

Revue des sciences de l'eau

Influence du pH sur la rétention des révélateurs photographiques hydroquinones par nanofiltration

Samir Taha, Moumen Baroudi et Jalal Halwani

Volume 24, numéro 1, 2011

URI : id.erudit.org/iderudit/045823ar

DOI : [10.7202/045823ar](https://doi.org/10.7202/045823ar)

[Aller au sommaire du numéro](#)

Éditeur(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement
(INRS-ETE)

ISSN 0992-7158 (imprimé)
1718-8598 (numérique)

[Découvrir la revue](#)

Citer cet article

Taha, S., Baroudi, M. & Halwani, J. (2011). Influence du pH sur la rétention des révélateurs photographiques hydroquinones par nanofiltration. *Revue des sciences de l'eau*, 24(1), 1–7.
doi:10.7202/045823ar

Tous droits réservés © Revue des sciences de l'eau, 2011

Ce document est protégé par la loi sur le droit d'auteur. L'utilisation des services d'Érudit (y compris la reproduction) est assujettie à sa politique d'utilisation que vous pouvez consulter en ligne. [<https://apropos.erudit.org/fr/usagers/politique-dutilisation/>]

érudit

Cet article est diffusé et préservé par Érudit.

Érudit est un consortium interuniversitaire sans but lucratif composé de l'Université de Montréal, l'Université Laval et l'Université du Québec à Montréal. Il a pour mission la promotion et la valorisation de la recherche. www.erudit.org

INFLUENCE DU PH SUR LA RÉTENTION DES RÉVÉLATEURS PHOTOGRAPHIQUES HYDROQUINONES PAR NANOFILTRATION

pH effect on the retention of hydroquinone revealing photographic substances by nanofiltration

SAMIR TAHA¹, MOUMEN BAROUDI^{2*}, JALAL HALWAN²

¹École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, CNRS, UMR 6226, Avenue du Général Leclerc, CS 50837, 35708 Rennes Cedex 7, France.

²Université Libanaise, Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement, BP 246, Tripoli, Liban

Reçu le 5 avril 2009, accepté le 22 février 2010

RÉSUMÉ

L'objet de ce travail est d'étudier l'influence du pH sur le taux de rétention lors de la nanofiltration des solutions d'hydroquinone, d'hydroquinone monosulfonate et d'hydroquinone disulfonate seules ou en mélange, qui sont présents dans les bains révélateurs photographiques. Les résultats nous montrent que les taux de rétention et de dissociation de l'hydroquinone sont liés. L'exploitation des courbes de dosage des acides par NaOH conduit à déterminer le pKa pour l'hydroquinone sulfonique acide comme étant égal à 2,82. Les deux acidités de l'hydroquinone disulfonique acide sont caractérisées par $pK_{a1} = 2,28$ et $pK_{a2} = 2,44$. Quand il n'existe aucune forme ionisée, le taux de rétention reste faible (TR = 10 %). Dès l'apparition d'une ionisation, alors le taux de rétention augmente considérablement (TR = 50 %). A l'apparition de A^{2-} , le taux de rétention subit une nouvelle augmentation (TR = 98 %). Lorsque

$pH < pK_{a1}$, l'hydroquinone est sous forme moléculaire, la rétention est liée à la taille de la molécule. Les taux de rejet sont faibles (TR = 30 %). Lorsque $pH > pK_{a1}$ et $pH > pK_{a2}$, la molécule est ionisée. La rétention est en relation avec la répulsion des charges négatives de la membrane. Les taux de rejet deviennent importants (TR = 90 %). Bien que les taux de rétention de l'hydroquinone, l'hydroquinone sulfonique acide et l'hydroquinone disulfonique acide suivent la même évolution lorsque le composé est seul ou en mélange, on notera un petit décalage entre les courbes du composé en mélange et du composé seul. Nous attribuons ceci aux propriétés chimiques des composés hydroquinones de la solution, à savoir leur mobilité et leur concentration, etc. Une étude relative à l'influence de ces paramètres serait donc envisageable afin de confirmer ces suppositions.

Mots clés : *révélateurs photographiques, hydroquinone, nanofiltration, rétention, pH, mélange.*

*Auteur pour correspondance :

Téléphone : +961 6 410024

Télécopieur : +961 6 410023

Courriel : mbaroudi@ul.edu.lb

ABSTRACT

Photographic development is the process of transforming the latent images into visible images thanks to a reducer. The principal components of picture development are agents of development, additives, an alkaline substance and an antiscreeen. Hydroquinone and its derivatives are the most commonly used agents of development and revealing. Our study aimed to investigate the influence of pH on the retention of hydroquinone, hydroquinone monosulphonate and hydroquinone disulphonate solutions, which are present in the photographic revealing baths after nanofiltration. The results showed that the retention depends on the dissociation state of hydroquinone. In the absence of any ionized form, the retention is weak. As ionization increases, the retention increases considerably. The retention increases further if the A^{2-} form is present. When $pH < pK_{a1}$, hydroquinone is in molecular form and the retention is found to be related to the size of the molecule. The retentions are weak. When $pH > pK_{a1}$ and $pH > pK_{a2}$, the molecules become ionized, and the retention is affected by repulsion of the negative charges of the membrane. The retention becomes considerable. The retention of hydroquinone, hydroquinone monosulphonate and hydroquinone disulphonate generally follow the same evolution curves when the compound is alone or in a mixture. However a small shift in the curve for compounds in mixtures indicated more retention. We attribute this shift to the chemical properties of the hydroquinone compounds in solution, particularly their mobility and concentration. A further study of influence of these parameters is proposed to confirm these assumptions.

