

MECANISME DE TRANSFERT DES IONS ORTHOPHOSPHATES A TRAVERS UNE MEMBRANE DE NANOFILTRATION EN MODE D'ÉCOULEMENT TANGENTIEL DISCONTINUE.

ABDENABI ABIDI ^(1,3), ABDELOUAHAD CHALA ⁽²⁾, MURIELLE RABILLER-BAUDRY ⁽³⁾

¹Département de Génie des procédés, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie.

²Laboratoire de physique des couches minces et applications, Université de Biskra, Algérie.

³Université de Rennes1, Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226, CNRS, ENSCR, UEB. France

RESUME

Dans le cadre de la compréhension des mécanismes de transfert des ions orthophosphates à travers une membrane de nanofiltration de type Nanomax-50, une étude des comportements des rétentions des solutions simples a été menée en fonction de la vitesse d'écoulement tangentiel et de la concentration. Le comportement des membranes chargées vis-à-vis d'un ion particulier peut être sensiblement affecté par la présence d'autres ions dans la solution d'alimentation. Dans cette optique, des expériences de nanofiltration ont été menées sur des solutions modèles de sels à diverses proportions. Ces mélanges étaient élaborés à partir d'une solution initiale de dihydrogénophosphate de sodium NaH_2PO_4 et d'hydrogénophosphate disodique Na_2HPO_4 que l'on supplémentait par des chlorures de sodium. L'effet de pH sur la rétention des ions H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et Cl^- a été examiné en solution mixtes.

MOTS CLES: Nanofiltration, Membrane chargée, Orthophosphates, Chlorures, pH

1 INTRODUCTION.

Les analyses physico-chimiques effectuées sur les eaux résiduaires urbaines et industrielles dans la région méditerranéenne de l'Est algérien (Annaba) ont révélée la présence des espèces phosphatées en forte teneur [1]. La norme Algérienne préconisée est souvent dépassée en particulier dans les eaux de rejet industrielle du complexe des engrais phosphatés *FERTIAL* [2]. Si la réponse à ce problème réside dans le traitement à l'origine des sources responsables de cette émission excessive, il apparaît nécessaire de mettre en place, dans le même contexte, des actions curatives à des fins éco-efficaces.

La demande croissante de l'utilisation des phosphates fait que celles-ci deviennent une ressource naturelle rare [3]. Plusieurs études de recherche ont été menées pour explorer sur le plan pratique et économique la récupération de ces espèces à partir des eaux résiduaires urbaines et industrielles chargées en phosphates de façon à générer un produit utilisable [4-5]. En outre, l'eau déversée devrait respecter les directives environnementales par exemple, selon les directives algériennes, la concentration du phosphate dans l'eau déversée devrait être moins de 0.15 mg/l [6].

Face aux méthodes de traitements conventionnelles, Les procédés à membrane pourrait présenter une alternative intéressante. Les techniques séparatives à membranes se développent considérablement depuis quelques années. Les

membranes sont de plus en plus performantes et remplacent progressivement les domaines réservés de la distillation, de l'adsorption, de l'échange d'ions ou des traitements chimiques. La diversité croissante des techniques membranaires nécessite de cibler et d'adapter les membranes et les procédés de séparation à chaque demande spécifique. La technique la plus récente, la moins coûteuse et la plus facile à mettre en œuvre reste la nanofiltration(NF). Ses possibilités résident dans sa capacité à séparer sélectivement des espèces de petite taille électriquement chargées et/ou des espèces moléculaires neutres. Elle a déjà montré son efficacité dans l'élimination d'une large variété de composés présents dans l'eau (matière organique dissoute [7], les fluorures [8], les nitrates [9], bicarbonate [10], nickel [11] et zinc [12]). Elle présente de nombreux avantages dont celui d'opérer dans une gamme de pressions inférieure à celle de l'osmose inverse réduisant ainsi les dépenses énergétiques [13].

La nanofiltration (NF) s'annonce intéressante pour la rétention sélective des phosphates, quelques auteurs ont testé avec succès le bon rendement de séparation sur des membranes de type NF [14-15]. Une étude préliminaire a été menée au laboratoire des sciences chimiques de Rennes au sein de l'équipe chimie et ingénierie des procédés (C.I.P) sur la caractérisation d'une membrane organique commerciale spiralée (Nanomax-50) a permis d'identifier la taille des pores et la perméabilité hydraulique de la membrane. Ensuite l'influence des conditions opératoires

(pression transmembranaire appliquée, force ionique, pH ...) sur la rétention des ions orthophosphates avec des compositions simples des solutions à traiter (pour des concentrations en relation avec celles des eaux réelles) [16].

