

Traitement d'effluents pétrochimiques par procédés Electro-Fenton Etude électrochimique sur la réaction de réduction d'oxygène pour la génération du peroxyde d'hydrogène

M. Azri^{1,2} et D. Zerouali²

¹ Division Bio Energie et Environnement

Centre de Développement des Énergies Renouvelables, CDER
B.P. 62, Route de l'Observatoire, 16340 Bouzaréah, Alger, Algérie

² Laboratoire d'Electrochimie, Département de Chimie, Faculté des Sciences.
Université des Sciences et de la Technologie, Mohamed Boudiaf, USTO
B.P. 29031, El M'Naouer, Oran, Algérie

(reçu le 10 Novembre 2012 – accepté le 28 Mars 2013)

Résumé - *Le traitement des eaux résiduaires par voie biologique est souvent un processus économique en comparaison avec d'autres options de traitement. Cependant, il existe des effluents industriels connus pour contenir des substances organiques non biodégradables et les processus biologiques ne sont pas efficaces dans ce cas. On a proposé, il y a quelques années des processus d'oxydation avancée, 'POA' comme alternative attrayante pour le traitement de ce genre d'eaux usées. Le procédé d'oxydation avancée dit le réactif de Fenton impliquant deux composants, une espèce chimique catalytique Fe^{2+} et un agent oxydant H_2O_2 produisant l'entité oxydante OH^\bullet . Les performances de ce procédé peuvent être améliorées en introduisant une technique électrochimique pour produire simultanément in situ les deux espèces du réactifs de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2). Ce procédé est appelé 'procédé Electro-Fenton', il représente une alternative plus économique que la réaction de Fenton classique. Nous proposons dans notre étude, une démarche expérimentale pour la détermination des paramètres électrochimiques, notamment le domaine de production du peroxyde d'hydrogène par la réaction de réduction d'oxygène sur différents matériaux d'électrode.*

Abstract - *The wastewater treatment by biological processes is often inexpensive compared with other treatment options. However, there are industrial effluents known to contain non biodegradable organic substances and biological processes are not effective in this case. It was proposed some years ago advanced oxidation processes 'AOP' as an attractive alternative for the treatment wastewater. The advanced oxidation processes said Fenton's reagent involves two components, a catalytic chemical species Fe^{2+} and an oxidizing agent H_2O_2 producing entity oxidizing OH^\bullet . The performance of this process can be improved by introducing an electrochemical technique to simultaneously produce in situ the two species of reagents Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2). This process is called Electro-Fenton process it represents a more economical alternative that the Fenton reaction classic. We propose in this study an experimental approach for the determination of electrochemical parameters including the area of production of hydrogen peroxide by the reaction of oxygen reduction on different electrode materials.*

Mots clés: Electro-Fenton - Peroxyde d'hydrogène - OH^\bullet - Réduction d'oxygène.

1. INTRODUCTION

Durant ces deux dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. Ainsi plusieurs technologies de traitement ont

été développées dans le but de faire face à ces problèmes. Parmi ces technologies, on note les Procédés d'Oxydation Avancée, 'POA'.

Ces procédés sont basés essentiellement sur des réactions d'oxydation initiée par les radicaux OH^\bullet . Produit in situ par ces systèmes, ces radicaux peuvent oxyder presque tous les polluants organiques, car leurs potentiels d'oxydation est de 2.8 V/ENH [1].

Il existe différents procédés de production de ces entités: à partir de procédés chimiques {Ozonation (O_3), Peroxonation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$), Procédé de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)}; de procédés photochimiques {Photodissociation directe (UV), Photolyse de l'ozone (O_3/UV), Photo-peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), Photolyse de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), Photo-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$), Photo-catalyse hétérogène, ' TiO_2 '}; de procédés électrochimique {Oxydation directe (oxydation anodique), Oxydation indirecte, 'Electro-Fenton', [2]}.

Les potentialités offertes par les POA peuvent être combinées avec les traitements biologiques en procédant à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires entrant ou sortant d'une étape biologique [3]. Un autre aspect concernant les opportunités d'applications des POA: seuls des rejets avec des valeurs de la DCO inférieures à 5 g/l peuvent être traités par ces techniques, car des grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation d'importantes quantités de réactifs.

