

MODÉLISATION DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION ET DE DIFFUSION DU CHROME (Cr) ET DU CADMIUM (Cd) PAR L'ALGUE

ASNAOUI Hassan *, KHALIS Mohamed
Université Moulay Ismail, Faculté des Sciences
Département de physique Equipe physique nucléaire et phénomène de transport
Zitoune, Meknès, Maroc
 E-mail: m.khalis2011@gmail.com /hassan.asnaoui@gmail.com

(Received 16 April 2019 - Accepted 02 December 2019)

Résumé.- La pollution de l'environnement par les métaux lourds est un problème écologique majeur qui prend de plus en plus une dimension alarmante suite à l'industrialisation et au développement des activités anthropiques diverses. Vu que ces métaux sont souvent des polluants toxiques et non biodégradables, il est donc nécessaire de multiplier les efforts de dépollution en mettant en place des moyennes et des procédés de traitement des eaux usées. Dans ce contexte, il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter les effluents pollués tel que la coagulation, la floculation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption. Dans le présent travail, il est étudié l'adsorption du cadmium et du chrome sur une biomasse algale «Ulva lactuca» abondante sur la côte Atlantique Marocaine, au niveau de la plage de Rabat. Le choix de ce biomatériau est guidé, par des considérations écologiques et économiques, qui poussent toujours à chercher des absorbants naturels, abondants dans la nature et exploitables à l'état brut ou après un traitement simple. Les différentes techniques de caractérisation des matériaux utilisées dans ce travail sont l'infrarouge par transformation de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB et Teller (BET) ainsi que la spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction ICP-AES). Pour décrire les phénomènes de transport des ions métalliques en solution à travers les fibres d'algues, il est élaboré un modèle mathématique à partir des lois de Fick. Les résultats obtenus lors de la bio-sorption du cadmium (Cd) et du chrome (Cr) sur la biomasse algale (Ulva lactuca) sont confrontés aux modèles classiques de la cinétique et de l'isotherme. Pour une température $t^{\circ}=20^{\circ}\text{C}$, l'adsorption des deux métaux lourds est maximale pendant les première 60 minutes; la quantité adsorbée Q_t étant de 3,02 mg/g et 1,08 mg/g respectivement pour le cadmium et le chrome pour atteindre la saturation d'adsorption pour un temps supérieure à 60 minutes. Cette étude a montré aussi que l'adsorption de ces deux métaux est favorisée par un pH acide, pH=3, pour le chrome et des pH compris entre 5 et 6 pour le cadmium. Ces résultats expérimentaux sont mieux décrits par le modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption et le modèle de pseudo deuxième ordre pour la cinétique d'adsorption. L'étude des paramètres thermodynamique d'adsorption de cadmium sur la biomasse algale montre que ce processus est exothermique ($\Delta H^{\circ} < 0$), spontanées ($\Delta G^{\circ} < 0$) et il est favorisé à basse température. Pour décrire un transfert éventuel d'éléments métalliques (Cr et Cd) en solution vers la masse algale, il est élaboré un modèle mathématique à base des lois de diffusion d'éléments atomiques dans la matière (loi de Fick en coordonnées cylindriques); en tenant compte des conditions aux limites, la résolution analytique de l'équation de diffusion a permis d'exprimer la concentration (C_s) des ions en solution en fonction du temps. Les résultats obtenus montre une cohérence totale entre les résultats expérimentaux et ceux théoriques.

Mots clé: Adsorption, cadmium, chrome, algues, diffusion.

MODELING OF THE ADSORPTION AND DIFFUSION KINETICS OF CHROME (Cr) AND CADMIUM (Cd) BY ALGAE

Abstract.- The pollution of the environment by heavy metals is a major ecological problem which takes more and more an alarming dimension following the industrialization and the development of various human activities. Given that these metals are often toxic and non-biodegradable pollutants, it is