Nous fournissons dans cet article un aperçu sur la séparation par membrane appliquée à la valorisation et la dépollution d'effluents spécifiques chargés en phosphates présents dans les eaux résiduaires urbaines et industrielles. Nous étudions la rétention des anions orthophosphates H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} par nanofiltration qui présentent la particularité d'être des espèces de charges variables en fonction du pH et dont les formes sont interdépendantes à travers les constantes d'acidité de l'acide phosphorique: $\text{pKa}_1=2.1$, $\text{pKa}_2=7.2$ et $\text{pKa}_3=12.4$. La présente étude examine aussi la sélectivité d'une membrane commerciale de nanofiltration, de type Nanomax-50 (Millipore) pour le transfert des orthophosphate. Pour cela, des expériences ont été effectuées sur des solutions synthétiques de complexité croissante (solutions simples et mixtes en ions pour différentes concentrations) afin de caractériser l'influence des cations associés aux anions et comprendre l'identité des mécanismes de transfert qui régissent ces anions et souligner les interactions possibles dans la matrice expérimentale.

Les expériences ont été réalisées en utilisant diverses solutions de sels de phosphates. Avec des mélanges binaires, nous étions intéressés à l'effet de la vitesse d'écoulement tangentiel et la concentration. En mélanges ternaires nous avons étudié l'effet de pH afin de révéler les interactions possibles entre les orthophosphates et d'autres ions en solution.

Cette approche a été choisie afin d'identifier progressivement les divers facteurs impliqués dans la rétention des orthophosphates par nanofiltration à savoir les propriétés de la membrane (charge de surface, hydrophobicité, porosité) ainsi que les spécificités chimiques des solutés.

2 MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 Protocole opératoire

La membrane de nanofiltration utilisée est une membrane organique spiralée composite de type Nanomax-50 (Millipore) de surface filtrante 0.37 m^2 et un seuil de coupure $\text{MWCO} = 350$ daltons. Elle possède un support mécanique macroporeux en polyester, un support mécanique microporeux en polysulfone et une couche active en polybenzamide. Les expériences de filtration ont été réalisées sur un pilote de laboratoire (figure.1) de marque Millipore proscala de capacité 12 L sur des solutions de sels inorganique (NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , NaCl) (Merck et Acros organics) en mode discontinue avec un retour total du retentât et du perméat vers le bac d'alimentation à une vitesse d'écoulement de 380 L.h^{-1} , un intervalle de pression allant de 2 à 10 bars et une température de $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$. L'influence du pH a été étudiée entre $\text{pH} = 3$ et $\text{pH} = 12$ en utilisant une solution de H_3PO_4

de 100 mg.L^{-1} dont la basicité a été ajustée par addition de NaOH . Le suivi analytique des anions a été effectué par chromatographie ionique avec détection conductimétrique (DIONEX).

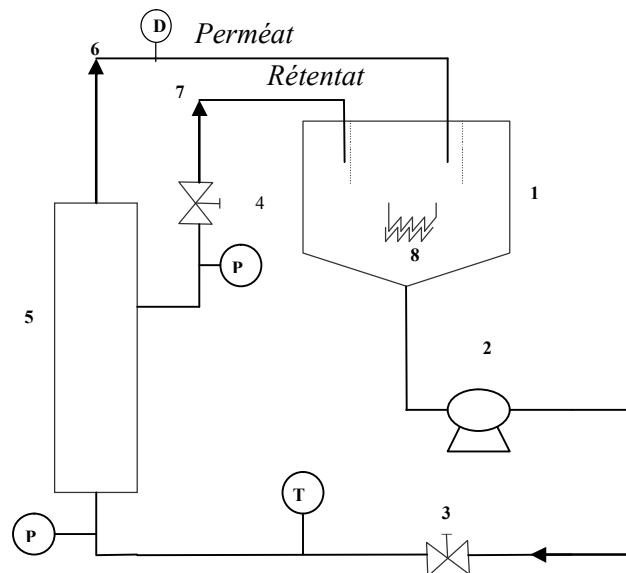


Figure1: Schéma synoptique du pilote de nanofiltration

1. Bac d'alimentation. 2. Pompe volumétrique. 3 et 4. Vannes de régulation de pression. 5. Module de nanofiltration. 6. Recirculation de perméat. 7. Recirculation de retentat. 8. Echangeur de chaleur. D. Débitmètre. P. Capteur de pression. T. Capteur de température

2.2 Exploitation des résultats

Les paramètres pris en compte sont:

- le flux de perméation, déduit des mesures expérimentales du volume (ΔV) recueilli dans un intervalle de temps (Δt) fixé donné par l'équation:

$$J_v = \frac{\Delta V}{(\Delta t \times S)}$$

- Dans laquelle S représente la surface de la membrane; le taux de rétention observé, calculé à partir de la relation suivante:

$$TR = 1 - \frac{C_p}{C_o}$$

Dans laquelle C_p et C_o désignent respectivement la concentration dans le perméat et la concentration initiale.

