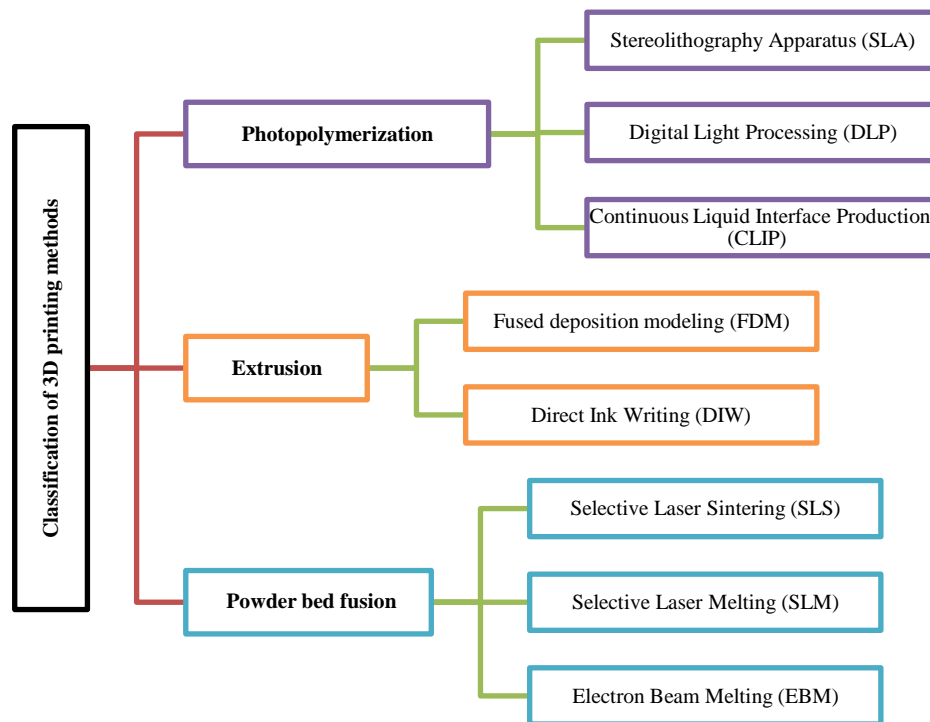
⁷ Scott Crump

⁸ Fused depiction modelling

⁹ Electron beam melting



شکل ۱: روند رشد انتشارات علمی طی سال‌های ۲۰۱۱ تا سال ۲۰۲۱ با کلیدواژه‌های (a) چاپ سه‌بعدی، (b) چاپ سه‌بعدی در تصفیه پساب.
Figure 1: Publication trends in 2011 – 2021, (a) 3D printing; (b) 3D printing wastewater removal.



شکل ۲: دسته‌بندی انواع روش‌های چاپ سه‌بعدی.

Figure 2: Classification of various 3D printing methods.

۴-۱- چاپگرهای مبتنی بر پلیمری شدن نوری

پلیمری شدن نوری یکی از برجسته‌ترین فناوری‌های موجود در چاپ سه‌بعدی است که می‌تواند به طور کامل برای ساخت غشا استفاده شود [۳۲]. استریولیتوگرافی که یکی از روش‌های رایج چاپ سه‌بعدی مبتنی بر پلیمری شدن نوری است، در سال ۱۹۸۶ ارائه شده است. در این فرآیند پرتو فرابنفش (UV) یا پرتو الکترون روی لایه‌ای از رزین یا محلول مونومر

روش‌های مختلف تولید افزایشی شامل مشخصه‌های پردازشی مختلف از جمله سرعت ساخت، مقاومت مکانیکی، وضوح و پرداخت سطح است که تا حدی به نوع و حالت مواد استفاده شده نیز بستگی دارد. با این حال، دستورکار پایه بیشتر فرآیندهای چاپ سه‌بعدی یکسان است [۲۴، ۲۶، ۳۱]. در ادامه به بیان فرآیندهای چاپ سه‌بعدی مورد استفاده در حذف آلاینده از پساب پرداخته می‌شود.

تایانده می‌شود و منومرها (عمدتاً مبتنی بر اکریلیک یا اپوکسی) پس از برخورد پرتو UV و رادیکال شدن (زمانی که از برهم‌کنش پرتو UV و آغازگر نوری رادیکال‌های آزاد تولید می‌شوند)، بلافاصله به زنجیره‌های پلیمری تبدیل می‌شوند. پرتو UV مطابق مسیری که از قبل برنامه‌ریزی شده در راستای محورهای x و y روی سطح رزین مایع حرکت می‌کند. پس از پلیمری‌شدن، لایه‌های رزین برای نگه داشتن لایه‌های بعدی جامد می‌شوند [۲۴، ۳۳]. بعد از اتمام لایه سکو پایین آمده و قطعه با لایه جدیدی از رزین پوشانده می‌شود. این فرآیند آنقدر تکرار می‌شود که طرح نهایی ایجاد شود. سپس قسمت نهایی در برابر پرتو UV قرار داده می‌شود تا فرآیند پخت کامل شود [۳۴]. شکل ۳ طرح‌واره فرآیند چاپ استریولیتوگرافی را نشان می‌دهد. این فرآیند قطعات با کیفیت بالا و با وضوح خوب تا ۱۰ میکرومتر چاپ می‌شوند. با این حال این فناوری نسبتاً گران است و دامنه مواد قابل چاپ بسیار محدود است. از سوی دیگر، سینتیک واکنش و فرآیند پخت نسبتاً پیچیده است [۳۳]. یکی از عوامل مهم در این فناوری، وابستگی ضخامت لایه پخت شده به انرژی پرتو UV و همچنین رزین انتخاب شده است. از آنجایی که ضخامت لایه بر خواص مکانیکی قطعات تاثیر می‌گذارد، با افزایش ضخامت لایه، مقاومت کششی افزایش و مقاومت خمشی کاهش می‌یابد [۲۴، ۲۲].

مواد استفاده شده و روش چاپ سه‌بعدی نیز خصوصیات و عملکرد حاصل را تعیین می‌کند. در این فناوری انتخاب صحیح پلیمر نوری و نورگیر بسیار مهم است. همچنین در بعضی موارد ممکن است مواد پلیمری تخریب شوند [۲۲]. استریولیتوگرافی می‌تواند به طور موثر برای تولید افزایشی نانوکامپوزیت‌های پیچیده مورد استفاده قرار گیرد [۳۳]. پردازش نوردیجیتال (DLP) نیز مشابه SLA است و از پلیمر برای چاپ سه‌بعدی استفاده می‌کنند. با این تفاوت که در چاپ DLP از یک پروژکتور به جای استفاده از پرتو UV برای تولید کل لایه سطح مقطع ساختار سه‌بعدی استفاده می‌شود. از منظر فنی نیز این فرآیند سریع‌تر از

۴-۲- چاپگرهای مبتنی بر اکستروژن

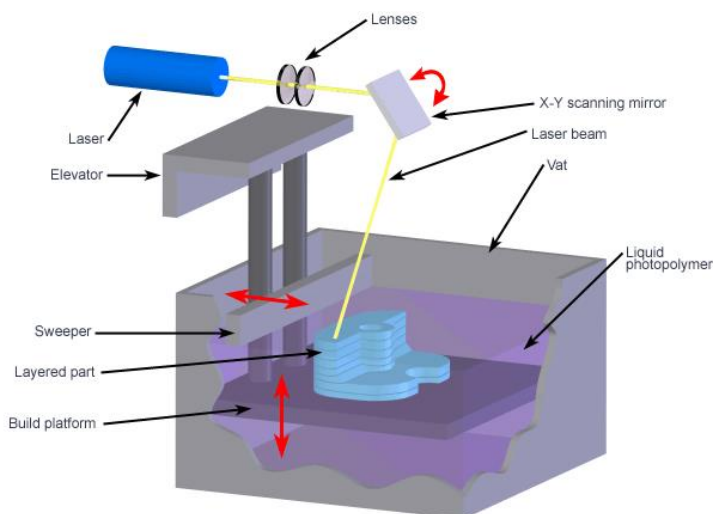
چاپگرهای سه‌بعدی که معمولاً مورد استفاده قرار می‌گیرند مبتنی بر فرآیند اکستروژن هستند و به آنها مدل‌سازی رسوب ذوب شده (FDM) گفته می‌شود. هنگامی که FDM با چاپ رزین گرمانرم آغاز شود (یعنی رشته‌های گرمانرم به عنوان ماده چاپ شده قرار بگیرند) تحت عنوان ساخت رشته‌های ذوبی^۳ شناخته می‌شود. این روش به بهترین وجه می‌تواند برای ساخت غشای پلیمری ورق تخت مناسب باشد. این فرآیند برای ساخت غشاهای جدید که روش‌های متداولی برای ساخت آن در دسترس نیست، مناسب است [۲۲، ۲۲]. رشته‌ها توسط یک سامانه دنده‌ای از میان یک گرم‌کن عبور کرده و به سر نازل با دمایی بیش از دمای ذوب مواد، هدایت می‌شوند.

سپس در راستای محورهای x و y، مواد مذاب توسط نازل هدایت می‌شوند تا جسم توسط میز متحرکی که به سمت پایین و بالا حرکت می‌کند (راستای محور z) بر بستر چاپگر لایه لایه روی هم ساخته شود.

¹ Digital light processing

² Continuous liquid interface production

³ Fused filament fabrication, FFF



شکل ۳: طرح‌واره استریولیتوگرافی [۳۵].

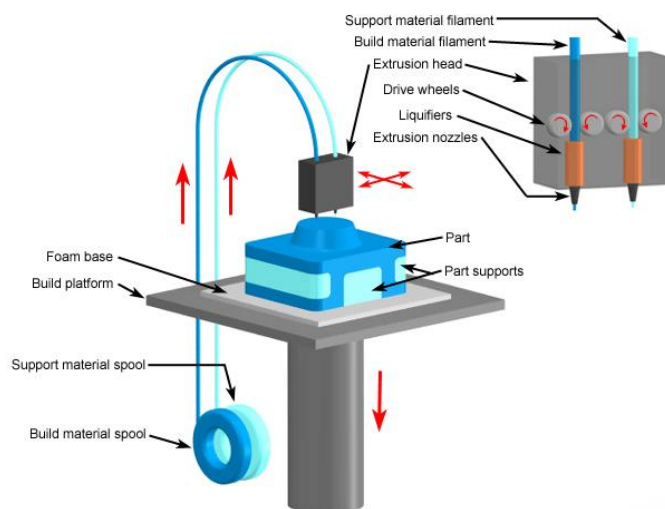
Figure 3: Schematic of stereolithography [35].

۴-۳- چاپگرهای مبتنی بر ذوب بسترپودر

فرآیند ذوب بستر پودر یک فناوری پردازش پودر است. همانطور که از نام آن مشخص است در این روش چاپ برای تشکیل طرح مورد نظر از نوعی پودر بسیار ریز به عنوان بستر استفاده شده و بر روی یک سکو پخش می‌شوند. پودرهای موجود در هر لایه برای پخت و ذوب شدن نیاز به یک منبع حرارتی دارد که از پرتو لیزر برای اتصال و پخت پودرها استفاده می‌شود. در صورت اطمینان از تشکیل لایه اول، یک لایه پودر دیگر روی لایه اول ایجاد می‌شود و فرآیند تا زمان شکل‌گیری طرح ادامه می‌یابد (شکل ۵). سپس پودر اضافی توسط خلا برداشته می‌شود و در صورت لزوم فرآیند بیشتری مانند پخت انجام می‌شود. توزیع و بسته‌بندی اندازه پودر که چگالی قسمت چاپ شده را تعیین می‌کند، مهم‌ترین عوامل موثر در این روش هستند [۲۴، ۳۲، ۳۳]. تخلخل قطعات سه‌بعدی چاپ شده به فناوری بستر پودر پایه جامد یا مایع بستگی دارد. بنابراین، ماده اولیه تعیین می‌کند که کدام یک از فناوری‌ها برای کاربرد مدنظر (بطور مثال ساخت غشاهای اسمز معکوس) مناسب‌تر است [۳۲]. در جامدات، پخت منجر به مخلوط شدن مواد در سطح و تخلخل طبیعی می‌شود، درحالی‌که در مایعات، ذوب کامل مواد رخ داده و در نتیجه یک قطعه متراکم و بدون تخلخل تشکیل می‌شود.