therefore necessary to increase pollution control efforts by setting up means and processes for treating wastewater. In this context, there are several physical, chemical and biological methods to treat polluted effluents such as coagulation, flocculation, membrane filtration, chemical oxidation, ozonation, ion exchange, electrochemical methods and adsorption. The objective of this work aims to study the adsorption of cadmium and chromium in an algal biomass (Ulva lactuca) abundant on the Atlantic coast of Morocco, at the beach of Rabat. The choice of this biomaterial is guided, by ecological and economic considerations, which always lead to the search for natural absorbents, abundant in nature and usable in the raw state or after a simple treatment. The different material characterization techniques used in this work are Fourier Transform Infrared (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM and Teller [BET]) as well as Atomic Emission Spectroscopy with Induction Coupled Plasma ICP- AES). To describe the transport phenomena of metal ions in solution through algal fibers, a mathematical model has been developed based on Fick's laws. The results obtained during the biosorption of cadmium (Cd) and chromium (Cr) in algal biomass (Ulva lactuca) are compared to the classical models of kinetics and isotherm. The results showed that for a temperature $t^{\circ} = 20^{\circ}\text{C}$, the adsorption of the two heavy metals is maximal during the first 60 minutes; the adsorbed quantity Q_t being 3.02 mg / g and 1.08 mg / g respectively for cadmium and chromium to reach adsorption saturation for a time greater than 60 minutes. The current study showed that the adsorption of the two metals is favored by an acidic pH ($\text{pH} = 3$) for chromium and a pH between 5 and 6 for cadmium. These experimental results are better described by the Langmuir model for the adsorption isotherm and the pseudo second order model for the adsorption kinetics. The study of the thermodynamic parameters of the adsorption of cadmium in algal biomass shows that thi process is exothermic ($\Delta H^{\circ} < 0$), spontaneous ($\Delta G^{\circ} < 0$) and that it is favored at low temperature. To describe a possible transfer of metallic elements (Cr and Cd) in solution to the algal mass, a mathematical model is developed based on the laws of diffusion of atomic elements in matter (Fick's law in cylindrical coordinates); taking into account the boundary conditions, the analytical resolution of the diffusion equation made it possible to express the concentration (Cs) of the ions in solution as a function of time. The results obtained show total consistency between the experimental results and the theoretical results.

Keywords: Adsorption, cadmium, chromium, algae, Diffusion.

Introduction

Le chrome et le cadmium sont connus pour être hautement toxiques et font partie des métaux lourds potentiellement dangereux pour l'homme et l'environnement. Ils proviennent de diverses industries telles que les tanneries, la production de colorants, d'encre, de peintures, d'usines de batteries, etc., et sont toxiques même à faible concentration et doivent impérativement être éliminés. La toxicité du chrome est principalement induite par sa forme hexavalente, Cr (VI), comparativement aux ions chromate et dichromate. Il est toxique pour les humains, les animaux et même pour les plantes. Il peut causer des cancers du poumon, du rein et du foie, ainsi que des dommages gastriques. Sa concentration ne doit pas dépasser 0,05 mg/l dans l'eau potable [1]. Pour le cadmium, la limite supérieure de l'eau potable doit être de 0,01 mg/l ou moins [1]. Des études toxicologiques ont également montré que les effets à long terme de l'empoisonnement au cadmium (II) comprennent des lésions rénales et des modifications de la constitution de l'os, du foie et du sang. Les effets à court terme comprennent des nausées, des vomissements, de la diarrhée et des crampes. La minimisation de la production de déchets dangereux et de métaux lourds est donc considérée comme l'un des défis environnementaux les plus importants auxquels le monde est aujourd'hui confronté.

Pour éliminer ces métaux lourds présents dans les effluents industriels, différents procédés peuvent être appliqués tels que précipitation, adsorption, électrodéposition, électrocoagulation, séparation membranaire, extraction liquide, échange d'ions, etc [2,3] et

algues marines (*Ulva lactuca*).

Le but de ce travail est d'évaluer la capacité d'absorption des ions (chrome et cadmium) dans les algues marines vivantes (*Ulva lactuca*). Le choix est à la fois, guidé par des considérations écologiques et économiques qui poussent à rechercher des absorbants naturels, absorbants, ces algues sont abondantes dans la nature et exploitables à l'état brut ou après un simple traitement. Après la saturation, les résidus d'algues seront récupérés et éventuellement incinérés ou stockés dans des endroits appropriés.

Un modèle mathématique élaboré à partir des lois de diffusion d'éléments atomiques dans la matière (loi de Fick en coordonnées cylindriques) a permis d'exprimer la concentration (Cs) des ions en solution en fonction du temps. Les résultats obtenus montre une cohérence totale entre les résultats expérimentaux et ceux théoriques.