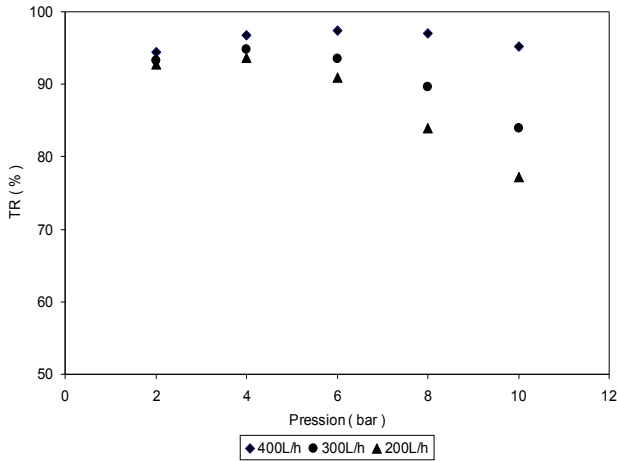


Figure 2: Effet de trois débits de recirculation (200, 300 et 400 L.h⁻¹) sur le taux de rétention d'une solution de Na₂HPO₄ (100 mg (PO₄³⁻).L⁻¹).

3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Effet de la vitesse d'écoulement tangentiel

L'influence du débit de recirculation, qui équivaut à celle de la vitesse d'écoulement tangentiel, sur le flux de perméat et sur le taux de rétention a été étudiée avec des solutions de NaH₂PO₄ et Na₂HPO₄ à 100 mg (PO₄³⁻).L⁻¹. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 2, 3, 4 et 5 respectivement.

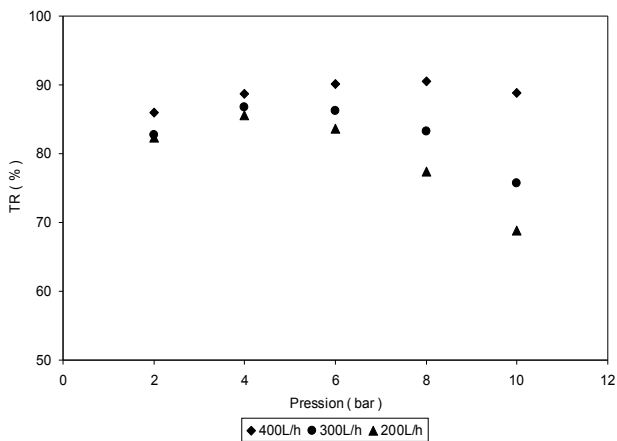


Figure 3 : Effet de trois débits de recirculation (200, 300 et 400 L.h⁻¹) sur le taux de rétention d'une solution de NaH₂PO₄ (100 mg (PO₄³⁻).L⁻¹).

Le flux du perméat augmente linéairement avec la pression et ne subit pas d'influence du débit de recirculation. Il reste pratiquement indépendant de la vitesse tangentielle et dépend exclusivement de la pression transmembranaire. Le même résultat a été trouvé par Afonso et al. [17], Gomez et al. [18] et Ben Farèse et al. [12]. En revanche, une augmentation de cette vitesse conduit à une augmentation du taux de rétention. En effet, plus la vitesse d'écoulement

tangentiel est faible, plus les interactions membrane - soluté seraient facilitées. C'est pourquoi, pour une faible vitesse, la quantité de soluté à pénétrer dans le pore est élevée. Dans ce cas de figure, lorsque les forces d'entraînement dans le pore deviennent plus fortes que les forces de surface, la rétention diminue rapidement comme cela a été démontré précédemment. Par contre, pour une vitesse d'écoulement tangentiel élevée, l'entraînement du soluté vers le retentat serait plus important et la quantité de soluté pénétrant dans les pores de la membrane est réduite. Plus cette quantité de soluté dans le pore est faible, moins la pression (forces d'entraînement) est influente car les forces de surface seraient, dans ce cas, plus efficaces. On note que dans le reste de notre étude et afin de s'affranchir de son influence, la vitesse d'écoulement tangentielle a été maintenue constante à un débit d'alimentation de 280 L/h.

