

Electrochemical Removal Efficiency of Pollutants on ACF Electrodes

Won-Chun Oh^{*}, Joung-Sung Park¹, Ho-Jin Lee² and Min-Hyung Yum³

Department of Advanced Materials & Science Engineering, Hanseo University, Chungnam 356-706, Korea

¹Department of Environmental Engineering, Hanseo University, Chungnam 356-706, Korea

²Department of Chemistry, Hanseo University, Chungnam 356-706, Korea

³Department of Applied Physics, Hanseo University, Chungnam 356-706, Korea

^{*}e-mail: wc_oh@hanseo.ac.kr

(Received November 5, 2004; Accepted December 15, 2004)

Abstract

The electrochemical removal (ECR) of water pollutants by activated carbon fiber (ACF) electrodes from wastewater was investigated over wide range of electrochemical reaction time. The ECR capacities of ACF electrodes were associated with their internal porosity and were related to physical properties and to reaction time. And, surface morphologies and elemental analysis for the ACFs after electrochemical reaction are investigated by SEM and EDX to explain the changes in adsorption properties. The FT-IR spectra of ACFs for the investigation of functional groups show that the electrochemical treatment is consequently associated with the homogeneous removal of pollutants with the increasing surface reactivity of the activated carbon fiber surfaces. The ACFs were electrochemically reacted to waste water to investigate the removal efficiency for the COD, T-N and T-P. From these removal results of pollutants using ACFs substrate, satisfactory removal performance was obtained. The outstanding removal effects of the ACFs substrate were determined by the properties of the material for adsorption and trapping of organics, and catalytic effects.

Keywords : ACF, ECR, Adsorption, Water pollutants

1. 서 론

흡착질로서의 활성탄은 오 폐수로부터 색도 제거, 식품산업에서 냄새제거, 석유정제산업에서 탈황, 용매나 기체 가스의 정제 등과 같은 공기나 액체 정화 분야에서 다른 물질을 대체하여 사용하여 왔다. 한편 섬유상 활성탄인 활성 탄소 섬유는 최근 몇 년 동안 흡착 분야 뿐만 아니라, 양질의 생산품을 만들어 내기 위한 촉매기술 및 촉매 지지체 분야에서 방대하게 사용 되어져 오고 있다[1]. 활성탄소섬유의 경우, 흡착이나 비표면적, 동공 크기와 같은 물리화학적 특성은 현대산업에서 매우 중요한 역할을 하고 있으며, 특히 대용량의 화학적, 전기화학적, 생화학적 그리고 보호 공학적 측면에서 환경산업에 그 이용도가 날로 증가하고 있는 추세이다[2]. 이들에 넓은 응용성에서 볼 때, 이들 다공성 탄소 재료에 전이금속의 처리는 화학 침적법[3], 전기화학적 방법[4, 5], 이온 교환법[6] 그리고 증기 증착법[7]과 같은 다양한 방법이 도입되어 사용 되어지고 있다. 이와 같은 방법으로는 활성탄소 섬유의 응용으로 다공성 탄소 물질들은 탄소물질 표면과 금속이온들의 자발적인 접촉의 결과로써 화학적 성질의 변화를 초래한다[8]. 이와 같이 다공성 탄소들은 세균 번식 억제에 위한 항균제[3, 9], 화학적 촉매[10, 11] 혹은 전기화학적 촉매[12] 등과 같은 용도로 다양하게 사용되고 있다. 최근에 활성 탄소 섬유의 또 다른 응용으로 환경 친화적 관점에서 질소와 인 화합물의 제거

가 아주 중요한 관점으로 부각되고 있다. 여러 가지 금속, 금속 산화물 또는 제올라이트는 암모니아와 질산성 화합물에 선택적 촉매 환원 반응에 사용되어 왔다. 활성 탄소 섬유를 사용하여 전기적 촉매 방법에 의한 이들 질소 화합물의 제거는 종래의 이들 화합물의 제거 방법과 비교하여 상당히 매력적인 방법이 될 것으로 예상된다. 활성탄소섬유 전극은 전기 화학적 촉매 반응에서 촉매 혹은 촉매 지지체로 역시 사용되어 질 수 있다. 암모니아는 전기화학적 촉매반응에 의하여 NO_x로 환원 시키기 위하여 상당히 많이 이용되고 있다. 오폐수에 있어서 NO_x는 다음 반응과정을 실행시키기 위하여 전자 받게로 전환된다. 선행연구에 따르면, 여러 가지 촉매들은 이들 반응에 촉매의 활성체로 보고된바 있다[13-18]. 이들 연구에서 암모니아 산화에 대한 여러 가지 반응 메커니즘을 제시하였다.