I.- Matériels et méthode

1.1.- Récolte des algues

Les algues vertes marines (*Ulva lactuca*) ont été récoltées à température ambiante sur la côte Atlantique Marocaine au niveau de la plage de Rabat (34°03'' de latitude Nord, et 6°46'' de longitude Ouest avec une altitude de 79 m). Le choix des sites de prélèvement est caractérisé par l'abondance de ces algues et par l'absence de rejets industriels ou urbains. Après la récolte, les algues ont été rincées à l'eau de mer puis placées dans des sacs en polyéthylène préalablement rincés à l'eau distillée acidifiée à l'acide nitrique pur. Au laboratoire, les algues sont à nouveau rincées à l'eau distillée et séchées dans une étuve à une température de 70°C durant 48 heures jusqu'à ce que le poids des fibres devienne constant. Une fois séchée, l'algue est broyée, le broyat servira par la suite à réaliser des solutions d'ions du cadmium et du chrome pour étudier l'efficacité de ces algues dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds.

1.2.- Caractérisation de la biomasse algale

Pour mieux comprendre le processus de rétention des cations métalliques, il est caractérisé le broyat d'algues par différentes méthodes physico-chimiques à savoir l'infrarouge à transformée de Fourier, la microscopie électronique à balayage couplée à EDX et la méthode de BET.

Pour l'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'algue est broyé, séché à 70°C pendant 48 h et le broya est analysé par spectrométrie infrarouge afin d'y identifier des groupes fonctionnels à la surface. Les spectres sont enregistrés de 400 à 4000 cm⁻¹.

Pour l'étude de l'influence du pH sur le phénomène d'adsorption, il est préparé une solution de chrome et du cadmium en dissolvant les sels K₂Cr₂O₇ et CdSO₄ dans de l'eau déminéralisée. La composition de la solution initiale est (C_(Cd) = 38,17 mg/l et C_(Cr) = 38,32 mg/l). Cette solution peut être diluée pour obtenir d'autres solutions avec différentes concentrations. Le pH de la solution est ajusté au moyen de solutions de HNO₃ et de NaOH. La capacité de biosorption est donnée par l'équation (1) [4,5]:

$$Q_t = (C_0 - C_t) \frac{V_l}{M_s} \quad (1)$$

Avec:

Q_t : Capacité d'adsorption (mg.g^{-1}),

C_0 : Concentration initiale du métal dans la solution aqueuse.

C_t : Concentrations résiduelles du polluant à l'instant t (mg.l^{-1}).

V_l : Volume de la solution (l).

M_s : Masse de l'adsorbant (g).

2.- Résultats et discussion

2.1.- Analyse IRTF

L'examen des spectres infrarouges montre la présence d'une bande large entre 3000 et 3500 cm^{-1} . Cette zone correspond à l'absorbance des alcools des groupes carboxyle (-COOH) (-C-OH), et les amines (NH) sont capables de fixation de métaux lourds.

L'attribution des bandes d'absorption IR observées sur les spectres, a été faite par comparaison avec la littérature [6-10].

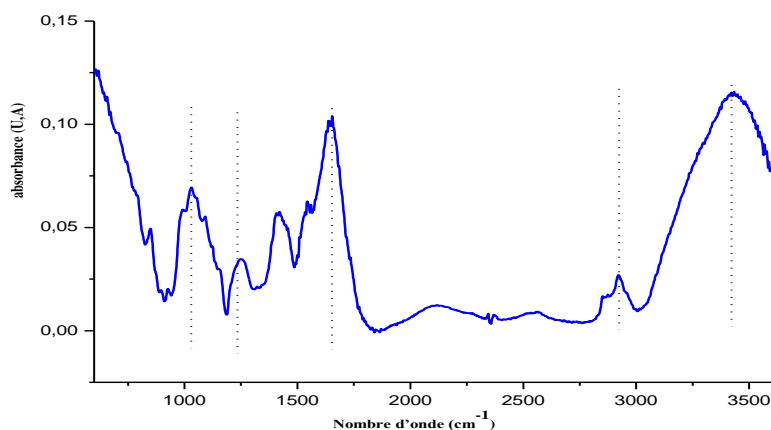


Figure 1.- Spectres FT-IR de différentes formes d'algues: algue verte pure

2.2.- Analyse par MEB

Le support biologique de l'algue (*Ulva latuca*) a été préparé selon un protocole opératoire bien élaboré, la photo1, représente une vue agrandie 2000 fois de l'algue.