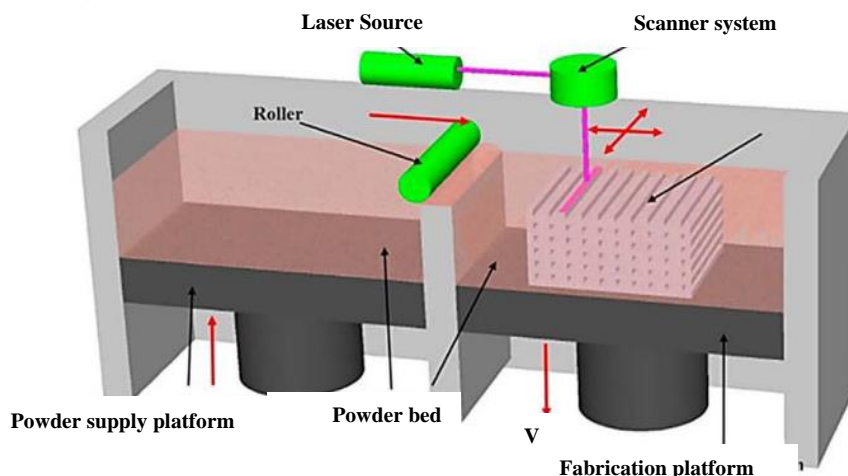
ذوب لیزر انتخابی (SLM)، پخت لیزر انتخابی (SLS) و ذوب پرتوی الکترون (EBM) نمونه‌های اصلی روش ذوب بسترپودر هستند [۳۱]. شیشه پودر شده، پلاستیک، فلز یا سرامیک که به عنوان مواد چاپی در پخت لیزر انتخابی (SLS) استفاده می‌شوند، به عنوان پوشش نازک در سطح چاپ رسوب می‌کنند.

بنابراین فشار مداومی روی سکوی چاپ وارد می‌کنند (شکل ۴) [۲۴]. رشته در نازل گرم شده تا به حالت شبه مایع برسد و سپس روی صفحه یا بالای لایه‌های چاپ شده قبلی، اکستروود می‌شود. گرمانرم‌بودن رشته پلیمر یک ویژگی اساسی این فرآیند است. زیرا این امکان را می‌دهد که رشته‌ها هنگام چاپ به هم متصل شوند و پس از چاپ در دمای اتاق جامد شوند. ضخامت لایه، عرض لایه، جهت‌گیری رشته‌ها و شکاف هوا (در همان لایه یا بین لایه‌ها) اصلی‌ترین مشخصه‌های پردازش هستند که بر ویژگی‌های مکانیکی قطعات چاپ شده تأثیر می‌گذارند. هزینه کم، سرعت بالا و سادگی روند از مزایای اصلی FDM است. از طرف دیگر مشخص شده است که شکل لایه به لایه، کیفیت پایین سطح، تعداد مواد محدود گرمانرم و انحراف بین لایه‌ها علت اصلی ضعف مکانیکی است که از محدودیت‌های اصلی FDM به شمار می‌رود. استفاده از الیاف کامپوزیتی توسط فرآیند FDM باعث تقویت خواص مکانیکی قطعات چاپی سه‌بعدی گردیده است. با این حال، جهت‌گیری الیاف، پیوند بین الیاف و بستر و تشکیل خلا، اصلی‌ترین چالش‌هایی هستند که در قطعات چاپ سه‌بعدی بوجود می‌آیند [۳۳]. در FDM بیشتر از پلیمرهای گرمانرم مانند اکریلونیتریل بوتادین استایرن (ABS) استفاده می‌شود. این پلیمرها دمای انتقال شیشه‌ای پایینی دارند و برای کاربردهای کاتالیزور نوری نامناسب هستند. زیرا ممکن است در اثر گرما و نور خصوصیات آنها تحت تأثیر قرار گیرد. اجزای اصلی چاپگر FDM / FFF عبارتند از سکوی ساخت، نازل اکستروژن گرم و مواد رشته‌ای. همچنین مواد مورد استفاده FDM عبارتند از پلی‌لاکتیک اسید (PLA)، اکریلونیتریل بوتادین استایرن (ABS)، پلی‌کربنات (PC). اخیراً از پلیمرهای با کارایی بالا مانند پلی‌اترکتون (PEEK) نیز استفاده شده است [۲۲].



شکل ۴: طرح‌واره مدل سازی رسوب ذوب شده [۳۶].

Figure 4: Schematic of fused deposition modelling [36].



شکل ۵: طرحواره ذوب بستر پودر [۳۳].

Figure 5: Schematic of powder bed melting [33].

عمل می‌کنند). در SLS اسکن لیزر پودرها را کاملاً ذوب نمی‌کند و افزایش دمای موضعی سطح دانه‌ها منجر به همجوشی پودرها در سطح مولکولی می‌شود. SLM برای موادی که مقاومت بیشتری در برابر شکسته شدن دارند بسیار مناسب است [۳۳، ۳۴].

تفاوت عمده بین ذوب پرتوی الکترون (EBM) و سایر فرآیندهای ذوب بستر پودر در آزاد شدن الکترون‌های ولتاژ بالا از تفنگ الکترونی است که به عنوان منبع حرارتی مورد نیاز برای ذوب کامل مواد چاپ پودری مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای جلوگیری از اکسید شدن، این فرآیند در یک محفظه خلا ایجاد می‌شود. الکترون‌های آزاد شده با کمک لیزرهای الکترومغناطیسی متمرکز می‌شوند که سبب مایع شدن مواد پودری به صورت ساختارهای از پیش طراحی شده توسط CAD می‌شود. پس از تشکیل لایه، پودر روی بستر غلظت‌دهنده شده و فرآیند تا ساخت طرح نهایی ادامه می‌یابد [۳۱، ۳۲]. در جدول ۱ مواد، مزایا و محدودیت‌های انواع روش‌های چاپ سه‌بعدی مورد مقایسه قرار گرفته است.

۵- جاذب‌های چاپ سه‌بعدی برای تصفیه پساب

۵-۱- حذف مواد رنگزا

تاکنون مطالعات زیادی در حذف ماده رنگزا توسط جاذب‌های چاپ سه‌بعدی صورت گرفته است. به طور مثال وانگ^۱ و همکارانش [۳۷] برای ساخت چارچوب آل-فلزی (MOF) از چاپ سه‌بعدی FDM استفاده کردند. این محققان آکریلونیتریل بوتادین-استایرن (ABS) را با جاذب‌های متخلخل چارچوب آل-فلزی برپایه مس (Cu-BTC) برای حذف متیلن آبی (MB) بکار بردند. فرآیند آماده‌سازی شامل پوشش Cu-BTC بر روی سطح ABS چاپ سه‌بعدی است (شکل ۶). کامپوزیت Cu-BTC/ABS باعث افزایش خاصیت آبدوستی سطح می‌شود که به نوبه خود به افزایش جذب فلزات و پیوندها کمک می‌کند.

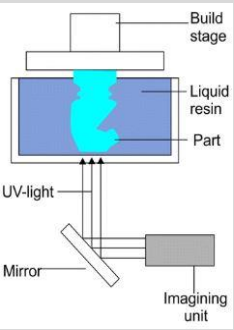
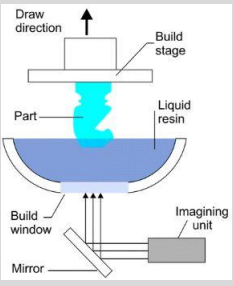
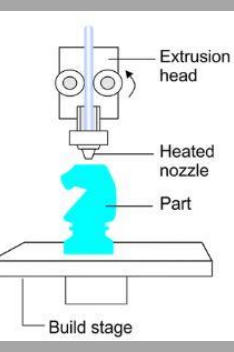
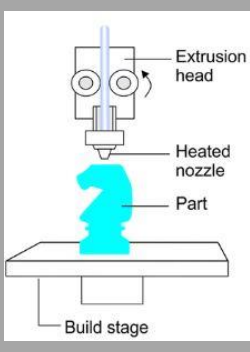
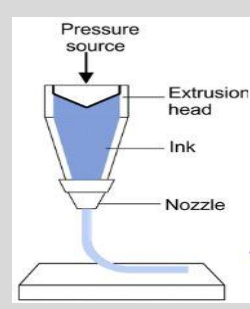
لیزر بسیار پر قدرت این مواد را به صورت انتخابی ذوب می‌کند و در نتیجه نزدیک کردن لایه‌ها آسان‌تر می‌شود. پس از اینکه لیزر، ذرات پودر شده را با استفاده از داده‌های CAD در امتداد محور x و y به هم متصل کرد و یک لایه جامد ایجاد شد، سینی ساخت با هم‌آمیختگی لایه اول به سمت پایین حرکت می‌کند و پس از آن تغییر حالت و پخت یک لایه پودر جدید شکل می‌گیرد. رسوب متناوب و پایین آمدن سکو باعث می‌شود مقدار زیادی پودر برای تشکیل سازه توزیع شود. پس از اتمام ساخت، نمونه اصلی غیرشفاف و متخلخل از سینی جدا می‌شود و اجسامی با وضوح بالا حاصل می‌شود.

ذوب لیزر انتخابی (SLM) مواد پودر شده را با یک لیزر پر قدرت پردازش می‌کند که به طور کامل مواد را ذوب می‌کند و یک ساختار فشرده متناسب با خصوصیات بالا توسط داده‌های CAD به صورت لایه‌ای ساخته و پودر جدید پخش می‌شود. سپس چاپ تا زمان تکمیل طرح ادامه می‌یابد. پس از اتمام فرآیند، تراکم زیاد از پودرهای فلزی مورد نیاز در SLS جلوگیری می‌کند. به دلیل شدت بالای لیزر و مشکلاتی که در هنگام ذوب شدن کامل ذرات مانند تنش‌های باقیمانده و تغییر شکل ایجاد می‌شود، کنترل SLM چالش برانگیزتر است. وضوح بالا، هزینه کم، طراحی قطعات خوب و انعطاف‌پذیری فرآیند تولید باعث کاربردهای گسترده SLM شده است [۳۱]. از جمله تفاوت‌های قابل توجه بین SLS و SLM می‌توان به ذوب کامل مواد و منابع انرژی بیشتر در SLM اشاره کرد، در حالی که در SLS ذوب مواد بصورت محدود رخ می‌دهد. همچنین SLS را می‌توان برای انواع پلیمرها، فلزات و پودرهای آلیاژ استفاده کرد، در حالی که SLM فقط برای فلزات خاصی مانند فولاد و آلومینیم قابل استفاده است. از سوی دیگر SLS به جای استفاده از پلیمر مایع از پودر استفاده می‌کند (هنگامی که پرتو لیزر به پودر برخورد می‌کند، گرمای شدید، پودرها را بهم متصل می‌کند، در حالیکه مواد پاشیده نشده در هر لایه به عنوان ساختار پشتیبانی

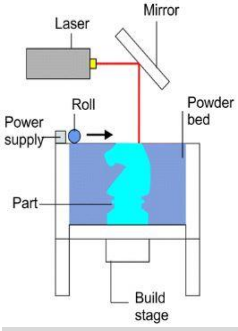
¹ Wang

جدول ۱: مواد، مزایا و معایب روش‌های چاپ سه‌بعدی.

Table 1: Materials, advantages and disadvantages of 3D printing methods.

