

PbO₂ 전극을 이용한 산화제 생성과 염료 Rhodamine B 제거

박영식[†]

대구대학교 기초교육원

Formation of Oxidants and Removal of Dye Rhodamine B using PbO₂ Electrode

Young-Seek Park[†]

Faculty of Liberal Education, Daegu University

(Received 7 February 2011, Revised 2 March 2011, Accepted 3 March 2011)

Abstract

This study has been carried out to evaluate the performance of PbO₂ electrode for the purpose of degradation of N,N-Dimethyl-4-nitrosoaniline (RNO, indicator of OH radical), generation of ozone and decolorization of Rhodamine B (RhB) in water. The effect of the applied current (0.2~1.2 A), electrolyte type (NaCl, KCl and Na₂SO₄), electrolyte concentration (0.0~2.5 g/L) and solution pH (3~11) were evaluated. Experimental results showed that RhB and RNO removal were increased with the increase of current, NaCl dosage and decrease of pH. Ozone generation tendencies appeared with the almost similar to the RhB and RNO degradation, except of solution pH (Ozone generation was increased with increase of pH). Optimum current for RhB degradation and consumption of electric power was 1.0 A. The RhB degradation with Cl type electrolyte were higher than that with the sulfate type. Optimum NaCl dosage for RhB degradation was 1.0 g/L.

keywords : Current density, Dye oxidation, Electrolyte, Hydroxyl radical, PbO₂ electrode

1. 서론

산업체에서 배출하는 대부분의 산업폐수는 독성이 있고 처리하기 어려운 오염물질을 함유하고 있어 전통적인 폐수 처리 방법으로는 완전히 산화시키기 어렵다(Kong et al., 2007).

최근 독성이 있고 생물학적으로 분해하기 어려운 물질을 함유한 염색폐수와 같은 폐수를 처리하기 위해 Fenton 시약을 이용한 산화, 오존 산화 및 전기분해 등의 고급산화 공정(advanced oxidation processes, AOPs)이 많이 연구되고 있다(김동석과 박영식, 2009a; 박영식, 2007). 고급산화 공정 중 불용성 전극을 이용하는 전기화학적 산화 공정(electrochemical oxidation process)은 전극 표면에서 난분해성 물질을 완전히 산화시킬 수 있는 장점 때문에 폐수처리에서 주목을 받고 있다(Yang et al., 2004). 전기화학적 산화 공정에 이용되는 주요 시약은 “클린 시약”으로 불리는 전자로, 직접 산화나 간접 산화에 의한 전기투석, 금속이온의 제거와 회수 및 오염물질의 산화에 널리 사용되고 있다(Winder et al., 1998). 난분해성 폐수의 전기화학적 산화 처리는 다른 고급 산화공정 등 비-전기화학적 공정에 비해 처리효율이 높을 뿐만 아니라 온도 요구량이 낮고 원하지 않는 부생성물(side-products) 등이 발생하지 않는 등의 장점이 있다(Awad and Galwa, 2005).

전기화학적 산화 공정에서 전극의 성능과 경제성을 좌우하는 것은 적절한 전기분해 조건뿐만 아니라 촉매성 전극 물질(catalytic electrode materials)의 종류에 영향을 받는다.

Au, Pt 및 탄소 등의 전극이 오랫동안 전극 물질로 사용되어 왔으나 산소발생 과전압(oxygen overvoltage)이 낮아 유입 에너지가 산소 생성에 소모되어 반응속도가 낮은 단점이 있다(Gattrell and Kirk, 1993). 기존 전극 물질의 단점을 개선하여 산소발생 과전압이 높은 SnO₂, PbO₂ 및 붕소도핑 다이아몬드 전극(boron doped diamond electrode, BDD) 등의 전극을 이용한 산화공정에서 오염물질의 완전 산화가 가능한 것으로 알려지고 있다(Tahar and Savall, 2009). 이중 붕소도핑 다이아몬드 전극은 성능은 우수하지만 비용이 고가인 것으로 알려져 있다(Fryda et al., 2003; Tahar and Savall, 2009). SnO₂ 전극은 단독성분으로 사용할 경우보다 복합 성분으로 사용시 전극활성이 높고 전극 보조물질로서 성능이 우수한 것으로 알려져 있다(김동석과 박영식, 2009a, 2009b). PbO₂ 전극은 산업계에서 가장 많이 사용되는 백금 전극에 비해 산소발생 과전압이 크고 톨루엔, 아닐린 등의 유기전해 산화반응에도 양극재료로 이용되며 백금에 비해 경제성이 높은 것으로 알려져 있다(김광욱 등, 2002; 김재관 등, 1996).