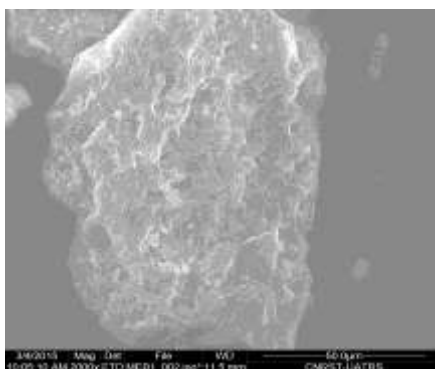


Photo 1.- Agrandissement 2000 fois de l'algue (*Ulva latuca*)

Cette image montre l'existence de structures irrégulières et poreuses et une hétérogénéité des pores sur la surface de l'algue.

2.3.- Effet du pH

En faisant varier le pH de la solution, il se remarque une grande influence du pH sur l'élimination des ions métalliques par adsorption. Pour les deux ions de (Cd) et (Cr), il est fait varier les valeurs de pH de 2 à 8. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 2.

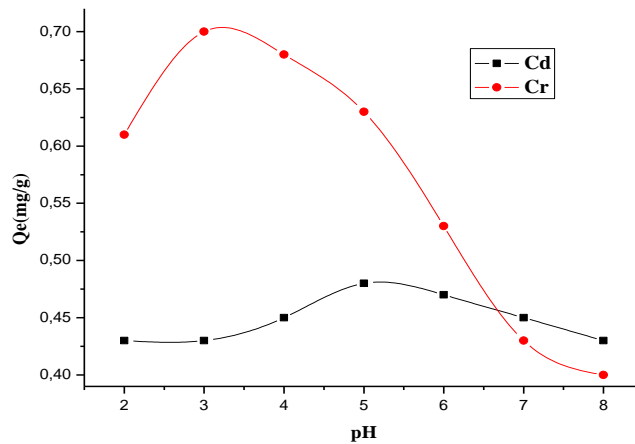


Figure 2.- Effet du pH sur l'adsorption du Cd et Cr

Il se remarque que l'élimination de Cr (VI) augmente jusqu'à pH=3 et pH=5 pour le Cd. Cette adsorption maximale peut s'expliquer par l'importance du degré de protonation de la cellule d'algue. Ceci induit une attraction électrostatique entre la cellule d'algues qui a acquis une charge positive et les anions HCrO_4^- ce qui est conforme à la littérature [11, 12].

2.4.- Cinétique d'adsorption

Les résultats de l'influence du temps de contact sur la rétention du chrome (VI) et Cd(II) sont représentés sur la figure 3.

Les résultats montrent que le cadmium présente une grande affinité, par rapport au chrome, vis-à-vis d'algues vertes *Ulva lactuca*. Cela peut s'expliquer éventuellement par le fait que les espèces des ions de cadmium et de chrome accèdent facilement aux sites d'adsorption.

Modélisation de la cinétique d'adsorption

Modèle du pseudo premier ordre

LAGERGREN (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante [13]:

$$\ln(Q'_1 - Q_t) = \ln(Q'_1) - \frac{1}{2,303} K'_1 t \quad (2)$$

Où :

