



# Application of response surface method to optimize the removal of reactive black 5 using Fe (VI)

Fatemeh Tehrani<sup>1</sup> | Nader Bahramifar<sup>2</sup> | Abbas Seifi<sup>3</sup>

1. Department of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources and Marine Science, Tarbiat Modares University, Noor, Iran. E-mail: [fatemeh-tehrani@modares.ac.ir](mailto:fatemeh-tehrani@modares.ac.ir)
2. Corresponding Author, Department of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources and Marine Science, Tarbiat Modares University, Noor, Iran. E-mail: [n.bahramifar@modares.ac.ir](mailto:n.bahramifar@modares.ac.ir)
3. Chairman of the Board and Director of Research and Development of Green Industry Tabarestan, Mahmoudabad, Iran. E-mail: [mehran\\_seifi@yahoo.com](mailto:mehran_seifi@yahoo.com)

---

## Article Info

**Article type:**

Research Article

**Article history:**

Received 17 April 2022

Received in revised form 25

July 2022

Accepted 28 August 2022

Published online 22 June 2023

**Keywords:***Fe (VI),**Textile industry Wastewater,**Electrochemical method,**Surface response method.*

---

## ABSTRACT

Today, the rapid development of industries and the use of hundreds of new chemical compounds in them have led to the creation of huge amounts of industrial wastewater, the discharge of which into the environment, especially watercourses, has caused severe pollution. The discharge of colored wastewater into natural ecosystems has created serious risks such as carcinogenesis, mutagenicity, etc. for aquatic life due to adverse functions. Meanwhile, Reactive Black 5 has many industrial applications, especially in the textile industry worldwide. Fe (VI) was synthesized electrochemically using iron and steel electrodes in potassium hydroxide solution at 65 ° C and then used to remove the reactive Black 5 in the batch removal system. In this study, the surface response method (RSM), the effect of various parameters including initial color pH, Fe (VI) dose and time and then the central composite design (CCD) were used to find the best removal conditions. The optimal values for the three variables of pH, Fe (VI) dose and time were obtained 4.5, 24.5 mg and 25 minutes, respectively. In the present study, by increasing the Fe (VI) dose and after 25 minutes from the start of the reaction, the removal efficiency increased, if the removal was better in acidic conditions than in alkaline conditions. Also, under the optimal conditions of Fe (VI) solution, it was able to remove 97% of reactive black 5. Finally, under the same conditions, real wastewater was also worked on and the removal rate was 95%. The findings of this study showed that Fe (VI) can be used as a suitable, inexpensive and high-performance oxidizing agent in the removal of reactive Black 5 from textile industry effluents.

---

**Cite this article:** Tehrani, F, Bahramifar, N., & Seifi, A. (2023). Application of response surface method to optimize the removal of reactive black 5 using Fe (VI). *Journal Natural Environment*, 76 (2), 285-296. DOI: <http://doi.org/10.22059/jne.2022.341755.2424>





## کاربرد روش سطح پاسخ جهت بهینه‌سازی حذف رنگزای راکتیو بلک ۵ با استفاده از آهن (VI)

فاطمه طهرانی<sup>۱</sup> | نادر بهرامی‌فر<sup>۲</sup> | عباس سیفی<sup>۳</sup>

۱. گروه علوم و مهندسی محیط زیست دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران. رایانامه: [fatemeh-tehrani@modares.ac.ir](mailto:fatemeh-tehrani@modares.ac.ir)
۲. نویسنده مسئول، گروه علوم و مهندسی محیط زیست دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران. رایانامه: [n.bahramifar@modares.ac.ir](mailto:n.bahramifar@modares.ac.ir)
۳. رئیس هیئت مدیره و مدیر تحقیق و توسعه صنعت سبز طبرستان، محمودآباد، ایران. رایانامه: [mehran\\_seifi@yahoo.com](mailto:mehran_seifi@yahoo.com)

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله پژوهشی	امروزه توسعه سریع صنایع و بکارگیری صدها ترکیب شیمیایی جدید در آنها، باعث پیدایش مقادیر عظیمی فاضلاب صنعتی شده که تخلیه آن‌ها به محیط زیست خصوصاً جریان‌های آب، آلودگی‌های شدیدی به وجود آورده است. تخلیه پساب‌های رنگی به اکوسیستم‌های طبیعی به دلیل عملکردهای نامطلوب، خطرات جدی از جمله سرطان‌زایی، جهش‌زایی و غیره را برای حیات آبی ایجاد کرده است. در این میان، رنگزای ری‌اکتیو بلک ۵، در سطح جهان کاربرد صنعتی بسیار زیادی به خصوص در صنعت نساجی دارد. آهن (VI) به روش الکتروشیمیایی با استفاده از الکترودهای آهن و استیل در محلول پتاسیم هیدروکسید در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد سنتز شد و سپس جهت حذف ماده رنگزای ری‌اکتیو بلک ۵ در سیستم حذف ناپیوسته مورد استفاده قرار گرفت. در این مطالعه از روش پاسخ سطح (RSM)، اثر پارامترهای مختلف شامل pH اولیه رنگ، دوز آهن (VI) و زمان و در ادامه از طرح مرکب مرکزی (CCD) برای یافتن بهترین شرایط حذف مورد استفاده قرار گرفت. مقادیر بهینه برای سه متغیر pH، دوز آهن (VI) و زمان به ترتیب برابر با ۴/۵، ۲۴/۵ میلی‌گرم و ۲۵ دقیقه به دست آمد. در مطالعه حاضر با افزایش دوز آهن (VI) و با گذشت ۲۵ دقیقه از شروع واکنش، بازدهی حذف افزایش یافته، در صورتی که حذف در شرایط اسیدی بهتر از شرایط قلیایی بود. همچنین تحت شرایط بهینه، محلول آهن (VI) توانست ۹۷ درصد از رنگزای ری‌اکتیو بلک ۵ را حذف نماید. در نهایت تحت همین شرایط بر روی پساب واقعی نیز کار شده است و میزان حذف برابر با ۹۵ درصد به دست آمد. یافته‌های این تحقیق نشان داد که آهن (VI) می‌تواند به‌عنوان یک عامل اکسیدکننده مناسب، ارزان قیمت و با کارایی بالا در حذف رنگزای ری‌اکتیو بلک ۵ از پساب صنایع نساجی بکار گرفته شود.
تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۱/۲۸	
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۰۵/۰۳	
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۶/۰۶	
تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۰۴/۰۱	
کلیدواژه‌ها: آهن (VI)، پساب صنایع نساجی، روش الکتروشیمیایی، روش سطح پاسخ.	

استاد: طهرانی، فاطمه؛ بهرامی‌فر، نادر؛ و سیفی، عباس (۱۴۰۲). ارزیابی شاخص‌های ریسک سلامت اکولوژیک و انسانی فلزات (کادمیوم و سرب) در گرد و غبار

ریزشی ساختمان‌های دانشگاه علوم و تحقیقات. محیط زیست طبیعی، ۷۶ (۲)، ۲۹۶-۲۸۵.