Dans ce travail, nous présenterons une étude préliminaire du procédé d'Electro Fenton et de ses caractéristiques, en cherchant les conditions optimales pour la dégradation d'un polluant industriel. Notre étude se divise en quatre axes principaux:

- Recherche des conditions expérimentales électrochimiques, 'le potentiel cathodique optimal' de réduction d'oxygène en peroxyde d'hydrogène;
- Choix des paramètres expérimentaux, 'choix de l'électrode de travail';
- Production du peroxyde d'hydrogène;
- Dégradation de la molécule organique.

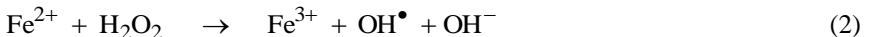
Dans cet article, seuls les deux premiers axes seront traités.

1.1 Procédé Electro-Fenton

Ce procédé est basé sur l'électro génération continue de H_2O_2 dans une solution acide par réduction à deux électrons de l'oxygène moléculaire.



En milieu acide, le pouvoir oxydant de H_2O_2 est nettement amélioré en ajoutant le Fe^{2+} , car le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ conduit à la formation des OH^\bullet suivant la réaction de Fenton:



Les réactifs de Fenton peuvent être produits électro-chimiquement dans la solution, avec la génération simultanée du peroxyde d'hydrogène par la réduction cathodique de l'oxygène moléculaire dissous et la régénération des ions ferreux consommés par la réaction de Fenton [4], selon les réactions (1) et (3).



Afin de pouvoir appliquer le procédé d'électro-fenton, l'optimisation de l'électro-génération du peroxyde d'hydrogène dans un milieu acide est nécessaire. Cependant

l'électro génération du H₂O₂ dans un milieu acide a été très peu étudiée et les rares travaux effectués ne font pas l'unanimité, car la génération in situ du peroxyde d'hydrogène est souvent limité par la réaction de réduction d'oxygène.

1.2 Réaction de réduction d'oxygène

La réduction de l'oxygène dépend des matériaux d'électrode, qui gouverne en réalité le potentiel de réduction. Les matériaux recherchés doivent avoir des surtensions de dégagement d'hydrogène importantes, car celui-ci empêche la réaction de production du peroxyde d'hydrogène de se dérouler en milieu aqueux et affecte par conséquent le rendement du procédé d'électro-fenton.

En théorie, les valeurs de surtension d'hydrogène dans une solution de H₂SO₄ (1 M) à 25 °C sur différentes électrodes sont décrites par Pourbaix [5].

Platine: $\eta = 0.000002 \text{ V/ENH}$, Graphite: $\eta = 0.335 \text{ V/ENH}$,

Mercure: $\eta = 0.57 \text{ V/ENH}$, Plomb: $\eta = 0.402 \text{ V/ENH}$.



A l'anode, l'oxydation de H₂O dégage de l'oxygène dissous, ainsi que des protons.



Les protons ainsi produits seront consommés partiellement durant la synthèse du peroxyde d'hydrogène, quant à la participation de l'oxygène dégagé par l'anode. Oturan *et al.* [6] estiment que théoriquement 75 % d'oxygène exploité par le système est fourni par la réaction anodique de l'eau à une électrode de platine.

Pour bien connaître tous les éléments influençant le procédé électro-fenton, une étude électrochimique nous paraît indispensable [7].

Cette étude a pour objectif la détermination à partir des courbes de réduction de l'oxygène dissous suivant différentes conditions (aérodynamique, ajout de catalyseur FeI/FeII, ajout de matière organique) de déterminer le potentiel optimal de production du peroxyde d'hydrogène.

Les matériaux cathodiques que nous avons retenus, ont été choisis, en fonction de deux critères: - selon leur forte surtension de dégagement d'hydrogène et - selon leur disponibilité.

Les matériaux cathodiques retenus sont: le graphite, le mercure, le platine et le plomb.

Le matériau retenu pour l'anode est le platine; ce dernier est préféré aux autres types d'électrode, car il libère moins d'ions métalliques toxiques [8] et son sur potentiel permet la production de l'oxygène par oxydation de l'eau.

2. MATERIEL ET METHODE

2.1 Cellule électrochimique

Les électrolyses sont effectuées dans une cuve de 60 ml en utilisant un potentiostat / galvanostat, modèle 'Tacussel Electronique'. La cellule électrochimique contient 3 électrodes, une électrode de travail (métal choisi), une contre électrode en platine de 2 cm², ainsi qu'une électrode de référence électrode de calomel saturé. Les courbes de

polarisation sont enregistrées sur une table X-Y, modèle 'Leybord – Heraeus'. L'apport d'oxygène est assuré par un barbotage, la solution est homogénéisée par l'agitation magnétique.