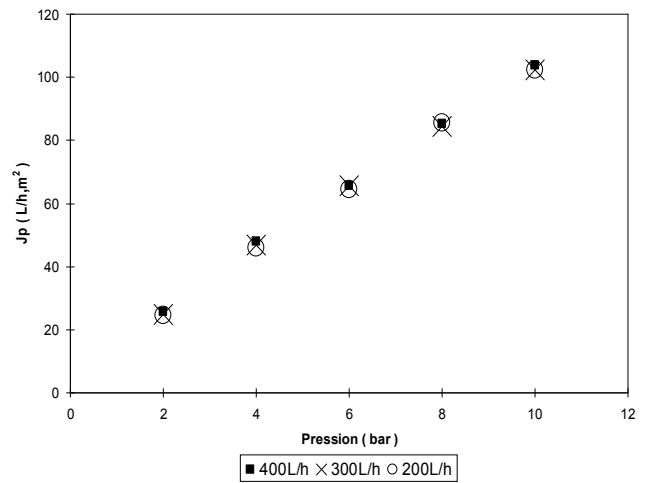


Figure 4: Effet de trois débits de recirculation (200, 300 et 400 L.h⁻¹) sur le flux du perméat d'une solution de NaH₂PO₄ (100 mg (PO₄³⁻).L⁻¹).

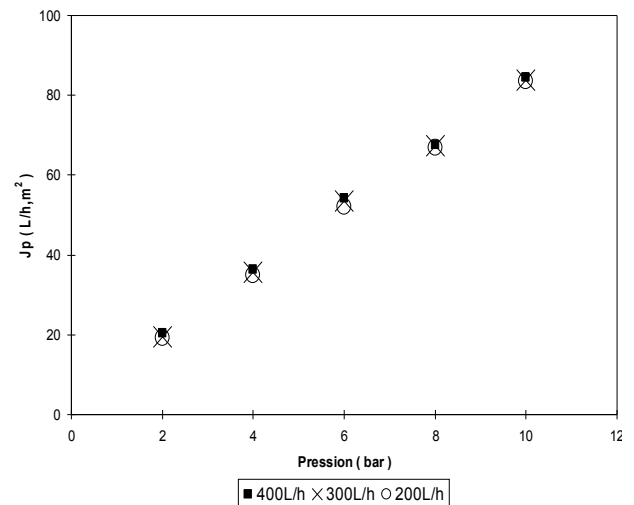


Figure 5: Effet de trois débits de recirculation (200, 300 et 400 L.h⁻¹) sur le flux du perméat d'une solution de Na₂HPO₄ (100 mg (PO₄³⁻).L⁻¹).

3.2 Effet de la concentration

L'étude de l'influence de la concentration d'alimentation a été effectuée sur des solutions salines de Na_2HPO_4 et NaH_2PO_4 à différentes concentrations 20 ppm, 100 ppm et 1000 ppm. Les figures 6 et 7 illustrent l'évolution du taux de rétention des ions orthophosphates H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} en fonction du flux de perméat volumique à la pression transmembranaire appliquée et une température de 25 °C.

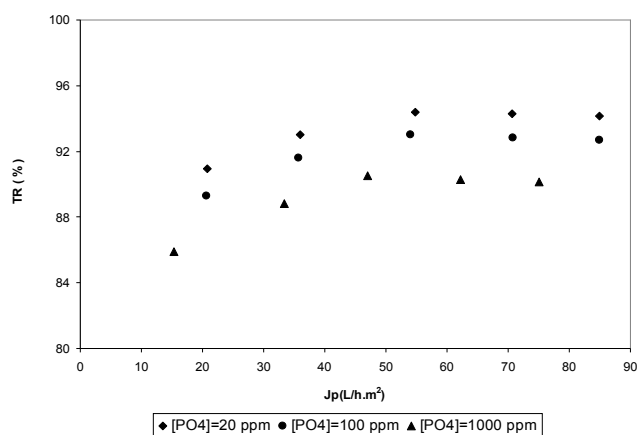


Figure 6: Variation du taux de rétention des ions H_2PO_4^- en fonction de la pression pour trois concentrations différentes en PO_4^{3-} .