본 연구에서는 이산화납 전극을 이용하여 주요 산화종인 전기분해시 ·OH과 선택적으로 반응하는 것으로 알려진 N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline (RNO)의 표백효과(Li et al., 2009)와 오존 생성에 대한 운전인자의 영향과 난분해성 염

[†] To whom correspondence should be addressed.

ysparkk@daegu.ac.kr

료인 Rhodamine B(RhB)의 분해에 미치는 운전인자의 영향을 같이 고찰하여 이산화납 전극의 적용가능성을 살펴보았다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료 및 실험방법

본 실험에 사용한 분해대상물질인 염료는 양이온성 염료인 Rhodamine B(C₂₈H₃₁CN₂O₃)를 순도가 95%인 sigma사 제품을 이용하였다. 양극(산화 전극)은 100×20 mm 크기의 메시형 이산화납 전극이며, 티타늄에 α-PbO₂와 β-PbO₂를 층상에 피복한 전극을 사용하였다. 음극(환원 전극)으로는 크기가 63×110 mm인 메시형 백금 도금 전극을 사용하였다. 실험은 수돗물을 사용하였다. 실험에 사용한 반응기는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 회분식 반응기이며 반응기 부피는 1 L이다. 반응기 내에서의 교반을 위하여 에어펌프를 사용하여 1 L/min의 공기를 공급 하였으며, 직류 전원 공급기(Hyunsung E&E, 50 V 20 A)를 이용하여 전극에 전원을 공급하였다. 오존 생성 실험은 RNO나 RhB를 투입하지 않고 수돗물에서 전기분해하여 오존을 발생시킨 후 생성되는 오존을 측정하였다.

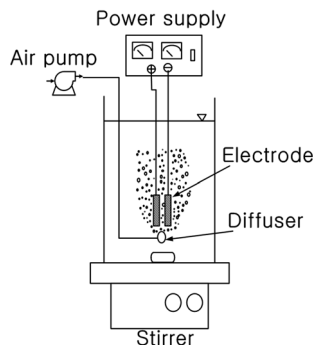


Fig. 1. Schematic diagram of electrochemical reactor system.

2.2. 분석 및 측정

RhB와 RNO 농도는 UV-VIS spectrophotometer (Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 최대 흡수파장인 554 nm와 440 nm에서 흡광도를 측정하여 미리 만들어진 검량선을 이용하여 농도를 계산하였다. O₃ 농도는 Indigo법을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전류밀도의 영향

Fig. 2는 전해질인 NaCl 농도를 1 g/L로 고정한 조건에서 전류밀도를 0.01~0.06 A/cm²로 변화시키면서 30분까지의 전기분해 시간에 따른 RhB 농도 변화를 나타내었다. 전류밀도가 0.01 A/cm²에서 0.02 A/cm²로 증가함에 따라 분해속도가 빠르게 증가하였으며 0.05 A/cm²에 이르기까지 RhB 제거는 거의 일정한 간격으로 증가하는 경향을 보였

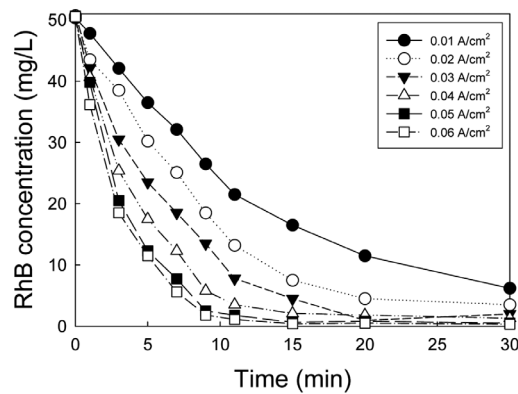


Fig. 2. Effect of current density on the RhB degradation. (NaCl conc., 1 g/L; pH 7).

으나 0.06 A/cm²에서는 제거속도 증가가 크게 나타나지 않는 것으로 나타나 RhB 제거율에 대한 최적 전류밀도는 0.05 A/cm²로 나타났다.