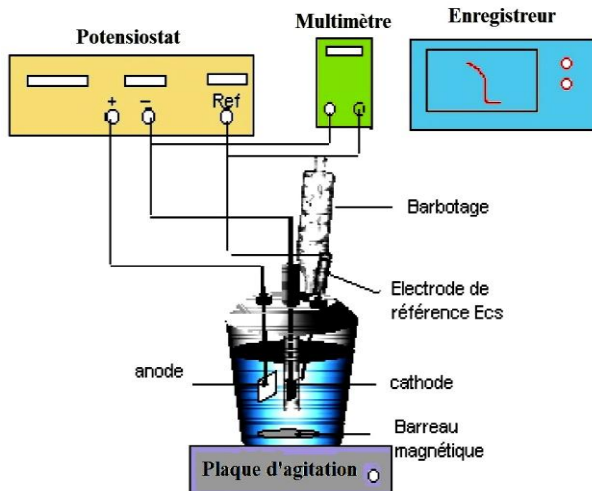


Fig. 1: Montage expérimental

2.2 Potentiel cathodique optimal pour la génération de H_2O_2

Les domaines de potentiels d'électro-génération de H_2O_2 par réduction d'oxygène dissous sont déterminés à partir des courbes courant-potential par balayage cathodique.

- La vitesse de balayage adoptée est de 4 mV/s pour toutes les expériences.
- Le potentiel de début de balayage E_i a été fixé à 0 V/ECS pour toutes les expériences.
- Les courbes courant - potentiel ont été tracées jusqu'à reproductibilité des résultats.
- Nous avons utilisé quatre matériaux d'électrodes: ▪ le graphite, ▪ le mercure, ▪ le platine, ▪ plomb.

2.3 Paramètres électrochimiques étudiés

Les cathodes utilisées sont représentées, par une plaque de graphite 3.5 cm², par du platine de 2 cm², par une nappe de mercure de 7 cm² et par du plomb de 4 cm².

- L'électrode de référence est au calomel saturée ECS
- Le pH est ajusté à 3 par addition de H_2SO_4 (0.1 N).
- Le volume de la solution aqueuse est de 50 ml.
- Toutes les expériences sont effectuées à température ambiante (20 °C ± 1 °C).

Les courbes ont été tracées en tenant compte de l'ensemble des paramètres influençant la réduction de l'oxygène dissous:

- Eau distillée + Na_2SO_4 (0.5 M)
- Eau distillée + Na_2SO_4 (0.5 M) + Barbotage de la solution en air
- Eau distillée + Na_2SO_4 (0.5 M) + Barbotage + Agitation de la solution en air
- Eau distillée + Na_2SO_4 (0.5 M) + Barbotage + Agitation + Addition de FeII/FeIII

- Eau distillée + Na₂SO₄ (0.5 M) + Barbotage + Agitation + Addition de molécule organique (Furfural).

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats expérimentaux pour la détermination du domaine de réduction de l'oxygène sont exprimés par des courbes de polarisation cathodique montrant une réduction à double palier caractéristique par un passage de l'espèce peroxyde.

3.1 Réduction d'oxygène sur électrode de graphite

Les courbes de polarisation de l'électrode de graphite sont présentées sur les figures 2 et 3.

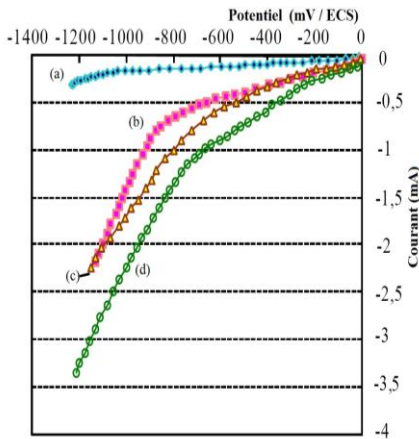


Fig. 2: Courbes de polarisation cathodique sur électrode de graphite en présence d'électrolyte support, pH 3, et ions ferriques

