

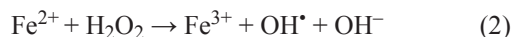
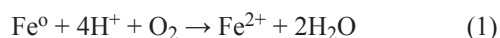
Krzysztof Barbusiński, Simona Kliś, Maciej Thomas, Edyta Kudlek

Zastosowanie odczynnika Fentona modyfikowanego nanożelazem do rozkładu barwników azowych (AR27 i RB5) w roztworach wodnych

Oczyszczanie wielu rodzajów ścieków przemysłowych stwarza poważne problemy natury technicznej i technologicznej, co związane jest często z ich niejednorodnym składem oraz toksycznymi, mutagennymi i kancerogennymi właściwościami zawartych w nich substancji chemicznych. Do usuwania zanieczyszczeń ze ścieków przemysłowych stosuje się wiele metod, które związane są z wykorzystaniem procesów fizyczno-chemicznych lub biologicznych. Znacznym ograniczeniem, szczególnie w przypadku zastosowania metod biologicznych, jest negatywny wpływ wielu zanieczyszczeń zawartych w ściekach na stan fizjologiczny mikroorganizmów osadu czynnego oraz niewielka podatność wielu związków chemicznych na biodegradację. Stosowanie metod fizyczno-chemicznych – o ile umożliwia oczyszczenie ścieków – w konsekwencji nie powoduje jednak rozkładu poszczególnych zanieczyszczeń, a jedynie przeniesienie ich z fazy ciekłej (ścieki) do fazy stałej (osad), co w przypadku substancji toksycznych nie pozwala na ich całkowite unieszkodliwienie [1]. Z tych powodów coraz częściej w praktyce przemysłowej stosuje się metody pogłębionego utleniania (advanced oxidation processes – AOPs), które między innymi umożliwiają zmniejszenie zawartości ogólnego węgla organicznego w ściekach, co jest związane z chemicznym rozkładem zanieczyszczeń opornych na biodegradację oraz związków toksycznych do substancji o mniej skomplikowanej budowie chemicznej, które mogą już ulegać dalszemu rozkładowi na drodze biologicznej [2,3]. W procesach AOPs wykorzystuje się między innymi rodniki hydroksylowe ($\text{OH}^\bullet$) o bardzo dużej reaktywności, które mogą reagować niemal ze wszystkimi zanieczyszczeniami organicznymi. Do takich zanieczyszczeń należą barwniki, które ze względu na ich strukturę chemiczną można podzielić na wiele klas, takich jak na przykład azowe (mono-, di-, tri- i poliazowe, które w swojej cząsteczce mają charakterystyczne wiązanie azowe $-\text{N}=\text{N}-$), trifenylometanowe, antrachinonowe, nitrowe, nitrozowe i inne [4]. Większość barwników azowych została sklasyfikowana jako związki toksyczne (szczególnie w środowisku wodnym) oraz kancerogenne.

Stosowanie odczynnika Fentona jest bardzo skuteczną metodą umożliwiającą rozkład większości zanieczyszczeń obecnych w ściekach (w tym barwników) i konkurencyjną w stosunku do innych metod pogłębionego utleniania, ze

względu na powszechną dostępność reagentów oraz brak konieczności stosowania specjalistycznej aparatury. Reakcję Fentona można zastosować również w przypadku ścieków barwnych i mętnych, co przy niektórych technikach z wykorzystaniem światła nadfioletowego jest ograniczone. Coraz częściej prowadzone są także badania nad wykorzystaniem w reakcji Fentona alternatywnych źródeł Fe^{2+} przez zastosowanie tlenków metali, grafitu i węgla aktywnego impregnowanego wodorotlenkiem żelaza, zeolitu zawierającego żelazo, metalicznego żelaza, odpadowych wiórków stalowych oraz nanożelaza [5–9]. Bardzo obiecującym – alternatywnym – źródłem żelaza jest nanożelazo (nFe^0), z którego w środowisku kwasowym uwalniane są jony Fe^{2+} (1), które następnie w reakcji z nadtlaniem wodoru (2) powodują wytworzenie rodników hydroksylowych [10]:



Celem prezentowanych badań było określenie najkorzystniejszych parametrów modyfikacji odczynnika Fentona nanożelazem ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{nFe}^0$) w celu uzyskania widocznego odbarwienia roztworów wodnych zawierających barwniki azowe – czerwień kwasową (Acid Red 27 – AR27) oraz czerń reaktywną (Reactive Black 5 – RB5). Ponadto sprawdzono stopień zmniejszenia wartości ChZT oraz toksyczności roztworów zawierających te barwniki.