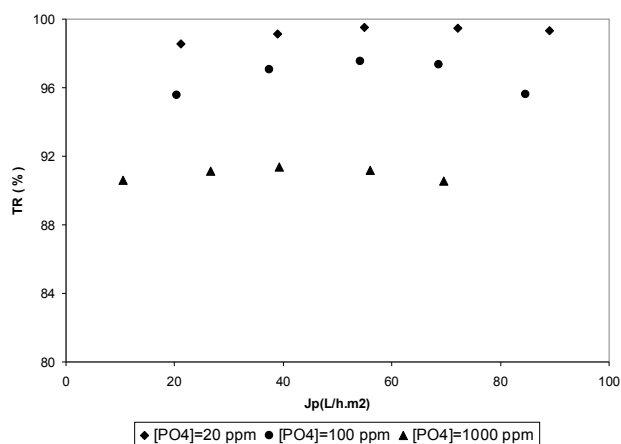


Figure 7 : Variation du taux de rétention des ions HPO_4^{2-} en fonction de la pression pour trois concentrations différentes en PO_4^{3-} .

Lorsque la concentration augmente, le flux de perméat augmente aussi et stabilise dans un premier temps puis il termine par une diminution apparente. Les figures montrent aussi que l'augmentation de la concentration s'accompagne d'une diminution de la rétention des sels. L'effet de la concentration sur la rétention des orthophosphates se manifeste par une diminution du taux de rejet des anions H_2PO_4^- de [94%→91%] à pH = 8.5 et des anions HPO_4^{2-} de [99%→91%] (figure 8) et (Tableau 1).

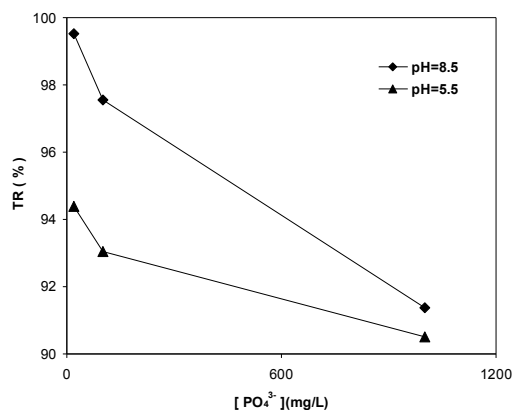


Figure 8: Effet de la concentration sur la rétention des orthophosphates NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4 à une pression de 6 bar

Tableau1: Valeurs des taux de rétention des solutions des sels d'orthophosphates NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4 à une pression de 6 bar pour plusieurs concentrations.

Conc (mg/L)	TR (%) NaH_2PO_4	TR (%) Na_2HPO_4
20	94.38	99.51
100	93.04	97.56
1000	90.5	91.37

Ce résultat peut être attribué à la diminution du flux à la pression osmotique. Celle-ci augmente lorsque la concentration dans l'alimentation augmente. Elle s'oppose à l'écoulement du fluide de l'alimentation vers l'extérieur et provoque donc une diminution du flux volumique. Même résultat a été obtenu par Paugam et al [9]. Cependant on a attribué la diminution du flux en fonction de la concentration au fait que lorsque la concentration augmente, cela induit une diminution de l'action de la charge électrostatique de répulsion, permettant le passage d'un plus grand nombre d'ions dans les pores, d'où une diminution de la dimension apparente des pores par simple gêne stérique conduisant ainsi à une réduction de la perméabilité de la membrane. Des résultats similaires ont été trouvés par [19]; ils attribuent ce constat au phénomène d'exclusion de Donnan, qui est observé lors de filtrations effectuées sur des membranes chargées. En effet, l'exclusion de Donnan globalise les interactions entre les forces d'attraction et de répulsion exercée par les co-ions, les contre-ions et la charge fixe lors de l'augmentation de la concentration de la solution de l'alimentation il y a neutralisation proportionnelle des charges fixes du matériau, donc une diminution du potentiel de Donnan.

4 EFFET DE PH

La membrane Nanomax-50, comme la plupart des membranes commerciales de nanofiltration, peut être considérée comme chargée. En effet, sa couche active est constituée en un polyamide aromatique. L'hydrolyse

partielle de ce composé va créer des groupes de type acide carboxylique RCOOH ($\text{pK}_{a1}=3,5$) et amine ANH_2 ($\text{pK}_{a2}=6,3$) qui peuvent s'ioniser en fonction du pH. Le degré d'ionisation est une fonction du pH de la solution nanofiltrée qui fait référence au point isoélectrique, $\text{pI}=4,9$. Celle-ci correspond à la valeur de pH pour lequel la charge électrique des cations fixes neutralise globalement celle des anions.

