

Synthèse de $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ et application à l'adsorption de la matière organique: bleu de méthylène

Salim Koraichi, Robila Belghiche, Ouahiba Bechiri & Mostefa Abbessi

Faculté des Sciences de l'ingénieur, Laboratoire de Recherche Génie de l'Environnement,
Département de Génie des Procédés, Université Badji Mokhtar Annaba, B.P. 12, 23000, Algérie

Révisé le 18/01/2012

Accepté le 20/02/2012

ملخص

تتوكل هذه الدراسة على امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق، بواسطة متعدد الأنبيونات المشبعة من نوع داوسون ال مستبدل بالسيزيوم $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$. يتناول الجزء الأول تحضير وتوصيف الممتز. ويخصص الجزء الآخر لدراسة الامتزاز وتحسين المعاملات التي تتحكم فيع و كذلك تجديد الممتص. المردود الأمثل للامتزاز هو 88 % من أجل تركيز 25 ملغم / لتر للميثيلين الأزرق وكتلة الممتز 0.25 غ. مردود التجديد هو 98 % عند درجة حرارة 80 درجة مئوية.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز- التوصيف الطيفي - الميثيلين الأزرق - متعدد الأنبيونات - داوسون

Résumé

La présente étude porte sur l'adsorption d'un colorant, le bleu de méthylène (BM), par un hétéropolyanion saturé de type Dawson, substitué par le césium $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$. La première partie a trait à la synthèse et à la caractérisation de l'adsorbant. La dernière partie est consacrée à l'étude de l'adsorption et à l'optimisation des paramètres qui la gouvernent ainsi qu'à la régénération de l'adsorbant. Le rendement optimal de l'adsorption est de 88% pour une concentration en BM de 25 mg/L et une masse d'adsorbant de 0.25g. Le rendement de la régénération est de 98% pour une température de 80°C.

Mots clés: Adsorption - Bleu de méthylène - Hétéropolyanion - Caractérisation spectroscopique - Dawson

Abstract

The adsorption of a dye, the deals with methylene blue, by a Dawson type heteropolyanion $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$, substituted by caesium, was investigated. The first part is for the synthesis and characterization of the adsorbent. The experimental parameters affecting the adsorption were then optimized. The regeneration of the adsorbent was finally studied. The optimal yield found was 88% for a MB concentration of 25 mg/L and an adsorbent mass of 0.25g. The yield of the regeneration was 98%, at 80°C.

Keywords: Adsorption - Methylene blue - Heteropolyanion - Dawson - Spectroscopic characterization

1. INTRODUCTION

L'adsorption est une étape primordiale en catalyse hétérogène. L'adsorption est aussi utilisée, en tant que technique de séparation, dans l'élimination des colorants susceptibles d'être présents dans les rejets industriels. Le choix de l'adsorbant obéit à un certain nombre de critères dont la possibilité de régénération constitue l'essentiel. Les polyoxométallates ou hétéropolyanions, aussi bien de type Keggin que Dawson, qui sont de véritables réservoirs d'électrons, ont trouvé une large application dans le domaine de la catalyse [1-3]. Cependant, l'adsorption en tant qu'étape intermédiaire, n'a pas suscité beaucoup d'intérêt.

L'étude que nous nous proposons de mener consiste à étudier d'une manière approfondie l'adsorption d'un composé organique par un hétéropolyanion de type Dawson. Sachant que les hétéropolyanions substitués au césium présentent une très faible solubilité en milieu aqueux, le choix a naturellement porté sur le composé $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

La première partie de ce travail a trait à la synthèse et à la caractérisation de l'adsorbant en question.

La deuxième partie porte sur l'étude et l'optimisation des paramètres qui gouvernent l'adsorption du bleu de méthylène (BM), colorant cationique faisant partie de la famille des thiazines, utilisé dans différents domaines tels que: textile [4], industrie pharmaceutique [5]. Le choix de ce composé, comme colorant organique, s'explique par le fait qu'il absorbe dans le domaine du visible ($\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$), dans un domaine où l'hétéropolyanion n'absorbe pratiquement pas, facilitant ainsi le suivi de l'adsorption par spectroscopie visible. Une étude comparative portant sur les isothermes d'adsorption est menée afin de déterminer le modèle le plus adéquat.