이와 같은 결과는 반응부피, 전해질 종류 및 농도가 같고 전극의 크기만 10×30 mm로 다른 이산화납 전극을 사용한 RhB 제거실험에서 전류밀도가 0.16~0.83 A/cm²인 조건에서 최적 전류밀도가 존재하지 않았다고 보고한 김동석과 박영식(2010)의 결과와 다르게 나타났다. 이산화납 전극을 이용한 RhB 분해에서 전극의 크기에 따라 최적 전류밀도가 다르게 나타난 결과로 볼 때 다른 모든 실험조건은 동일하지만 전극의 크기 등의 조건에 따라 최적 전류밀도 조건이 달라지므로 실제 적용시 처리유량과 전극 조건에 따라 최적 전류밀도 조건을 설정해야 할 것으로 사료되었다.

RNO는 OH 라디칼 생성 지표인자로 RNO가 많이 분해될수록 OH 라디칼이 많이 발생한다고 볼 수 있다(Li et al., 2009). RNO 분해에 대해 고찰하였고, 전극 표면에서 생성되는 산화제 중 오존이 많이 발생된다고 알려진(김재관과 최병선, 1997) 이산화납 전극의 특성을 고려하여 오존 생성 농도를 Fig. 3에 나타내었다. NaCl을 전해질로 사용한 경우 염소계 산화제와 산소계 산화제인 오존과 과산화수소가 발생하는데 산소발생 과전압이 높아 오존 발생전극으로 사용되는 이산화납 전극의 특성상 생성되는 오존 농도만 측정하여 고찰하였다(김재관 등, 1996).

RNO의 경우 전류밀도가 0.01 A/cm²에서 0.03 A/cm²로 증가하면서 RNO가 빠르게 분해되었으나 0.03 A/cm²에서 0.06 A/cm²로 증가함에 따라 RNO 분해속도가 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 BDD 전극을 이용한 경우에도 유사하게 나타났다(박영식과 김동석, 2010).

오존의 경우 전류밀도 증가에 따라 생성 농도가 지속적으로 증가하는 경향을 보였으며 10분이 지나면서 생성농도 증가폭이 감소하는 경향을 보였다. 0.04 A/cm² 이상의 전류밀도에서 생성농도 증가폭이 감소하는 경향을 나타내었다. 0.04 A/cm²이상의 전류밀도에서 반응시간 20분부터 생성되는 오존 농도가 30분의 오존 농도와 큰 차이를 보이지 않아 20분 이상의 반응시간이 오존 생성에 대한 평형에 도달하는 시간인 것으로 나타났다.

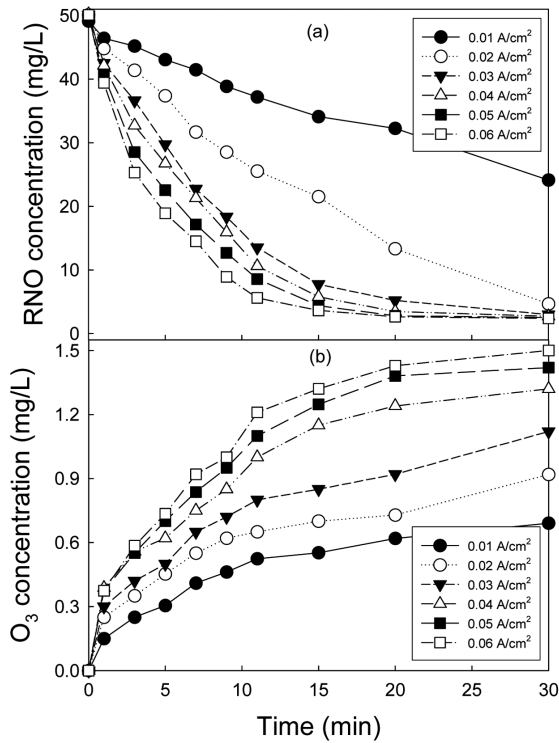


Fig. 3. Effect of current density on the RNO degradation and O₃ generation: (a) RNO (b) O₃. (NaCl conc., 1 g/L; pH 7)

3.2. 전해질의 영향

전해질이 이산화납 전극의 성능에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 염소계 전해질로 NaCl과 KCl을 선정하고 황산계 전해질로 Na₂SO₄를 선정하여 NaCl 1 g/L를 기준으로 같은 전기전도도(1.39 mS/cm)를 가지도록 조절한 뒤 RhB 분해실험을 수행하였다. Fig. 4에서 보듯이 NaCl과 KCl의 경우 RhB 처리경향이 비슷하게 나타났으나 NaCl의 분해속도가 조금 더 빠른 것으로 나타났다.