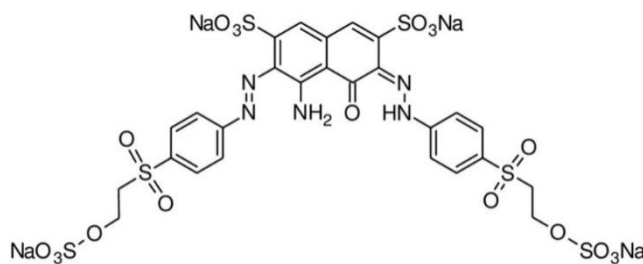
DOI: <http://doi.org/10.22059/jne.2022.341755.2424>



## مقدمه

فاضلاب‌های رنگی در صنایع گوناگونی از جمله داروسازی، نساجی و رنگ‌رزی، تولید مواد آرایشی و بهداشتی، صنایع غذایی، چرم‌سازی و کاغذسازی تولید می‌شوند (Hokkanen et al., 2006). به دلیل ویژگی‌های جهش‌زایی و سرطان‌زایی رنگ‌ها و اثرات سمی آن‌ها بر گیاهان و جانوران، آلودگی گسترده آب توسط رنگ‌های مصنوعی یک مسئله محیط زیستی فاجعه بار است. علاوه بر این، به دلیل جرم مولکولی بالا، ساختار پیچیده و تجزیه‌پذیری کمی، رنگ‌های مصنوعی مولکول‌های آلی سرسخت هستند (Wang et al., 2009; Hokkanen et al., 2016; Moradnia et al., 2016). به همین دلیل این گونه پساب‌های رنگی باید قبل از تخلیه شدن در محیط زیست با استفاده از روش‌های مؤثر تصفیه شوند. در مرحله اول معمولاً از فرآیندهای فیزیکی-شیمیایی و سپس با روش‌های زیستی برای تصفیه استفاده می‌شود. برای مرحله اول، می‌توان از فرآیندهای انعقادی، لخته‌ای و رسوبی (Song et al., 2004)، فرآیندهای فنتون و فتوفنتون (Lofrano et al., 2010; Roopa et al., 2019)، اکسیداسیون هوای مرطوب (Sekaran et al., 1996)، اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس (Rush et al., 1996; Krishnamoorthi et al., 2009) استفاده کرد. همچنین در روش‌های زیستی از لجن فعال و فرآیندهای لجن بی‌هوازی با جریان بالا استفاده می‌کنند (Tare et al., 2003). این روش‌ها دارای مزایا و معایبی هستند. برای مثال در روش اسمز معکوس به هزینه اولیه و فشار بالا بسیار زیاد نیاز دارد که باعث افزایش مصرف انرژی می‌شود. روش انعقاد و لخته‌سازی با منعقدکننده‌ها، باعث تولید مقدار زیادی لجن می‌شود. در فرآیند جذب نیز آلاینده‌ها از فاز مایع به فاز دیگر منتقل می‌شوند و به‌طور کامل حذف نمی‌شوند (Abdullah et al., 2008). پیروی از اصول اصلی "شیمی سبز"، در تحقیقات و روش‌های صنعتی توجه بیشتری به استفاده از معرف‌های بسیار فعال که به محیط طبیعی آسیب نمی‌رسانند، می‌شود (Kozik et al., 2019). استفاده از آهن (VI) به خوبی با این اصول متناسب است. آهن (VI) یک مکانیسم عمل مضاعف را نشان می‌دهد که متشکل از اکسیداسیون و انعقاد ناخالصی‌های موجود در فاضلاب فرآوری شده است (Kozik et al., 2019). عامل اکسیداسیون آهن (VI) است که در طی اکسیداسیون مواد آلی (و همچنین برخی مواد معدنی) به آهن (III) کاهش می‌یابد. پتانسیل‌های کاهش اکسیداسیون آهن (VI) در محیط‌های اسیدی و قلیایی به ترتیب ۲/۲ ولت و ۰/۷ ولت است (Audette et al., 1971). در یک محیط آبی، آهن (VI) به صورت  $Fe(OH)_3$  هیدراته شده رسوب می‌کند، که به دلیل سطح بالای آن، ممکن است ناخالصی‌های موجود در فاضلاب را جذب کند. در فاضلاب شهری، آهن (VI) منجر به حذف نه تنها کدورت، اکسیژن‌خواهی شیمیایی و رنگ، بلکه باکتری‌ها (در مقایسه با استفاده از سولفات فریک و سولفات آلومینیوم) نیز شده است (Thomas et al., 2018; Rai et al., 1971). همچنین از آهن (VI) برای حذف نیتروزامین‌های سرطان‌زا (Bartzatt et al., 1991)، سولفونامیدها (Wu et al., 2018) و سایر ناخالصی‌ها استفاده شده است. این ترکیب همچنین به‌عنوان یک ماده سبز برای فرآیندهای پایدار اصلاح خاک و آب‌های زیرزمینی همراه با سایر مواد شیمیایی مانند نانوذرات، اکسیدهای فلزات و زئولیت استفاده می‌شود (Rathi et al., 2001). مطالعات فوق نشان می‌دهد که از آهن (VI) می‌توان برای اکسیداسیون ناخالصی‌های مختلف در آب و فاضلاب استفاده کرد. از جمله مزیت‌های دیگر آن، این است که می‌توان در مقیاس صنعتی تولید شود و به‌صورت تجاری در دسترس قرار گیرد. در حال حاضر، آهن (VI) که از پتاسیم یا سدیم سنتز می‌شود، کاربردی شده است و دارای مزایای بسیار خوبی هنگام تصفیه آب از رنگ است (Dedushenko et al., 2001). در مطالعه‌ای که WANG و همکاران (۲۰۰۹) در زمینه حذف رنگ ری‌اکتیو اورنج ۲ توسط سدیم فرات انجام دادند دریافتند که در  $pH=7$  می‌تواند ۹۷٪ از رنگ را حذف کند. همچنین Wang و همکاران (۲۰۰۸) کارایی حذف رنگ و COD را با استفاده از آهن (VI) بررسی کردند و به این نتیجه رسیده‌اند که در  $pH=3$  قادر به حذف ۸۷/۵٪ از رنگ، ولی با افزایش  $pH$  درصد حذف رنگ کاهش می‌یابد و به ۷۷/۵٪ خواهد رسید. در مطالعات دیگری که توسط Li و Li (۲۰۱۱) و Xu و همکاران (۲۰۰۹) انجام شد، حذف رنگ رد اسیدی<sup>۱</sup> توسط پتاسیم فرات مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش میزان دوز آهن (VI) بازدهی حذف افزایش یافت و به ۹۹٪ رسیده است اما با افزایش زمان تغییر زیادی در حذف مشاهده نشده است. حدود ۹۰٪ از رنگ رد اسیدی در ۵ دقیقه اول حذف شده است.