La troisième partie porte sur l'étude de la régénération de l'adsorbant.

2. MATERIEL ET METHODES

2.1 Synthèse et caractérisation spectroscopique IR, RMN ^{31}P et UV-Visible

L'hétéropolyanion précurseur $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ainsi que la forme acide correspondante ont été préparés selon les modes cités dans la littérature [6].

Les produits préparés ont été vérifiés par spectroscopie IR et RMN ^{31}P .

Les spectres IR sont enregistrés en phase solide dans le KBr sur un spectrophotomètre Shimadzu FTIR-8400s. Le spectre RMN ^{31}P a été enregistré sur un appareil à transformée de Fourier (réalisé à l'Université de Rennes 1)

Le déplacement a été mesuré sur une solution 10^{-4}M dans D_2O par rapport à H_3PO_4 85%.

L'étude par spectrophotométrie UV-Visible a été réalisée sur un spectrophotomètre Secomam Anthelie light.

Le nombre de protons présents dans le composé de césium a été déterminé à partir d'un dosage titrimétrique, avec une solution de NaOH. 10^{-4}M [7, 8].

2.1.1 Synthèse de $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$

Il est effectué une dissolution de 10g de $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ dans 50mL de HCl 0.5 N. A la solution obtenue, ajouter 30mL de HCl concentré ($d = 1.18$) et 100mL d'éther. Agiter puis laisser déposer la phase lourde au sein d'une ampoule à décanter. Après extraction de l'hétéropolyacide, ajouter 5mL d'eau puis abandonner la solution à l'air libre.

Des cristaux de la forme acide sont récupérés au bout de cinq jours

2.1.2 Synthèse de $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$

À une solution de 10mL de $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ $1.088 \times 10^{-5}\text{M}$, 10ml de CsCl, H_2O $3.26 \times 10^{-5}\text{M}$ sont ajoutés. Après 10 minutes d'agitation, le précipité formé est filtré puis séché à l'air libre.

2.2 Voltammétrie cyclique

Les voltammogrammes ont été enregistrés sur un potentiostat e-Corder 401 de EDAQ société, en utilisant trois électrodes: l'électrode de travail en carbone vitreux, l'électrode de référence au calomel saturé (SCE) et une électrode auxiliaire en platine, dans un milieu de pH neutre.

Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante.

2.3 Adsorption

L'adsorption a été suivie par spectroscopie UV-Visible sur un spectrophotomètre JENWAY. L'étude a été réalisée dans un réacteur thermostaté muni d'un agitateur mécanique (Janke & Kunkel RW 20)

3 RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Synthèse et caractérisation spectroscopique

L'addition des ions Cs^+ sur la forme acide $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ en milieu aqueux, en quantité stoechiométrique 6:1, conduit à une substitution de cinq protons par des ions Cs^+ . Le composé obtenu est $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$. La formation d'un hétéropolyanion peut être identifiée, par spectroscopie IR, à partir de quatre bandes caractéristiques de la structure de Dawson dans le domaine $700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ [9]. Les valeurs des bandes sont résumées dans le tableau 1.

Le spectre correspondant à la forme acide $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ est caractérisé par une bande d'élongation P-O située à 1080 cm^{-1} et par les bandes $\text{W}=\text{O}_{\text{terminal}}$, inter W-O-W et intra W-O-W situées respectivement à 925, 915 et 750 cm^{-1} . L'incorporation des ions Cs^+ dans la structure éloigne la bande d'élongation P-O vers 1090 cm^{-1} , par rapport à la forme acide, et fait apparaître une faible bande située à 1021 cm^{-1} [9].

L'apparition de cette bande peut être expliquée par la dissymétrie des deux phosphores présents dans la structure [9]. Cela signifie que la répartition des ions métalliques n'est pas équivalente autour des deux atomes de phosphore ; le vibreur PO_4 étant sensible aux variations de l'environnement externe.

La RMN du phosphore est un moyen approprié pour vérifier la pureté du produit. Dans le cas où les deux atomes de phosphore sont équivalents, un seul pic apparaît. L'absence de couplage entre les deux atomes est justifiée par l'éloignement relatif de ces atomes dans la structure. Par conséquent, la modification de l'environnement externe d'un des deux atomes de phosphore ne peut avoir d'influence sur l'équivalence des deux atomes de phosphore, contrairement à ce qui a été observé en IR [9].