본 연구에서 오폐수로부터 활성탄소섬유 전극에 의하여 전기화학적 촉매 반응을 작용시킨 후에, 오염물질에 의하여 변형된 활성탄소섬유 표면 특성의 변이를 반응 시간의 함수로써 흡착특성과 관련하여 연구하였다. 또한 탄소 표면의 모폴로지는 제거 특성의 변화를 설명하기 위하여 SEM에 의하여 관찰하였다. 그리고, 활성탄소 표면에 오염수로부터 흡착된 금속 및 성분들의 정량적인 특성 분석은 EDX에 의거하여 연구되었다. 뿐만 아니라, FT-IR 스펙트럼 특성 분석은 촉매 표면과 흡착질 사이에 형성된 결합의 특성에 대한 정보를 제공하여 줄 것으로 여겨진다. 즉 이들은 촉매의 표면에 형성된 생성물

과 전기화학적 환원 중간체에 관한 정보를 제공해 줄 것이다. 최종적으로, 전기화학적 촉매 반응을 이용하여 수질 오염물질인 질소 화합물, 인 화합물 및 화학적 산소 요구량 등의 제거 효율을 반응 시간에 의존하여 연구하였다.

2. 실험

2.1. 출발물질의 제조과정

부직포형 활성탄소섬유는 823 K에서 1차 가열하였고, 이들 탄소 섬유는 1053~1127 K의 온도 범위에서 30 분 동안 실린더형 석영 튜브내에서 질소기체와 함께 수증기를 혼합하여 재 활성화 하였다. 이와 같이 개질된 활성 탄소섬유는 3차 증류수를 사용하여 수 차례 세척하였고, 실온에서 24 시간에 걸쳐서 건조 하였다. 또한 활성탄소섬유 표면에 기능기 생성을 위하여 0.01~0.1 M의 묽은 황산을 사용하여 이들 섬유 표면에 외부 손상이 가지 않도록 산화 처리하였다[19]. 산화처리는 약 1시간 정도 묽은 황산이 끓는 온도 부근에서 실행하였다. 산화된 활성 탄소 섬유는 3차 증류수를 사용하여 수 차례 세척하였으며, 323 K에서 24 시간 동안 건조하였다. 금속 처리를 위하여, 40 × 15 × 3 mm 크기의 육각형 부직포 활성탄소섬유를 50 mL 질산은 수용액에 담그고 실온에서 12 시간 동안 저어 주었다[20]. 그리고 30분 동안 1.33 Pa의 낮은 압력으로 섬유외부 혹은 내부에 존재하는 기포를 제거하였다. 뿐만 아니라, 기포제거 후에 상층액은 제거하였다. 이와 같이 처리된 시료들은 진공 건조기내부에 368 K의 온도에서 72 시간 동안 건조 하였다. 유출수의 특성화를 위하여, 본 연구에서는 축산 농가로부터 채수하여 COD 및 BOD의 기준치가 5000 mg/L 이상에 해당하는 축산 폐수를 사용하였다. 초기 축산 폐수의 분석 결과는 Table 1에 나타내었다. 이들에 기준치는 물리적, 화학적 처리 방법에 의하여 365~450 mg/L 이하로 낮추어 분석에 이용하였다. 사용된 시료들은 450 mg/L 이하의 값으로 전기화학적 제거반응의 유출수로 사용하였다. 유출수의 특성화를 위한 처리과정을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 전기화학적 특성화

시험 전극인 부극으로 사용한 활성탄소 섬유는 40 × 15 × 3 mm의 크기로 육각 부직포형을 사용하였다. 또한 기준 전극의 정극으로는 같은 크기로 하여 육각형의 인조 흑연 전극(TCK, Korea)을 사용하였다. 전해질로는 상기 과정에 의해 처리된

Table 1. The Analytical Results for the Primitive Piggery Waste

Step	COD (mg/L)	BOD (mg/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)
Primitive Waste water	50,000	50,000	500	150
Primary Treatment for ECR	578	500	5.6	25

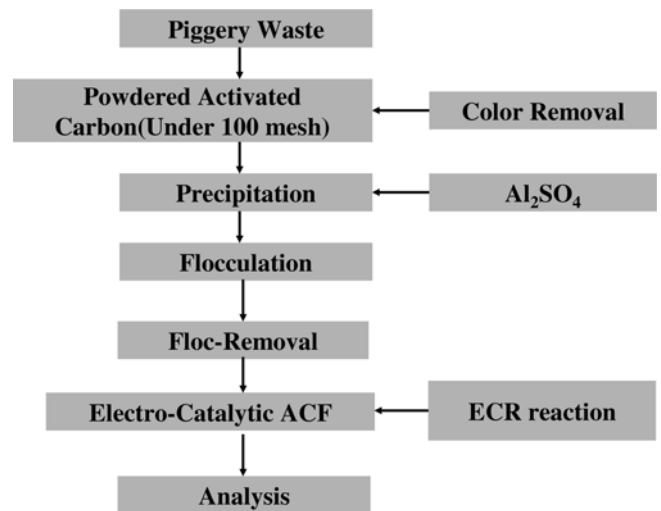


Fig. 1. The procedure for characterization from piggery waste.