Materiały i metody

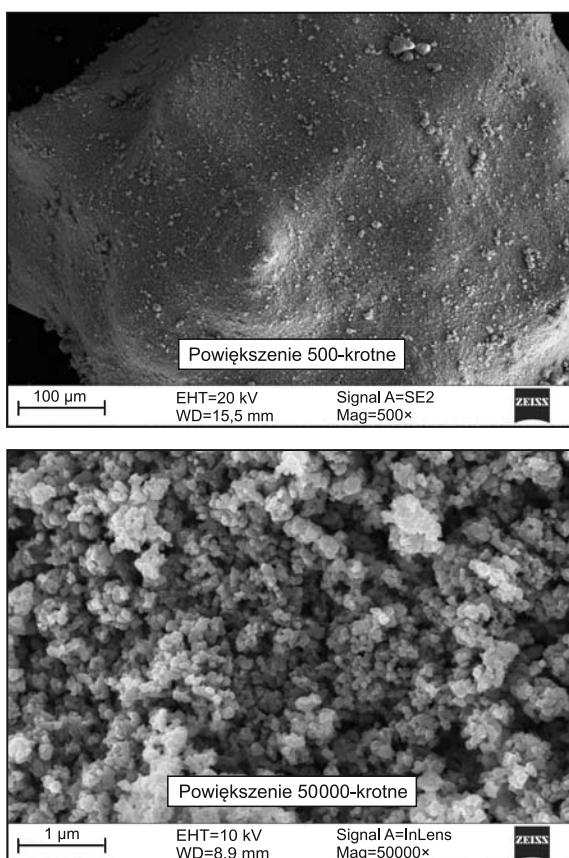
Badania prowadzono w reaktorach zawierających badane roztwory o objętości 500 cm^3 , które mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego (MS06, ChemLand, Polska) z prędkością 400 obr./min . Do roztworów zawierających barwniki AR27 lub RB5 w ilości 100 mg/dm^3 dodawano nanożelazo, korygowano wartość pH kwasem siarkowym(VI), następnie dodawano nadtlenek wodoru i prowadzono reakcję przez założony czas. W celu zatrzymania reakcji i wytrącenia związków żelaza dodawano ług sodowy do uzyskania $\text{pH}=9,5\pm0,1$. W odwirowanej próbce oznaczano zawartość H_2O_2 oraz danego barwnika, a ponadto wartość ChZT i toksyczność roztworu. Na podstawie danych literaturowych [11–13] przyjęto następujące zakresy wartości badanych parametrów początkowych: pH roztworu w zakresie $2\div5$, czas reakcji – $0\div30\text{ min}$, dawka H_2O_2 – $20\div60\text{ mg/dm}^3$ oraz dawka nFe^0 – $20\div60\text{ mg/dm}^3$. Analogicznie postępowano w badaniach z klasyczną reakcją Fentona, przy czym w tym przypadku zastosowano odpowiednie dawki $\text{FeSO}_4\cdot7\text{H}_2\text{O}$.