<sup>۱</sup>Ferrate<sup>۲</sup>Chemical oxygen demand<sup>۳</sup>Acidic red dye



شکل ۱. ساختار مولکولی رنگزای ری اکتیو بلک ۵

در روش‌های مرسوم مدل‌سازی/بهبودسازی، فقط یک پارامتر در یک زمان تغییر می‌کند. این کار آزمایش‌ها را بسیار وقت‌گیر و پرهزینه می‌کند و شرایط مطلوب به دلیل در نظر نگرفتن ارتباط بین پارامترهای مؤثر به دست نمی‌آید. اما این حقیقت که پارامترهای گوناگون می‌توانند در ترکیب با یکدیگر اثرهای یکدیگر را تشدید یا خنثی کنند، نادیده گرفته می‌شود (Rodriguez *et al.*, 2019). امروزه برای رفع این مشکل از روش‌های آماری و مهندسی مانند روش پاسخ سطحی استفاده می‌شود. با استفاده از این روش به تعداد کمتری از آزمایش نیاز است و همچنین رابطه میان پارامترهای مختلف نیز در نظر گرفته شده است (Dedushenko *et al.*, 2018; Karri *et al.*, 2001). بدین ترتیب مقدار بهینه هر متغیر و نیز درجه اهمیت هر کدام از آن‌ها به راحتی قابل تعیین است. در این تحقیق میزان کارایی آهن (VI) سنتز شده به روش الکتروشیمیایی در تخریب رنگ ری اکتیو بلک ۵ مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین اثر پارامترهای مؤثر در تخریب رنگ شامل دوز آهن (VI)، زمان و pH محلول با استفاده از روش پاسخ سطحی مورد مطالعه قرار گرفت و در نهایت شرایط بهینه فرآیند حذف ری اکتیو بلک ۵ توسط آهن (VI) مشخص شد.

## روش‌شناسی پژوهش

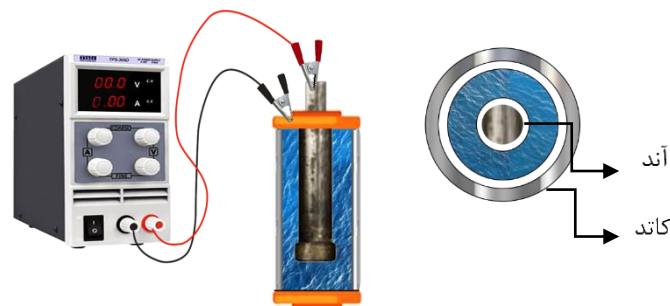
**مواد:** مواد بکار رفته در این تحقیق شامل سدیم هیدروکسید (آراکس شیمی)، استوانه آهنی به ابعاد ۳ در ۵ سانتی‌متر به‌عنوان آند، استوانه استیل به ابعاد ۵ در ۵ سانتی‌متر به‌عنوان کاتد و ماده ری اکتیو بلک ۵ است که دارای فرمول مولکولی  $C_{26}H_{21}Na_4N_5O_{19}S_6$  و ساختار آن را در شکل ۱ ارائه شده است.

**تهیه آهن (VI):** برای تهیه آهن (VI)، ابتدا ۵۶ گرم سدیم هیدروکسید را به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه نموده و بر روی میکسر قرار داده شد تا به‌طور کامل حل شود، در نهایت محلول سدیم هیدروکسید ۱۴ مولار تهیه شد. برای سنتز آهن (VI) ۲ الکتروده به‌صورت استوانه‌ای در داخل هم قرار داده شدند (شکل ۲)، بدین‌صورت که الکتروده استیل به‌عنوان کاتد، الکتروده آهن به‌عنوان آند را در خود جای داده است. محلول سود تهیه شده که از قبل به دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد رسیده است به سل الکتروشیمیایی اضافه شد. با استفاده از منبع تغذیه شرکت امگا (مدل HB17300SL 15A) اختلاف پتانسیل ۳ ولت به‌مدت ۳۰ دقیقه به الکترودها اعمال شد و در نهایت رنگ محلول به بنفش تیره که نشان از سنتز آهن (VI) است، تغییر یافت. میزان سنتز آهن (VI) در زمان‌های مختلف با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر Hach مدل DR 1900 در طول موج ۵۰۴ نانومتر اندازه‌گیری شد (Stanford *et al.*, 2010).

**روش انجام آزمایش‌ها:** در این مطالعه از روش پاسخ سطحی<sup>۴</sup> بر اساس طرح مرکب مرکزی<sup>۵</sup> (CCD) برای بهبودسازی حذف رنگزای ری اکتیو بلک ۵ توسط آهن (VI) سنتز شده، مورد استفاده قرار گرفته است. در ابتدا برای تعیین دامنه محدودتر از سه متغیر مستقل pH اولیه، مقدار آهن (VI) و زمان واکنش، یک سری آزمایش‌های اولیه انجام گرفت. سپس براساس نتایجی که به دست آمده است، آزمایش‌ها با استفاده از طرح مرکب مرکزی که در روش سطح پاسخ یکی از روش‌های طراحی آزمایش‌ها است، طراحی شد. با بکارگیری طراحی انجام شده اثر ترکیبی هر ۳ پارامتر مستقل به‌طور هم‌زمان بر درصد حذف محلول رنگی، که به‌عنوان متغیر وابسته (پاسخ) در این طراحی در نظر گرفته شد، مورد ارزیابی و مدل‌سازی قرار داده شد. در نرم‌افزار طراحی آزمایش‌ها مدلی

<sup>۴</sup>Response Surface Methodology (RSM)

<sup>۵</sup>Central Composite Design



شکل ۲. تصاویر راکتور مورد استفاده در مطالعه حاضر

جدول ۱. محدوده آزمایش‌ها و سطوح متغیرهای مستقل

محدوده و سطح					متغیرهای مستقل
$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$	
۲	۳/۵	۵	۶/۵	۸	(A) pH
۳/۸۳	۱۱/۵۰	۱۹/۱۶	۲۶/۸۲	۳۴/۵۰	دوز آهن (VI) mg (B)
۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰	زمان min (C)

برای ترکیب کلیه پارامترهای وابسته و مستقل در کنار هم برای بهینه‌سازی فرآیند انتخاب گردید. هدف‌های مناسب برای طراحی محدوده بهینه آزمایش‌ها برای دوز آهن (VI)، زمان و pH اولیه در کل دامنه تغییرات آن و میزان درصد حذف محلول رنگی در بیشترین مقدار تنظیم شد تا حداکثر درصد حذف محلول رنگی در این مدل به دست آید. هر پارامتر طبق محدوده‌ای که در نظر گرفته شد، در ۵ سطح  $-\alpha$ ،  $-1$ ،  $0$ ،  $+1$  و  $+\alpha$  با برنامه کددهی شده است که محدوده آزمایش‌ها و سطوح پارامترهای مستقل مطابق با جدول ۱ در pH بین ۲ تا ۸، دوز آهن (VI) بین ۳/۸۳ تا ۳۴/۵۰ میلی‌گرم و زمان بین ۱۰ تا ۵۰ دقیقه تنظیم گردید.