3D printing method		Material Type	Material				Advantages	Disadvantages	
			Polymer	Metal	Ceramics	Composites			
Photopolymerization	SLA		Liquid	Thermoplastics: Acrylates, Acrylics Thermoset: Epoxies Photopolymer	-	✓	✓	-Fine resolution -High quality	-Very limited materials -Slow printing -Expensive
	DLP		Liquid	Photopolymer	-	✓	✓	-Fast printing -Low printing costs -Superior laying accuracy	-Build size is small -Poorer mechanical characteristics
	CLIP		Liquid	Photopolymer	-	-	✓	-Layer less -Reduce build time between layers -High-speed printing -Wide variety of materials and colors	-Build size is small
Extrusion	FDM		Solid	Thermoplastics: polycarbonate, polyetheretherketone, polyactic, acrylonitrile butadiene styrene Epoxies Thermoset:	-	✓	✓	- Low cost - High speed - Simplicity	-Weak mechanical properties -Layer-by-layer finish
	DIW		Liquid	Thermoplastics: Acrylamide, Acrylate -Thermoset: Epoxies	✓	✓	✓	-Variety of materials -Adaptation	-Low resolution

(ادامه جدول ۱)

3D printing method	Material Type	Material				Advantages	Disadvantages
		Polymer	Metal	Ceramics	Composites		
Powder Bed Fusion SLS		-Thermoplastics: polycarbonate, polyether etherketone, polystyrene Thermoset: polyurethane	✓	✓	✓	- High quality - Fine resolution - Support systems are not needed	- Porous surface - Expensive - Slow printing - Waste generation
		Powder	-	✓	✓	✓	- Low cost - No geometrical restrictions - Better accuracy and mechanical properties - Fine resolution

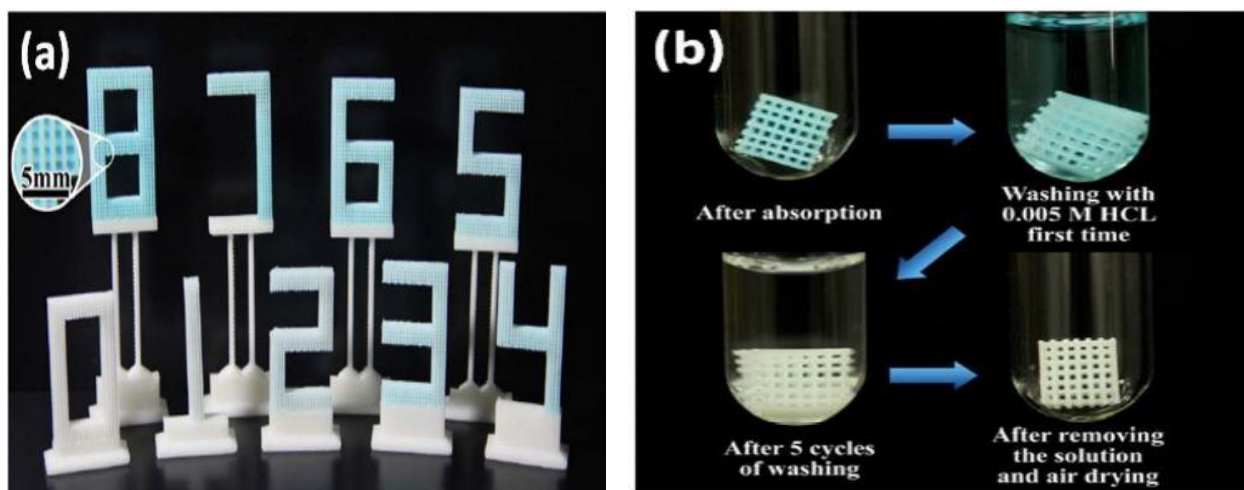
طور متوسط ۹۸-۹۷ درصد ماده رنگزا را تجزیه کرده و قابلیت بازیافت خوبی را نشان داد. کامپوزیت‌های ساخته شده برای تجزیه موثر مواد رنگزای آلی قابل استفاده بودند. این محققان حذف مواد رنگزای مالاکیت سبز، MB و MO را با ماده رنگزای RhB توسط جاذب چاپ سه‌بعدی MOF-MMC مقایسه کردند (شکل ۷).

در مطالعه‌های دیگری^۲ و همکارانش [۳۹]، چارچوب‌های آلی- فلزی (MOF) چاپ سه‌بعدی را به روش نوشتن مستقیم جوهر^۳ (DIW) با چندین هندسه تولید کردند. این امر بر ناپایداری و افت فشار بالای MOF پودری در جریان گاز یا جریان‌های مایع غلبه می‌کند. با اضافه کردن ترکیبی از آلژینات کلسیم و ژلاتین (CA-GE) به عنوان یک چسبنده سازگار با محیط زیست، شرایط چاپ تسهیل شده و خصوصیات مکانیکی افزایش پیدا کرد. به عنوان مثال، بازده جذب ماده رنگزای MB توسط داربست‌های CA-GE بدون MOF تنها ۴۲/۶ درصد بود، در حالی که نمونه MOF/CA-GE چاپ شده بازده جذب به میزان ۹۹/۸ درصد را در ۲۰ دقیقه نشان داد. علاوه بر این، مشخص شد که اکسترودها (محصول روزن‌رانی) را می‌توان در الگوهای مختلف مانند مربع، شش ضلعی و دایره طراحی کرد. در این بین الگوی شش ضلعی بهترین عملکرد جذب را نسبت به سایر الگوها در جذب گستره‌ای از مواد رنگزای آلی (MB، MV، MG، RB و AO) نشان داد. همان‌طور که در شکل b7 نشان داده شده است، بازده حذف مواد رنگزای MB، MV، MG، RB و AO به ترتیب ۹۹، ۹۸، ۸۳، ۷۹، و ۳۸ درصد بدست آمد.

این کامپوزیت در اشکال مختلف طراحی و تولید شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان می‌دهد که کامپوزیت چاپ شده دارای سطحی صاف با برجستگی‌های کوچک است. بازده حذف مواد رنگزای متیلن آبی برای محلول رنگی با غلظت ۱۰ mg/l و ۵، در مدت ۱۰ دقیقه به ترتیب به میزان ۹۳/۳ و ۹۸/۳ درصد بدست آمد. پس از جذب MB، کامپوزیت Cu-BTC/ABS را می‌توان به راحتی و بدون نیاز به سانتریفیوژ یا صاف کردن بازیابی کرد و کامپوزیت را می‌توان به طور مجدد استفاده کرد. علاوه بر این، چارچوب ABS را هم می‌توان برای استفاده مجدد بازیابی کرد. مزیت قابل توجه چارچوب‌های چاپ سه‌بعدی این است که می‌توان به راحتی برای کاربردهای مختلف، چارچوب‌های مختلفی را طراحی و تولید کرد. شکل b6 نشان‌دهنده قابلیت بازیابی کامپوزیت است.

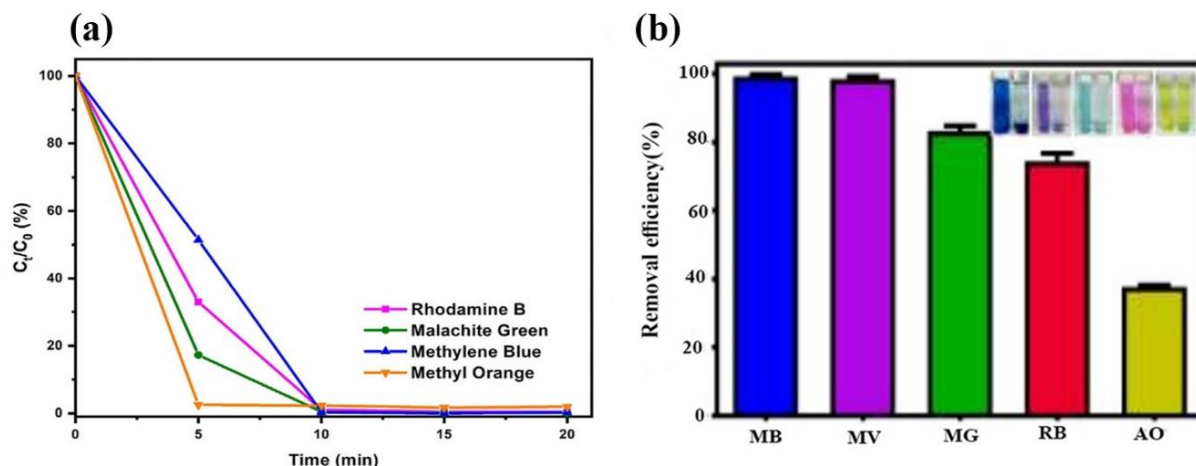
در مطالعه‌های دیگر، فیگورولا^۱ و همکارانش [۳۸]، بلورهای چارچوب آلی- فلزی ایمیدازولات زئولیتی بر پایه کبالت (ZIF-67) را در محلول پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) پخش و از طریق چاپگر سه‌بعدی تولید کردند. پس از حرارت ملایم به مدت کوتاهی، یک پوشش ماتریس مخلوط (MMC) پلیمر/MOF همگن و مستحکم روی ناحیه موثر چاپگر سه‌بعدی تشکیل شده و ماتریس مکعبی توسط چاپ سه‌بعدی SLA ساخته شد. رویکرد MOF-MMC ساده و سریع است و نیازی به ابزار دقیق ندارد. MOF-MMC‌های چاپ سه‌بعدی برای فعال‌سازی پراکسی مونوسولفات (PMS) که باعث افزایش تخریب مواد رنگزای آلی در آب می‌شوند، مورد ارزیابی قرار گرفت. این جاذب پس از ۳۰ دقیقه، ماده رنگزای RhB را تخریب کرد. این جاذب سه‌بعدی پس از ۱۰ چرخه به

² Pei³ Direct ink writing¹ Figuerola



شکل ۶: (a) نمای از کامپوزیت های چاپ شده Cu-BTC/ABS. (شماره های چاپ شده تعداد چرخه ها را نشان می دهد)، (b) تصویری از فرآیند بازیابی ساختار پلیمری ABS [۲۲].

Figure 6: (a) Photographs of the synthesized Cu-BTC/ABS composites (the printed number illustrates the number of cycles), (b) Photos of the recycling process of ABS polymer skeleton [22].



شکل ۷: (a) حذف مواد رنگزای مختلف از آب با استفاده از جاذب چاپ سه‌بعدی MOF-MMC، (b) بازده حذف جاذب چاپ سه‌بعدی روی مواد رنگزای مختلف [۳۸، ۳۹].

Figure 7: (a) Elimination of different pollutant dyes from water using a MOF-MMC 3D printed device, (b) The removal efficiency of 3D-printed adsorbent over different dyes [38,39].

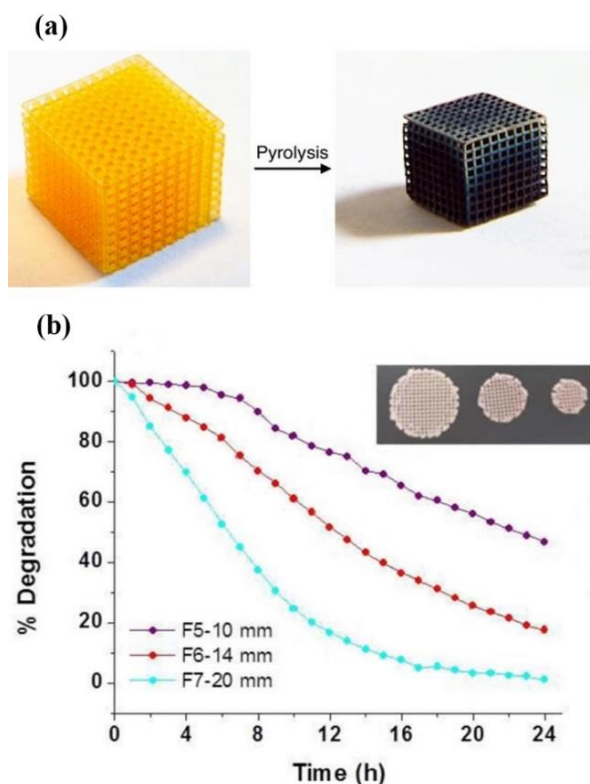
چاپ شده سه‌بعدی ارائه شده پتانسیل بالایی در جذب مواد رنگزای آلی مختلف حتی در پساب‌های صنعتی دارند.