전해질이 RNO 분해와 오존 생성에 미치는 영향을 고찰하여 Fig. 5에 나타내었다.

RNO 분해는 RhB 분해와 같이 NaCl > KCl > Na₂SO₄의 순서로 나타났으며, 30분의 반응시간에서 NaCl과 KCl의 최종 RNO 농도는 각각 2.98 mg/L와 4.29 mg/L로 나타나 90%이상이 제거되었으나 Na₂SO₄의 경우 21.25 mg/L로 57.5%만 제거되어 황산계 전해질인 Na₂SO₄의 OH 라디칼의 생성이 적은 것으로 나타났다.

Fig. 5(b)의 생성 오존 농도의 경우 NaCl과 KCl의 오존 농도가 거의 비슷하게 나타났으나 Na₂SO₄의 경우 오존 농도가 염소계 전해질의 약 50%에 불과한 것으로 나타나 황산계 전해질을 사용할 경우 염소계 전해질 사용시 생성되는 유리 염소와 ClO₂ 등의 염소계 산화제가 발생되지 않는 것은 물론 산소계 산화제인 오존 및 OH 라디칼까지 생성량에 영향을 주기 때문에 Fig. 4와 같이 RhB 분해율이 낮은 것으로 사료되었다.

Amadelli 등(2000)은 PbO₂ 전극에서 발생하는 O₃와 H₂O₂의 반응에 의해 음극에서 OH 라디칼이 발생하여 처리물이

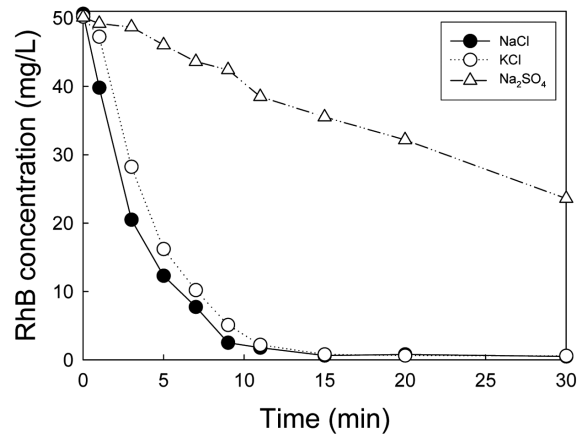


Fig. 4. Effect of electrolyte type on the RhB degradation. (current density, 0.05 A/cm²; pH 7)

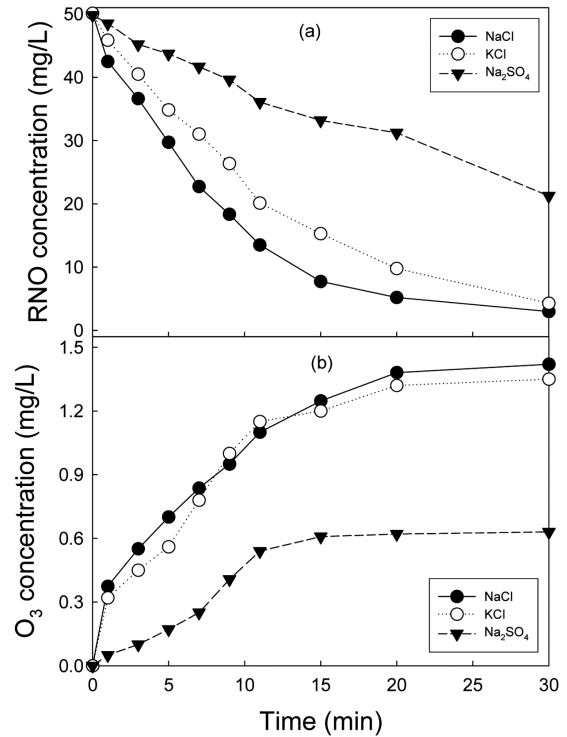


Fig. 5. Effect of electrolyte type on the RNO degradation and O₃ generation: (a) RNO (b) O₃. (current density, 0.05 A/cm²; pH 7)

높아진다고 보고한 결과와도 비교할 때 정확한 농도는 측정이 불가능하였지만 O₃와 H₂O₂의 2차 반응으로 생성되는 OH 라디칼의 감소도 Fig. 5(a)에 나타난 바와 같이 RNO 분해 감소에 영향을 미치고 결과적으로 Fig. 4의 RhB 분해에도 영향을 미치는 것으로 사료되었다.