Prof. dr hab. inż. K. Barbusiński, dr inż. E. Kudlek: Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, ul. Stanisława Konarskiego 18, 44-100 Gliwice krzysztof.barbusinski@polsl.pl

Mgr inż. S. Kliś: Główny Instytut Górnictwa w Katowicach, Śląskie Środowiskowe Studium Doktoranckie, pl. Gwarków 1, 40-166 Katowice
Dr inż. M. Thomas: F.P.H.U. Chemiqua, ul. Skawińska 25/1, 31-066 Kraków

W badaniach zastosowano $n\text{Fe}^0$ o czystości 93% (Nanofer Star, CAS 7439-89-6, 55,85 g/mol, Nano Iron, Republika Czeska) oraz dwa barwniki azowe (Boruta Zachem SA, Polska) – AR27 (C.I. 16185, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_3$, amarant kwasowy I) i RB5 (C.I. 5360531, $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{Na}_4\text{O}_{19}\text{S}_6$, czerni kwasowa 2ATT). Do korekty wartości pH zastosowano 10% roztwory H_2SO_4 i NaOH (POCH, Polska). W badaniach zastosowano także $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i 30% H_2O_2 (POCH, Polska) o czystości analitycznej.

Na wstępnym etapie badań przeprowadzono analizę składu $n\text{Fe}^0$ (EDX), która wykazała, że produkt handlowy zawierał Fe w ilości 93,11%, O – 5,11% oraz Si – 1,78%. Przeprowadzona analiza SEM (rys. 1) uwidoczniała niejednorodną strukturę badanego produktu, z dużą ilością aglomeratów oraz porów.



Rys. 1. Zdjęcia SEM cząstek nanożelaza ($n\text{Fe}^0$)
Fig. 1. SEM images of nanoiron particles ($n\text{Fe}^0$)

Oznaczenia analityczne

Do pomiaru wartości pH stosowano urządzenie CPC-502 zaopatrzone w kombinowaną elektrodę pH (Elmetron®, Polska) [14]. Zawartość barwnika AR27 w roztworze oznaczano przy długości fali 520 nm, a RB5 – 616 nm, wykorzystując do tego celu spektrofotometr UV-VIS (Nanocolor® Linus, Macherey Nagel, Niemcy). Wartość ChZT oznaczano metodą dwuchromianową z użyciem szczelnie zamykanych probówek, z wykorzystaniem spektrofotometru PF-11 (Macherey Nagel, Niemcy) [15]. Ponieważ resztkowy H_2O_2 powoduje zawyżenie wartości ChZT roztworu [16], dlatego w przypadku, gdy po reakcji w próbce stwierdzano jego obecność (oznaczaną manganometrycznie) [17], dodawano nadmiar MnO_2 , który powodował rozkład H_2O_2 .

Toksyczność roztworów przed i po reakcji badano systemem MicrotoxOmni (Microtox Model 500, Modern Water, Warszawa, Polska), zgodnie z procedurą Screening Test [18]. Wynik testu wyrażano jako odsetek inhibicji bioluminescencji, będącej skutkiem zahamowania procesów metabolicznych organizmów wskaźnikowych poddanych 15-minutowej ekspozycji na działanie badanej próbki względem próbki kontrolnej, którą stanowił 2% roztwór NaCl .

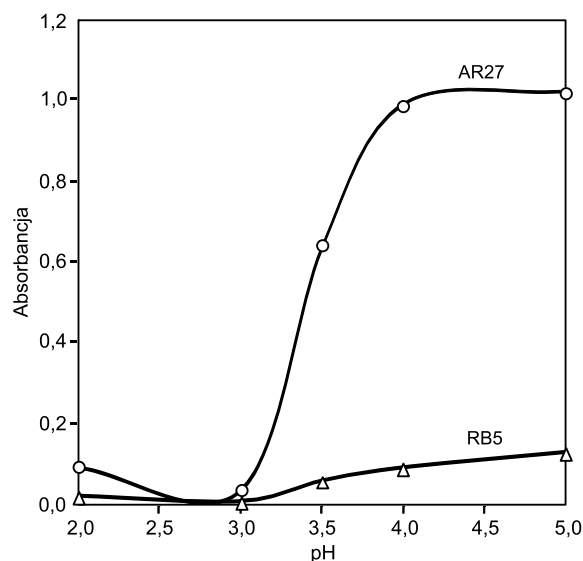
Badania morfologii $n\text{Fe}^0$ wykonano metodą SEM/EDX (skaningowa mikroskopia elektronowa z dyspersją energii promieniowania rentgenowskiego) z zastosowaniem mikroskopu Supra Zeiss 35 wyposażonego w emiter Schottkiego. Analizy SEM prowadzono w głębokiej próżni ($2,1 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$), natomiast analizę EDX wykonano przy napięciu przyspieszającym wiązkę elektronów równym 20 keV.