Le spectre RMN ^{31}P , représenté sur la figure 1, révèle un produit pratiquement pur avec un seul pic de résonance à $\delta = -12.45\text{ ppm}$. Par ailleurs, contrairement à l'analyse par IR, la résonance de l'atome de phosphore ne semble pas être influencée par la répartition des atomes de césium.

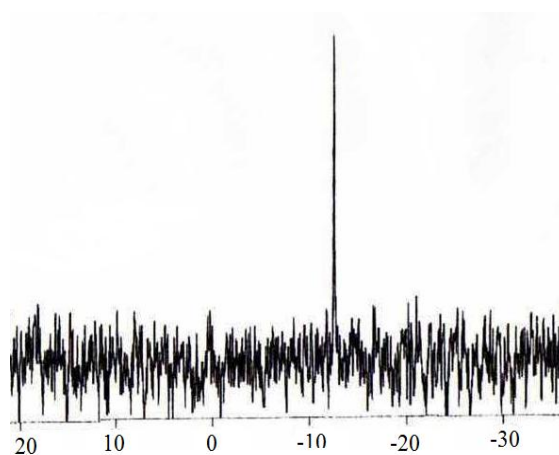


Figure 1. Spectre RMN ^{31}P de $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$

Le suivi de l'opération d'adsorption du bleu de méthylène étant basé sur la spectroscopie, une détermination préalable du domaine d'absorption de l'hétéropolyanion utilisé comme adsorbant, est nécessaire pour éviter le problème d'interférence. Le spectre UV visible de $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ est représenté sur la figure 2.

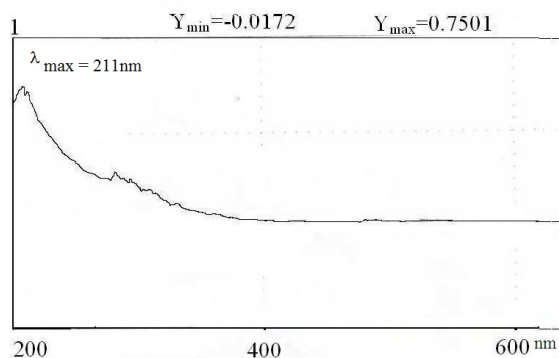


Figure 2. Spectre UV-visible de $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Tableau 1 : Fréquences de vibration en IR des composés $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ et $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$

Produit	Fréquences I.R. (cm^{-1})			
	$\nu_{\text{as}}\text{P-Oa}$	$\nu_{\text{as}}\text{W=Oa}$	$\nu_{\text{as}}\text{W-Ob-W}$	$\nu_{\text{as}}\text{W-Oc-W}$
$\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$	1090	960	912	780
$\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$	1080	925	915	750
$\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$	1090-1021	960	915	750-794

L'hétéropolyanion étudié absorbe dans le domaine de l'UV. Le maximum d'absorption se situe à 211 nm. Comme le bleu de méthylène absorbe dans le visible ($\lambda_{\max} = 665$ nm) et que l'hétéropolyanion n'absorbe pratiquement pas dans cette zone, tout risque d'interférence est par conséquent exclu. L'adsorption du bleu de méthylène par l'hétéropolyanion peut donc être suivie par dosage spectroscopique à $\lambda_{\max} = 665$ nm.

3.2 Voltammétrie cyclique

Les voltammogrammes sont mesurés entre -1.5 et 1 V/ECS à une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹. Le voltammogramme de $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ est représenté sur la figure 3 et montre un déplacement des pics vers les potentiels négatifs par rapport à celui du $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, probablement sous l'effet du pH. Sur les voltammogrammes des deux composés, on observe une nette différence dans l'intervalle de -1.0V et +1.0V. Le voltammogramme de la forme acide présente 4 pics de réduction des atomes de tungstène, respectivement situés à +0.1; -0.1; -0.4 et -0.7 V. Le même nombre de pics d'oxydation est observé sur le voltammogramme de cette espèce. Le voltammogramme du composé substitué au césium présente 3 pics d'oxydation situés à +0.15; +0.55 et +0.70 V. Les pics de réduction du tungstène ne sont pratiquement pas observables. Les voltammogrammes des deux espèces traduisent parfaitement la substitution des protons de $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ par des atomes de césium.