محققان همچنین از چاپ DIW برای ساخت مواد کربنی دوپ شده با نیتروژن با ساختارهای مزو/ میکرومتخلخل یکپارچه استفاده کردند. جوهر مورد نظر با افزودن ملامین (که به عنوان منبع نیتروژن در سیستم ژلاتین نشاسته‌ای است) و SiO_2 به عنوان الگو تهیه گردید. در ادامه قالب با روش حکاکی (اچ) برداشته شد و مراحل خشک کردن انجام دادی و کربنی کردن پس از چاپ سه‌بعدی نیز انجام شد. بررسی‌ها نشان داد که ساختارهای یکپارچه چاپ شده، ماده رنگزای MB را بخوبی جذب کردند. به علاوه، می‌توان مواد را بدون هیچ فرآیند پیچیده‌ای بازیابی کرد. سطح

نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که جاذب چاپ سه‌بعدی می‌تواند برای حذف طیف وسیعی از مواد رنگزا مورد استفاده قرار گیرد. از آنجایی که افزایش میزان چارچوب آلی-فلزی برپایه مس (Cu-BTC) موجود در جوهر، سوزن مسدود می‌شود، روش چاپ DIW توسعه داده شده توسط این محققان نه تنها ذرات Cu-BTC بیشتری را شامل شده است، بلکه الگوهای قابل طراحی متنوعی را نیز پدید آورده است. لازم بذکر است که جاذب‌های چاپ شده را می‌توان با غوطه‌ور کردن در محلول HCl به مدت یک ساعت بازیابی کرد و حداقل ۷ بار بدون از دست دادن عملکرد دوباره استفاده کرد. در مقابل، MOF پودری بازیابی ضعیفی دارد و فقط می‌تواند به طور مکرر حداکثر ۲ بار استفاده کرد. بنابراین، جاذب‌های

ماده رنگزای MO نشان داده است. بطوری که پس از ۲۰ ساعت، تخریب کلی مولکول‌های ماده رنگزا حاصل گردید.

مطالعات انجام شده نشان داده است که فرآیند کاتالیزور نوری TiO_2 یک گزینه خوب با نتایج مثبت برای تصفیه پساب است. با این حال برای فعال‌سازی TiO_2 ، باید کاتالیزور نوری در مقابل پرتو UV قرار بگیرد. به همین دلیل، توصیه می‌شود که از یک کاتالیزور نوری با چگالی کمتر از آب استفاده کنند. با توجه به اینکه اکثر آلاینده‌ها در سطح آب قرار می‌گیرند این ویژگی باعث افزایش کارایی فرآیند می‌شود. برای تهیه یک کاتالیزور نوری با دوام و شناور بر روی آب، محققان از پلی‌اتیلن با چگالی کم (LDPE) به عنوان یک بستر خوب استفاده کردند. این پلیمر دارای چگالی کمتری نسبت به آب است و پایداری و مقاومت بالایی در برابر تخریب دارد. در بیشتر موارد TiO_2 در هندسه‌هایی با نسبت سطح به حجم کم گنجانده می‌شود که این یک عیب مهم برای فرآیندهای وابسته به سطح آب است. به همین علت استفاده از FDM پیشنهاد شده است.



شکل ۸: (a) تصاویر شبکه مکعبی ساخته شده از پلیمر حاوی تیتانیوم قبل و بعد از فرآیند پیرولیز. (b) تخریب کاتالیزور نوری، ماده رنگزای MO صافی‌های F5 (قطر ۱۰ میلی‌متر و ۸ لایه)، F6 (قطر ۱۴ میلی‌متر و ۴ لایه) و F7 (قطر ۲۰ میلی‌متر و ۴ لایه) [۴۰، ۴۱].

Figure 8: (a) Optical images of a cubic lattice made from titanium-containing polymer before and after pyrolysis, (b) Photodegradation of MO and kinetics of F5 (10 mm in diameter and 8 layers), F6 (14 mm in diameter and 4 layers) and F7 (20 mm in diameter and 4 layers) filters [40, 41].

ویژه بالای مواد جاذب یا زیرلایه‌ها برای تخریب ماده رنگزا بسیار تأثیرگذار است. علاوه بر این، برخورداری از پایداری مکانیکی، برای استفاده جاذب در چرخه‌های جذب و بازیابی بسیار مهم است. در بسیاری از موارد، مواد جاذب توسط اصلاح‌کننده‌های زیستی یا غیرآلی (مانند CNTs، خاک رس و غیره) از طریق مخلوط کردن یا پوشش دادن اصلاح می‌شوند. با این حال، احتمال چسبندگی ضعیف لایه‌های اصلاح‌کننده به بستر چاپ شده با چاپ سه بعدی وجود دارد که می‌تواند منجر به لایه برداری شود. همچنین می‌تواند باعث آلودگی ثانویه شود. در این زمینه نیاز به انجام مطالعات بر روی اصلاح چسبندگی بین مواد پرکننده و بستر پلیمری و اصلاح طرح نوک (هد) چاپگرهای سه بعدی (به عنوان مثال FDM) می‌باشد که امکان پیش پردازش یا مخلوط کردن کمتر یا بدون آن را فراهم می‌کند [۲۲].

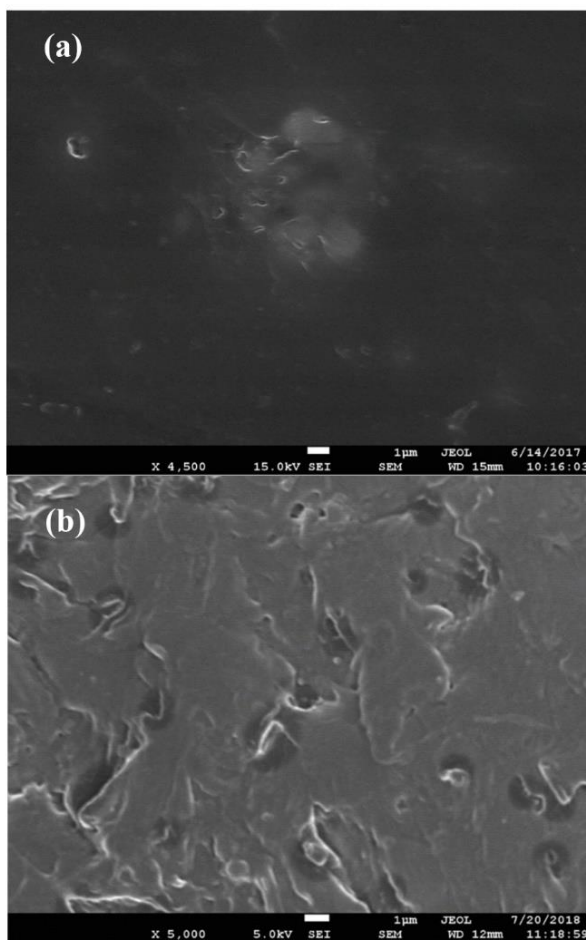
در مطالعه‌ای دیگر ویاستکیخ^۱ و همکارانش [۴۰]، جاذب‌های غنی از تیتانیوم مقاوم به نور با ضخامت ۲۵ میکرومتر را با استفاده از چاپ سه بعدی استریولیتوگرافی تولید کردند. با قرار گرفتن در معرض پرتو UV (لایه اول ۱۴ ثانیه، چهارلایه بعدی ۹ ثانیه و تمام لایه‌های باقی مانده ۳/۵ ثانیه) ساختارهایی با هندسه‌های مختلف چاپ شدند. مرحله نهایی این فرآیند شامل پیرولیز ساختار پلیمری حاوی تیتانیوم چاپ شده است که در یک کوره با دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. براین اساس ساختارهای شبکه‌ای تیتانیوم مکعبی و هشتگانه متناوبی با سلول‌های واحد ۱/۵-۰/۶۵ میلی‌متر، چگالی نسبی ۱۱-۳۱ درصد تهیه شد. شکل a ساختار تیتانیوم را قبل و بعد از فرآیند پیرولیز نشان می‌دهد. سطح ساختار به طور یکنواخت توسط نانوبلورهای متخلخل و با اندازه ۲۰ تا ۱۵۰ نانومتر پوشیده شده است. در مقایسه با فوم تیتانیوم، قطعه چاپ سه بعدی قدرت بیشتری از خود نشان داد. علاوه بر این ساختار کاتالیزور نوری طراحی شده امکان ضدعفونی آب توسط خورشید را از طریق ساختار متخلخل بدون استفاده از صافی اضافی نیز فراهم می‌کند.

سنگیورگی^۲ و همکارانش [۴۱]، از رشته‌های کامپوزیتی برای تولید صافی‌های کاتالیزور نوری توسط فرآیند چاپ سه بعدی FDM استفاده کردند. این محققان از پلی‌لاکتیک اسید (PLA) بدلیل زیست‌سازگاری و قابلیت تجزیه کاتالیزور نوری مولکول‌های آلی، به عنوان بستر پلیمری استفاده کردند. رشته‌های TiO_2 -PLA در ابتدا با ۱۵ تا ۳۰ درصد وزنی نانوذرات TiO_2 تهیه شدند و برای نشان دادن فعالیت کاتالیزور نوری در تجزیه کاتالیزور نوری MO آزمایش شدند. همچنین تغییر هندسه داربست سه بعدی و تغییر مشخصه‌های چاپگر منجر به تخریب ۱۰۰ درصدی ماده رنگزای MO توسط کامپوزیت $PLA:PEI-TiO_2$ (۷۰:۳۰ wt/wt) شد. با توجه به شکل ۸b، صافی با قطر ۱۰ میلی‌متر و ۸ لایه (نمونه F5)، صافی با قطر ۱۴ میلی‌متر و ۴ لایه (نمونه F6) و فیلتر با قطر ۲۰ میلی‌متر و ۴ لایه (نمونه F7) بیشترین کارایی را در تجزیه

¹ Vyatskikh

² Sangiorgi

نشان دادند که چاپ جوهرافشان روشی کم‌هزینه، آسان، سریع و مقیاس‌پذیر برای رسوب غشاهای نانوفیلتراسیون اکسیدگرافن یکنواخت (۶۰۰-۷/۵ نانومتر) روی بسترهای پلیمری برای تصفیه آب است. یک غشای نانوفیلتراسیون GO با ابعاد بزرگ (۱۵×۱۵ سانتی‌متر مربع) با موفقیت بر روی یک زیرلایه پلی‌اکریلونیتریل اصلاح شده (M-PAN) چاپ شد. آنها از یک کارتریج جوهر تجاری برای نگهداری GO پخش‌شده در چاپ استفاده کردند (شکل ۱۰). غشاهای GO چاپ‌شده را می‌توان با کنترل غلظت جوهر GO و یا زمان چاپ برای حذف مولکول‌های آلی کوچک (۱ نانومتر < باردار و بدون بار) تنظیم کرد. محققان متیل نارنجی (MO؛ قطر مولکولی: ۰/۷۹ نانومتر؛ بار: -۱) را به عنوان مولکول نمونه انتخاب کردند تا کیفیت غشاهای چاپ‌شده GO را با اندازه‌گیری میزان حذف آن بررسی کنند. نازک‌ترین پوشش ۷/۵ نانومتری GO کمترین میزان حذف ماده رنگزا را داشت (۷۹/۶ درصد) که به دلیل نازک بودن آن و داشتن منافذ پوشیده نشده است. پوشش ۱۵ نانومتری (یکبار چاپ) ۸۳/۹ درصد ماده رنگزا را حذف کرد.



شکل ۹: تصاویر SEM مش LDPE- TiO₂ / CM (a) قبل و

(b) بعد از جذب [۴۲].

Figure 9: SEM analysis of the LDPE-TiO₂/CM mesh (a) before and (b) after use [42].