Dyskusja wyników

Zmodyfikowany odczynnik Fentona ($\text{H}_2\text{O}_2/n\text{Fe}^0$)

Zastosowane w badaniach wodne roztwory barwników charakteryzowały się w obu przypadkach takim samym stężeniem (100 mg/dm^3), podobną wartością pH (AR27 – 7,2, RB5 – 7,6) oraz ChZT (odpowiednio $172 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ i $156 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$). Początkowa wartość toksyczności (PE) roztworu barwnika AR27 wynosiła 86%, a RB5 – 96%, co świadczyło o ich wysokiej toksyczności.

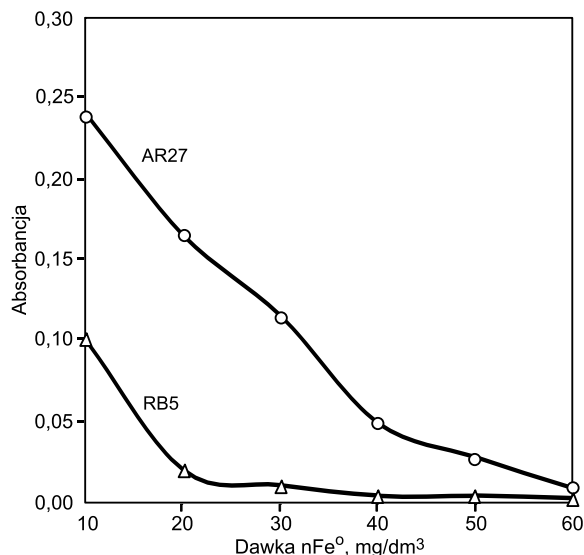
Badania rozpoczęto od wyznaczenia najkorzystniejszej wartości pH reakcji z udziałem obu barwników, przy czym przyjęto początkowe dawki $n\text{Fe}^0$ oraz H_2O_2 równe 60 mg/dm^3 oraz czas reakcji równy 15 min (rys. 2). W przypadku obu badanych roztworów barwników najmniejszą wartość absorbancji odnotowano przy pH w zakresie 2÷3. W miarę zwiększania wartości pH, wartość absorbancji również ulegała zwiększeniu w zakresie 0,64÷1,02 (barwnik AR27) oraz 0,005÷0,128 (barwnik RB5). Do dalszych badań przyjęto wartość pH równą 3, jako najkorzystniejszą w przypadku obu badanych barwników. Następnie wyznaczono wpływ dawki $n\text{Fe}^0$ na skuteczność odbarwiania roztworu przy stałych wartościach pozostałych parametrów (pH=3, dawka H_2O_2 – 60 mg/dm^3 , czas reakcji – 15 min).



Rys. 2. Zależność absorbancji roztworów barwników AR27 i RB5 od wartości pH

Fig. 2. Absorbance of AR27 and RB5 dye solutions as a function of pH

Wykazano, że wraz ze zwiększaniem dawki $n\text{Fe}^0$ w zakresie $10\div 60\text{ mg/dm}^3$, wartości absorbancji zmniejszały się z 0,24 do 0,01 (barwnik AR27) oraz z 0,101 do 0,003 (barwnik RB5) (rys. 3). Dawki $n\text{Fe}^0$ równe 60 mg/dm^3 (barwnik AR27) i 20 mg/dm^3 (barwnik RB5) po 15 min reakcji zapewniły uzyskanie najmniejszej wartości absorbancji, a tym samym najmniejszą zawartość obu barwników w roztworach poreakcyjnych (odpowiednio $0,5\text{ mg/dm}^3$ i $0,2\text{ mg/dm}^3$) oraz widoczne odbarwienie próbek. Wyznaczono w ten sposób dawki $n\text{Fe}^0$ przyjęto do dalszych badań.