k'_1 : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre

Q_t : capacité d'adsorption à l'instant t

Q'_1 : capacité d'adsorption à l'équilibre

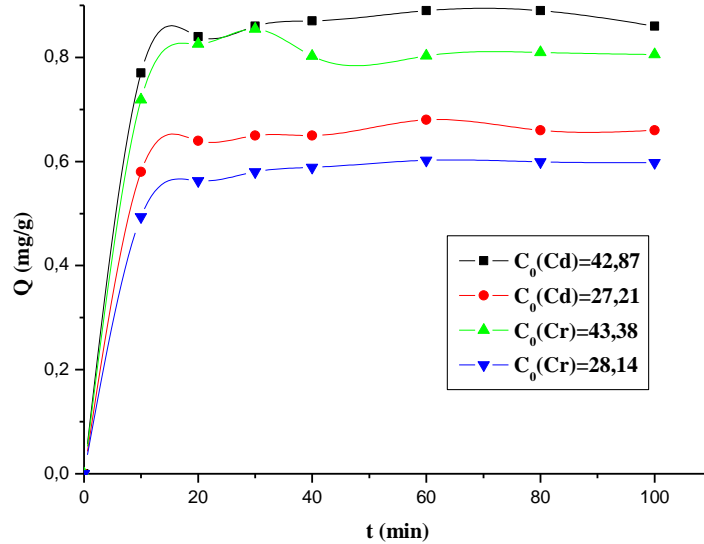


Figure 3.- Cinétique d'adsorption de cadmium et de chrome par l'algue

Modèle du pseudo deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimio-sorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [14]. Il est représenté par la formule suivante:

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{K'_2 Q_2'^2 t} + \frac{1}{Q'_2} \quad (3)$$

Où :

k'_2 : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo deuxième ordre

Q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t

Q'_2 : Capacité d'adsorption à l'équilibre

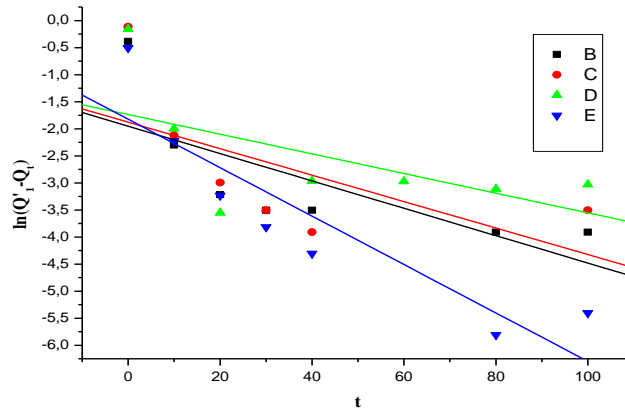


Figure 4.- Cinétique du pseudo premier ordre

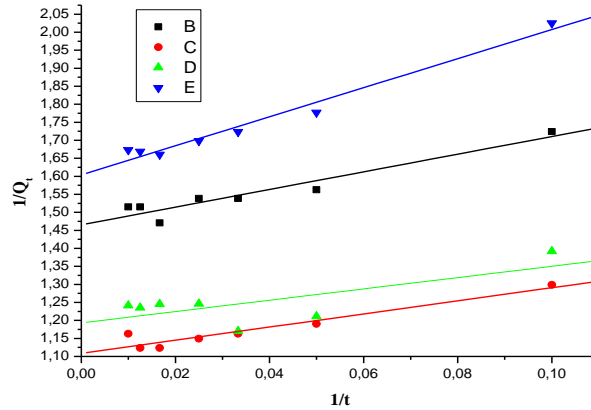


Figure 5.- Cinétique du pseudo deuxième ordre

Pour vérifier la fiabilité de ces modèles cinétiques, les résultats de ces calculs sont regroupés dans le tableau I.

Tableau I.- Paramètres de différentes cinétiques d’adsorption de cadmium et de chrome

Métal ion	Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre		
	Q _m (mg/g)	K _{1,ad}	R ²	Q _m (mg/g)	K _{2,ad}	R ²
Cd (II)	0,15	0,06	0,55	0,90	0,88	0,92
	0,13	0,01	0,16	0,68	0,67	0,92
Cr(VI)	0,15	0,05	0,27	0,84	0,91	0,82
	0,15	0,10	0,81	0,62	0,64	0,97

A partir des résultats obtenus, il est noté une concordance entre la quantité adsorbée à l’équilibre qui est déterminée expérimentalement et celle calculée en utilisant le modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre.

Il est constaté que ce modèle s’applique bien dans le cas des systèmes Cd/algues et Cr/algues, en raison de la valeur obtenue pour le coefficient de corrélation R² qui est proche de l’unité. Par contre, il est constaté que la quantité adsorbée à l’équilibre déterminée expérimentalement diffère de celle donnée par le modèle de pseudo premier ordre.