COD 기준치 450 mg/L 이하의 축산 폐수를 사용하였다. 유기 및 무기 오염물질의 양을 측정하기 위한 전기화학적 반응 조건은 실온에서 0.5 mAcm⁻¹로 하였다. 이때의 측정 전압은 4.5 V로 고정하여 측정하였다.

2.3. 측정

질소 흡착 등은 곡선은 77 K에서 ASAP 2010 (Micromeritics, USA)을 사용하여 측정하였다. 측정전에 시료들은 10⁻⁵ torr의 일정한 압력하의 고진공에서, 473 K에서 가열 탈기하여 측정에 임하였다. 흡착 등은 곡선은 비표면적, 기공부피, 평균기공 직경 등을 계산하기 위한 자료로 사용하였다. 단위 시간에 따른 전기화학적 반응을 작용시킨 후에 오염된 활성탄소섬유의 표면상태와 기공구조의 변화를 관찰하기 위하여 전자주사 현미경(SEM, JSM-5200 JOEL, Japan)을 사용하였다. 활성탄소 섬유 표면에 유출수로부터 오염되어 부착된 금속 성분의 분석을 위하여 Energy Disperse X-ray(EDX)를 사용하였다. 또한 활성탄소섬유 표면에 부착된 기능기 분석의 한가지 방법으로, FT-IR 분광기(FTS 3000MX, Biorad Co.)를 사용하여 표면 특성화에 이용하였다. 전기화학적 반응 처리 후에 활성탄소 섬유는 KBr법을 사용하여 분석하였다. 전기화학 반응 처리 후에 오염된 활성탄소 섬유 약 1 mg과 KBr 약 600 mg을 혼합하여 유발에서 정교하게 혼합한 후 450 kg/cm²에서 3 분 동안 프레스를 사용하여 압축한 후 측정을 위한 디스크를 제조하였다. 이들 시료에 대한 스펙트럼은 4000와 500 cm⁻¹의 범위에서 얻어 졌다.

2.4. COD 및 질소함량 분석

화학적 산소 요구량은 오폐수 속에 포함되어 있는 전반적 산소량의 지표가 된다. COD는 오폐수 속에 용해되어 있는 산소량에 해당되며, 이들 용액은 과망간산을 포함하는 더운 산성용액에서 잘 분광학적으로 흡수 될 것이다. 따라서 이들 시

료는 과망간산 적정법으로 COD 측정을 위한 표준 분석방법으로 이용된다. 처리과정에서 총질소량을 고려하여, 질소제거는 UV 흡광분석법으로 측정하였다[3]. 유출수는 화학적으로 1차 처리 후 220 nm 파장의 고장파장에서 흡광도 값을 측정하여 검량선을 작성하여 이들 검량선으로부터 제거 농도를 결정하였다. NH₄-N, NO₂-N와 NO₃-N를 분석하기 위하여 테스트 셀을 사용하는 분광기(PhotoLab S6, WTW)를 사용하였다. 이들 분석은 물과 오폐수 시험법에서 사용되는 표준 시험법을 근거로 하여 측정되었다[20].

3. 결과 및 고찰

질소 흡착실험으로부터 얻어진 등온흡착곡선 결과에 따르면, 이들 등온흡착곡선은 미세기공구조를 가지는 흡착질로부터 형성되는 대표적인 Type I의 등온흡착곡선 형태를 나타내었다. 이들에 등온흡착곡선은 Fig. 2에 나타내었다. 이들 결과에 의하면 전기화학적 처리시간의 증가와 함께 흡착량은 감소하는 특성을 보이고 있다. 상대압력이 0.97이상에서 흡착량이 약간 증가하는 계단이 나타난 것으로 보아 약간의 중간 동공의 존재를 나타내고 있으며 이들 영역에서 이들의 기공포화 현상을 초래한 것으로 여겨진다. 이들 등온 흡착 곡선의 형태는 크게

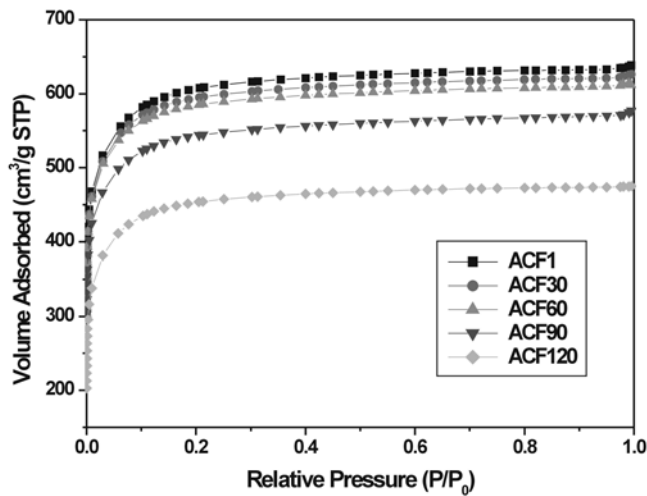


Fig. 2. Nitrogen adsorption isotherms obtained from ACF series after ECR.