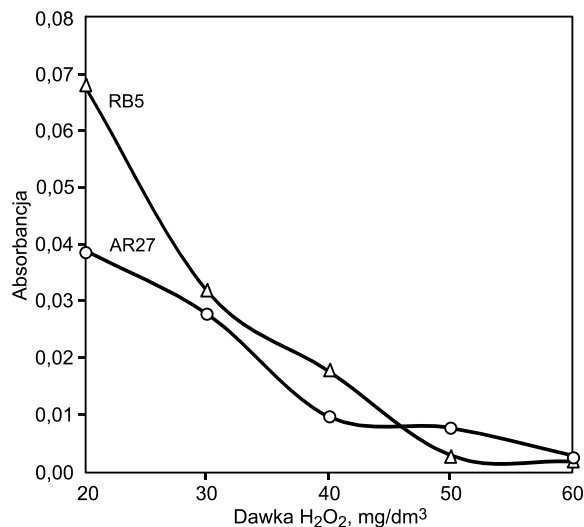


Rys. 3. Zależność absorbancji roztworów barwników AR27 i RB5 od dawki $n\text{Fe}^0$

Fig. 3. Absorbance of AR27 and RB5 dye solutions as a function of $n\text{Fe}^0$ concentration

W kolejnym etapie przystąpiono do wyznaczenia dawki H_2O_2 umożliwiającej widoczne odbarwienie roztworów barwników. W tym celu przyjęto dawki H_2O_2 w zakresie $20\div 60\text{ mg/dm}^3$, przy wyznaczonych wcześniej stałych wartościach pozostałych parametrów reakcji.

Otrzymane wyniki (rys. 4) wykazały, że wraz ze zwiększaniem dawki H_2O_2 wartości absorbancji zmniejszały się w przypadku obu badanych barwników z 0,039 do 0,003 (barwnik AR27) oraz z 0,068 do 0,002 (barwnik RB5). Po

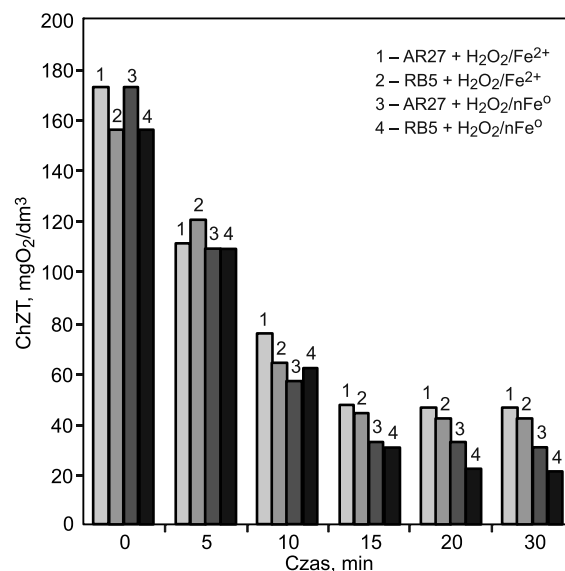


Rys. 4. Zależność absorbancji roztworów barwników AR27 i RB5 od dawki H_2O_2

Fig. 4. Absorbance of AR27 and RB5 dye solutions as a function of H_2O_2 concentration

przekroczeniu dawek progowych H_2O_2 – 40 mg/dm^3 (barwnik AR27) i 50 mg/dm^3 (barwnik RB5) – odnotowano już tylko niewielkie zmiany absorbancji roztworów barwników. W związku z tym dawki te uznano za najkorzystniejsze. Zawartość barwników w obu przypadkach wynosiła tylko $0,1\text{ mg/dm}^3$, co związane było z wysoką skutecznością ich usuwania (99,9%) (tab. 1).