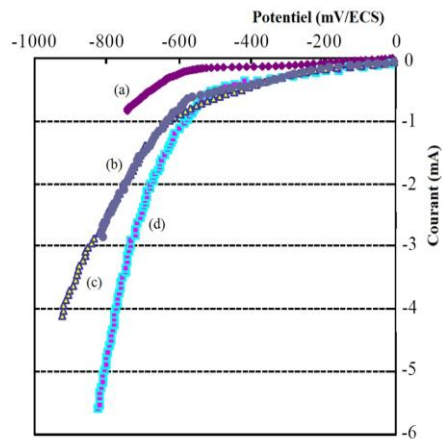


Fig. 3: Courbes de polarisation cathodique sur électrode de graphite en présence d'électrolyte support, pH 3, et matière organique furfural

Dans la figure 2-(b), on observe deux vagues successives avant le dégagement de l'hydrogène. La première vague apparaît dans le domaine de potentiel $E = -40$ mV à -400 mV/ECS et correspond à la réduction de O₂ en H₂O₂, selon la réaction:



La seconde vague occupe le domaine de potentiel: -400 mV à -620 mV/ECS et correspond à la réduction de O₂ en H₂O suivant la réaction (7):



Au-delà de -620 mV, on assiste au dégagement de l'hydrogène. L'agitation et le barbotage de la solution ont tendance à augmenter les courants limites de manière significative d'un facteur de 4 et à déplacer les domaines de potentiels de réduction vers des valeurs plus négatives après addition de Na₂SO₄ (0.5 M), on observe une nette augmentation des courants limites, les courants sont multipliés par un facteur de 2.

L'addition des ions ferriques et ferreux a pour effet d'augmenter la valeur des courants limites. Ceci s'explique par une augmentation de la conductivité associée aux ions ferriques et à leur réduction en Fe^{2+} où on observe le déplacement des domaines de potentiels vers des valeurs plus négatives et une augmentation des courants limites dans un rapport de 5.

L'addition de 1 mM de furfural a un effet inattendu sur les résultats, les courants limites diminuent sensiblement. Ce résultat peut être attribué à une adsorption du furfural sur la cathode et certainement à un blocage partiel des sites de réduction de l'oxygène ou bien à une éventuelle consommation d'oxygène par le furfural.

La réduction de l'oxygène en H_2O_2 sur le graphite se déroule à des potentiels supérieurs à -550 mV/ECS et est activée par le barbotage et l'agitation (hydrodynamique et apport constant d'oxygène), ainsi que par la présence des ions ferriques. Elle est par contre partiellement inhibée par la présence du furfural.

3.2 Réduction d'oxygène sur électrode de mercure

Les résultats obtenus, selon les différentes conditions expérimentales (électrolyte, aération et conditions hydrodynamiques) sont représentés par la figure 4.

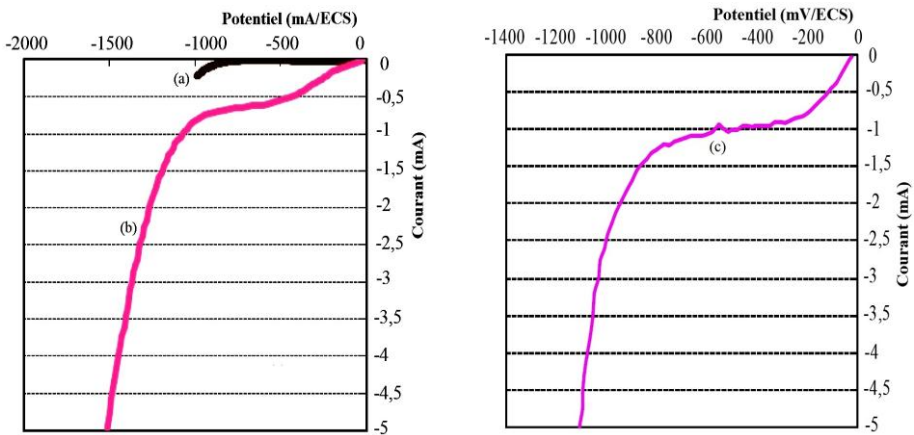


Fig. 4: Courbes de polarisation cathodique sur nappe de mercure de 7 cm^2 de surface (a) pH 3, (b) pH 3 + aération, (c) - pH 3, et addition de Na_2SO_4 (0.5 M)

La figure 4 représente la réponse électrochimique dans l'eau distillée à pH = 3 avec et sans insufflation d'air et ajout de l'électrolyte support Na_2SO_4 . On remarque que la courbe (a) relative à un électrolyte calme, sans addition d'électrolyte support, présente des courants très faibles et les domaines de potentiels sont difficilement appréciables.