변화를 보이지 않고 있으나, 이러한 현상은 각각의 경우에 표면 변화의 유사성을 가지고 있음 나타내는 간접적 증거로 여겨진다. 이들 등온 흡착 곡선으로부터 Harkins-Jura법을 사용하여 계산된 몇 가지 물리적 파라미터에 관한 결과들을 Table 2에 나타내었다. Table 2에 따르면, 전기화학적 처리 후에도 BET 비표면적 값은 상당히 높게 나타났다. 상대압력은 0.015~0.09의 범위에서 측정되었으며, 이들 값들은 1687~1924 m²/g의 범위에 분포하였으며, 전기화학적 제거 반응에 시간을 증가시키기에 따라 약간의 감소 결과를 나타내었다. 또한 미세기공부피 역시 0.57~0.51 cm³/g으로 감소하는 경향성을 보이고 있다. 한편 평균 기공 직경은 불규칙성을 나타내었으며, 이러한 현상은 활성탄소섬유 표면에 전기화학적 산화에 의한 유

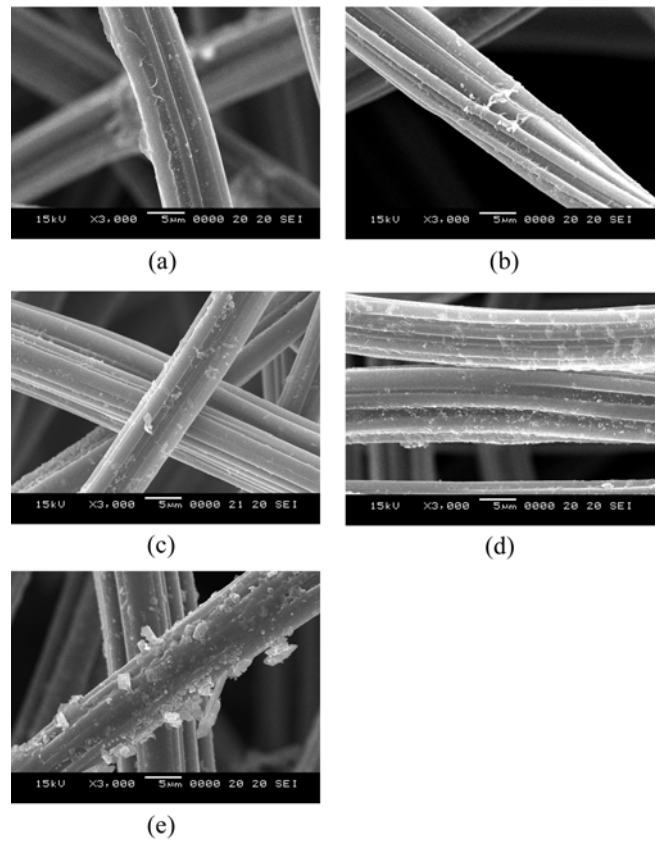


Fig. 3. SEM images obtained from ACF series after ECR; (a) ACF1 (b) ACF30 (c) ACF60 (d) ACF90 and (e) ACF120.

Table 2. Comparison of physical parameters of activated carbon fibers after electrochemical reaction

	BET Surface Area (m ² /g)	Micropore Volume (cm ³ /g)	Average pore Diameter (Å)	Micropore Surface Area (m ² /g)
A-1	1924	0.568	17.13	1783
A-2	1881	0.574	17.17	1746
A-3	1846	0.569	17.17	1668
A-4	1731	0.544	16.95	1629
A-5	1687	0.511	17.27	1505