**آنالیزهای آماری:** طراحی آزمایشات که براساس طرح مرکب مرکزی (CCD) طراحی شده است. معادله رگرسیون مقادیری از متغیر وابسته (درصد حذف رنگزا) را بعد از آنالیز واریانس ANOVA<sup>۶</sup> ارائه می‌دهد که تحت تأثیر پارامترهای مستقل pH اولیه محلول (A)، دوز آهن (VI) (B) و زمان واکنش (C) در آزمایش‌ها بوده است. به‌وسیله نرم‌افزار طراحی آزمایش‌ها نتایج نیز محاسبه شدند، برازش نکویی مدل به‌وسیله آنالیز واریانس انجام شد. به‌طور مقدماتی برای برازش نکویی مدل پارامترهای آماری که انتخاب شده و برای هر پاسخ، مورد ارزیابی قرار گرفتند عبارتند از انحراف معیار<sup>۷</sup>، میانگین<sup>۸</sup> و ضریب تغییرات<sup>۹</sup> که برای هر پاسخ بیان‌کننده وضعیت داده‌های حذف هستند. PRESS<sup>۱۰</sup>، معیاری از میزان مناسب بودن یک مدل در هر یک از نقاط است که هر چقدر کمتر باشد بهتر است. دقت کافی<sup>۱۱</sup>، میزان علامت به نویز را بازگو می‌کند. کیفیت برازش مدل برای داده‌های هر پاسخ با ضریب تبیین  $R^2$ ، ضریب تبیین تطابق یافته<sup>۱۲</sup> و ضریب تبیین پیش‌بینی<sup>۱۳</sup> مورد ارزیابی قرار گرفته شد. ضریب تبیین تطابق یافته، میزان ضریبی است که در مدل برای تعداد بیشتری از پارامترها تنظیم شد و برای بررسی مدل بکار برده می‌شود. ضریب تبیین پیش‌بینی شده، نشان می‌دهد که یک مدل رگرسیون چه تعداد پاسخ برای مشاهدات جدید را پیش‌بینی می‌کند و از تخمین‌های بالاتر نسبت به مقادیر تطبیق یافته با مدل جلوگیری می‌کند. برای تعیین میزان تأثیر هر کدام از پارامترها و معنی‌داری مدل از مقادیر P-value و F-value استفاده می‌شود (Amini et al., 2009). میزان P-value اگر کمتر از ۰/۰۵ باشد نشان‌دهنده این است که پارامتر معنی‌دار بوده و اگر کمتر از ۰/۰۰۱ باشد بیان‌کننده تأثیر بسیار زیاد آن پارامتر است. برعکس آن F-value است که هر چه مقدار آن برای یک پارامتر بیشتر باشد نشان‌دهنده آن است که آن پارامتر در فرآیند تأثیر بیشتری دارد (۳۳، ۸). برای انجام آزمایش حذف

<sup>۶</sup>Analysis of Variance

<sup>۷</sup>Standard deviation

<sup>۸</sup>Mean

<sup>۹</sup>Coefficient of variation

<sup>۱۰</sup>Predicted Residual Error Sum of Squares

<sup>۱۱</sup>Adequate precision

<sup>۱۲</sup>Adjusted R-squared

<sup>۱۳</sup>Predicted R-squared

در این تحقیق از یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری با محتوای ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول رنگی و آهن (VI) به‌عنوان یک راکتور مورد استفاده قرار گرفت. پس از اضافه نمودن مقدار معینی از آهن (VI) و تنظیم سایر متغیرها در سطح تعیین‌شده مطابق با طراحی آزمایش‌ها، محتویات بشر به‌وسیله همزن مغناطیسی مخلوط گردید. نمونه‌گیری توسط پیپت انجام شد. پس از اتمام فرآیند حذف، هیدروکسیدهای آهن (VI) تشکیل شده با استفاده از سانتریفیوژ Hettich مدل Universal 320R به مدت ۵ دقیقه در دور ۵۰۰۰ جداسازی شد. میزان غلظت رنگ باقی‌مانده در محلول نهایی با استفاده از اسپکتروفوتومتر Unico مدل spectrophotometer UV-Visible 4802 در طول موج ۵۹۷ اندازه‌گیری شد (Samarghandi et al., 2011). و با استفاده از معادله کالیبراسیون به‌دست آمده، غلظت رنگ باقی‌مانده و درصد حذف رنگ پس از گذشت زمان‌های مختلف محاسبه شد. میزان بازدهی حذف رنگ با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید. که در این رابطه R: % میزان بازدهی حذف رنگ توسط آهن (VI)،  $C_0$ : غلظت اولیه و  $C_e$ : غلظت در زمان تعادلی بر حسب (mg/l یا ppm) است (Limmun et al., 2019).

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

رابطه ۱

از بهینه‌سازی عددی برای بهینه‌سازی فرآیند مورد استفاده قرار گرفت. در این طرح برای درجه مطلوبیت، یک هدف انتخاب شد و برای این هدف شرایط فرآیندی بهینه در روش RSM<sup>۱۴</sup> به‌وسیله مدل رگرسیون پیش‌بینی شد.

### یافته‌های پژوهش

**نتایج حاصل از فرآیند حذف رنگ توسط آهن (VI):** داده‌های حاصل از حذف محلول رنگی ری‌اکتیو بلک ۵ با استفاده از آهن (VI) در جدول ۲ نشان داده شده است.

در آزمایش‌های مختلف میزان درصد حذف محلول رنگی با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد. همان‌طور که بیان شد، رابطه بین سه متغیر pH اولیه محلول، دوز آهن (VI) و زمان واکنش به‌وسیله روش پاسخ سطحی آنالیز شد. با بکارگیری نرم‌افزار دیزاین اکسپرت<sup>۱۵</sup> و با روش برازش مدل مقادیر پیش‌بینی‌شده محاسبه شد که با داده‌های تجربی به‌دست آمده مطابقت خوبی نشان داد ( $R^2 = 0/90$ ). برای مدل، روش پاسخ سطح و آنالیز واریانس بکار گرفته شد و خلاصه نتایج برای پارامتر وابسته در جدول ۳ ارائه شده است. احتمال صحت نتایج با  $prob > F$  و میزان اثرگذاری هر پارامتر مستقل و معنی‌داری با استفاده از مقادیر F-value تعیین شدند (Chang et al., 2006). همچنین میزان  $R^2 = 0/9828$ ،  $R^2 = 0/9686$ ،  $R^2 = 0/899$  پیش‌بینی شده،  $23/870$  = دقت کافی،  $0/47$  = ضریب تغییرات،  $95/13$  = میانگین،  $0/45$  = انحراف معیار و  $10/47$  PRESS = بود. در جدول ۴ ضرایب رگرسیون چندگانه مدل حذف محلول رنگی ری‌اکتیو بلک ۵ توسط آهن (VI) نشان داده شده است. با در نظر گرفتن مقدار P-value، از بین متغیرهای مستقل در این تحقیق، متغیرهای A و B و برهمکنش بین آن‌ها شامل AB معنی‌دار بوده و متغیر C و برهمکنش بین متغیرهای BC و AC معنی‌دار نبوده است. پس از آنالیز رگرسیون چندگانه، نتایج به‌دست آمده نشان داد که برای حذف رنگ با مؤلفه‌های کدگذاری شده مدل رگرسیون به‌صورت زیر است.