Seul le dégagement de l'hydrogène apparaît à des potentiels de -850 mV/ECS. Cette courbe ne sera pas exploitée dans la suite de l'étude.

La polarisation sous courant d'air, 'courbe (b)' révèle le palier de la réduction de l'oxygène qui se présente sous forme de deux vagues:

La première vague occupe le domaine de potentiel compris entre: -200 à -500 mV/ECS environ. Elle est attribuée à la formation du peroxyde d'hydrogène par réduction d'oxygène. La deuxième vague occupe le domaine de potentiel compris entre:

- 500 mV/ECS à - 1030 mV/ECS, et elle correspond à la réduction du peroxyde d'hydrogène en eau selon les réactions déjà citées.

L'allure de la première vague où le palier de diffusion n'est pas très remarquable, laisse supposer qu'à ce stade de la polarisation, le régime cinétique n'est pas totalement contrôlé par la diffusion. Le second palier est, par contre, très perceptible. Dans ce cas, la réduction est bien limitée par le transfert de masse.

L'analyse des densités de courants de diffusion fait apparaître des valeurs de l'ordre de - 0.063 mA/cm² pour le processus de réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène et - 0.12 mA/cm² environ pour le deuxième processus. La comparaison de ces densités de courants montre que, dans ce cas, chaque vague correspond bien à une réaction à 2 électrons.

L'addition de Na₂SO₄ (0.5 M), 'courbe (c)', montre une augmentation des courants limites de diffusion et le maintien des domaines de potentiels de réduction à leurs valeurs précédentes.

L'addition de Fer (II) et de Fer (III) montre une nette augmentation du courant sans grande modification des domaines de potentiel, (Fig. 5).

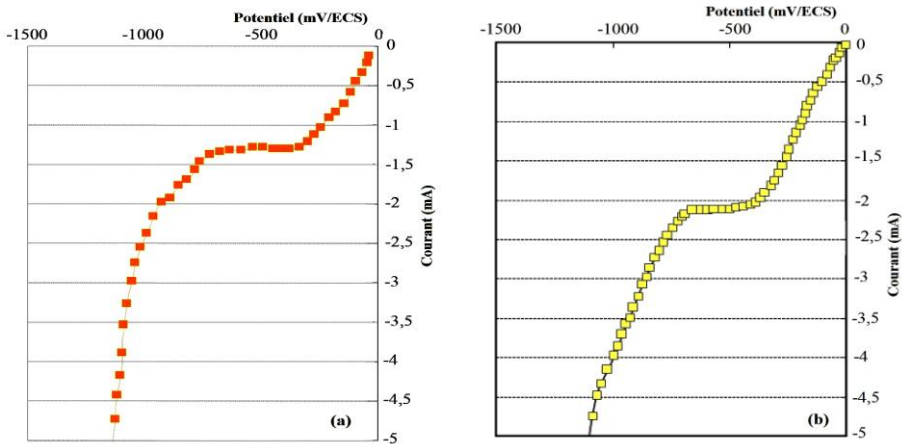


Fig. 5: Influence de l'addition des ions ferreux et ferriques, Courbe sur les courbes de polarisation: électrode de mercure

- { a- Eau distillée + Ph 3 + Na₂SO₄ (0.5 M) + aération + Fer (II) }
- { b- Eau distillée + Ph 3 + Na₂SO₄ (0.5 M) + aération + Fer (III) }

L'addition de 1 mM de furfural influe sur la courbe de polarisation cathodique. On constate, encore une fois, que les courants limites diminuent de manière appréciable. Ceci est attribué à l'adsorption du furfural sur l'électrode de mercure et l'effet inhibiteur de ce dernier (Fig. 6).