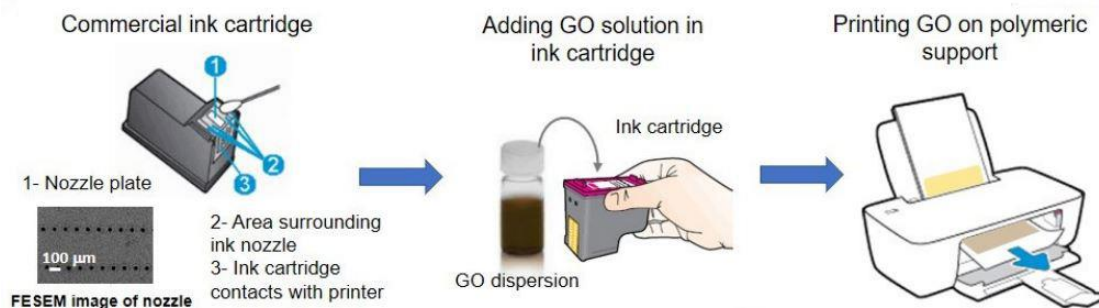
بدین منظور مارتین دی ویدالس^۱ و همکارانش [۴۲] برای تهیه رشته‌های LDPE- TiO₂، ابتدا LDPE و TiO₂ را قبل از قرارگیری در روزن‌ران (اکسترودر) برای افزایش درجه پراکندگی در یک هم‌زن سیلندر داغ (CM)، با استفاده از زایلن (O-xylene) یا سطح فعال آنیونی (عامل پخش‌کننده) قرار دادند. به همین دلیل با افزایش سطح فعال کاتالیزور نوری، فعالیت کاتالیزوری بهبود می‌یابد. رشته‌های بدست آمده به عنوان مش در چاپگر سه‌بعدی FDM چاپ شدند. وجود TiO₂-آناناز به عنوان کاتالیزور نوری باعث کاهش ۸ درصدی آلاینده‌ها در مدت دو ساعت شد. TiO₂-آناناز با تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل بر روی کربن فعال، باعث حذف MB می‌شود. در آزمایش‌های انجام شده با مش LDPE- TiO₂/CM، در مدت زمان حدود ۳۰ دقیقه، هیچ تاثیری از غلظت اولیه آلاینده بر بازده فرآیند مشاهده نشده است. این واقعیت را می‌توان با در نظر گرفتن این نکته توضیح داد که در این زمان، فعال‌سازی موثری از کاتالیزور انجام نشده است و تنها تولید رادیکال‌های هیدروکسیل با تابش UV رخ می‌دهد. با این حال ۲ درصد ماده رنگزای MB حذف شد. هنگامی که غلظت اولیه آلاینده ۱ mg/dm³ باشد به طور قابل توجهی بازده جذب افزایش یافت و در مدت ۱۲۰ دقیقه به تخریب نهایی ۱۴ درصد رسید. اما آزمایش‌های انجام شده با غلظت اولیه ۲/۵ mg/dm³ و ۵ نشان داد با افزایش غلظت اولیه MB در محیط واکنش، بازده فرآیند کاهش می‌یابد. بررسی حذف آفلوکسازین هم توسط مش‌های مختلف بررسی شد و همانند MB بیشترین تخریب مواد شیمیایی هنگام استفاده از مش‌های LDPE- TiO₂ / CM یا LDPE- TiO₂ / O- xylene بدست آمد. پایداری کاتالیزورهای نوری، سه دفعه و با هر سیستم (به طور متوالی، شستشو با آب بین سیکل‌ها و حفظ شرایط عملکرد یکسان) بررسی شد نتایج آن توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۹). تصاویر SEM ترک‌های سطحی ایجاد شده روی زیرلایه پلیمری را نشان می‌دهد و علی‌رغم آسیبی که روی سطح پلیمر رخ داده است، فعالیت کاتالیزورهای نوری بعد از هر سه بار اجرا پایدار بوده است.

همانطور که پیشتر نیز اشاره شد، چاپ سه‌بعدی امکان ساخت طرح‌های بسیار پیچیده را فراهم می‌کند. بنابراین می‌توان طرح‌های با هندسه فراکتال را به راحتی تولید کرد. در تحقیقات انجام شده توسط درانکورد میمراند^۲ و همکارانش [۴۳]، ساختار پیچیده مبتنی بر فراکتال کاتالیزورهای نوری هیبریدی توسط چاپ سه‌بعدی FDM تولید شد. تحقیقات صورت گرفته نشان داده است که مواد مبتنی بر کربن، به ویژه اکسید گرافن (GO) عملکرد بسیار خوبی برای غشاهای تصفیه آب دارند. در همین راستا فتحی‌زاده^۳ و همکارانش [۴۴] برای اولین بار

¹ Martín de Vidales

² De Rancourt de Mimerand

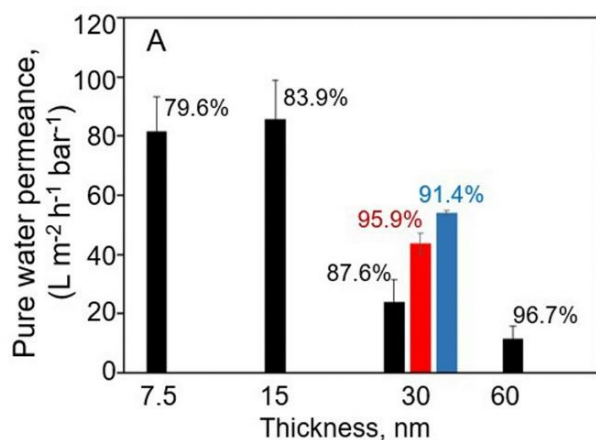
³ Fathizadeh



شکل ۱۰: طرح‌واره روش چاپ غشاهای بسیار نازک GO [۴۴].

Figure 10: Schematic showing the procedure for printing ultrathin GO membranes [44].

می‌کند. آثرژول‌ها در پایان این آزمایش دست نخورده باقی ماندند و مقاومت مکانیکی عالی و پایداری خوبی را درمحلول آبی نشان دادند. همچنین BSA پس از ۷۲ ساعت خیساندن در آب یافت نشد. برای مواد رنگزای آلی، بیشترین ظرفیت حذف برای MB و EB^۲ به ترتیب ۳۵/۳۳ و ۳۸/۷۳ بود (در غلظت اولیه ۲۰۰ ppm). همچنین بازده حذف MB و EB به ترتیب ۹۹/۱۷ و ۸۷/۳۰ درصد (در غلظت اولیه ۲۵ ppm) بود که نشان‌دهنده درصد حذف بهتر MB نسبت به EB است. شکل ۱۲ عملکرد آثرژول را برای حذف ماده رنگزا در غلظت‌های مختلف نشان می‌دهد. استفاده مجدد از آثرژول‌های چاپ سه‌بعدی G-PDA-BSA با آزمون جداسازی حلال‌ها و مواد رنگزای آلی از آب بررسی شد. حلال‌های آلی آزمایش شده شامل n-هگزان، n-پنتان و تولوئن بودند. همچنین MB به عنوان ماده رنگزا استفاده شد.



شکل ۱۱: نفوذ آب خالص غشاهای GO چاپ شده به عنوان تابعی از ضخامت و زمان چاپ. ستون سیاه (یکبار چاپ)، ستون قرمز (دوبار چاپ)، ستون آبی (چهاربار چاپ). اعداد بالای هر ستون عبارتند از حذف ماده رنگزای متیل نارنجی [۴۴].

Figure 11: Pure water permeance of printed GO membranes as a function of thickness and printing times; black column represents one-time printing, red column two-time printing and blue column four-time printing; numbers above each column are rejection of methyl orange (MO) [44].

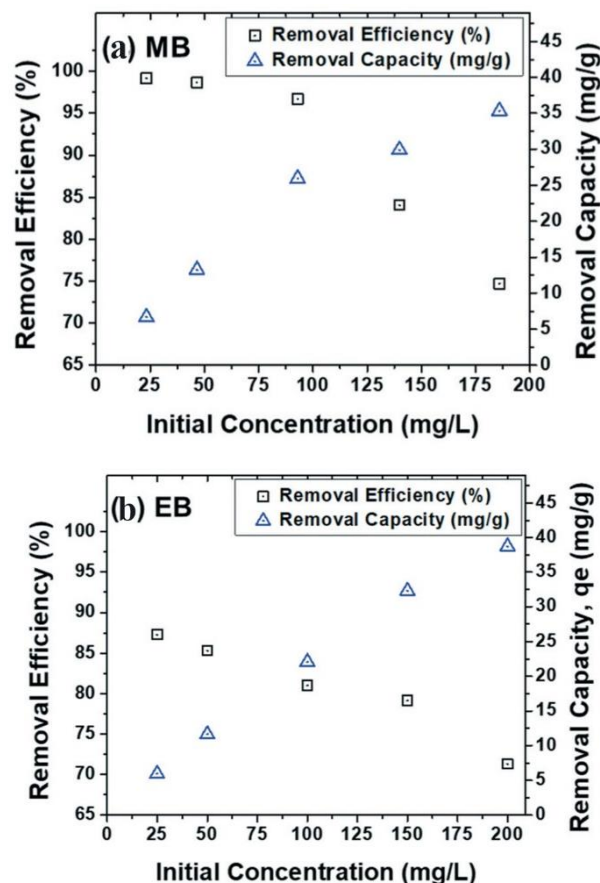
برای پوشش‌های ۳۰ نانومتری چند بار چاپ شده و با افزایش زمان چاپ، به دلیل مونتاژ بهتر در طول چندین بار فرآیند چاپ و خشک کردن، حذف ماده رنگزای متیل نارنجی افزایش یافت. بنابراین، حذف ماده رنگزا توسط غشاهای GO چاپ شده را می‌توان با ضخامت پوشش و زمان چاپ کنترل کرد. افزایش ضخامت پوشش GO به تدریج باعث شد ماده رنگزای MO بیشتری حذف شود و پوشش ۶۰ نانومتری GO بیشترین میزان حذف (۹۶/۷ درصد) را نشان داد. به طور کلی پوشش ۳۰ نانومتری (دو بار چاپ شده) دارای بالاترین میزان حذف برای MO (۹۵/۹ درصد) بود (شکل ۱۲). این نتیجه احتمالاً ناشی از کانال‌های آبریز باریک‌تر به دلیل مونتاژ بهتر در هنگام خشک کردن (بین چاپ) و دوباره پر کردن (هنگام چاپ) بوده است. این نتایج نشان می‌دهد که غشاهای چاپ شده GO در محدوده نانوفیلتراسیون باعث حذف MO می‌شوند و ضخامت پوشش و زمان چاپ برای کنترل حذف ماده رنگزا مهم هستند. برای مقایسه عملکرد نانوفیلتراسیون غشاهای چاپ شده GO با غشاهای نانوفیلتراسیون تجاری، محققان غشای ۳۰ نانومتری GO را با دو بار چاپ انتخاب کردند و حذف MO بسیار خوبی را بدست آوردند. در مقایسه با غشاهای نانوفیلتراسیون تجاری، غشاهای چاپ شده GO تقریباً یک مرتبه حذف بالاتر مولکول‌های آلی کوچک را نشان می‌دهند. غشاهای چاپ شده GO همچنین عملکرد نانو فیلتراسیون بسیار خوبی برای از بین بردن آلاینده‌های دارویی در آب و پایداری عالی در دراز مدت نشان دادند.