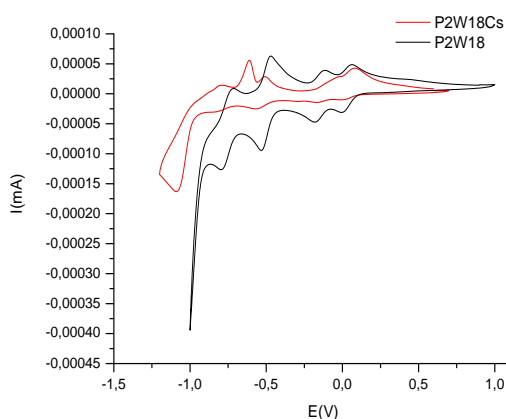


Figure 3. Voltammogrammes de $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ et $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

3.3 Etude de l'adsorption

L'étude consiste à mettre en contact une solution de BM, de concentration connue, avec

une masse donnée de l'adsorbant et de suivre la variation de la concentration résiduelle du BM, en fonction du temps, après avoir retiré préalablement l'adsorbant et le soluté adsorbé par centrifugation.

Cette variation de la concentration est illustrée sur la figure 4. Les concentrations en BM choisies sont de 25 et 50 mg/L.

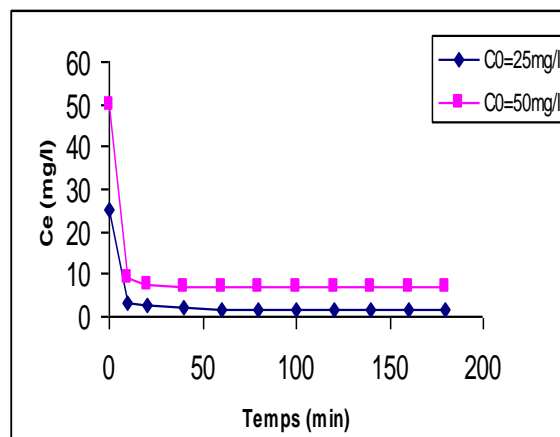


Figure 4. Variation de la concentration résiduelle du bleu de méthylène en fonction du temps, pH = 6.5, T = 20°C, m = 0.1 g.

Comme on peut le constater, pour une masse de l'adsorbant de 0.1 g, la cinétique d'adsorption est rapide dans les deux cas.

La plus grande partie du BM est éliminée durant les vingt premières minutes ; on obtient 88% pour une concentration initiale de 25 mg/L et 82% pour une concentration initiale de 50 mg/L. La cinétique devient ensuite très lente dans les deux cas. Le fait que la capacité d'adsorption soit inversement proportionnelle à la concentration initiale semble indiquer que l'adsorbant soit rapidement saturé.

Cette hypothèse peut être vérifiée en étudiant la variation du rendement d'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant.

3.3.1 Variation du rendement d'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant

Pour une concentration initiale de 50 mg/L en BM, on peut déduire, d'après le graphe, représenté sur la figure 5, que le rendement augmente avec la masse de l'adsorbant pour atteindre un début de palier correspondant à une masse de l'adsorbant de 0.15g.

Le rendement obtenu est de 93% pour une masse de l'adsorbant de 0.25 g. Ce rendement est appréciable compte tenu de la masse de l'adsorbant utilisée.

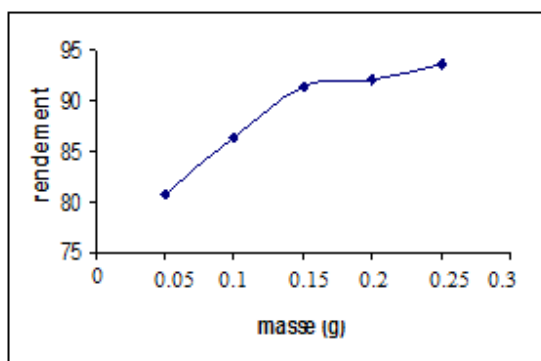


Figure 5. Variation du rendement d'adsorption en fonction de la masse d'adsorbant pour une concentration de 50 mg/L en bleu de méthylène.