3.3 Réduction de l'oxygène sur électrode de platine

Les résultats expérimentaux de réduction d'oxygène sur l'électrode de platine sont montrés dans les figures suivantes:

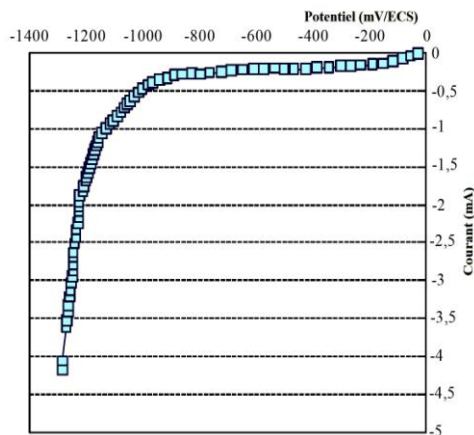


Fig. 6: Influence du Furfural sur la courbe de polarisation: électrode de mercure
 { Eau distillée + Ph 3 + Na_2SO_4 (0.5 M) + aération + Furfural }

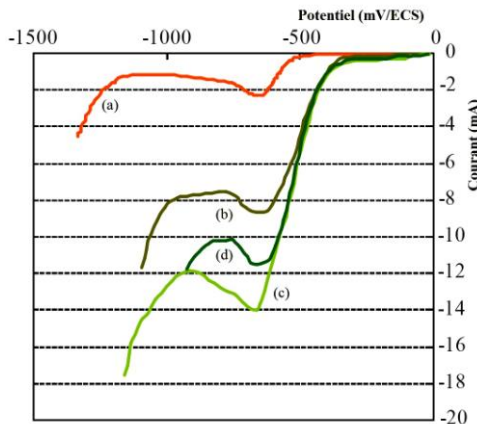


Fig. 7: Courbes de polarisation cathodique sur électrode de platine
 pH 3, + Na_2SO_4 (0.5 M)
 (a)- solution stable, (b)- agitation, (c)- aération, (d)- aération + agitation

Les courbes de la figure 7 présentent un pic de réduction au potentiel $E = -800$ mV/ECS environ. Ce pic apparaît dans des domaines de potentiels supérieurs au potentiel thermodynamique de dégagement de l'hydrogène.

Il est dû à la réduction de l'hydrogène adsorbé qui se déroule à un potentiel supérieur au potentiel thermodynamique de dégagement de l'hydrogène (sous potentiel) [9]. Cette singularité de la courbe ne sera pas prise en considération, car elle se déroule à des potentiels très inférieurs au potentiel de réduction de l'oxygène.

3.4 Réduction de l'oxygène sur l'électrode de plomb

La figure 8 relative à la polarisation sur cathode en plomb dans une solution acide sulfurique à $\text{pH} = 3$ sans présence de l'électrolyte support, montre une branche

cathodique sans aucune limitation de courant. La réaction de réduction de l'oxygène est contrôlée par un régime mixte diffusion – transfert.

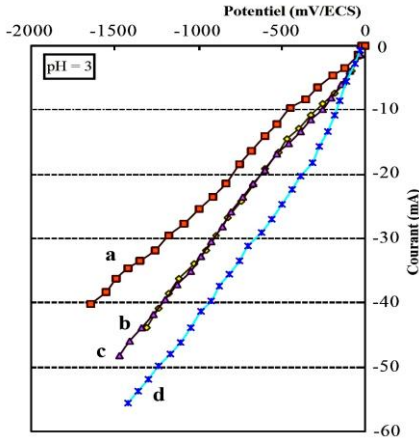


Fig. 8a-: Courbes de polarisation cathodique de l'électrode de plomb
a- solution stable, **b-** agitation, **c-** aération, **d-** aération + agitation

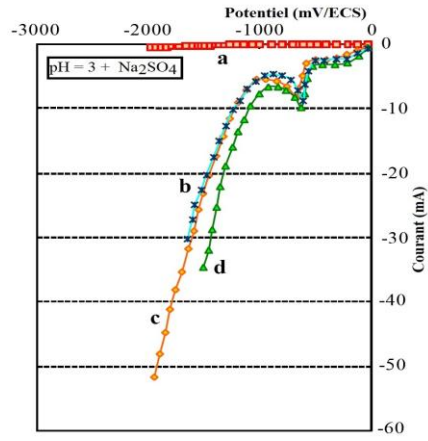


Fig. 8b-: Courbes de polarisation cathodique de l'électrode de plomb
a- solution stable, **b-** agitation, **c-** aération, **d-** aération + agitation

L'addition de l'électrolyte support a un effet remarquable sur l'allure des courbes (Fig. 8b-). On observe l'apparition de paliers de diffusion dans des domaines de potentiels compris entre - 200 et - 550 mV/ECS.