در مطالعه‌های دیگر مسعود^۱ و همکارانش [۴۵] از روش چاپ سه‌بعدی DIW و سپس خشک کردن انجمادی برای آماده‌سازی آثرژول‌های گرافن-بیوپلیمر برای تصفیه آب استفاده کردند. آنها برای ساخت آثرژول موردنظر با چاپ سه‌بعدی DI، پلی‌دوپامین (PDA) و آلومین سرم گاوی (BSA) را به جوهر مبتنی بر گرافن اضافه کردند و آثرژول سه‌بعدی G-PDA-BSA را ساختند. BSA نه تنها سبب تنظیم ویسکوزیته جوهر مبتنی بر گرافن و شرایط مناسب برای چاپ DIW را فراهم می‌کند، بلکه واکنش‌های بین آلاینده‌ها و آثرژول را نیز کنترل

² Evans blue

¹ Masud

طریق طراحی ساختارهای سه‌بعدی که دارای ساختار متخلخل و سطح وسیعی هستند و همچنین قابلیت استفاده مجدد دارد، می‌تواند در این زمینه راهگشا باشد [22]. در این زمینه ژانگ^۱ و همکارانش [۴۶] یک جاذب متخلخل سه‌بعدی یکپارچه با قابلیت استفاده مجدد را با استفاده از روش چاپ سه‌بعدی DLP با یک جاذب طبیعی (کیتوسان) ادغام کردند. این محققان از صافی سه‌بعدی ساخته شده برای حذف مس استفاده کردند. گروه‌های عاملی $-OH$ و $-NH_2$ که در جاذب متخلخل یافت می‌شوند، قادر به جذب یون‌های فلزی هستند. تجزیه و تحلیل‌های بیشتر نشان داد که ظرفیت جذب با افزایش مساحت سطح صافی افزایش می‌یابد. بیشینه ظرفیت جذب برای فیلتر با منافذ شش ضلعی مورب بدست آمد. شکل ۱۳/۷ mg/g برای فیلتر با منافذ شش ضلعی مورب بدست آمد. شکل ۱۳ کامپوزیت را با روزنه‌هایی شش ضلعی کج نشان می‌دهد و به عنوان کارآمدترین ساختار با جذب زیاد معرفی شده است. داده‌های حاصل از آزمایش نیز نشان داد که EDTA می‌تواند یون‌های فلزی را واجذب کند و ۹۲ درصد ظرفیت واجذب نشان دهنده قابلیت بالای سه‌بعدی یک رویکرد جایگزین، مقرون به صرفه و آسان برای ساخت جاذب‌های با خواص ساختاری و شیمیایی قابل تنظیم برای استفاده در حذف یون‌های فلزی است. در مطالعه‌ای دیگر آپوهامیلاج^۲ و همکارانش [۴۷] یک هیدروژل قابل چاپ سه‌بعدی را که قادر به حذف آلاینده‌های فلزی سمی از محلول آبی است، تولید کردند. هیدروژل‌ها به دلیل داشتن سطوح قابل دسترس بیشتر، سریع‌تر از اجسام جامد، یون‌های فلزی را جذب می‌کنند. آنها از چاپ سه‌بعدی مبتنی بر اکستروژن برای ساخت هیدروژل‌های سه‌بعدی برای حذف یون فلزات سنگین (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) استفاده کردند. هیدروژل‌های با رفتار نازک شونده برشی^۳ از ترکیب کیتوسان با پلورونیک دی‌اکریله شده F-127 (DAP)^۴ تهیه شدند (شکل ۱۴b) که امکان پخت تحت پرتو UV پس از چاپ را فراهم می‌کنند. نتایج بدست آمده نشان داد که با افزایش غلظت کیتوسان، قابلیت چاپ کیتوسان کاهش می‌یابد. این هیدروژل‌ها در مدت ۳۰ دقیقه تا ۹۵ درصد از فلزات را جذب کردند. میائو^۵ و همکارانش [۴۸] نیز با استفاده از چاپ سه‌بعدی DIW از نانوصفحات مونت موریلونیت^۶ (MMTNs)، ژلاتین (GEL) و آلژینات سدیم (SA) به عنوان مواد خام برای سنتز هیدروژل متخلخل سه‌بعدی با هندسه خاص به منظور حذف Pb(II) استفاده کردند.



شکل ۱۲: عملکرد آئروژل‌های G-PDA-BSA در حذف مواد رنگزای (a) MB و (b) EB برحسب غلظت اولیه [۴۵].

Figure 12: a) MB and b) EB removal performances of G-PDA-BSA aerogels at various initial concentrations of the contaminants [45].

نتایج این محققان نشان داد که تمام حلال‌های آلی در مدت ۵ ثانیه حذف شدند. آئروژل، حلال‌های آلی را طی ۱۰ چرخه بازیابی و برای استفاده مجدد حذف کرد. برای غلظت‌های اولیه ۲۵، ۱۰۰ و ۲۰۰ بازده حذف فقط کمی پس از پایان چرخه سوم کاهش یافت. در حالیکه برای غلظت‌های ۵۰ و ۱۵۰، بازده حذف در سیکل سوم نسبت به سیکل اول ۸۰ درصد کاهش یافت. به طور کلی، ۹۸-۸۰ درصد از بازده حذف از چرخه اول پس از چرخه سوم حفظ شد. هر دو نتایج حاصل از بازیافت آئروژل‌های چاپ سه‌بعدی G-PDA-BSA برای حذف حلال‌های آلی و MB، استفاده بالقوه آنها را به عنوان یک جاذب قابل بازیابی تایید می‌کند.

۵-۲- حذف یون‌های فلزی

حذف فلزات سنگین از آب از جمله مس، سرب، کادمیم و جیوه به دلیل سمی بودن مورد توجه بسیاری از محققان در حوزه‌های زیست‌محیطی قرار گرفته است. بطور مثال کیتوسان نمونه‌ای از یک ماده زیست‌سازگار است که می‌تواند فلزات سنگین را جذب کند، اما استفاده مجدد از آن و فرآیندپذیری ضعیفی دارد. چاپ سه‌بعدی از

¹ Zhang

² Appuhamillage

³ Shear-thinning

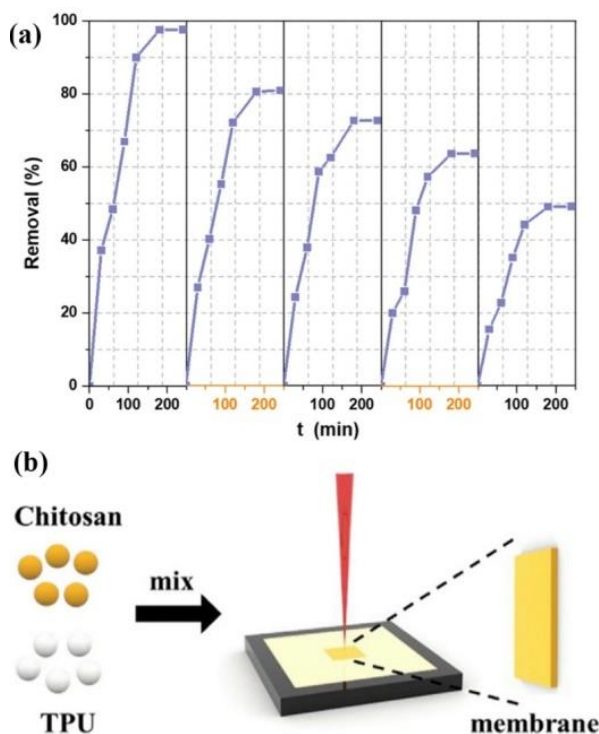
⁴ Diacrylated Pluronic F-127

⁵ Miao

⁶ Montmorillonite nanosheets

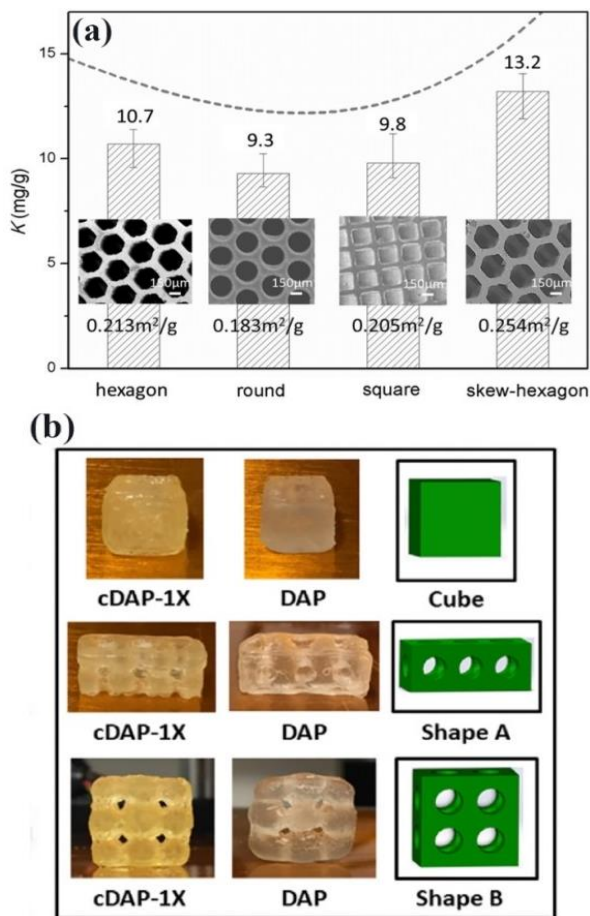
نشان داده است که بیشینه ظرفیت جذب برای Pb(II) به mg/g ۱۳۴ رسید. بنابراین، استفاده از MMTNS در جاذب‌های هیدروژل با ساختارهای منظم با استفاده از چاپ سه‌بعدی یک رویکرد مناسب است. با مخلوط کردن MMTNS، ژلاتین و آلژینات سدیم (SA)، جوهر با قابلیت چاپ خوب تهیه شد و سپس جوهر با روش چاپ سه‌بعدی DIW به جاذب هیدروژل مبتنی بر ساختار متخلخل سه‌بعدی طراحی شده مبتنی بر MMTNS شکل گرفت. همانطور که در شکل ۱۴a نشان داده شده است، هیدروژل سه‌بعدی می‌تواند سرب (II) را در اولین چرخه به طور کامل حذف کند. با این حال، در چهار چرخه جذب-بازیابی، حذف سرب (II) توسط هیدروژل سه‌بعدی از ۹۷/۵۸ به ۴۹/۱۳ درصد کاهش یافت. ناتوانی در دستیابی به بازیابی ۱۰۰ درصدی هیدروژل سه‌بعدی به دلیل جذب شیمیایی بین گروه‌های عاملی در هیدروژل سه‌بعدی و Pb(II) بوده است که شستشوی آن با جایگزینی H^+ دشوار است. در مقابل، جذب شده بصورت فیزیکی در هیدروژل می‌تواند به راحتی با تبادل یونی H^+ شسته شود. بنابراین بازیابی هیدروژل سه‌بعدی را ممکن می‌سازد.

سان^۱ و همکارانش [۴۹] نیز کیتوسان (CS) و پلی‌یورتان گرمانرم (TPU) را برای تشکیل غشا با فناوری SLS تولید کردند.



شکل ۱۴: (a) منحنی بازسازی چرخه هیدروژل سه‌بعدی، (b) فرآیند آماده‌سازی غشاهای CS/TPU به روش SLS [۴۸،۴۹].

Figure 14: a) Cycling regeneration curve of 3D-hydrogel. b) The preparation process of CS/TPU membranes by SLS [48,49].



شکل ۱۳: (a) مقایسه ظرفیت جذب فیلترها با منافذ متفاوت (T=۲۵ °C، pH=۵/۵)، (b) هیدروژل‌های چاپ سه‌بعدی مورد استفاده برای حذف انواع فلزات سنگین (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) [۲۲،۴۶].

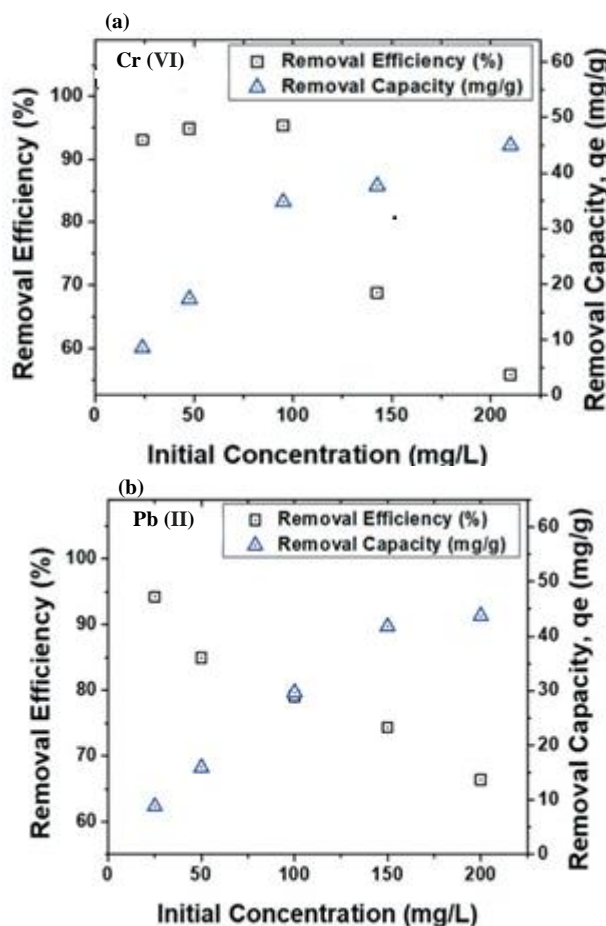
Figure 13: (a) Comparison of adsorption capacity of filters with differently shaped holes (T =25 °C, pH 5.5), (b) 3D-printed hydrogels used for removal of different heavy metals (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) [22, 46].