Le degré d'ionisation des groupes membranaires est fonction du pH des solutions nanofiltrées, suivant qu'il est supérieur ou inférieur au pI manifeste l'intensité et la nature des interactions avec la membrane. De même, le pH des solutions modifie les caractéristiques mécaniques et dimensionnelles du polymère, qui est plus expansé lorsque ses groupements sont ionisés.

Le pH et la nature des ions en solution ont des effets prépondérants sur la sélectivité observée de la membrane Nanomax-50 étudiée. Les orthophosphates présentent la particularité d'être des espèces de charges variables en fonction du pH et dont les formes sont interdépendantes à travers les constantes d'acidité de l'acide phosphorique: $\text{pK}_{a1}=2,1$, $\text{pK}_{a2}=7,2$ et $\text{pK}_{a3}=12,4$. L'effet du pH sur la nanofiltration des orthophosphates en mélange simple a été étudié par Abidi et al. [16] et Ballet et al. [14]. Ce paramètre peu influencer les propriétés de la membrane et les spécificités chimiques des solutés par la distribution des molécules à l'interface des pores membranaires et de la solution, couplé à la théorie de Donnan.

L'étude de l'influence du pH a été réalisée pour une solution d'acide phosphorique dont la concentration est de 100 mg L^{-1} en présence d'une solution de NaCl dont la concentration en ions chlorures est de $200 \text{ mg (Cl}^{-}\text{).L}^{-1}$, sous une pression de 10 bars. La température était fixée à $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, le débit de recirculation à 280 L.h^{-1} . L'acidité de cette solution a été ajustée par addition de soude NaOH. L'évolution de la rétention des ions orthophosphates et chlorures dans de solutions modèles mixtes est présentée sur la figure 9. La discussion des résultats obtenus, va être effectuée sur la base des trois cas d'ionisation des groupes membranaires distingués selon le pH de la solution:

pH > 5 (pH supérieur au pI)

La membrane Nanomax-50 étant chargée négativement, du fait de l'ionisation des groupes RCOO^{-} , les co-ions, c'est-à-dire les anions de la solution, gouvernent la rétention des ions, car ils ne peuvent traverser aisément la membrane du fait d'interactions répulsives avec les groupes membranaires. Les co-ions divalents, tels le HPO_4^{2-} , sont mieux retenus que les co-ions monovalents $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$ et Cl^{-} , car leur forte charge négative les maintient à distance des pores. En revanche, les co-ions monovalents de plus forte mobilité ionique ont des rétentions plus faibles: ainsi, pour un même cation associé Na^{+} , la rétention du Cl^{-} est plus faible que celle du $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$, l'évolution du pH par rapport aux pK_a de l'acide phosphorique génère les différentes formes d'orthophosphates et la rétention se manifeste au diapason de cette variante, en effet aux pH compris entre 6

et $\text{pK}_{a2}=7,2$ les orthophosphates existent sous la forme $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$ et H_3PO_4 avec un taux de rejet de l'ordre de 82% et 11% respectivement.

Le taux de rejet des orthophosphates progresse et atteint 97 % sous forme d'anions $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$, les ions $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$ sont de plus en plus rejetés par la membrane, ce qui entraîne une augmentation de leur taux de rétention, ce constat reste visible pour des $\text{pH} > \text{pK}_{a2}$ avec une coexistence égale des deux formes de phosphates $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$ ($\text{R}=98\%$) et HPO_4^{2-} ($\text{R}=98\%$) dans le retentat au $\text{pH}=10,23$ et au-delà de cette valeur c'est la forme divalente des anions orthophosphates HPO_4^{2-} qui domine avec une rétention de l'ordre de 98% l'augmentation du pH, lorsqu'il est supérieur au point isoélectrique, conduit aussi à une élévation de la charge négative de la membrane; ce sont alors les ions chlorures qui sont de plus en plus rejetés par la membrane, ce qui se traduit par une augmentation de leur taux de rétention jusqu'à une valeur maximale de l'ordre de 56,5 %.