2.5.- Modélisation mathématique de la diffusion du Cr et Cd dans l’algue

Dans cette partie, il sera décrit le mécanisme de diffusion d’éléments métalliques dans les fibres d’algues. Pour cela il est élaboré un modèle mathématique à partir des lois de Fick. Le modèle utilisé est basé sur le type géométrique des fibres donnée par la microscopie électronique à balayage qui montre que les fibres sont de types cylindriques [15,16] et que la diffusion latérale, par conséquent, seul les coordonnées radiales peuvent jouer un rôle dans cette diffusion, il est obtenu alors l’équation de Fick simplifiée (4) donc l’équation de base est décrite:

$$\frac{\partial C_f(r,t)}{\partial t} = D_{eff} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_f(r,t)}{\partial r} \right) \tag{4}$$

Plusieurs auteurs [17,18] considèrent que le coefficient de diffusion D_{ef} est constant dans le milieu poreux. De plus ces auteurs considèrent que la concentration de l'espèce chimique i adsorbée dans la solution varie linéairement avec sa concentration dans les pores. Cette dernière condition est décrite par l'équation 5:

$$C_f(r,t) = k_{id} \cdot C_s(t) \quad (5)$$

Où

- K_{di} : Coefficient de partage en (l.kg-1)
- C_s : Concentration des ions en solution
- C_f : Concentration des ions dans les fibres

Dans ces conditions, l'équation 4 devient

$$K_{id} \frac{\partial C_s(t,t)}{\partial t} = D_{eff} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_f(t,t)}{\partial r} \right) \quad (6)$$

Il est considéré la diffusion des ions dans le corps cylindrique de rayon R (fig. 6) [16,17], avec les conditions citées ci-dessous :

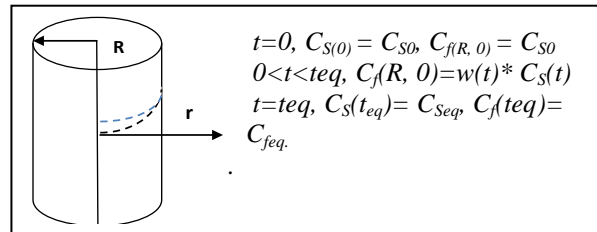


Figure 6.- Evolution des la concentration des ions métallique dans la fibre

La résolution analytique de l'équation (6) dépend des conditions aux limites et initiales qui sont définis comme suit :

- 1) la concentration initiale des ions métalliques en solution à $t = 0$, est $C_s(0) = C_{s0}$.
- 2) la concentration des ions métalliques dans les fibres d'algues à $t = 0$ et pour $r=0$ est $C_f(0,0) = 0$.
- 3) la concentration des ions métalliques dans les fibres d'algues à $t = 0$ et pour $r= R$ est $C_f(r, 0) = C_{s0}$.
- 4) la concentration des ions métalliques dans les fibres à chaque $t = teq$ (t à l'équilibre) et pour $r = R$ est $C_f(R,t) = w(t).C_s(t)$.
- 5) la valeur initiale du coefficient à $t = 0$ est $w(0) = 1$ est basée sur la condition (3).
- 6) la concentration des ions métalliques en solution à l'équilibre $t = teq$ est $C_s(teq) = C_{seq}$.
- 7) la concentration des ions métalliques dans les fibres d'algues à $t = teq$ est $C_f(teq) = C_{feq}$ [où $C_{feq} = (C_{s0} - C_{seq})$ la concentration en ions dans fibres a l'équilibre].

La solution générale de l'équation de diffusion est possible en utilisant la méthode de séparation des variables, l'équation de Bessel ainsi par transformation de fourrier, en posant:

La solution de l'équation est (7):

$$C_f(r,t) = C_0 - e^{-\lambda^2 t} \{C_1 J_0(ra) + C_2 N_0(ra)\} \quad (7)$$

Avec ; $-\lambda^2 t = \ln(C_s / C_0)$
 $J_0(ra)$ et $N_0(ra)$ la fonction de Bessel.

La solution finale de l'équation de diffusion en fonction de temps et de rayon pour $r = 0$, $J_0(0)=1$ est représentée dans l'équation 8;

$$C(r) = C_{Feq} - e^{-\lambda^2 t} C_1 \left[1 - \frac{(r.a)^2}{4} + \frac{(r.a)^4}{64} - \frac{(r.a)^6}{2304} \right] \quad (8)$$

Où
 C_1 : est une constante déterminée à partir de la condition 2 et l'équation 7.