3.3.2 Isothermes d'adsorption

L'étude a été réalisée dans un bécher d'une capacité de 1000 mL, thermostaté. L'agitation

est réalisée à l'aide d'un agitateur mécanique (Janke&Kunckel) à 60 tours/minute pendant 2 heures : temps nécessaire pour l'établissement d'un pseudo-équilibre. Au bout de 2 heures, les suspensions sont retirées par centrifugation. Les valeurs des concentrations résiduelles sont regroupées dans le tableau 2.

La capacité d'adsorption est déterminée à partir de la relation (1), pour un volume 1g :

$$x/m = (C_i - C_e) / (1000.m).V \tag{1}$$

C_i : concentration initiale en BM.

C_e : concentration à l'équilibre.

L'isotherme d'adsorption du BM par l'hétéropolyanion, est représentée sur la figure 6.

Tableau 2. Variation de x/m en fonction de la concentration initiale en BM, m = 1g ; V= 200 mL

C _i (mg/L)	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
C _e (mg/L)	6.8	17.23	23.64	38.67	46.4	52.4	56.32	67.1	97.8	137.5
x/m(mg/g)	8.64	16.55	25.27	32.26	40.72	49.52	58.74	66.58	70.44	72.5

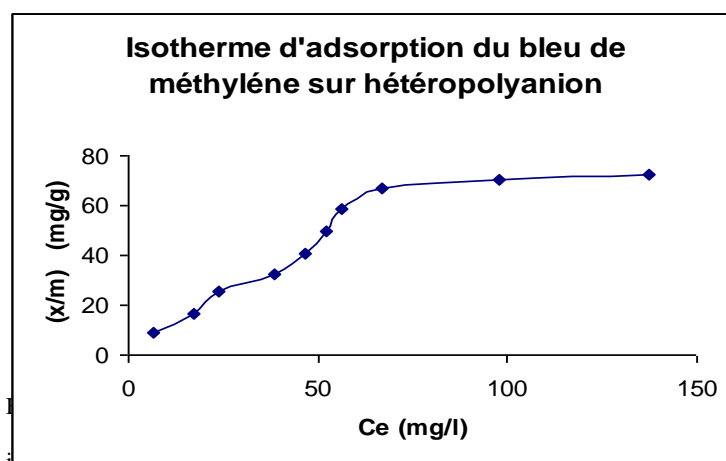


Figure 6. Variation de x/m en fonction de C_e.

3.3.3 Application des modèles d'adsorption

La linéarisation des modèles d'adsorption, sous la forme : $y = Ax + B$ est comme suit :

$1/(x/m)$ en fonction de $1/C_e$ pour le modèle de Langmuir. Cette linéarisation exprimée par la relation (2), est représentée sur la figure 7.

$$1/(x/m) = 1/(x/m)_0 + 1/[b.(x/m)_0].1/C_e \quad (2)$$

$\ln(x/m)$ en fonction de $\ln(C_e)$ pour le modèle de Freundlich. Cette linéarisation est exprimée par la relation (3) et représentée sur la figure 8.

$$\ln(x/m) = (1/n). \ln C_e + \ln K_f \quad (3)$$

K_f et n sont les paramètres de Freundlich.

(x/m) en fonction de C_e pour le modèle de Temkin la linéarisation donnée par la relation (4) et représentée par la figure 9.

$$(x/m) = (x/m)_0.(RT.\Delta Q). \ln K_0 + (x/m)_0.(RT.\Delta Q). \ln(C_e) \quad (4)$$

avec K_0 : constante d'équilibre et ΔQ : chaleur d'adsorption.