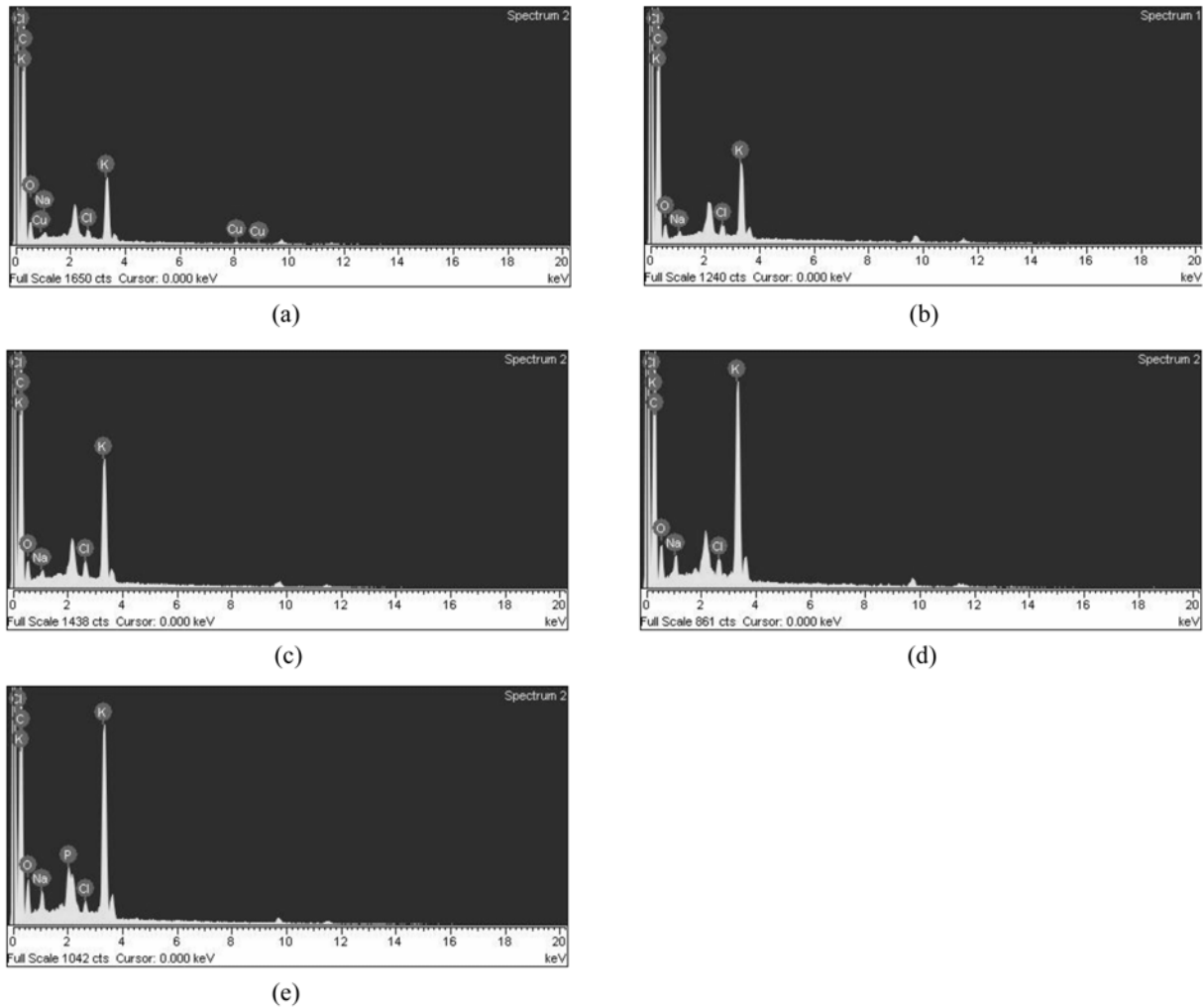


Fig. 4. Typical EDX microanalysis for ACF series after ECR; (a) ACF1 (b) ACF30 (c) ACF60 (d) ACF90 and (e) ACF120.

기물의 오염에 의해 기공구조에 변화를 가져온 것으로 여겨진다.

전기화학적 제거 반응을 작용시킨 후에 활성탄소 섬유의 표면 성상을 관찰하기 위하여 전자 주사 현미경(SEM)을 사용하였으며, 이들에 관한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이들 결과에 따르면 Fig. 3(a)와 (b)의 경우에 매끈하고 오염물질 제거에 의한 오염 정도가 상당히 미약하게 나타났다. 또한 이들은 흡과 파임 구조가 그대로 상당부분 유지되어 있음을 관찰할 수 있다. 그러나 (c)의 경우 응집체의 덩어리들이 상당부분 나타나고 있으며, 이들은 표면구조와 기공구조에 상당한 영향을 주었을 것으로 예상된다. 또한 (d)와 (e)의 경우 표면 덮힘현상을 초래하고 있으며, 이들은 전기화학적 제거 반응이 상당히 수반되었음을 나타내는 결과라고 할 수 있다. 그림에서 나타난 바와 같이 전기화학적 섬유에 대한 표면 산화반응은 유기물 분해 및 제거 반응으로 연결되었음을 알 수 있다. 이들 결과와 관련하여 표면에 존재하는 금속 성분 및 원소성분을 확인하기 위하여 EDX 분석을 하였다. 이들에 대한 결과를 Fig.