مونت موریلونیت طبیعی دارای ساختار لایه‌ای فشرده است که یون‌های فلزات سنگین را برای واکنش با مکان‌های جذب داخلی محدود می‌کند و منجر به ظرفیت جذب پایین می‌شود. به همین علت MMTNS را با پلیمرهای زیست‌سازگار مانند ژلاتین (GEL) که اثر جذب بهتری روی آلاینده‌ها داشته است، استفاده کردند. ژلاتین که یک پلیمر زیست‌سازگار است و در دمای اتاق خواصی مشابه بزرگ‌مولکول‌های پروتئینی با ساختار مارپیچ سه‌رشته‌ای دارد، به طور گسترده به عنوان عامل اتصال عرضی استفاده شده است. سدیم آلژینات (SA) یک پلی ساکارید است که به عنوان پیوند متقابل برای تعامل با سایر مواد آلی و معدنی مورد استفاده قرار می‌گیرد و یک هیدروژل با ساختار شبکه سه‌بعدی تشکیل می‌دهد. لایه‌های درشت متخلخل و بزرگ فراوانی در هیدروژل وجود دارد که دسترسی آزاد را برای Pb(II) هنگام تماس و واکنش با مکان‌های جذب داخلی فراهم می‌کند. بررسی‌ها

¹ Sun

برای جذب فلزات سرب و مس آزمایش کردند. نتایج نشان داد که ساختارهای ژئولیت- Y چاپ سه‌بعدی می‌توانند غلظت سرب و مس را تا بیش از ۹۰ درصد تحت شرایط pH بهینه و نرخ جریان کم کاهش دهند. علاوه بر این، جاذب‌ها پس از چندین دوره تصفیه آب با عملکرد قابل تکرار پایدار ماندند.

همانطور که مشاهده شد، مطالعات مختلفی به منظور توسعه جاذب‌های چاپ سه‌بعدی به منظور حذف مواد رنگزا و فلزات سنگین توسط محققان صورت گرفته است. با این حال همچنان چالش‌های فراوانی پیش روی این فناوری نوظهور در تصفیه پساب‌های صنعتی وجود دارد. نوع پلیمر مورد استفاده برای چاپ، فرآیند تولید، ابعاد نمونه و تنظیم میزان تخلخل جاذب از جمله محدودیت‌های پیش روی محققان در این زمینه می‌باشد. در جدول ۲ خلاصه‌ای از فعالیت‌های صورت گرفته توسط محققان در حذف مواد رنگزا و فلزات سنگین با استفاده از جاذب‌های تولید شده به روش چاپ سه‌بعدی ارائه شده است.



شکل ۱۵: عملکرد حذف آئروژل‌های G-PDA-BSA در حذف (a) و یون کروم (b) یون سرب برحسب غلظت اولیه [۴۵].

Figure 15: a) Cr(VI), b) Pb(II), removal performances of G-PDA-BSA aerogels at various initial concentrations of the contaminants [45].

شکل ۱۴ b فرآیند آماده‌سازی غشا را نشان می‌دهد. این محققان غشاهای CS-TPU را با شکل و اندازه قابل رویت کنترل شده، تولید کردند. این روش دارای مزایای عملیاتی ساده، تشکیل سریع غشا و هزینه آماده‌سازی کم است. نتایج تجربی نشان داد که دمای تف جوشی ناشی از توان لیزر و سرعت اسکن عامل مهمی است که بر تشکیل غشای کامپوزیتی CS/TPU در طول پخت تأثیر می‌گذارد. تحت قدرت لیزر و سرعت اسکن مناسب، TPU ذوب شده جاری شده و پودرهای کیتوسان را مرطوب می‌کند. بعد از سرد شدن، CS با TPU ترکیب شده و سپس ساختار غشایی تشکیل می‌شود. شکل غشاء هیبریدی CS را می‌توان با استفاده از برنامه رایانه‌ای طراحی کرد. به دلیل وجود کیتوسان، غشای کامپوزیتی CS/TPU متخلخل دارای خواص فوق‌آب‌دوست است و می‌تواند به طور موثر یون‌های مس و سرب را در آب جذب کند. غشای کامپوزیتی بارگذاری شده با پالادیم نیز می‌تواند به عنوان کاتالیزور برای کاهش نیتروفنول^۱ توسط سدیم بوروهیدرید استفاده شود. این غشا دارای مزایای پایداری عالی، تکرارپذیری و بازیابی مناسب است. در این فرآیند از هیچ حلالی استفاده نمی‌شود و هدف صرفه‌جویی در انرژی و پردازش کارآمد مواد زیست توده است.

مسعود^۲ و همکارانش [۴۵] جاذب‌های آئروژلی چاپ شده به روش DIW را (G-PDA-BSA) که پیشتر در خصوص حذف ماده رنگزا مورد بررسی قرار گرفت، به منظور حذف فلزات سنگین نیز بکار بردند. این جاذب علاوه بر حذف مواد رنگزا توانست فلزات سنگین را نیز حذف کند. بیشترین ظرفیت حذف کرم Cr(VI) و سرب Pb(II) را به ترتیب ۴۵/۰۵ و ۴۲/۷۶ mg/g در غلظت اولیه ۲۰۰ ppm نشان دادند (شکل ۱۵). از آنجایی که حداقل غلظت فلزات سنگین در آب آشامیدنی تصفیه شده مورد نظر است، درصد حذف نیز یک عامل مهم علاوه بر ظرفیت حذف است. آئروژل‌های G-PDA-BSA به ترتیب ۹۳ و ۹۴ درصد حذف یون‌های کروم Cr(VI) و سرب Pb(II) را در غلظت اولیه ۲۵ ppm نشان دادند.

در میان طیف وسیعی از مواد مورد استفاده برای تصفیه آب، ژئولیت‌ها به دلیل خواص تبادل یونی و جذب عالی به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند. ژئولیت‌ها با توجه به بار منفی سطح خود، به ویژه در جذب آلاینده‌های کاتیونی مانند یون‌های NH_4^+ که در پساب شهری فراوان هستند و یون‌های فلزات سنگین Zn^{2+} , Cr^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ، As^{3+} Cu^{2+} از پساب موثر بوده‌اند. در مطالعه‌ای که خلیل^۳ و همکارانش [۵۰] انجام دادند، ساختارهای ژئولیت- Y با روش چاپ سه‌بعدی DIW تولید شدند و پتانسیل آنها برای حذف فلزات سنگین سمی از پساب بررسی شد. این محققان با استفاده از یک پیکربندی از نوع ستونی در مقیاس آزمایشگاهی، ساختارهای ژئولیت مزومتخلخل چاپ سه‌بعدی را

¹ P-nitrophenol

² Masud

³ Khalil

جدول ۲: کاربرد جاذب های چاپ سه‌بعدی در حذف مواد رنگزا و فلزات سنگین.

Table 2: Application of 3D printed adsorbents for removal of dyes and heavy metals.

Pollutants	Printed adsorbent	3D printing method	Efficiency (%)	Ref.	
Dyes	Methylene blue	Acrylonitrile butadiene styrene (ABS) / Cu-BTC	FDM	93.3-98.3	[37]
	Rhodamine B	ZIF-67/PVDF/DMF	SLA	97-98	[38]
	Methylene blue	Calcium alginate and gelatin (CA-GE) /Cu-BTC	DIW	99	[39]
	Methylene blue	Nitrogen-doped carbon / mesopores /microspores	DIW	-	[22]
	Methyl orange	TiO ₂ -PLA	FDM	100	[41]
	Methylene blue	LDPE- TiO ₂ /CM	FDM	-	[42]
	Methyl orange	GO ink with thickness of 30 nm	Inkjet	95.9	[44]
	Methylene blue Evans blue	3D printed aerogel G-PDA-BSA	DIW	99.17 87.30	[45]
	Crystal violet	PLA-graphene oxide/ chitosan sponge bionic adsorbing filter	FDM	0.5 ±97.8	[30]
Heavy metals	Cu ²⁺	Chitosan	DLP	92	[46]
	Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺	Chitosan/ diacrylatedPluronic F-127 (DAP) hydrogel adsorbent	DIW	95	[47]
	Pb ²⁺	Montmorillonite nanosheets / gelatin / sodium alginate	DIW	97.58	[48]
	Cu ²⁺ , Pb ²⁺	Chitosan /Thermoplastic polyurethane	SLS	-	[49]
	Cu ²⁺ , Pb ²⁺	3D printed aerogel G-PDA-BSA	DIW	93 94	[45]
	Pb, Cu	Zeolite-Y	DIW	90	[50]
	Cu	PCL /Sodium alginate 15%	FDM	15-20	[30]

پیشرفت‌های صورت گرفته در روش‌های چاپ سه‌بعدی، نتایج امیدوارکننده‌ای در زمینه رفع آلودگی‌های زیست‌محیطی و همچنین پاسخگویی به تقاضای صنعتی مشاهده شده است. ترکیب فرآیند چاپ سه‌بعدی با تغییرات فیزیکی و شیمیایی در نمونه، مانند اصلاح سطحی، حکاکی و پلیمری شدن سطحی، ساختارهای سه‌بعدی را با ویژگی‌های سطحی و عملکردی زیست‌سازگاری، ترشوندگی مناسب و خواص کاتالیزوری ارائه کرده است. این مهم می‌تواند بر محدودیت‌های موجود در زمینه مواد چاپ‌پذیر غلبه کند و به ساختارهای مطلوب برای عملکردهای خاص منجر شود. اگرچه عمده فعالیت‌های مشاهده شده بر روی مفاهیم بنیادی و نمونه‌سازی‌های اولیه چاپگر سه‌بعدی متمرکز شده است، با این حال امید آن است که این رویکرد برای کاربردهای صنعتی در آینده نزدیک مقیاس‌پذیر باشد.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله نگارندگان مقاله از حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه یزد برای انجام این مطالعه سپاسگزاری می‌نمایند.

همانطور که ملاحظه می‌شود، جاذب‌های چاپ سه‌بعدی با قابلیت طراحی و تنظیم ساختار، به‌عنوان بستری مناسب جهت حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی استفاده شده است. همچنین برخی از محققان با استفاده از اصلاح‌کننده‌های سطحی و همچنین ترکیبات مختلف نظیر چارچوب‌های آل-فلزی، پلیمرها، مواد کربنی و غیره موفق به افزایش قابلیت جذب و کارایی جاذب‌های چاپ سه‌بعدی شدند.