Modèle de Langmuir

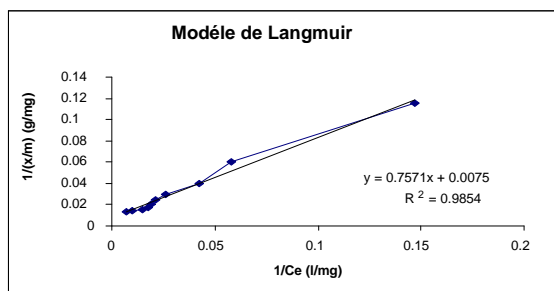


Figure 7 : Variation de $1/(x/m)$ en fonction de $1/C_e$

Modèle de Freundlich

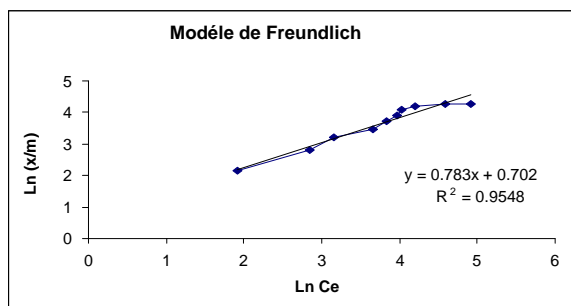


Figure 8: Variation de $\ln(x/m)$ en fonction de $\ln C_e$

Modèle de Temkin

Bien que le coefficient de corrélation déterminé à partir du modèle de Temkin (Fig. 9) soit inférieur au coefficient déduit du modèle de Langmuir, il est possible de déduire approximativement la chaleur d'adsorption : $\Delta Q = 13\text{KJ/mol}$. A partir de cette valeur, on peut déduire que l'adsorption du BM par l'adsorbant utilisé, est un phénomène endothermique. Cet aspect a été observé par Ferrandon [10, 11].

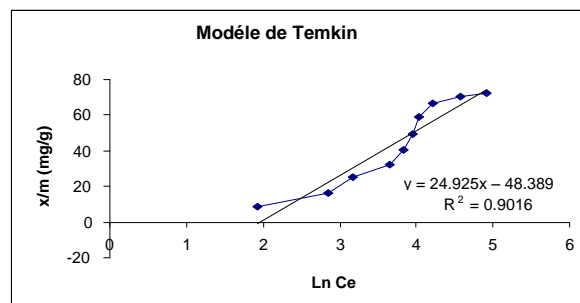


Figure 9: Variation de x/m en fonction de $\ln C_e$

A partir des coefficients de corrélation obtenus pour les trois modèles, on peut déduire que le modèle qui décrit le mieux le phénomène de l'adsorption du BM par l'hétéropolyanion choisi est le modèle de Langmuir. Le coefficient de régression linéaire obtenu est : $R^2 = 0.98$. La transformée linéaire de Langmuir; relation (2) a donc été utilisée pour calculer la capacité d'adsorption $(x/m)_0$, du solide étudié. Les données du tableau 2, donnent : $(x/m)_0 = 117$ mg de BM adsorbés par gramme de $\text{HCS}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

3.3.4 Régénération de l'adsorbant

Pour qu'un adsorbant soit utilisable, il faut qu'il ait une capacité d'adsorption élevée et qu'il soit régénérable. A cet effet, nous avons étudié cet aspect en procédant ainsi :

Dans un bécher de 1000 mL, on prend 200 mL d'eau distillée dans laquelle on introduit 1 g de l'adsorbant qui a servi à l'adsorption du BM issu d'une solution concentrée à 50 mg/L. On chauffe pendant 20 minutes en agitant pour des températures de 20°C, 40°C, 60°C et 80°C.

La suspension est récupérée par centrifugation. Pour chaque expérience on détermine la concentration en BM restitué. Les résultats sont regroupés sur la figure 10.

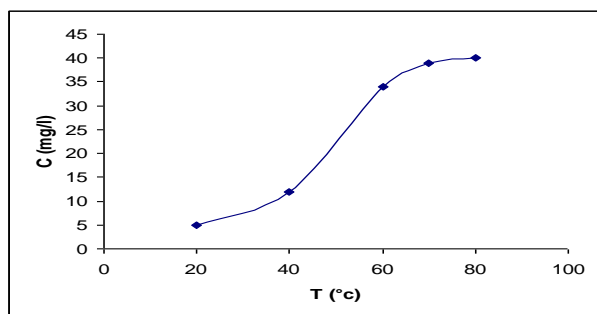


Figure 10. Variation de la concentration du bleu de méthylène en fonction de la température.