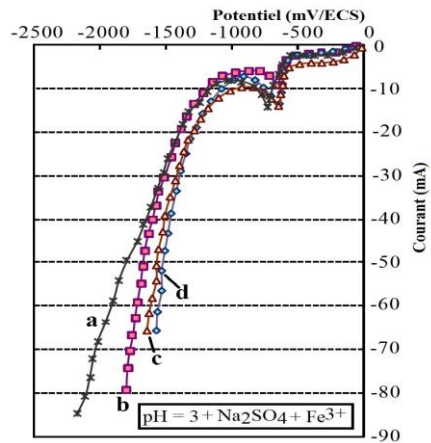
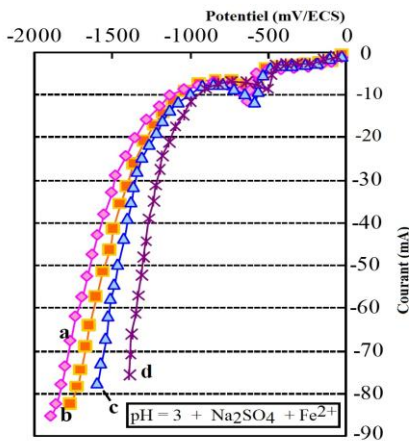
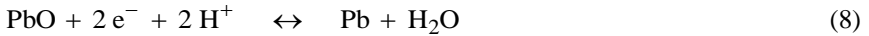


Fig. 9: Courbes de polarisation cathodique de l'électrode de plomb
a- pH 3, **b-** pH 3 + Na₂SO₄ (0.5M) + agitation, **c-** pH 3 + Na₂SO₄ (0.5M) + aération + Fe²⁺, **d-** pH 3, Na₂SO₄ (0.5 M) + aération + agitation + Fe³⁺

Dans le cas du plomb, on remarque l'apparition d'un pic de réduction très reproductible au potentiel $E = -720$ mV/ECS. Ce pic est la conséquence du dépôt observé lors de l'introduction de l'électrode dans la cellule, il est attribué à la réduction de l'oxyde de plomb selon la réaction [10].



Aux valeurs de potentiel imposées inférieures à -1 V/ECS environ, le courant augmente très rapidement. Cette augmentation est due au dégagement de l'hydrogène.

L'effet de l'addition des ions du fer ne change pas l'allure des courbes (Fig. 9-c, 9-d), mais augmente les courants des paliers de diffusion. Ce résultat comparable à ceux obtenus pour les autres matériaux d'électrode, a été expliqué par la diminution de la résistance ohmique de la solution et par le courant de réduction des ions ferriques en ions ferreux qui eux-mêmes obéissent à un régime cinétique limité par la diffusion.

La figure 10 montre l'effet inhibiteur du Furfural, les courants des paliers de diffusion baissent. Ce phénomène a été expliqué par l'adsorption du furfural sur l'électrode et son oxydation chimique qui consomme une fraction de l'oxygène dissout.

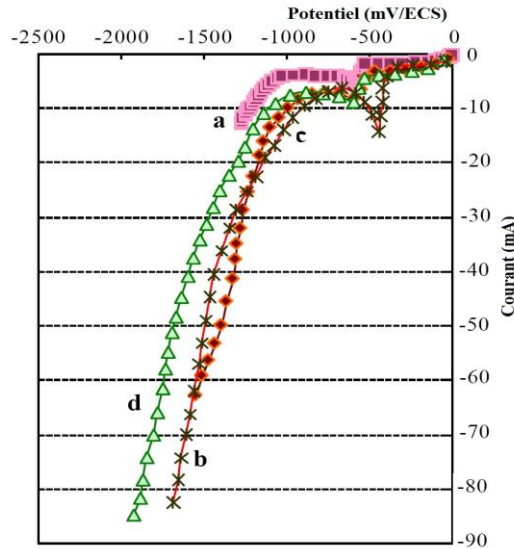


Fig. 10: Influence de l'addition du furfural sur les courbes de polarisation de l'électrode de plomb
a- pH 3, **b-** pH 3 + Na₂SO₄ (0.5M), **c-** pH 3 + Na₂SO₄ (0.5M) + Fe²⁺, **d-** pH 3, Na₂SO₄ (0.5 M) + Fe²⁺ + Furfural

4. CONCLUSION

Les courbes I – E réalisées selon des conditions expérimentales identiques à celles qui ont lieu dans le procédé Electro-Fenton permettent de tirer les conclusions suivantes:

La réaction de réduction de l'oxygène dissout dépend, comme attendu, des matériaux d'électrode. La surtension de la réduction des protons de ces matériaux attribue des qualités d'utilisation, plus ou moins, intéressantes dans le procédé Electro-Fenton car elles permettent des fenêtres de potentiel exploitables.