W kolejnym etapie badań, na podstawie wcześniej ustalonych najkorzystniejszych wartości parametrów reakcji (barwnik AR27: $\text{pH}=3$, dawka H_2O_2 – 40 mg/dm^3 , dawka $n\text{Fe}^0$ – 60 mg/dm^3 oraz barwnik RB5: $\text{pH}=3$, dawka H_2O_2 – 50 mg/dm^3 , dawka $n\text{Fe}^0$ – 20 mg/dm^3), oznaczono zmiany wartości ChZT przy czasie reakcji w zakresie $0\div 30\text{ min}$ (rys. 5). W obu przypadkach uzyskano zmniejszenie wartości ChZT w zakresie ze $172\text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ do $30\text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ (barwnik AR27) oraz ze $156\text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ do $21\text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ (barwnik RB5), co odpowiadało skuteczności procesu odpowiednio 82,6% i 86,5%. W ostatnim etapie eksperymentów badano toksyczność roztworów poreakcyjnych przy zastosowaniu najkorzystniejszych wartości poszczególnych parametrów procesu i stwierdzono, że została ona praktycznie całkowicie wyeliminowana.



Rys. 5. Wartości ChZT roztworów barwników AR27 i RB5 w najkorzystniejszych warunkach przebiegu reakcji klasycznej i zmodyfikowanej reakcji Fentona

Fig. 5. COD values for AR27 and RB5 dye solutions in the most favorable conditions of classical and modified Fenton reaction

Klasyczny odczynnik Fentona ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

Takie same badania wykonano z wykorzystaniem klasycznej reakcji Fentona ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), wyznaczając najkorzystniejsze warunki przebiegu reakcji rozkładu barwnika AR27 ($\text{pH}=3,5$, dawka H_2O_2 – 60 mg/dm^3 , $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]=0,3$, czas 15 min) oraz barwnika RB5 ($\text{pH}=3,5$, dawka H_2O_2 – 40 mg/dm^3 , $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]=0,75$, czas 15 min). W tych warunkach skuteczność rozkładu barwników AR27 i RB5 wyniosła odpowiednio 99,6% i 99,3%, a zmniejszenie wartości ChZT (rys. 5) – 71,5% (do $49\text{ mgO}_2/\text{dm}^3$) i 71,8% (do $44\text{ mgO}_2/\text{dm}^3$). W czasie reakcji $15\div 30\text{ min}$ nie odnotowano już dalszego zmniejszenia wartości ChZT. W tych samych najkorzystniejszych warunkach wykazano 100% zmniejszenie toksyczności roztworu barwnika AR27 i 84,4% – RB5. Tabela 1 zawiera zbiorcze zestawienie wyników badań rozkładu barwników AR27 i RB5 z zastosowaniem klasycznej i zmodyfikowanej reakcji Fentona.

Tabela 1. Najkorzystniejsze warunki rozkładu barwników AR27 i RB5 odczynnikiem Fentona w procesach $\text{H}_2\text{O}_2/\text{nFe}^0$ i $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$
 Table 1. The most favorable conditions of AR27 and RB5 dyes decomposition with Fenton reagent in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{nFe}^0$ and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ processes

Parametr, jednostka	Metoda rozkładu barwnika			
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{nFe}^0$		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	
	AR27	RB5	AR27	RB5
pH	3	3	3,5	3,5
Czas reakcji, min	15	15	15	15
Dawka nFe^0 , mg/dm^3	60	20	–	–
Dawka Fe^{2+} , mg/dm^3	–	–	20	30
Dawka H_2O_2 , mg/dm^3	40	50	60	40
$[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$	–	–	0,33	0,75
Początkowa zawartość barwnika, mg/dm^3	100	100	100	100
Końcowa zawartość barwnika, mg/dm^3	0,1	0,1	0,4	0,7
Skuteczność rozkładu barwnika, %	99,9	99,9	99,6	99,3
Początkowe ChZT, mgO_2/dm^3	172	156	172	156
Końcowe ChZT, mgO_2/dm^3	30	21	49	44
Skuteczność zmniejszenia ChZT, %	82,6	86,5	71,5	71,8
Toksyczność początkowa (PE), %	86	96	86	96
Toksyczność końcowa (PE), %	0	7	0	15