۶- نتیجه‌گیری

این مقاله به بررسی تحقیقات صورت گرفته در خصوص استفاده از مواد پلیمری چاپ سه‌بعدی در کاربردهای تصفیه پساب و حذف مواد رنگزا و سایر آلاینده‌های زیست‌محیطی نظیر فلزات سنگین پرداخته است. فناوری چاپ سه‌بعدی به‌عنوان روشی آسان، همه‌کاره و کارآمد برای طراحی جاذب‌های پلیمری با اشکال و هندسه‌های متفاوت، پتانسیل‌های فراوانی را در این زمینه دارد. علیرغم تحقیقات صورت گرفته در زمینه تولید سازه‌های چاپ سه‌بعدی، تحقیقات بیشتری برای آشکار شدن عمق دانش لازم در مورد تولید جاذب‌های کارآمد و با قابلیت بازیابی و استفاده مجدد در حذف مواد رنگزا و تصفیه پساب لازم است. در سال‌های اخیر با

۷- مراجع

- M. Atighi, M. Hasanzadeh, Application of mXene and its composites in the removal of dyes, heavy metals and radionuclides pollutant from industrial and nuclear wastewater, *J. Stud. Color world*, 11, 13-32, **2022**.
- F. Khosravi, M. Soltan, M. Hajiani, A. Haji, "Application of Polymeric Nanofibers for Removal of Dyes Graphical abstract", *J. Stud. Color World*, 9, 39-62, **2019**.
- S. Dutta, B. Gupta, S.K. Srivastava, A.K. Gupta, "Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review", *Mater. Adv.* 2, 4497-4531, **2021**.
- T. Shindhal, P. Rakholiya, S. Varjani, A. Pandey, H.H. Ngo, W. Guo, H.Y. Ng, M.J. Taherzadeh, A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater, *Bioengineered*. 12, 70-87, **2021**.
- M.A. T. Aghebbati, M. Nouri, "Dye removal textil effluent using polyacrylonitrile hollow fiber member", *J. Color Sci. Technol.* 9, 185-177, **2015**.
- M.J. Uddin, R.E. Ampiw, W. Lee, "Adsorptive removal of dyes from wastewater using a metal-organic framework: A review", *Chemosphere*. 284, 131314, **2021**.
- S. Pai, M.S. Kini, R. Selvaraj, "A review on adsorptive removal of dyes from wastewater by hydroxyapatite nanocomposites", *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 11835-11849, **2021**.
- Y.Y. Lau, Y.S. Wong, T.T. Teng, N. Morad, M. Rafatullah, S.A. Ong, "Degradation of cationic and anionic dyes in coagulation-flocculation process using bi-functionalized silica hybrid with aluminum-ferric as auxiliary agent", *RSC Adv.* 5, 34206-34215, **2015**.
- J. Dotto, M. R. Fagundes-Klen, M. T. Veit, S. M. P. R. Bergamasco, "Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater", *J. Cleaner Prod.* 208, 656-665, **2019**.
- P. Chanikya, P. V. Nidheesh, D. Syam Babu, A. Gopinath, M. Suresh Kumar, "Treatment of dyeing wastewater by combined sulfate radical based electrochemical advanced oxidation and electrocoagulation processes", *Sep. Purif. Technol.* 254, 117570, **2021**.
- R. Javaid, U.Y. Qazi, "Catalytic Oxidation Process for the Degradation of Synthetic Dyes: An Overview", *Int. J. Environ. Res. Public Heal.* 16, 2066, **2019**.
- S. Venkatesh, K. Venkatesh, "Ozonation for Degradation of Acid Red 14: Effect of Buffer Solution", *Proc. Natl. Acad. Sci. India Sect. A. Phys. Sci.* 90, 209-212, **2020**.
- J. Wu, T. Wang, J. Wang, Y. Zhang, W.P. Pan, "A novel modified method for the efficient removal of Pb and Cd from wastewater by biochar: Enhanced the ion exchange and precipitation capacity", *Sci. Total Environ.* 754, 142150, **2021**.
- L. Zhang, L. Xu, H. Yu, P. Yao, M. Zhang, F. Guo, L. Yu, "Capsaicin mimic-polyethyleneimine crosslinked antifouling loose nanofiltration membrane for effective dye/salt wastewater treatment", *J. Memb. Sci.* 641, 119923, **2022**.
- Y. Kang, J. Jang, Kim, J. Lim, Y. Lee, I.S. Kim, "PIP/TMC interfacial polymerization with electrospray: novel loose nanofiltration membrane for dye wastewater treatment", *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12, 36148-36158, **2020**.
- T. Ahmad, C. Guria, A. Mandal, "A review of oily wastewater treatment using ultrafiltration membrane: A parametric study to enhance the membrane performance", *J. Water Process Eng.* 36, 101289, **2020**.
- R. H. Hailemariam, Y. C. Woo, M. M. Damtie, B. C. Kim, K. D. Park, J.S. Choi, "Reverse osmosis membrane fabrication and modification technologies and future trends: A review", *Adv. Colloid Interface Sci.* 276, 102100, **2020**.
- Ç. Odabaşı, P. Dologlu, F. Gülmez, G. Kuşoğlu, Ö. Çağlar, "Investigation of the factors affecting reverse osmosis membrane performance using machine-learning techniques", *Comput. Chem. Eng.* 107669, **2022**.
- M. A. Moradkhani, T. Kikhavani, S.H. Hosseini, B. Van Der Bruggen, B. Bayati, "Applying intelligent approaches to estimate the removal efficiency of heat stable salts from lean amine via electrodialysis", *Int. J. Greenh. Gas Control.* 113, 103548, **2022**.
- G.M. Didier de Vasconcelos, J. Mulinari, S.M. de Arruda Guelli Ulson de Souza, A.A. Ulson de Souza, D. de Oliveira, C.J. de Andrade, "Biodegradation of azo dye-containing wastewater by activated sludge: a critical review", *World J. Microbiol. Biotechnol.* 37, 1-12, **2021**.
- M.K. Mehrizi, Z. Shahi, "The Study of Effective Factors on the Removal of Heavy Metals from Wastewater by Using Adsorbents Materials (Biosorbents- Natural)", *J. Stud. Color World*, 9, 39-62, **2019**.
- L.D. Tijing, J.R.C. Dizon, I. Ibrahim, A.R.N. Nisay, H.K. Shon, R.C. Advincula, "3D printing for membrane separation, desalination and water treatment", *Appl. Mater. Today.* 18, 100486, **2020**.
- A.J. Kandeloo, S. Bastani, S. Mashayekhan, "3D Bioprinting and Natural Bioinks: Principles and Applications", *J. Color Sci. Technol.* 10, 31-51, **2021**.
- A. Mashak, A. Ghaee, H. Mobedi, "Application of 3D Printing Technology in Novel Drug Delivery Systems: A Review", *Polym. Sci. Q.* 8, 45-56, **2018**.
- M.N. Nadagouda, M. Ginn, V. Rastogi, "A review of 3D printing techniques for environmental applications", *Curr. Opin. Chem. Eng.* 28, 173-178, **2020**.
- N. Yanar, P. Kallem, M. Son, H. Park, S. Kang, H. Choi, "A New era of water treatment technologies: 3D printing for membranes", *J. Ind. Eng. Chem.* 91, 1-14, **2020**.
- A. Savini, G.G. Savini, "A short history of 3D printing, a technological revolution just started", *Proc. icohtec/ieec int. hist. high-technologies their socio-cultural context. Conf. histelcon, 4th IEEE, Hist. Electrotechnol.* **2015**.
- A. E. Jakus, "An introduction to 3D printing—past, present, and future promise", *3D Print. Orthop. Surg.* 1-15, **2019**.
- J. Rafiei, A.R. Ghasemi, "A Brief review on three-dimensional printed continuous fiber-reinforced polymer composites", *Polym. Sci. Q.* 11, 44-60, **2021**.
- N.H. Mohd Yusoff, L.R. Irene Teo, S.J. Phang, V.L. Wong, K.H. Cheah, S.S. Lim, "Recent advances in polymer-based 3D printing for wastewater treatment application: an overview", *Chem. Eng. J.* 429, 132311, **2022**.
- [31] M. N. Issac, B. Kandasubramanian, "Review of manufacturing three-dimensional-printed membranes for water treatment", *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27, 36091-36108, **2020**.
- H. A. Balogun, R. Sulaiman, S. S. Marzouk, A. Giwa, S. W. Hasan, "3D printing and surface imprinting technologies for water treatment: A review", *J. Water Process Eng.* 31, 100786, **2019**.
- T.D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K.T.Q. Nguyen, D. Hui, "Additive manufacturing (3D printing): a review of

- materials, methods, applications and challenges", *Compos. Part B Eng.* 143, 172–196, **2018**.
34. Z.X. Low, Y.T. Chua, B.M. Ray, D. Mattia, I.S. Metcalfe, D.A. Patterson, "Perspective on 3D printing of separation membranes and comparison to related unconventional fabrication techniques", *J. Memb. Sci.* 523, 596–613, **2017**.
 35. D.E. Mouzakis, "Advanced technologies in manufacturing 3D-Layered structures for defense and aerospace", *Lamination - Theory and Application*, 74331, **2018**.
 36. J.Š. and J.K. Václav Dvořák, Radek Votrubeč, "Experimental investigation of centrifugal fans for personal protection equipment—effect of used 3D printing technologies", *Epj-Conferences.Org*, 180, 5, **2018**.
 37. Z. Wang, J. Wang, M. Li, K. Sun, C.J. Liu, "Three-dimensional printed acrylonitrile butadiene styrene framework coated with Cu-BTC metal-organic frameworks for the removal of methylene blue", *Sci. Rep.* 4, 4–10, **2014**.
 38. A. Figuerola, D.A.V. Medina, A.J. Santos-Neto, C.P. Cabello, V. Cerdà, G.T. Palomino, F. Maya, "Metal–organic framework mixed-matrix coatings on 3D printed devices", *Appl. Mater. Today*, 16, 21–27, **2019**.
 39. R. Pei, L. Fan, F. Zhao, J. Xiao, Y. Yang, A. Lai, S.F. Zhou, G. Zhan, "3D-Printed metal-organic frameworks within biocompatible polymers as excellent adsorbents for organic dyes removal", *J. Hazard. Mater.* 384, 121418, **2020**.
 40. A. Vyatskikh, A. Kudo, S. Delalande, J.R. Greer, "Additive manufacturing of polymer-derived titania for one-step solar water purification", *Mater. Today Commun.* 15, 288–293, **2018**.
 41. A. Sangiorgi, Z. Gonzalez, A. Ferrandez-Montero, J. Yus, A.J. Sanchez-Herencia, C. Galassi, A. Sanson, B. Ferrari, "3D printing of photocatalytic filters using a biopolymer to immobilize TiO₂ nanoparticles", *J. Electrochem. Soc.* 166, 3239–3248, **2019**.
 42. M.J. Martín de Vidales, A. Nieto-Márquez, D. Morcuende, E. Atanes, F. Blaya, E. Soriano, F. Fernández-Martínez, "3D printed floating photocatalysts for wastewater treatment", *Catal. Today*. 328, 157–163, **2019**.
 43. Y. De Rancourt De Mimérand, K. Li, J. Guo, "Photoactive Hybrid Materials with Fractal Designs Produced via 3D Printing and Plasma Grafting Technologies", *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11, 24771–24781, **2019**.
 44. M. Fathizadeh, H.N. Tien, K. Khivantsev, J.T. Chen, M. Yu, "Printing ultrathin graphene oxide nanofiltration membranes for water purification", *J. Mater. Chem. A*. 5. 20860–20866, **2017**.
 45. A. Masud, C. Zhou, N. Aich, "Emerging investigator series: 3D printed graphene-biopolymer aerogels for water contaminant removal: a proof of concept", *Environ. Sci. Nano*. 8, 399–414, **2021**.
 46. D. Zhang, J. Xiao, Q. Guo, J. Yang, "3D-printed highly porous and reusable chitosan monoliths for Cu(II) removal", *J. Mater. Sci.* 54, 6728–6741, **2019**.
 47. G.A. Appuhamillage, D.R. Berry, C.E. Benjamin, M.A. Luzuriaga, J.C. Reagan, J.J. Gassensmith, R.A. Smaldone, A biopolymer-based 3D printable hydrogel for toxic metal adsorption from water, *Polym. Int.* 68, 964–971, 2019.
 48. Y. Miao, W. Peng, W. Wang, Y. Cao, H. Li, L. Chang, Y. Huang, G. Fan, H. Yi, Y. Zhao, T. Zhang, "3D-printed montmorillonite nanosheets based hydrogel with biocompatible polymers as excellent adsorbent for Pb(II) removal", *Sep. Purif. Technol.* 283, 120176, 2022.
 49. P. Sun, L. Zhang, S. Tao, "Preparation of hybrid chitosan membranes by selective laser sintering for adsorption and catalysis", *Mater. Des.* 173, 107780, 2019.
 50. A. Khalil, R. Hashaikh, N. Hilal, "3D printed zeolite-Y for removing heavy metals from water", *J. Water Process Eng.* 42, 102187, 2021.

How to cite this article:

H.Rajabi, M. Hasanzadeh, A Review of the Application of 3D Printing Technology in Textile Wastewater Treatment, *J. Stud. Color world*, 12, 1(2022), 1-20.

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.1.1.6