Le potentiel de dégagement de l'hydrogène varie selon le matériau utilisé de - 500 mV/ECS pour le platine; - 850 mV/ECS pour le graphite; pour le mercure -820 mV/ECS et le plomb à - 1180 mV/ECS. Ces valeurs montrent la limite à respecter pour des électrolyses à potentiel contrôlé en cas d'utilisation d'un de ces matériaux.

La réduction de l'oxygène se déroule en deux étapes consécutives aux potentiels thermodynamiques différents. Ceci apparaît de manière plus ou moins prononcée sur les courbes, qui présentent deux transitions: la première transition correspond à la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène qui renseigne sur le domaine de potentiel recherché.

Dans le cas des courbes ne présentant pas de transition ou de paliers, la réduction de l'oxygène se déroule toujours en deux étapes, dont l'une est extrêmement rapide et ne peut pas être décelée.

La formation du peroxyde d'hydrogène correspond à la première zone de la courbe.

Les courants de réduction comparés dans des conditions optimisées (électrolyte support, agitation et aération continue) montrent des différences appréciables entre les différents métaux.

Le plomb et le mercure, bien que disposant de qualités électrochimiques très appréciables, ne seront pas retenus pour l'étude, car ils présentent un risque pour l'environnement.

Le graphite semble être le matériau de choix pour son utilisation dans le procédé Electro-Fenton.

REFERENCES

- [1] J.A.L. Frazer and A.F.E. Sims, '*Hydrogen Peroxide in Municipal, Landfill and Industrial Effluent Treatment*', Effluent and Water Treatment Journal, Vol. 24, N°5, pp 184 - 200, 1984.
- [2] J.C. Forti, R.S. Rocha, M.R.V. Lanza and R. Bertazzoli, '*Electrochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide on Oxygen-Fed Graphite/PTFE Electrodes Modified by 2-Ethylanthraquinone*', Journal of Electro analytical Chemistry, Vol. 601, N°1-2, pp. 63 - 67, 2007.
- [3] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola and R. Marotta, '*Advanced Oxidation Process (AOP) for Water Purification and Recovery*', Catalysis Today, Vol. 53, N°1, pp. 51 - 59, 1999.
- [4] M. Sudoh, H. Kitaguchi and K. Koide, '*Electrochemical Production of Hydrogen Peroxide by Reduction of Oxygen*', Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 18, N°5, pp. 409 - 414, 1985.
- [5] M. Pourbaix, '*Atlas d'Equilibres Electrochimiques*', Edition: Gauthier-Villars, Paris, 399 p., 1963.
- [6] M.A. Oturan, N. Oturan, C. Lahitte and S. Trevin, '*Production of Hydroxyl Radicals by Electrochemically Assisted Fenton's Reagent. Application to the Mineralization of an Organic Micropollutant, The Pentachlorophenol*', Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 507, N°1-2, pp. 96 - 102, 2001.

- [7] Y. Sheng, L. Zhen, X. Wang, N Li and Q. Tong, '*Degradation of Acid Fuch sine by a Modified Electro-Fenton System with Magnetic Stirring as Oxygen Supplying*', Journal of Environmental Sciences, Vol. 22, N°4, pp. 547 - 554, 2011.
- [8] E. Brillas, B. Boye, M.A. Banos, J.C. Calpe and J.A. Garrido, '*Electrochemical Degradation of Chlorophenoxy and Chlorobenzoic Herbicides in Acidic Aqueous Medium by the Peroxi-Coagulation Method*', Chemosphere, Vol. 51, N°4, pp. 227 - 235, 2003.
- [9] L. Jörissen, V. Gogel, J. Kerres and J. Garche, '*New Membranes for Direct Methanol Fuel Cells*', Power Sources, Vol. 105, N°2, pp. 267 - 273, 2002.
- [10] O. Ilwhan, A.A. Gewirth and J. Kwak, '*Electrocatalytic Dioxygen Reduction on Underpotentially Deposited Pb on Au(111) Studied Active Site Blocking Strategy*', Journal of Catalysis, Vol. 213, N°1, pp. 17 - 22, 2003.