PE – procent efektu toksycznego

Podsumowanie

Obie zastosowane metody utleniania chemicznego ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{nFe}^0$ i $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) umożliwiły uzyskanie widocznego odbarwienia roztworów badanych barwników (AR27 i RB5), przy czym skuteczność ich rozkładu przekraczała 99%. W zmodyfikowanej metodzie $\text{H}_2\text{O}_2/\text{nFe}^0$ końcowa zawartość obu barwników w roztworach poreakcyjnych wynosiła $0,1 \text{ mg}/\text{dm}^3$, zaś w metodzie klasycznej ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) otrzymano nieco większe wartości, które wynosiły $0,4 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (barwnik AR27) i $0,7 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (barwnik RB5). Stopień zmniejszenia wartości ChZT roztworów barwników był nieco większy w przypadku metody $\text{H}_2\text{O}_2/\text{nFe}^0$ i wynosił 82,6% (barwnik AR27) oraz 86,5% (barwnik RB5), w porównaniu z metodą $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ – odpowiednio 71,5% oraz 71,8%. We wszystkich przypadkach końcowa wartość ChZT była bardzo mała i zawierała się w przedziale $21\div 49 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$. Zgodnie z klasyfikacją toksyczności próbek wodnych [19], wszystkie badane roztwory obu barwników, które należały do klasy próbek o wysokiej toksyczności (PE > 75%), po poddaniu ich procesowi utleniania odczynnikiem Fentona (metodą klasyczną i zmodyfikowaną) można było uznać za nietoksyczne (PE < 25%).

Badania zostały sfinansowane z dotacji MNiSW przeznaczonych na działalność statutową.

LITERATURA

1. P. KUMAR, B. PRASAD, M. MISCHRA, S. CHANG: Decolorization and COD reduction of dyeing wastewater from a cotton textile mill using thermolysis and coagulation. *Journal of Hazardous Materials* 2008, Vol. 153, pp. 635–645.
2. R. LI, C. YANG, H. CHEN, G. ZENG, G. YU, J. GUOL: Removal of triazophosphopesticide from wastewater with Fenton reagent. *Journal of Hazardous Materials* 2009, Vol. 167, pp. 1028–1032.
3. N.S.S. MARTINEZ, J.F. FERNANDEZ, X.F. SEGURA, A. S. FERRER: Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials* 2003, pp. 315–322.
4. E. WĘGLARZ-TOMCZAK, Ł. GÓRECKI: Barwniki azowe – aktywność biologiczna i strategię syntezy. *Chemik* 2012, t. 66, nr 12, ss. 1298–1302.
5. K. BARBUSIŃSKI, B. PIECZYKOLAN.: Wstępne badania degradacji barwnika Acid Green 16 w systemie H_2O_2 /wiórki stalowe. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2009, t. 12, nr 1, ss. 35–49.
6. F. FU, Q. WANG, B. TANG: Effective degradation of C.I. Acid Red 73 by advanced Fenton process. *Journal of Hazardous Materials* 2010, Vol. 174, pp. 17–22.
7. S.H. CHANG, S.H. CHUANG, H.C. LI, H.H. LIANG, L.C. HUANG: Comparative study on degradation of I.C. Remazol Brilliant Blue R and I.C. Acid Black 1 by Fenton oxidation and Fe^0/air process and toxicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials* 2009, Vol. 166, No. 2–3, pp. 1279–1288.
8. G. LI, N. WANG, B. LIU, X. ZHANG: Decolorization of azo dye Orange II by ferrate(VI) hypochlorite liquid mixture, potassium ferrate(VI) and potassium permanganate. *Desalination* 2009, Vol. 249, pp. 936–941.
9. T. SUPONIK, M. LEMANOWICZ, P. WRONA: Stability of green tea nanoscale zero-valent iron. *E3S Web of Conferences* 2016, Vol. 8, 01048.
10. M.R. TAHA, A.H. IBRAHIM: COD removal of anaerobically treated palm oil mill effluent (AT-POME) via aerated heterogeneous Fenton process: Optimization study. *Journal of Water Process Engineering* 2014, Vol. 1, pp. 8–16.