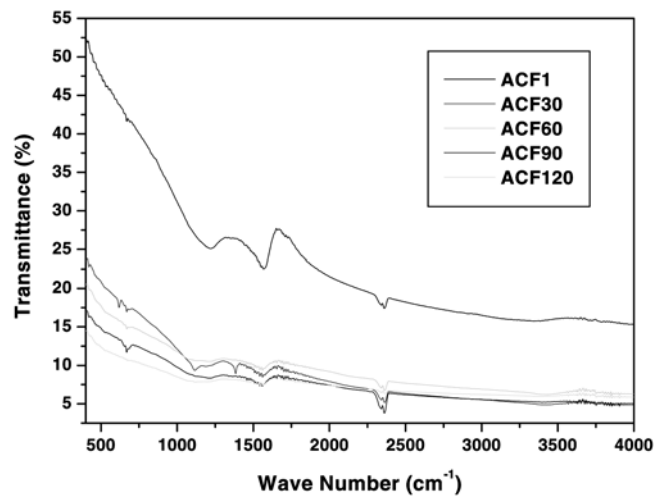


Fig. 5. Infrared spectra recorded from ACF series after ECR.

4에 나타내었다. 금속 성분으로 K와 Na가 주로 검출되었고 이들은 원수에 포함되어 있는 무기 성분으로부터 유도 된 것으로 여겨진다. 이들 원소들은 반응시간의 증가와 함께 점진적으로 이들에 양이 증가 한 것으로 나타났다. 그밖에 원소들로 C, P, Cl 및 H 성분들이 다량으로 검출 되었으며, 유출수에서 유기물질, 염소화합물과 인 화합물 등이 전기화학적 반응에 의해 제거 된 것으로 여겨진다. 이들 원소들은 처리하지 않은 원래의 섬유에서는 찾아 볼 수 없는 원소들이다[19]. SEM과 EDX의 결과들은 전기화학적 반응에 의거 하여 활성탄소 섬유 표면에 표면반응 모티브와 작용기들은 유출수에서 유기물질 및 미량 금속성분들이 표면 분산효과를 유발 한 것으로 여겨진다.

Fig. 5에 나타낸 FT-IR 스펙트럼들은 전기화학적으로 처리된 오염된 활성탄소섬유에 기능기의 여러 가지 형태들을 나타내고 있으며, 화학적 구조에 대한 정보를 제공하여 주고 있다. 본 연구에서 전기화학적 반응 동안에 형성된 기능기들은 주로 오들 처리된 시료들에 대하여 유사하게 나타났다. 그러나 그들에 같은 영역에서의 흡수강도에는 조금씩 차이를 보이고 있다. 본 연구에서 -OH기의 환원에 근거로써 3620 cm^{-1} 지역에서 밴드의 강도가 감소함을 나타내었으며, 3306 과 3271 cm^{-1} (페놀의 νOH) 지역에서 흡수 밴드가 미세하게 나타났다. 1339 cm^{-1} 의 지역에 흡수 밴드는 아민기의 $\delta\text{CH} + \delta\text{NH}$ 의 진동 모드가 나타난 것으로 예상된다. 대부분에 아민 화합물들은 전기화학적 산화가 진행됨에 따라 질산성 화합물을 거쳐서 아질산성 화합물로 변한다. 따라서 산화 초기에 이들 피크가 발견되면서 점차로 이들은 사라진것으로 예상된다. 전기화학적 반응 후에 활성탄소섬유 시료의 표면에 존재하는 또 하나의 1615 cm^{-1} 근처의 흡수대는 극성 기능기에 의해 나타내진 C=C 이중 결합의 스트레칭 진동 모드에 해당하는 것으로 여겨진다. 이들 지역에서 흡수 밴드의 사라짐은 산, 알코올, 페놀, 이써(Ether) 및 에스터(Ester) 등에서 볼 수 있는 C-O 스트레칭 모드로 예상된다. 1116 cm^{-1} 근처에서의 흡수대의 존재

는 메톡시에 배워된 $\nu(\text{C-O})$ 에 해당된다. 메톡시의 $\nu(\text{C-O})$ 모드는 흡착자리의 화학적 구조에 의존 한다. 이들은 전기화학적 산화초기에 ACF30의 경우와 같이 많은 유기물이 분해되지 않고 그대로 존재하고 있음을 나타낸다. IR 스펙트럼에 의해 확인된 C-O의 흡수는 금속 촉매의 특성화에 이용되어져 왔다. 흡수된 일산화탄소의 $\nu(\text{C-O})$ 의 파장은 금속착물의 형성에서 이들을 특성화하는 지표로 종종 사용되어져 왔다. 따라서 이들은 유출수 속에 포함된 금속이 전기화학적으로 활성탄소섬유에 부착됨으로써 여러 가지 금속이온의 특성화에 적합한 것으로 나타났다.