L'expression de C_1 :

$$C_1 = \frac{C_{Feq} - C_0}{1 - \frac{(r.a)^2}{4} + \frac{(r.a)^4}{64} - \frac{(r.a)^6}{2304}} \quad (9)$$

D'après les équations 8 et 9 en obtient l'équation 10:

$$C_F(r, t) = C_{Feq} - (C_{Feq} - C_{S0}) e^{-\lambda^2 t} \quad (10)$$

D'après la condition 4 et l'équation 10, on obtient l'équation 11:

$$C_s(r, t) = w^{-1}(t) [C_{Feq} - (C_{Feq} - C_{S0}) e^{-\lambda^2 t}] \quad (11)$$

Selon la condition 4 et l'équation 11, le paramètre $w(t)$ s'exprime par l'équation 12:

$$w(t) = \frac{C_{Feq} - (C_{Feq} - C_{S0}) e^{-\lambda^2 t}}{C_{S0} - (C_{S0} - C_{Seq}) e^{-\lambda^2 t}} \quad (12)$$

En combinant l'équation 12 avec l'équation 11, on obtient la relation de la concentration résiduelle des ions métalliques qui s'exprime (13):

$$C_s = C_{S0} - (C_{S0} - C_{Seq})(1 - e^{-\lambda^2 t}) \quad (13)$$

Cette équation (V.18) sera confrontée avec les données expérimentales de la cinétique d'adsorption.

La présente étude menée a permis de simuler le phénomène de transport des ions de cadmium et de chrome dans la biomasse algale et cela dans des conditions parfaitement contrôlées.

Dans ces conditions, les résultats obtenus sont représentés respectivement pour $C_0 = 42,87$ mg/l pour le cadmium et $C_0 = 38,28$ mg/l pour le chrome (figure 7).

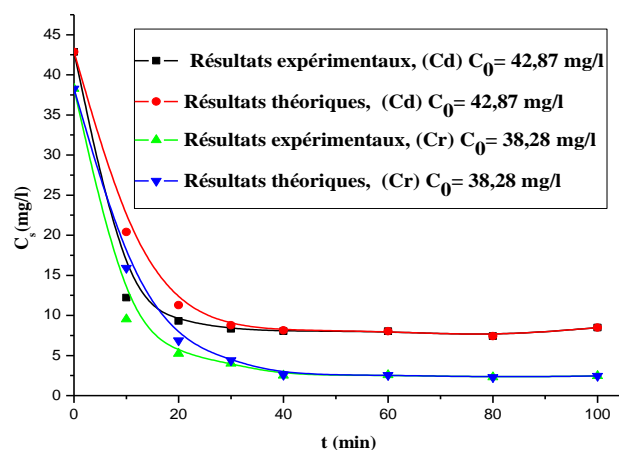


Figure 7.- Evolution théorique et expérimentale de la concentration de cadmium (II) et de chrome dans la solution

Conclusion

L'étude de l'effet de la température sur le phénomène d'adsorption du chrome (Cr) et du cadmium (Cd) par la biomasse algale a montré que celle-ci est favorisée par une température $T=20^{\circ}\text{C}$ et que pour cette température les adsorptions du cadmium et du chrome augmentent durant les premiers 60 min avec $Q_t= 3,02 \text{ mg/g}$ pour Cd et $Q_t=1,06 \text{ mg/g}$ pour Cr pour atteindre la saturation pour un temps supérieur à 60min.

Cette adsorption est favorisée par des pH compris entre 5 et 6 pour le cadmium (Cd) et par un pH égal 3 pour le Chrome (Cr).

Pour pouvoir élaborer un modèle capable de décrire ce phénomène d'adsorption, il est testé plusieurs modèles (Freundlich, Langmuir, Temkin et Dubinin-Radushkevich), les résultats obtenus ont montré que le modèle de Langmuir est bien adapté pour décrire le phénomène d'adsorption étudié.

La modélisation de la cinétique par les modèles de pseudo premier ordre et de pseudo deuxième ordre d'adsorption pour les différentes concentrations initiales, a permis de déterminer les paramètres Q (quantité adsorbée), K (constant de vitesse) et R^2 (coefficient de corrélation). Les résultats obtenus montrent une concordance entre la quantité adsorbée à l'équilibre déterminée expérimentalement et celle calculée par utilisation du modèle de la cinétique du deuxième ordre. On remarque que ce modèle s'applique bien dans le cas de notre système binaire (Cd/algues ou Cr/algues) et cela en raison des valeurs du coefficient de corrélation R^2 qui est proche de l'unité.