3.3. NaCl 농도의 영향

전해질로 NaCl을 선정하고 전해질 농도가 RhB와 RNO 분해 및 오존 생성에 미치는 영향을 Fig. 6과 7에 나타내었다. Fig. 6에서 보듯이 NaCl이 첨가되지 않은 전기분해 조건에서는 30분의 반응시간 후에도 82.3%의 제거율을 나

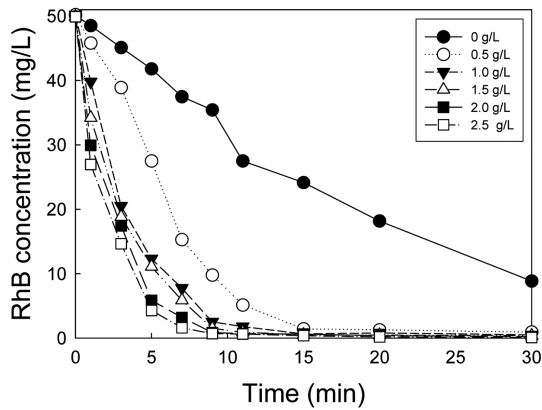


Fig. 6. Effect of NaCl concentration on the RhB degradation. (current density, 0.05 A/cm²; pH 7; electrolyte, NaCl)

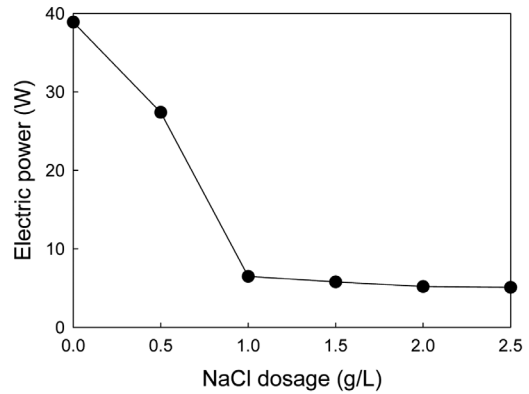


Fig. 8. Variation of electric power with NaCl dosage. (current density, 0.05 A/cm²; pH 7; electrolyte, NaCl)

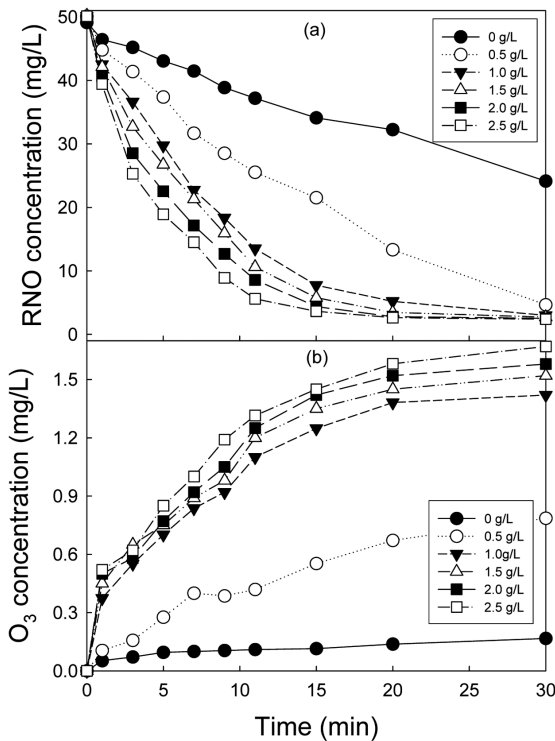


Fig. 7. Effect of NaCl concentration on the RNO degradation and O₃ generation: (a) RNO (b) O₃. (current density, 0.05 A/cm²; pH 7; electrolyte, NaCl)

타내었으나 0.5 g/L의 NaCl 첨가량에서는 15분의 반응시간 동안 97.2%의 RhB가 제거되는 것으로 나타나 NaCl 농도가 RhB 분해에 미치는 영향이 매우 큰 것으로 나타났다. NaCl 첨가량이 1.0 g/L까지 RhB 초기 제거속도가 빠르게 증가하고 99%제거에 이르는 시간이 감소하는 등의 효과가 있었다. 1.0 g/L이상의 NaCl 첨가량에서는 초기 제거속도가 조금 증가하였으나 1.0 g/L과 비교할 때 차이가 크지 않아 최적 NaCl 농도는 1.0 g/L로 나타났다.