전기화학적 반응조에서 COD 제거에 관한 연구가 실행되었으며, 이들에 대한 결과를 Figure 6에 나타내었다. 축산오폐수의 원수의 COD값은 $50,000\text{ mg/L}$ 에 해당하며, 이들은 물리적 화학적 처리방법에 의해 1차 처리하여 평균값으로 578 mg/L 이하로 낮추어 전기화학적 반응에 이용하였다. 이들 결과에 의

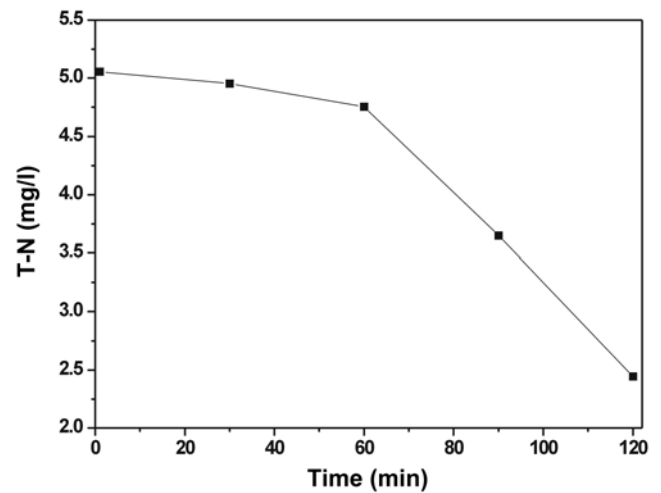


Fig. 7. Results of T-N removal effect from effluent by ECR with ACFs.

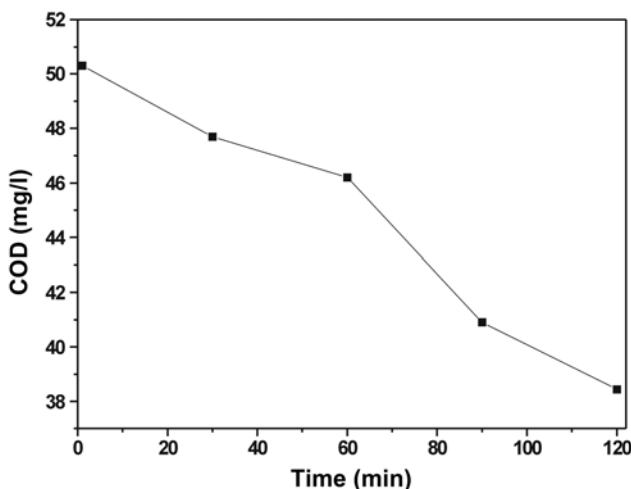


Fig. 6. Results of COD removal effect from effluent by ECR with ACFs.

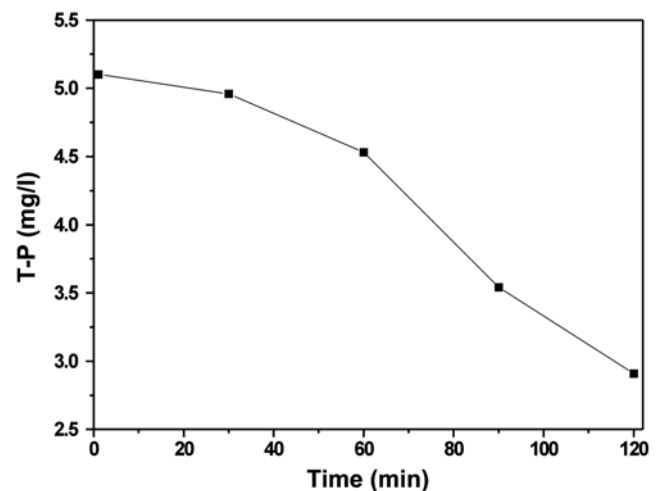


Fig. 8. Results of T-P removal effect from effluent by ECR with ACFs.

하면 전기화학적 처리 1분 후에 79.6%가 감소하였으며, 120분 후에는 93.4%가 감소하여 COD 제거의 우수성을 보였다. 또한 전체 질소 화합물은 오페수의 정화 능력을 나타내는 척도이다. 따라서 본 연구에서 암모니아성 질소, 질산성 질소 및 아질산성 질소화합물에 의해 야기되는 T-N 값을 측정하였다. 이들 감소 추이에 대한 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 이들은 전기화학적 반응에 의하여 초기에 15%의 감소 효과를 나타내었으며, 120분 후에는 약 60%의 제거 효율을 나타내었다. 뿐만 아니라, 인 화합물의 전기화학적 제거반응에 대한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 이들은 활성탄소섭유에 의한 초기 제거 반응에서 약 80%의 제거 효율을 나타내었으며, 120분 후에는 약 88.4%의 우수한 제거 효율을 나타내었다.