Pour décrire l'évolution de la concentration du chrome et du cadmium en solution et dans la biomasse algale en fonction du temps, il est élaboré un modèle à base des lois de diffusion d'éléments atomiques dans la matière. En tenant compte des conditions aux limites et initiales, la résolution analytique de deuxième loi de Fick en coordonnées cylindriques a permis de déduire la concentration des ions en solution en fonction du temps.

Références

- [1].- Normes de qualité de base pour les eaux de surface (données de IBGE: "L'eau à Bruxelles" Novembre 2005).

- [2].- Bishnoi N. R., Kumar R., Kumar S., Rani S., 2007.- Biosorption of Cr(III) from aqueous solution using algal biomass *Spirogyra* spp. *J. Hazard. Mater*, 145: 142–147.
- [3].- Asnaoui H., Khalis M., Laaziri A., Elbougarrani O., 2014.- Decontamination of solution of chromium (VI) by marine algae (*Ulva-lactuca*)». (*IJIRAE*) N°6: 2349–2163.
- [4].- Asnaoui H., Khalis M., Laaziri A., Elbougarrani O., 2015.- Study of the equilibrium of uptake and biosorption of cadmium (II) by algae marine *Ulva lactuca*. *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (7): 1907-1913.
- [5].- Yun Y.-S., Park D., Park J. M., Volesky B., 2001.- Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass, *Environ. Sci. Technol.* 35: 4353-4358.
- [6].- Bertrand D., Dufour E., 2006.- La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques. Edition Lavoisier, 660p.
- [7].- Feng D., Aldrich C., 2004.- Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima*, 73: 1-10.
- [8].- Vilar V. J. P., Valle Jose A. B., Bhatnagar A., Santos C. J., Selene Guelli M. A., De Souza U., Antonio Augusto U., De Souza C. M. S., Botelho A.R., 2012.- Boaventura Insights into trivalent chromium biosorption onto protonated brown algae *Pelvetia canaliculata*: Distribution of chromium ionic species on the binding sites. *Chemical Engineering*, Pp 200–202;140–148.
- [9].- Sheng P.X., Ting Y.-P., Chen J.P., Hong L., 2004.- Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *J. Colloid Interface Sci.* 275: 131–141.
- [10].- Asnaoui H., Khalis M., Laaziri A., SD.- Kinetics and mechanism of removal of chromium (VI) by adsorption on *Ulva lactuca* algae. *Mor. J. Chem.*, 6671(Submitted).
- [11].- Asnaoui H., Khalis M., Laaziri A., 2015.- Study the kinetics and isotherm of adsorption of cadmium (II) from aqueous solutions onto *Ulva lactuca* algae." *Water Science and Technology*, 72: 1505-1515.
- [12].- Chen H., Wang A.Q., 2007.- Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto Palygors kiteclay. *ColloidInterf. Sci.*, 307: 309–316.
- [13].- Ho Y.S., Wase D.A.J., 1996.- Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environ. Technol.*, 17: 71–77.
- [14].- Marija V E; Biljana P.; Ana K.; Ivana Pajic L.; Mirjana K.; Zoran L.; Mila L., 2014.- Carbon materials from waste short hemp fibers as a sorbent for heavy metal ions: Mathematical modeling of sorbent structure and ions transport. *Chemical Engineering Journal*, 235: 284–292.

- [15].- Asnaoui H., Khalis M., 2016.- Determination of diffusion parameters and biosorption of cadmium in aqueous solution using algae. *Separation science and technology*, 52, 34-65, SSN: 0149-6395
- [16].- Choi J.W., Oscarson D. W., 1996.- Diffusive transport through compacted Na- and Cabentonite. *Journal of Contaminant Hydrology*, 22: 189-202.
- [17].- Melkior T., Mourzagh D., Yahiaoui S., Thoby D., Alberto J. C., Brouard C., Michaud N., 2004.- Diffusion of an alkaline fluid through clayey barriers and its effect on the diffusion properties of some chemical species, *Applied Clay Science*, 26 ; 99-107.