NaCl 농도에 따른 RNO 분해와 생성 오존 농도를 Fig. 7(a)와 (b)에 나타내었다. RNO의 경우 NaCl 0.5 g/L 첨가시 분해가 거의 직선으로 감소하는 경향을 보였으나 1.0 g/L이상의 NaCl 농도에서는 초기 10분까지의 빠른 속도이후 속

도가 느려지는 2단계로 나타났다. 1.0 g/L 이후의 NaCl 농도에서도 첨가량 증가에 따라 감소량이 적어지지만 RNO가 계속 감소하는 것으로 나타났다. 오존의 경우도 NaCl이 첨가되지 않은 경우 30분 후 0.17 mg/L 생성되는 것으로 나타났지만 0.5 g/L 첨가시 0.79 mg/L, 1.0 g/L 첨가시 1.42 mg/L로 나타나 NaCl 첨가량이 산화제 생성에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 1.0 g/L 이상의 NaCl 농도에서도 NaCl 첨가량 증가에 따라 오존 생성량이 증가하는 것으로 나타나 RNO 분해 경향과 같은 것으로 나타났다.

Fig. 8에 NaCl 첨가량에 따른 전력량의 변화를 나타내었다. NaCl이 첨가되지 않은 경우 전력은 38.9 W였으나 NaCl이 0.5 g/L만 첨가되어도 27.4 W로 감소하고 1.0 g/L의 경우 6.9 W로 크게 감소하였다. 그러나 2.5 g/L의 NaCl 첨가량에서는 5.1 W로 나타나 1.0 g/L 이상의 NaCl 첨가량에서는 전력 감소효과가 적은 것으로 나타나 RhB 제거나 전력 면에서 최적 NaCl 농도는 1.0 g/L인 것으로 사료되었다.

3.4. pH의 영향

용액의 pH가 RhB 분해, RNO 분해 및 오존 생성에 미치는 영향을 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 9에서 보듯이 pH에 따라 초기 반응속도가 차이 나는 것으로 나타났다. pH 7을 기준으로 산성영역의 pH에서는 초기 반응속도가 증가하고 염기성 영역의 pH에서는 초기 반응속도가 감소하는 것으로 나타났다. 특히 pH 3에서는 반응 5분 만에 RhB 농도가 0.57 mg/L로 낮아져 98.8%의 RhB가 제거되는 것으로 나타나 반응종결시간도 빨라지는 것으로 나타났다. 그러나 30분 후의 RhB 농도는 1.26 mg/L로 다시 증가하는 경향을 보였다. 이는 5분의 반응시간 동안 RhB가 완전히 분해되어 무기화된 것이 아니라 발색단이 깨어지고 무기화가 진행되고 있는 과정이며, RhB 농도가 다시 증가한 것은 발색단만 깨어지고 무기화 되지 않은 RhB와 발색단이 다시 결합하여 색을 나타내기 때문인 것으로 사료되었다(Kim and Park, 2008). pH 5의 경우 RhB 농도가 다시 증가하는 경향은 없었으며, 11분에 1.1 mg/L에 도달된 후 매우 서서히 감소하여 30분 경과시 0.4 mg/L까지 감소하였

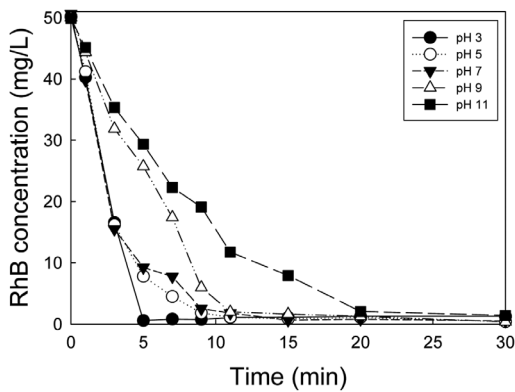


Fig. 9. Effect of pH on the RhB degradation. (current density, 0.05 A/cm^2 ; NaCl conc., 1 g/L)