$$Y_{ری} = +96/60 - 0/288A + 2/68B + 0/061C + 0/68AB - 0/04AC - 0/18BC - 0/62A^2 - 1/10B^2 - 0/63C^2$$

که در آن A: متغیر pH اولیه، B: دوز آهن (VI) و C: زمان واکنش است. در شکل ۳ اثر pH اولیه و دوز آهن (VI) بر درصد حذف رنگ نشان داده شده است. در این نمودار مقادیر دوز آهن (VI) بین  $3/83$  تا  $34/48$  میلی‌گرم، pH اولیه بین ۲ تا ۸ متغیر بوده است و زمان واکنش به‌طور ثابت ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد. همان‌طور که در مشاهده می‌شود با کاهش pH اولیه میزان درصد حذف از  $92/82$  در  $pH = 8$  به  $97/71$  در  $pH = 5$  رسیده است. همچنین در رابطه با افزایش دوز آهن (VI)، کارایی فرآیند حذف از  $89/54$  در دوز  $11/50$  میلی‌گرم به  $97/71$  در دوز  $34/48$  میلی‌گرم افزایش یافت.

<sup>14</sup>Response Surface method

<sup>15</sup>Design Expert

جدول ۲. طراحی مرکب مرکزی برای سه متغیر مستقل مورد مطالعه در حذف رنگزای ری اکتیو بلک ۵ و نتایج آن

آزمایش	pH (A)	دوز آهن (VI) (B)	زمان (C)	مقدار واقعی	مقدار پیش‌بینی شده
۱	۵	۱۹/۱۶	۳۰	۹۶/۸۰	۹۶/۶۰
۲	۵	۳/۸۴	۳۰	۵۸/۲۷	۹۶/۶۰
۳	۵	۱۹/۱۶	۳۰	۹۶/۹۲	۹۶/۶۰
۴	۳/۵	۲۶/۸۲	۲۰	۹۷/۰۴	۹۷/۱۶
۵	۵	۱۹/۱۶	۵۰	۹۴/۴۰	۹۴/۱۹
۶	۶/۵	۱۱/۵۰	۲۰	۸۹/۵۴	۸۹/۸۶
۷	۵	۱۹/۱۶	۳۰	۹۷/۰۶	۹۶/۶۰
۸	۵	۱۹/۱۶	۱۰	۹۳/۸۸	۹۳/۹۵
۹	۶/۵	۱۱/۵۰	۴۰	۹۰/۲۷	۹۰/۲۷
۱۰	۶/۵	۲۶/۸۲	۴۰	۹۷/۱۷	۹۶/۹۹
۱۱	۵	۱۹/۱۶	۳۰	۹۵/۹۸	۹۶/۶۰
۱۲	۲	۱۹/۱۶	۳۰	۹۵/۵۶	۹۵/۷۶
۱۳	۸	۱۹/۱۶	۳۰	۹۲/۸۲	۹۲/۴۸
۱۴	۵	۱۹/۱۶	۳۰	۹۶/۷۹	۹۶/۶۰
۱۵	۶/۵	۲۶/۸۲	۴۰	۹۷/۱۷	۹۶/۶۳
۱۶	۶/۵	۱۱/۵۰	۲۰	۹۳/۱۶	۹۳/۷۷
۱۷	۵	۱۹/۱۶	۳۰	۹۶/۱۸	۹۶/۶۰
۱۸	۶/۵	۱۱/۵۰	۴۰	۹۳/۱۶	۹۳/۳۵
۱۹	۶/۵	۲۶/۸۲	۲۰	۹۷	۹۶/۹۵
۲۰	۵	۳۴/۴۸	۳۰	۹۷/۷۱	۹۷/۵۷

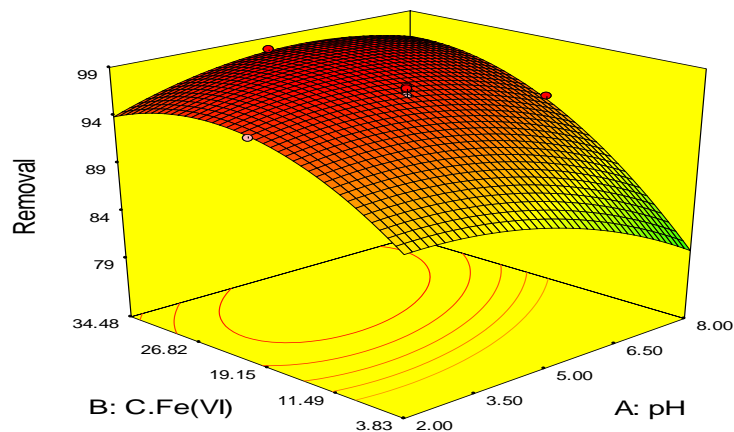
جدول ۳. نتایج به‌دست آمده از آزمون آنالیز واریانس درصد حذف رنگزای ری اکتیو بلک ۵

پاسخ	منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F-Value	P-Value, Prop>F
مدل	۱۰/۱/۸۶	۹	۱۱/۳۲	۵۷/۰۷	۰/۰۰۰۱	
باقیمانده‌ها	۱/۷۸	۹	۰/۲۰			
درصد حذف	عدم برازش	۰/۸۴	۴	۰/۲۱	۱/۱۰	۰/۴۴۶۷
	خطای خالص	۰/۹۵	۵	۰/۱۹		
	مجموع	۱۰۳/۶۴	۱۸			

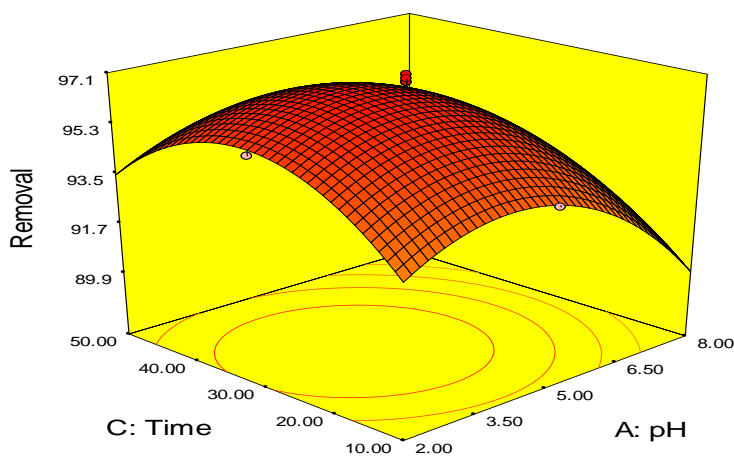
جدول ۴. ضرایب رگرسیون چندگانه مدل حذف رنگزای ری اکتیو بلک ۵ توسط آهن (VI)

پارامتر	F-Value	P-Value, Prop>F
A	۵۴/۲۵	<۰/۰۰۰۱
B	۳۲۵/۷۱	<۰/۰۰۰۱
C	۰/۳۰	۰/۵۹۵۶
AB	۱۸/۵۲	۰/۰۰۲۰
AC	۰/۰۶۵	۰/۸۰۵۲
BC	۱/۳۸	۰/۲۷۰۱