11. B. H. MOON, Y. B. PARK, K. H. PARK: Fenton oxidation of Orange II by pre reduction using nanoscale zero-valent iron. *Desalination* 2011, Vol. 268, pp. 249–252.
12. Y. BO, T. ZHIANG, Z. LI, G. YAOPENG, Y. SHIQIANG: Enhanced heterogeneous Fenton degradation of Methylene Blue by nanoscale zero valent iron (nZVI) assembled on magnetic Fe₃O₄/reduced graphene oxide. *Journal of Water Process Engineering* 2015, Vol. 5, pp. 101–111.
13. H. YANG, G. JING-FENG, F. FANG-QING, L. CHENG, P. YONG-ZHEN, W. SHU-YING: The comparative study on the rapid decolorization of azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes by zero-valent iron. *Chemical Engineering Journal* 2012, Vol. 179, pp. 8–18.
14. PN-EN ISO 10523:2012: Jakość wody – Oznaczanie pH.
15. PN-ISO 15705:2005: Jakość wody – Oznaczanie indeksu chemicznego zapotrzebowania tlenu (SP-ChZT) – Metoda zminiaturyzowana z zastosowaniem szczelnych probówek.
16. I. PŁONKA, B. PIECZYKOLAN, K. BARBUSIŃSKI, J. KALKA, M. THOMAS, P. J. PISKORZ: Investigation of the efficiency of the UV/H₂O₂ process on the removal of dye Acid Green 16 from aqueous solutions: Process optimization and toxicity assessment. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 2017, Vol. 25, No. 6(126), pp. 103–107.
17. BN-89/6191-04: Odczynniki. Nadtlenek wodoru około 30% (m/m) roztwór.
18. PN-EN ISO 11348-3:2008: Jakość wody – Oznaczanie inhibicyjnego działania próbek wody na emisję światła przez *Vibrio fischeri* (badanie na bakteriach luminescencyjnych) – Część 3: Metoda z zastosowaniem liofilizowanych bakterii.
19. J. BOHDZIEWICZ, M. DUDZIAK, G. KAMIŃSKA, E. KUDLEK: Chromatographic determination and toxicological potential evaluation of selected micropollutants in aquatic environment – analytical problems. *Desalination and Water Treatment* 2016, Vol. 57, No. 3, pp. 1361–1369.

Barbusinski, K., Klis, S., Thomas, M., Kudlek, E. Application of Fenton Reagent Modified with Nano Zero-Valent Iron to Removal of Azo Dyes (AR27 and RB5) from Aqueous Solutions. *Ochrona Srodowiska* 2018, Vol. 40, No. 3, pp. 35–39.

Abstract: Effectiveness of two azo dyes decomposition (Acid Red 27 – AR27 and Reactive Black 5 – RB5) with the Fenton reagent modified with nanoiron (H₂O₂/nFe⁰) was studied in aqueous solutions at a concentration of 100 mg/L. For each dye, the most favorable process parameters were determined to obtain visual discoloration of tested solutions (AR27: pH=3, H₂O₂=40 mg/L, nFe⁰=60 mg/L, t=15 min; RB5: pH=3, H₂O₂=50 mg/L, nFe⁰=20 mg/L, t=15 min). Under these conditions, the decrease in COD values for AR27 and RB5 was 82.6% and 86.5, respectively and in toxicity (Microtox test) – 100% and 92.7%, respectively. For comparative purposes, classic

Fenton reagent (H₂O₂/Fe²⁺) was also used for the dye decomposition. For AR27, the visual discoloration of the aqueous solution was obtained within 15 min at pH=3.5, H₂O₂=60 mg/L, [Fe²⁺]/[H₂O₂]=0.3 and for RB5 – within 15 min at pH=3.5, H₂O₂=40 mg/L, [Fe²⁺]/[H₂O₂]=0.75. The decrease in COD values for AR27 and RB5 was 71.5% and 71.8%, respectively and in toxicity – 100% and 84.4%, respectively. Both oxidation methods applied, beside visual discoloration of the aqueous solutions, allowed for the COD reduction to the level of 21–49 mgO₂/L. According to the toxicity classification for water samples, all the highly toxic samples of dye solutions tested (toxicity >75%) could be considered non-toxic (toxicity <25%) after the Fenton reagent application.

Keywords: Dyes, Acid Red 27, Reactive Black 5, wastewater treatment, oxidation, degradation, the Fenton reagent, modified Fenton reaction, nano zero-valent iron (nFe⁰).