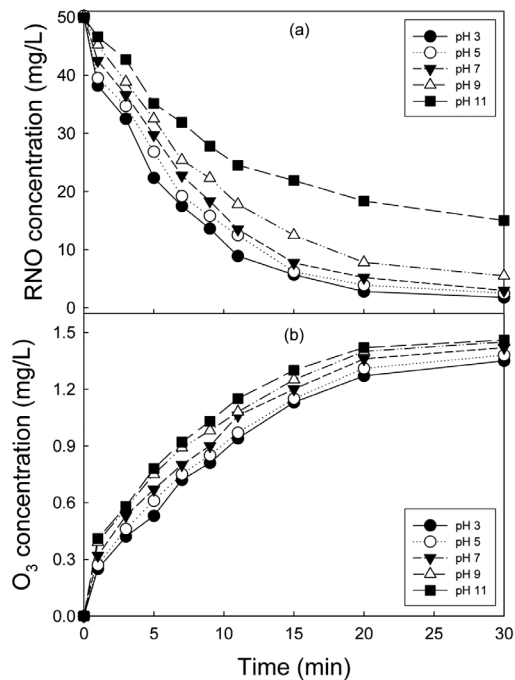


Fig. 10. Effect of pH on the RNO degradation and O_3 generation: (a) RNO (b) O_3 . (current density, 0.05 A/cm^2 ; NaCl conc., 1 g/L)

다. 비록 모든 pH 범위에서 20분 경과시 대부분의 RhB가 제거되는 것으로 나타났으나 무기화를 의미하는 COD 감소는 시간이 더 소요될 것으로 사료되었다. Awad and Galwa (2005)는 PbO_2 전극을 이용한 Acid blue와 Basic brown 처리에서 염료의 제거에 소요되는 시간보다 염료의 COD 제거에 시간이 더 많이 소요된다고 보고한 결과와 같은 경향을 나타내었다.

Fig. 10(a)에 pH 변화에 따른 RNO 분해와 (b)에 오존 생성농도를 나타내었다. Fig. 9(a)에서 보듯이 pH가 감소할수록 RNO가 잘 분해 되는 것으로 나타나 Fig. 8의 산성 영역의 pH에서 빠른 RhB 분해의 원인이 되는 것으로 나타났다. 반면 중성이상의 pH에서 RNO 분해가 감소하였는데 이는 OH 라디칼 생성이 저해를 받기 때문에 RNO 분해가 적어지는 것으로 사료되었다. Ma and Graham (2000)은 9

이상의 pH에서는 carbonate와 bicarbonate와 같은 OH 라디칼 스캐빈저가 생성되기 때문에 pH가 증가할수록 OH 라디칼이 감소하였다고 보고한 결과와 비슷하였다.

Fig. 10(b)에 pH 변화에 따른 생성 오존 농도 변화를 나타내었다. 오존의 경우 pH가 염기성 영역으로 증가할수록 생성량이 증가하는 경향이 나타났다. pH 3에서 30분 경과시 1.35 mg/L 이었으나 pH 11에서는 1.46 mg/L 로 증가하였다. 염기성 영역에서 생성되는 오존 농도의 증가는 RhB 분해에 증가(+) 요인이지만 RhB 분해에 감소(-)요인인 RNO 분해 감소폭이 더 크기 때문에 RhB 분해가 저해를 받는 것으로 사료되었다.

4. 결론

본 연구에서는 PbO_2 전극을 이용하여 OH 라디칼 생성지표 물질인 N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline의 분해와 오존 생성에 미치는 인자 및 Rhodamine B 염료의 제거에 대해 고찰하여 다음의 결과를 얻었다.

- 1) RhB는 전류밀도 증가에 따라 제거속도가 빠르게 증가하여 0.05 A/cm^2 에서 최적의 제거속도를 나타내었으나, RNO의 경우 전류밀도 증가에 따라 분해속도가 계속 증가하는 것으로 나타났다. 오존의 경우 전류밀도 증가에 따라 생성 농도가 증가하는 경향을 보였으며 20분 이상의 반응시간에서 평형농도에 도달하는 것으로 나타났다.
- 2) 염소계 전해질인 NaCl의 RhB 제거율이 가장 빠르고 황산계 전해질인 Na_2SO_4 의 경우 RhB가 완전 분해되지 않는 것으로 나타났다. Na_2SO_4 은 RNO 분해가 느리고 생성되는 오존 농도가 적은 것으로 나타나 RhB 분해율이 낮은 것으로 사료되었다. 염소계 전해질의 경우 활성 염소 종의 생성 외 OH 라디칼 생성에도 관여하는 것으로 사료되었다.
- 3) NaCl 농도는 RhB 제거에서 분해시간과 속도 및 전력 감소에 큰 영향을 미치며 RhB 분해와 전력에 대한 최적 NaCl 농도는 1.0 g/L 로 나타났다. RNO 분해와 오존 생성도 NaCl 농도에 큰 영향을 받는 것으로 나타났다.
- 4) 산성 영역의 pH는 초기 반응속도를 증가시키지만 염기성 영역의 pH는 감소시키는 것으로 나타났다. 염기성 영역에서 생성되는 오존 농도가 다소 높지만 RNO 분해가 낮아 총괄 분해능력은 감소하는 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 대구대학교의 2010년도 교내 연구비로 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 김광욱, 이일희, 김정식, 신기하, 정봉익(2002). 고온 소결된 촉매 산화물 전극의 재료 특성 및 유기물 분해능 연구. *공업화학*, **13**(3), pp. 285-290.