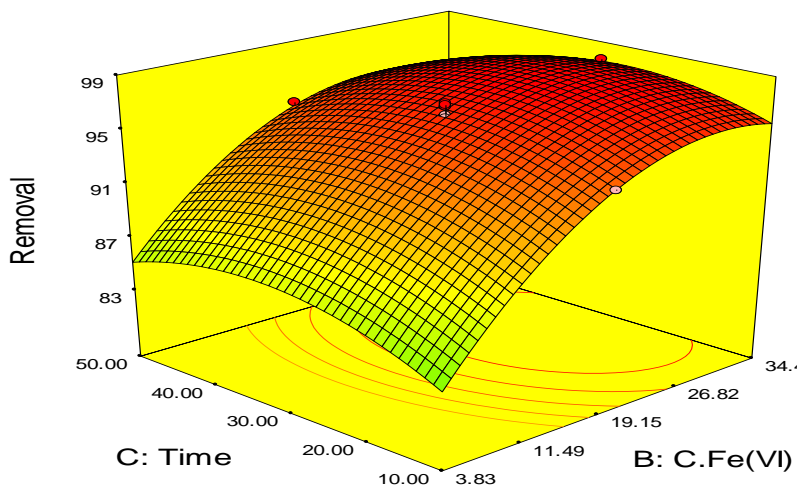
در شکل ۴ تأثیر pH اولیه و زمان واکنش نشان داده شده است. در این نمودار pH اولیه بین ۲ تا ۸ و زمان واکنش بین ۱۰ تا ۵۰ دقیقه و دوز آهن (VI) به‌طور ثابت ۱۹/۱۶ میلی‌گرم در نظر گرفته شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود این دو پارامتر اثر معنی داری بر همدیگر ندارند. اما نشان می‌دهد که مشابه شکل ۱، کاهش pH اولیه نیز باعث حذف بیشتری از محلول رنگی شده است. همان‌طور که در آنالیز آماری بیان شد، زمان اثر معنی‌داری در این فرآیند ندارد. در شکل ۵ اثر دوز آهن (VI) و زمان واکنش محلول نشان داده شده است. در این نمودار مقادیر دوز آهن (VI) بین ۳/۸۳ تا ۳۴/۴۸ میلی‌گرم و زمان واکنش محلول بین ۱۰ تا ۵۰ دقیقه متغیر بوده است و pH اولیه به‌طور ثابت بر روی ۵ تنظیم شد. این دو پارامتر نیز نسبت به هم اثر معنی‌داری ندارند. اما همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دوز آهن (VI)، فرآیند حذف رنگ افزایش یافت. در این تحقیق، هدف، رسیدن به بیشترین



شکل ۳. تأثیر همزمان دوز آهن (VI) و pH اولیه بر میزان حذف رنگزای ری اکتیو بلک ۵



شکل ۴. اثر همزمان pH اولیه و زمان واکنش بر میزان حذف رنگزای ری اکتیو بلک ۵



شکل ۵. تأثیر همزمان دوز آهن (VI) و زمان واکنش بر میزان حذف رنگزای ری اکتیو بلک ۵

درصد حذف بوده است. هدف برای پاسخ "بیشینه" و برای پارامترهای مستقل "در دامنه" در نظر گرفته شد. مقادیر بهینه‌ایی که توسط مدل برای حذف محلول رنگ ری اکتیو بلک ۵ توسط آهن (VI) پیشنهاد شده است در جدول ۵ ارائه شده است. با توجه به مقادیر بهینه‌ایی که مدل پیشنهاد داده است، آزمایش‌هایی در مقیاس آزمایشگاهی با ۳ بار تکرار انجام گرفت و میزان درصد حذف آن ۹۷٪ به دست آمد که با درصد حذفی که مدل پیشنهاد داده است، مطابقت دارد.



جدول ۵. مقدار بهینه پیشنهاد شده به وسیله مدل برای حذف رنگزای ری اکتیو بلک

شماره	pH	دوز آهن (VI)	زمان	درصد حذف پیش‌بینی شده	مطلوبیت
۱	۴/۸۹	۲۴/۸۴	۲۵/۴۶	۹۷/۹۰	۱
۲	۴/۵۱	۲۴/۲۴	۲۹/۱۴	۹۷/۹۴	۱
۳	۳/۸۳	۲۴/۴۹	۳۰/۴۴	۹۷/۸۲	۱

## بحث و نتیجه‌گیری

در این تحقیق آهن (VI) به روش الکتروشیمیایی تهیه شد. و از آن برای حذف محلول رنگی مورد استفاده قرار گرفت. تجزیه و تحلیل واریانس داده‌ها نشان‌دهنده این است که اثرات پارامترهای اصلی pH اولیه، دوز آهن (VI)، اثر متقابل بین pH و دوز آهن (VI)، مجذور pH اولیه، مجذور آهن (VI) و مجذور زمان واکنش در مدل معنی‌دار هستند. مقدار  $F$ -value و  $F > \text{prob}$  مدل به ترتیب ۵۷/۰۷ و  $0/0001$  برای پارامترهای وابسته ذکر شده در مدل به دست آمد که نشان‌دهنده معنی‌داری مدل و نتایج به دست آمده است. نتایج آنالیز واریانس نشان‌دهنده این است که مقادیر  $P$ -value کمبود برازش مدل معنی‌دار نیست که این عدم معنی‌داری، بیان‌کننده این است که در رابطه با پارامتر وابسته مورد نظر، مدل به دست آمده از نظر آماری معتبر است. برای متغیر وابسته، ارتباط همبستگی با عنوان مربع رگرسیون ( $R^2$ ) محاسبه گردید. در تحقیق حاضر، مقدار ارزشی که این ضریب برای متغیر وابسته تعیین کرد، ۰/۹۸۲۸ بود که نشان‌دهنده این است که از نظر آماری این معادلات رگرسیونی معنی‌دار هستند و از کل آنالیز واریانس‌های به دست آمده فقط کم‌تر از ۰/۰۲ درصد از نظر مدل معنی‌دار نبوده است. ضریب رگرسیونی که پیش‌بینی شده است با مقدار تطابق یافته به دست آمده در این مدل‌سازی بسیار بالا است که بیانگر این است که مدل با توجه به نتایجی که از آزمایش‌ها به دست آمده، بسیار مناسب است و پاسخ مورد نظر که درصد حذف محلول رنگی است را به درستی می‌تواند پیش‌بینی کند. همچنین در این نتایج ضریب تغییرات (CV) برای پارامترهای وابسته مقدار نسبتاً کم در حد ۰/۴۷ درصد بوده است که بیان‌کننده وجود اطمینان و دقت اندازه‌گیری‌ها در آزمایش‌ها است. نکوبی برازش مدل توسط آنالیز واریانس بررسی گردید. کم بودن مقادیر PRESS و SD که به ترتیب ۱۰/۴۷ و ۰/۴۵ بودند، نشان‌دهنده نکوبی مدل برازش یافته بر داده‌های تجربی است. بر اساس معادله رگرسیون، پارامترهای معنی‌دار از بیشترین به کم‌ترین شامل: pH اولیه، دوز آهن (VI)، مجذور pH اولیه، مجذور دوز آهن (VI)، مجذور زمان واکنش < اثر متقابل بین pH و آهن (VI) < اثر متقابل بین دوز آهن (VI) و زمان واکنش < اثر متقابل بین pH و زمان واکنش هستند. در فرآیند حذف محلول رنگی، آهن (VI) و pH از مهم‌ترین متغیرها محسوب می‌گردند. همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است بیشترین درصد حذف در  $pH = 4/5$  و  $24/5$  میلی‌گرم آهن (VI) رخ داده است.