4 < pH < 5 (pH proche du pI)

Les rétentions des orthophosphates par la membrane Nanomax-50 dans la solution mixte sont proches de celles déterminées dans la solution simple. Ceci laisse poser qu'au point isoélectrique de la membrane, les groupes anioniques de la membrane n'étant que faiblement ionisés, les phénomènes d'exclusion observés se limiteraient à une exclusion stérique. En revanche, à son point isoélectrique, la membrane présente une charge nette nulle, mais celle-ci résulte d'un équilibre entre groupes ionisés A-NH_3^{+} et R-COO^{-} . En effet les résultats présentés sur ces figures mettent en évidence un minimum de rétention des ions chlorures à une valeur proche du point isoélectrique les résultats obtenus (figure 9) montrent que les valeurs du taux de rejet des orthophosphates augmentent de 40% à 80% lorsque le pH de la solution varie de 2,9 à 5,9 se changement reflète une fluctuation de signe (positive/négative) de la membrane au point isoélectrique ($\text{pI}=4,9$). Il serait alors l'effet tamis, principalement qui régirait la sélectivité de la membrane en raison de l'encombrement stérique induite par la taille de soluté,

pH < 4 (pH inférieur au pI)

La membrane est positivement chargée Il en découle une remontée de la rétention globale en ions chlorures Cl^{-} ($\text{R}=49,36$), des effets d'exclusion ionique entre Na^{+} et les groupes A-NH_3^{+} s'ajoutant aux effets d'exclusion stérique. La lecture dans les valeurs du diagramme montre que pour des $\text{pH} < 4$ les orthophosphates sont retenus sous la forme H_3PO_4 $\text{R}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 40 \%$ et une rétention négative des anions phosphates monovalents $\text{R}(\text{H}_2\text{PO}_4^{-}) = -5 \%$ pour compenser le déséquilibre de charges créé entre la solution et la membrane, lorsque le pH diminue. La charge positive de la membrane augmente et les ions Na^{+} sont de plus en plus rejetés par les groupes A-NH_3^{+} de la membrane, Les co-ions monovalents, bien que repoussés par les cations divalents à la membrane, traversent la membrane à un niveau supérieur à celui de leur concentration dans le

retentât, de manière à compenser le déséquilibre de charges. Cette transmission se fait simultanément à celle des contre-ions, de manière à satisfaire à la condition d'électroneutralité.

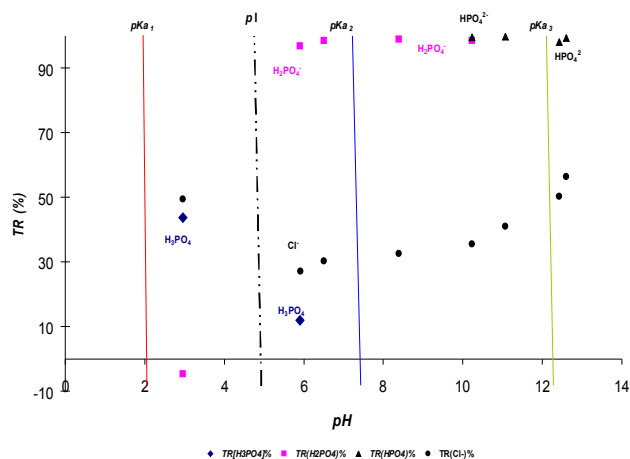


Figure 9: Taux de rétention des différentes espèces d'orthophosphates et chlorures dans une solution mixte en fonction de pH.

5 CONCLUSION

Le transfert des orthophosphates à travers la membrane Nanomax-50 se fait par un double mécanisme l'un physique par convection et l'autre chimique par diffusion. La sélectivité ou le partage entre les différents anions d'orthophosphates est régi par un couplage entre l'effet stérique et une exclusion électrostatiques. La présente étude souligne l'influence des paramètres tels que les caractéristiques de corps dissous, l'interaction de membrane-corps dissous, et l'interaction de corps dissous-corps dissous par rapport aux paramètres apparents tels que la vitesse d'écoulement tangentielle, la concentration et le pH. En fait, la rétention est tributaire d'un rapport entre des forces d'entraînement vers le retentât illustrée par l'effet du débit de recirculation, une force d'entraînement vers le perméat illustrée par l'effet de la pression transmembranaire, une force de surface traduisant l'interaction membrane-soluté illustrée par l'effet de la concentration et de la nature des contre-ions. En jouant sur les paramètres opératoires, il est possible de privilégier l'un ou l'autre des deux mécanismes.

Les mécanismes de transfert d'ions proposés dans cette étude devraient permettre une meilleure compréhension de la sélectivité observée lors de la nanofiltration. Il apparaît toutefois nécessaire de valider ces résultats par des études sur des solutions de complexité croissante, avant de pouvoir les transposer réellement sur des effluents résiduels. La nanofiltration est donc une technique particulièrement complexe sur le plan fondamental, alors qu'elle est plus facile à mettre en œuvre, sur le plan technique, puisqu'elle permet de travailler à des pressions plus faibles.