- 김동석, 박영식(2009a). 산화제 생성율이 높은 촉매성 산화물 전극(DSA)의 개발에 관한 연구(1). *한국환경과학회지*, **18**(1), pp. 49-60.
- 김동석, 박영식(2009b). 산화제 생성율이 높은 촉매성 산화물 전극(DSA)의 개발에 관한 연구(2). *한국환경과학회지*, **18**(1), pp. 61-72.
- 김동석, 박영식(2010). 직접 산화와 간접 산화용 전극의 dye 제거 성능 비교. *수질보전 한국물환경학회지*, **26**(6), pp. 963-968.
- 김재관, 최병선(1997). 폐수처리용 전착 이산화납전극의 전해촉매활성 및 성능에 관한 연구. *화학공학*, **35**(2), pp. 218-224.
- 김재관, 최병선, 남종우(1996). 높은 산소과전압과 내구성의 이산화납전극 제조에 관한 연구. *공업화학*, **7**(6), pp. 1105-1114.
- 박영식(2007). 광-펜톤 산화반응을 이용한 Rhodamine B의 탈색. *수질보전 한국물환경학회지*, **23**(2), pp. 274-280.
- 박영식, 김동석(2010). BDD 전극을 이용한 OH라디칼 생성과 염료 분해에 미치는 운전인자의 영향. *한국환경과학회지*, **19**(9), pp. 1143-1152.
- Amadelli, R., Battisti, De, Girenko, D. V., Kovalyov, S. V., and Velichenko, A. B. (2000). Electrochemical oxidation of trans-3,4-dihydroxycinnamic acid at PbO₂ electrodes: direct electrolysis and ozone mediated reactions compared. *Electrochimica Acta*, **46**, pp. 341-347.
- Awad, H. S. and Galwa, N. Abo. (2005). Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO₂ electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors. *Chemosphere*, **61**, pp. 1327-1335.
- Fryda, M., Matthée, S., Mulcahy, A., Hample, A., Schäfer, L., and Tröster, I. (2003). Fabrication and application of Diachem® electrodes. *Diamond and Related Materials*, **12**(10/11), pp. 1627-2113.
- Gattrell, M. and Kirk, D. W. (1993). A study of the oxidation of phenol at platinum and peroxidized platinum surfaces. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, pp. 1534-1541.
- Kim, D. S. and Park, Y. S. (2008). Comparison study of dyestuff wastewater treatment by the coupled photocatalytic oxidation and biofilm process. *Chemical Engineering Journal*, **139**, pp. 256-263.
- Kong, J., Shi, S., Kong, L., Zhu, X., and Ni, J. (2007). Preparation and characterization of PbO₂ electrodes doped with different rare earth oxides. *Electrochimica Acta*, **53**, pp. 2048-2054.
- Li, M., Feng, C., Hu, W., Zhang, Z., and Sugiura, N. (2009). Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂-Pt. *J. of Hazard. Mat.*, **162**, pp. 455-462.
- Ma, J. and Graham, J. D. (2000). Degradation of atrazine by manganese-catalyzed ozonation-influence of radical scavengers. *Wat. Res.*, **34**(15), pp. 3822-3828.
- Tahar, N. B. and Savall, A. (2009). Electrochemical removal of phenol in alkaline solution, contribution of the anodic polymerization on different electrode materials. *Electrochimica Acta*, **55**, pp. 4809-4816.
- Winder, R. A., Sousa, M. F., and Bertazzoli, R. (1998). Electrolytic removal of lead using flow-through cell with a reticulated vitreous cathode. *J. Appl. Electrochem.*, **28**, pp. 201-207.
- Yang, J., Jia, J., Liao, J., and Wang, Y. (2004). Removal of fulvic acid from water electrochemically using active carbon fiber electrode. *Wat. Res.*, **38**, pp. 4353-4360.