افزایش pH باعث کاهش در میزان حذف محلول رنگی می‌شود که علت آن کاهش حذف رنگ توسط آهن (VI) است. با توجه به شکل ۳، مقادیر  $pH = 5$  مناسب‌ترین مقادیر برای تصفیهٔ پساب است. می‌توان نتیجه گرفت که آهن (VI) پتانسیل اکسیداسیون بالاتری در مقادیر pH پایین نسبت به محیط‌های قلیایی دارد. زمانی که pH کمتر از ۵ باشد، خود فروپاشی آهن (VI) اتفاق می‌افتد و این پدیده باعث تخریب ناقص آلاینده‌ها توسط آهن (VI) می‌شود. علاوه بر این، رسوبات هیدروکسیدهای آهن (III) نمی‌توانند در شرایط اسیدی تشکیل شوند. هنگامی که pH به ۷ افزایش یابد، آهن (VI) قابلیت اکسیداسیون بیشتری دارد، زیرا آهن (VI) درجهٔ پروتوناسیون بالایی با توانایی اکسیداسیون قوی ارائه کرد. با این حال، در مقادیر pH بالاتر، آهن (VI) کاملاً پایدار بود و توانایی اکسیداسیون آن ضعیف بود. علاوه بر این، انعقاد هیدروکسیدهای آهن (III) نقش کلیدی ایفا کرد. مطالعه‌ای که توسط Barışçi و همکاران (۲۰۱۶) صورت گرفت تصفیهٔ آب خاکستری با سیستم آهن (VI) و (III) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که  $pH = 6/5$  موثرترین مقدار برای حذف مؤثر آلاینده‌ها در پساب‌های سینک آشپزخانه و حمام، دوش، ماشین لباسشویی و ماشین ظرفشویی است. همچنین در مطالعهٔ که Wang و همکاران (۲۰۰۸) میزان کارایی فرآیند حذف رنگ اورنج ۲ در pH های اسیدی بیشتر از pH های خنثی بود.

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده شد، با افزایش مقدار اولیهٔ آهن (VI) میزان حذف افزایش یافت زیرا با افزایش دوز آهن (VI) تولید رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش می‌یابد. همچنین باعث افزایش فرکانس برخورد بین رنگ و اکسیدان‌ها می‌شود و سپس سرعت واکنش را زیاد می‌کند (Xu et al., 2009). در ادامه طبق تحقیقی که توسط Kang و Hwang (۲۰۰۰) انجام شده است،

بیان شد که افزایش آهن (VI) علاوه بر تولید رادیکال هیدروکسیل، باعث ایجاد انعقاد نیز می‌شود که این دو مورد در کاهش غلظت COD بسیار مؤثر است. با توجه به شکل ۴، افزایش زمان واکنش نیز در این آمایش بی‌معنی است. از آنجا که اکسیداسیون آهن (VI) بسیار سریع است، ۹۳ درصد از کل رنگ در همان ۱۰ دقیقه اول شروع فرآیند، حذف گردید و بعد از آن میزان حذف به مقدار ثابتی رسیده است. براساس آزمایش‌هایی که توسط Han و همکاران (۲۰۱۳) صورت گرفته، مشخص شد که میزان حذف رنگ به‌وسیله آهن (VI) پس از گذشت ۵ دقیقه از شروع فرآیند سریع بوده و سپس در مرحله بعدی زمان واکنش تعادل رسید. علاوه بر این، طبق تحقیقاتی که توسط Haneef و همکاران (۲۰۲۰) صورت گرفت، دریافتند که حداکثر حذف COD در ۵۰ دقیقه به‌دست آمده است و به این نتیجه رسیدند که افزایش زمان تماس بیش از ۵۰ دقیقه تأثیر معنی‌داری بر بازدهی حذف COD ندارد. در این راستا Talaiekhosani و همکاران (۲۰۱۶) گزارش دادند که آهن (VI) در طول زمان تجزیه می‌شود، پس از زمان تماس بیشتر، مقدار بسیار کمتری از آن ممکن است برای تجزیه آلاینده‌های آلی بیشتر در دسترس باشد. در این مطالعه، کارایی آهن (VI) جهت حذف رنگ بلک ۵ از پساب صنایع نساجی مورد ارزیابی قرار گرفت و بهترین شرایط جهت حذف رنگ بلک ۵ در این فرآیند تعیین شد. زمان در حذف رنگ بلک ۵ توسط آهن (VI) معنی‌دار نیست، چون سرعت واکنش بسیار بالا است، اما با افزایش دوز آهن (VI) و pH برابر با ۵، میزان بازدهی حذف از ۸۹ درصد به ۹۷ درصد افزایش یافت. نتایج این پژوهش با توجه به آزمایش‌هایی که صورت گرفت، نشان داد که تولید محلول آهن (VI) در مدت زمان کوتاه و با هزینه اقتصادی کم انجام می‌گیرد و همچنین می‌تواند به‌عنوان یک اکسنده قوی بسیاری از آلاینده‌های آلی مقاوم را بدون تولید محصول جانبی خطرناک با هزینه و مدت زمان کم از پساب حذف نماید.

## References

- Amini, M., Younesi, H., 2009. Biosorption of Cd (II), Ni (II) and Pb (II) from aqueous solution by dried biomass of *Aspergillus niger*: Application of response surface methodology to the optimization of process parameters. *CLEAN–Soil, Air, Water* 37(10), 776-786.
- Audette, R.J., Quail, J.W., Smith, P.J., 1971. Ferrate (VI) ion, a novel oxidizing agent. *Tetrahedron Letters* 12(3), 279-282.
- Barişçi, S., Turkay, O., Dimoglo, A., 2016. Review on greywater treatment and dye removal from aqueous solution by ferrate (VI). *Ferrites and Ferrates: Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation*, pp: 349-409.
- Bartzatt, R., Nagel, D., 1991. Removal of nitrosamines from waste water by potassium ferrate oxidation. *Archives of Environmental Health: An International Journal* 46(5), 313-315.
- Chang, C.Y., Lee, C.L., Pan, T.M., 2006. Statistical optimization of medium components for the production of *Antrodia cinnamomea* AC0623 in submerged cultures. *Applied Microbiology and Biotechnology* 72(4), 654-661.
- Dedushenko, S.K., Perfiliev, Y.D., Goldfeld, M.G., Tsapin, A.I., 2001. Mössbauer study of hexavalent iron compounds. *Hyperfine Interactions* 136(3), 373-377.
- Gaya, U.I., Abdullah, A.H., 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9(1), 1-12.
- Ghasemi, Z., Younesi, H., Zinatizadeh, A.A., 2016. Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO<sub>2</sub>/Fe-ZSM-5 nanocomposite for the treatment of petroleum refinery wastewater: Optimization of process parameters by response surface methodology. *Chemosphere* 159, 552-564.
- Haneef, T., Mustafa, M.R.U., Yasin, H.F., Farooq, S., Isa, M.H., 2020. Study of Ferrate (VI) oxidation for COD removal from wastewater. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (1), 012007). IOP Publishing.
- Han, Q., Dong, W., Wang, H., Liu, T., Sun, F., Ying, Y., Yan, X., 2013. Effects of coexisting anions on decolorization of azo dye X-3B by ferrate (VI) and a comparative study between ferrate (VI) and potassium permanganate. *Separation and Purification Technology* 108, 74-82.
- Hokkanen, S., Bhatnagar, A., & Sillanpää, M., 2016. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Research* 91, 156-173.