La difficulté théorique vient du fait qu'il s'agit d'une technique de transition entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration, les deux mécanismes de transfert coexistent, s'ajoutent et interfèrent. Un gros effort de simplification de la « modélisation » des phénomènes est donc indispensable pour bien comprendre les mécanismes de transfert fondamentaux des phosphates. Cette difficulté, due au double mécanisme, fait en même temps la richesse de cette technique, car elle permet de moduler les sélectivités en jouant sur les paramètres opératoires, c'est à dire en favorisant l'un ou l'autre de ces deux mécanismes qui ont chacun leur sélectivité propre.

RÉFÉRENCES

- [1] Gouiez H., Ounissi M, Laabed S, Saker I, Haridi H., Khelifi-touhami M & Djorfi S, 2006. Apports en phosphates et en azote minéral de oued Seybouse au littoral d'Annaba (Algérie) 8^{ème} Conférence Internationale des Limnologues d'Expression Française "CILEF 2006". Tunisie, 17-21 mars.
- [2] Rehamnia S, Bouhachemane M.R, Mémoire de Master (2011), Université Badji-Mokhtar, Annaba - Algérie
- [3] S. U. Hong, L. Ouyang, M. L. Bruening, Recovery of phosphate using multilayer polyelectrolyte nanofiltration membranes, Journal of Membrane Science 327(2009) 2-5
- [4] Sukalyan Sengupta, Arka Pandit, Selective removal of phosphorus from wastewater combined with its recovery as a solid-phase fertilizer, water research 45 (2011) 3318-3330
- [5] Banu, R.J, Do, K.U., Yeom, I.T, Phosphorus removal in low alkalinity secondary effluent using alum. International Journal of Environment Science and Technology 5 (1), (2008)93-98.
- [6] Décret exécutif n° 06-141 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. Journal officiel de la république algérienne du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006
- [7] Van der Bruggen B., Vandecasteele C., Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry, Environmental Pollution 122 (2003) 435-445
- [8] K. Hu, J.M. Dickson, Nanofiltration membrane performance on fluoride removal from water, Journal of Membrane Science 279 (2006) 529-538
- [9] L. Paugam, S. Taha, J. Cabon, G. Dorange, Elimination of nitrate ions in drinking waters by nanofiltration, Desalination 152 (2002) 271-274
- [10] L. Wu, L. Song, X.-L. Wang, Y. Tomi, M. Ando, T. Ohara, T. Shintani, Experimental study on separation performance of nanofiltration membranes for bicarbonate salts solution, Desalination 236 (2009) 299-305

- [11] Z.V.P. Murthy, L. B. Chaudhari, Rejection behavior of nickel ions from synthetic wastewater containing Na_2SO_4 , NiSO_4 , MgCl_2 and CaCl_2 salts by nanofiltration and characterization of the membrane, *Desalination* 247 (2009) 610–622
- [12] N. Ben Fares, S. Taha, G. Dorange, Influence of the operating conditions on the elimination of zinc ions by nanofiltration, *Desalination* 185 (2005) 245–253
- [13] A.I. Schafer, A.G. Fane, T.D. Waite, *Nanofiltration Principles and Applications*, Elsevier, Oxford, 2005.
- [14] G. T. Ballet, A. Hafiane, M. Dhahbi, Influence of operating conditions on the retention of phosphate in water by nanofiltration, *Journal of Membrane Science* 290 (2007) 164–172
- [15] D. Dolar, K. Košutić, B. Vučić, RO/NF treatment of wastewater from fertilizer factory removal of fluoride and phosphate, *Desalination* 265 (2011) 237–241
- [16] Abidi A, Gherraf N, Ladjel S, Rabiller-Baudry M., Bouchami T, (2011) Effect of operating parameters on the selectivity of nanofiltration phosphates transfer through a Nanomax-50 membrane, *Arabian Journal of Chemistry*, doi: 10.1016/arabjc.2011.04.014
- [17] Afonso M.D, De Pinho M.N, Transport of MgSO_4 , MgCl_2 , and Na_2SO_4 across an amphoteric nanofiltration membrane, *Journal of Membrane Science*, 179 (2000) 137-154
- [18] Gomez A.C, Goncalvez I.C, De Pinho M.N., The role of adsorption on nanofiltration of azo dyes, *Journal of Membrane Science*, 255(1-2)(2005)157-167.
- [19] Rice G., Barber A.R, O'Connor A.J., Pihlajamaki A, M, Nystrom., Stevens G.W., Kentish S.E., Rejection of dairy salts by a nanofiltration membrane, *Separation and Purification Technology* 79 (2011) 92–102