4. 결 론

활성탄소섭유를 이용하여 유출수에 대한 전기화학적 제거반응을 실시한 후에 활성탄소섭유에 대한 등온곡선은 미세기공 구조를 가지는 흡착질로부터 형성되는 대표적인 Type I의 등온곡선 형태를 나타내었으며, 이들에 비표면적 값은 1687-1924 m²/g의 범위에 분포하였다. 전기화학적 제거 반응을 작용시킨 후에 활성탄소 섭유의 표면 성상을 관찰하기 위하여 SEM을 사용하였으며, 표면구조와 기공구조에 상당한 영향을 주었으며, 표면 뒤틀림현상을 초래하였다. 또한 EDX 분석결과, C, P, Cl 및 H 성분들이 다량으로 검출 되었으며, 유출수에서 유기물질, 염소화합물과 인 화합물 등이 전기화학적 반응에 의해 제거 된 것으로 나타났다. FT-IR 스펙트럼들은 전기화학적으로 처리된 오염된 활성탄소섭유에 기능기의 여러 가지 형태들을 나타내고 있으며, 화학적 구조에 대한 정보를 제공하여 주었다. 최종적으로 COD, T-N 및 T-P 등의 활성탄소섭유에 의한 전기화학적 제거효율은 최대 93.4, 60 및 88.4%의 우수한 제거 효율을 나타내었다.

감사의 글

본 연구 논문은 2004년도 추계 한국탄소학회에서 연구 장려상을 수상한 논문으로 이에 감사 드립니다.

References

[1] Marsh, H.; Heintz, E.; Rodriguez-Resinoso, E. F. Introduc-

tion to carbon technologies, University of Alicante, Spain, Ch. 2, 1997.

- [2] Al-Duri, B. Introduction to adsorption. In: McKay G. editor, Use of adsorbents for removal of pollutants from waste-waters, Boca Raton: CRC press, 1996; pp 1-5.
- [3] Oh, W. C. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2004**, 25, 639.
- [4] Theodoridou, E.; Jannakoudakis, A. D.; Jannakoudakis, P. D.; Andonoglou, P.; Besenhard, J. O. *Synthetic Metals* **1997**, 87, 225.
- [5] Oh, W. C.; Lim, C. S. *J. Korean Association of Crystal Growth* **2004**, 14, 37.
- [6] Yoshitake, H.; Mochizuki, T.; Yamazaki, O.; Ota, K. I. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 361, 229.
- [7] Fauchais, P.; Vavdelle, A.; Denarjean, A. *Surface & Coating Technology* **1997**, 97, 66.
- [8] Zhang, X.; Zeng, H.; Lu, Y. International Symposium on Carbon Science and Technology for New Carbons-Extended Abstracts 1998, 502.
- [9] Li, C. Y.; Wan, Y. Z.; Wang, J.; Wang, Y. Z.; Jing, X. Q. *Carbon* **1998**, 36, 61.
- [10] de Mugual, S. R.; Villa, J. I.; Jablonski, E. I.; Scelza, O. A.; de Lecea, C. S. M.; Linares-Solano, A. *Applied Catalysis a General* **2002**, 232, 71.
- [11] Oh, W. C.; Lee, H. J.; Kim, H. T.; Yum, M. H.; Yoon, H. S.; Bae, J. S. An international conf. on carbon (CARBON 2004), U.S.A. 2004, 159.
- [12] Oztuka, K.; Yamanaka, I. *Catalysis Today* **1997**, 97, 66.
- [13] Lietti, L.; Ramella, C.; Groppi, G.; Forzatti, P. *Appl. Catal.* **1999**, 21, 89.
- [14] Fabrizioli, P.; Burgi, T.; Baiker, A. *J. Catal.* **2002**, 206, 143.
- [15] Li, Y.; Armor, J. N. *Appl. Catal.* **1997**, 13, 131.
- [16] Centeno, M. A.; Carrizosa, I.; Odriozola, J. A. *Appl. Catal.* **1998**, 19, 67.
- [17] Curtin, T.; Regan, F. O.; Deconinck, C.; Knuttel, N.; Hodnett, B. K. *Catal. Today* **2000**, 55, 189.
- [18] Jung, S. M.; Grange, P. *Appl. Catal. B* **2002**, 36, 325.
- [19] Oh, W. C.; Yum, M. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2004**, 25, 1189.
- [20] APHA, Standard methods for the examination of water and wastewater, 16th Ed. APHA, Washington DC (1982).