- Ji, P., Zhang, J., Chen, F., Anpo, M., 2009. Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO<sub>2</sub> under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* 85(3-4), 148-154.
- Karri, R.R., Sahu, J.N., 2018. Modeling and optimization by particle swarm embedded neural network for adsorption of zinc (II) by palm kernel shell based activated carbon from aqueous environment. *Journal of Environmental Management* 206, 178-191.
- Kang, Y.W., Hwang, K.Y., 2000. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research* 34(10), 2786-2790.
- Kozik, V., Barbusinski, K., Thomas, M., Sroda, A., Jampilek, J., Sochanik, A., Bak, A., 2019. Taguchi method and response surface methodology in the treatment of highly contaminated tannery wastewater using commercial potassium ferrate. *Materials* 12(22), 3784.
- Krishnamoorthi, S., Sivakumar, V., Saravanan, K., Prabhu, T.S., 2009. Treatment and reuse of tannery waste water by embedded system. *Modern Applied Science* 3(1), 129-134.
- Limmun, W., Ito, A., Ishikawa, N., Momotori, J., Kawamura, Y., Majima, Y., Umita, T., 2019. Removal of nonylphenol and nonylphenol monoethoxylate from water and anaerobically digested sewage sludge by Ferrate (VI). *Chemosphere* 236, 124399.
- Li, Y., Li, M., 2011. Treatment of acidic red-dye wastewater by ferrate(VI) oxidation. *Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science)* 27(4), 737-740.
- Lofrano, G., Meric, S., Inglese, M., Nikolau, A., Belgiorno, V., 2010. Fenton oxidation treatment of tannery wastewater and tanning agents: synthetic tannin and nonylphenol ethoxylate based degreasing agent. *Desalination and Water Treatment* 23(1-3), 173-180.
- Ma, X., Chen, P., Zhou, M., Zhong, Z., Zhang, F., Xing, W., 2017. Tight ultrafiltration ceramic membrane for separation of dyes and mixed salts (both NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in textile wastewater treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56(24), 7070-7079.
- Moradnia, M., Dindarlo, K., Ali Jamali, H., 2016. Optimizing potassium ferrate for textile wastewater treatment by RSM. *Environmental Health Engineering and Management Journal* 3(3), 137-142.
- Rai, P.K., Lee, J., Kailasa, S.K., Kwon, E.E., Tsang, Y.F., Ok, Y.S., Kim, K.H., 2018. A critical review of ferrate (VI)-based remediation of soil and groundwater. *Environmental Research* 160, 420-448.
- Rathi, P., Saxena, R.K., Gupta, R., 2001. A novel alkaline lipase from *Burkholderia cepacia* for detergent formulation. *Process Biochemistry* 37(2), 187-192.
- Rodriguez-Rodriguez, J., Ochando-Pulido, J.M., Martinez-Ferez, A., 2019. The Effect of pH in Tannery Wastewater by Fenton vs. Heterogeneous Fenton Process. *CET Journal-Chemical Engineering Transactions* 73.
- Roopa, D., Divya, R., & Nathiya, S., 2019. Management of RO reject water from the tannery industry by solar tunnel dryer. *International Journal for Advance Research and Development* 4(2), 15-20.
- Samarghandi, M. R., Siboni, M., Maleki, A., Jafari, S.J., Nazemi, F., 2011. Kinetic determination and efficiency of titanium dioxide photocatalytic process in Removal of Reactive Black 5 (RB5) dye and cyanide from aquatic solution. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences* 21(81), 44-52.
- Sekaran, G., Chitra, K., Mariappan, M., Raghavan, K.V., 1996. Removal of sulphide in anaerobically treated tannery wastewater by wet air oxidation. *Journal of Environmental Science & Health Part A* 31(3), 579-598.
- Song, Z., Williams, C.J., Edyvean, R.G.J., 2004. Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation. *Desalination* 164(3), 249-259.
- Stanford, C., Jiang, J.Q., Alsheyab, M., 2010. Electrochemical production of ferrate (iron VI): application to the wastewater treatment on a laboratory scale and comparison with iron (III) coagulant. *Water, Air, & Soil Pollution* 209, 483-488.
- Talaiekhosani, A., Eskandari, Z., Bagheri, M., & Talaie, M. R., 2016. Removal of H<sub>2</sub>S and COD using UV, ferrate and UV/ferrate from municipal wastewater. *Journal of Human Environment and Health Promotion* 2(1), 1-8.
- Tare, V., Gupta, S., Bose, P., 2003. Case studies on biological treatment of tannery effluents in India. *Journal of the Air & Waste Management Association* 53(8), 976-982.
- Thomas, M., Barbusiński, K., Kliś, S., Szyrka, E., Chyc, M., 2018. Synthetic Textile wastewater treatment using potassium ferrate (VI)–Application of Taguchi method for optimization of experiment. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 3(129), 104-109.

- Veisi, F., Veisi, A., 2012. Modeling bisphenol a removal from aqueous solution by activated carbon and eggshell. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences* 21(2), 129-138.
- Wang, H. R., Li, G. T., Liu, B. T., Wang, N.G., 2009. Study on Degradation of Wastewater Containing Acid Orange II by Ferrate [J]. *Journal of North China Institute of Water Conservancy and Hydroelectric Power (Social Sciences Edition)* 25(6),102-105.
- Wang, Q., Luan, Z., Wei, N., Li, J., Liu, C., 2009. The color removal of dye wastewater by magnesium chloride/red mud (MRM) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 170(2-3), 690-698.
- Wang, Z. P., Huang, L., Su, J., Xiang, S., Liu, G., Wu, F., 2008. Studies on Treating the Printing and Dyeing Wastewater with the Ferrate Oxidization and Photochemical Process. In *2008 2nd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering* (pp: 3232-3235). IEEE.
- Wu, K., Wang, H., Zhou, C., Amina, Y., Si, Y., 2018. Efficient oxidative removal of sulfonamide antibiotics from the wastewater by potassium ferrate. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 21(1).
- Xu, G. R., Zhang, Y. P., Li, G. B., 2009. Degradation of azo dye active brilliant red X-3B by composite ferrate solution. *Journal of Hazardous Materials* 161(2-3), 1299-1305.