Comme on peut le constater, la concentration en BM restitué est de 40 mg/L pour une température de 80°C. Sachant que la quantité réellement adsorbée correspond à une concentration de 41 mg/L (rendement d'adsorption 82%), le rendement de la régénération à 80°C est donc : $R = 40/41 = 0.98$

4. CONCLUSION

Les données, enregistrées par spectroscopie IR et RMN ^{31}P , ont montré que l'hétéropolyanion choisi comme adsorbant est caractéristique d'une structure de Dawson. La RMN révèle un composé pratiquement pur.

Le voltammogramme traduit parfaitement la substitution des protons par des atomes de césium. A partir d'un dosage titrimétrique, on peut déduire que le composé, utilisé comme adsorbant, contient un seul proton.

Les résultats obtenus pour l'adsorption du bleu de méthylène ont donné, à température ambiante, un rendement de 88%, pour une concentration en BM de 25 mg/L et une masse d'adsorbant de 0.25 g. Le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant.

La linéarisation des isothermes d'adsorption a montré que c'est le modèle de Langmuir qui convient le mieux pour décrire le phénomène considéré, traduisant ainsi une bonne distribution des sites actifs à travers la surface de l'adsorbant.

La capacité d'adsorption calculée pour $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}.16\text{H}_2\text{O}$ est de 117 grammes de BM adsorbés par gramme de solide. Toutefois, à partir du modèle de Temkin, on déduit que l'adsorption du BM est un phénomène endothermique ($\Delta Q = 13 \text{ KJ/mol}$).

La régénération de l'adsorbant se fait à 80°C avec un rendement de 98%.

Même si des adsorbants écologiques (sciure de bois.) et bon marché semblent plus adaptés, l'étude de l'adsorption du BM par un hétéropolyanion (Polyoxométallate), souvent utilisé en catalyse, peut aider à accéder à la compréhension des mécanismes catalytiques.

REFERENCES

- [1] Gao R., Chen Y. Le., Dai W. & Fan K., 2009. Highly active and selective $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SBA-15}$ composite material in the oxidation of cyclopentane-1,2-diol to glutaric acid by aqueous H_2O_2 *Appl. Catal. A: Gen. Vol.* 352, 61–65.
- [2] Liu, Y. Xu, L. Xu, B.B. Li, Z.K. Jia, L.P. & Guo, W.H., 2009. Toluene alkylation with 1-octene over supported heteropolyacids on MCM-41 catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem. Vol.* 297, 86–92
- [3] Barna A.V. & Lampeka Ya. D., 2007. Effect of the chemical nature of polyoxometalate complexes on redox processes leading to the formation of metallic silver nanoparticles. *Theor. Exp. Chem. Vol.* 47 (1), 14-20.
- [4] Namasivayam C. & Sumithra S., 2005. Removal of direct red 12B and methylene blue from water by vol. adsorption onto Fe (III)/Cr (III) hydroxide, an industrial solid waste 74. *J. Env. Manag.* 74 (3), 207–215.
- [5] Oz. M., Lorke D. E. & Petroianu G. A., 2009. Methylene blue and Alzheimer's disease, *Biochem. Pharmacol. Vol.* 78, 927–932.
- [6] Pope M.T., 1983. Heteropoly and isopoly Oxometallates, Springer-Verlag, Berlin. 92p
- [7] Abbessi M. 1989. Synthèse et propriétés d'hétéropolyanions vanado-molybdo-tungstophosphoriques en vue d'une application en catalyse d'oxydation. Thèse de Doctorat en cinétique chimique appliquée. Université Paris VI, France, 134p.
- [8] Yadav G.D. & Mistry C.K., 2001. Oxydation of benzyl alcohol under a synergism of phase transfer catalysis under heteropolyacids. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 172, 135-149.
- [9] Rocchiccioli – Deltcheff C., Thouvenot R., 1979. Vibrational studies of heteropolyanions related to $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$. *C. Spectro. Lett. Vol.* 12 (2), 127-138.
- [10] Ferrandon O. & Bouabane H., Mazet M., 1995. Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif *Revue des sciences de l'eau*, Vol. 8, 183-200.
- [11] Temkin M.I., 1975. Adsorption of a gas mixture on inhomogeneous surface. *Kinet. Katal. vol.* 16 (6), 1461-1464.