Key-words: *photographic revealing substances, hydroquinone, nanofiltration, retention, pH, mixture*

1. INTRODUCTION

Les principaux constituants du révélateur photographique sont des agents de développement, des additifs, une substance alcaline et un antivoile. L'hydroquinone (VAN ZEE et NEWMAN, 1977) est la molécule la plus répandue des agents de développement, mais aussi les polyphénols (KITAJIMA *et al.*, 1977), les aminophénols simples et substitués (MINA, 1980), les diaminophénols, les diamines aromatiques et les hétérocycles azotés. Les additifs sont utilisés pour éviter la transformation, au contact de l'air, de l'hydroquinone en quinone (ABRIBAT *et al.*, 1949; GLAFKIDES, 1986; LUVALLE *et al.*, 1949). Cette réaction induit au bout d'un temps suffisamment long, une diminution, voire une disparition du principe actif du révélateur. Pour éviter l'oxydation, une quantité importante de sulfite de sodium est ajoutée à la solution (JAMES et WEISSBERGER, 1939). Celui-ci réagit en présence de l'oxygène de l'air sur

l'hydroquinone pour donner l'hydroquinone monosulfonate et l'hydroquinone disulfonate.

Hydroquinone - Hydroquinone monosulfonate - Hydroquinone disulfonate.

Pour l'amélioration de la qualité des images et l'accroissement du nombre de clichés, la quantité de produits chimiques utilisée a augmenté. Ainsi, les produits provenant soit des bains épuisés, soit des eaux de rinçage ou de lavage, ne sont pas bénins pour l'environnement et peuvent constituer dans certains cas un apport non négligeable à la pollution des eaux de surface (TREFFRY et GILRON, 1993) (Figure 1).

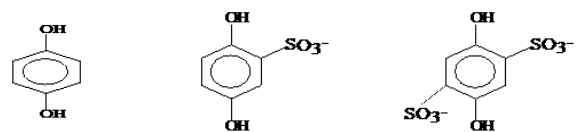


Figure 1. Structure chimique de l'hydroquinone, hydroquinone monosulfonate et de l'hydroquinone disulfonate.
Chemical structure of hydroquinone, hydroquinone monosulfonate and hydroquinone disulfonate.

Les rejets peuvent être classés en deux catégories suivant leur origine. Soit ils proviennent de bains de fixateur et présentent un caractère minéral marqué. Ils peuvent être épuisés relativement facilement car ils contiennent des sels d'argent valorisables (DUVAL et PARENT, 1990; MARCH, 1978; MECKL, 1985). Soit ils proviennent de bains de révélateur et les polluants sont essentiellement d'origine organique (hydroquinone, phénidone, glutaraldéhyde). Dans ce cas, ils présentent une demande chimique en oxygène (DCO) élevée (5 à 30 g•L⁻¹) et une toxicité non négligeable.

Il existe plusieurs procédés pour traiter les solutions résiduelles provenant de l'industrie photographique (HASSINI, 1993; HELLEC, 1996; KITAJIMA *et al.*, 1977; MAUREL, 1998; MINA, 1980). On notera les procédés physico-chimiques (précipitation, coagulation, floculation, décantation, filtration.), l'adsorption, l'échange d'ions, l'oxydation (biologique, chimique, électrochimique), l'extraction et les procédés membranaires. Ces derniers sont des techniques encore peu utilisées. Lorsqu'elles ont été mises en œuvre, elles le furent soit en traitement d'appoint, soit en vue de recycler des substances actives. Elles permettent d'opérer à une température ambiante sans changement de phase réduisant ainsi la consommation énergétique. D'autre part,

elles assurent une filtration sans ajout de réactifs chimiques, diminuant les problèmes de pollution (MAUREL, 1998). Elles permettent en effet de minimiser les rejets industriels, et donc d'apporter une solution aux exigences de plus en plus sévères de la réglementation en matière d'environnement. Depuis quelques années, l'utilisation des procédés membranaires s'est considérablement développée dans de nombreux secteurs industriels. La nanofiltration est la plus récente de ces techniques et connaît un essor important (AHN *et al.*, 1998; ALKHATIM *et al.*, 1998; BENBRAHIM, 1994; BHATTACHARYYA *et al.*, 1989; MANDRA *et al.*, 1993; MEHIGUENE, 1999; MOREL *et al.*, 1994; TANGHE *et al.*, 1992; TREFFRY GOATLEY et GILRON, 1993; TSURU *et al.*, 1991).

Située entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration, la nanofiltration permet l'élimination des substances chargées et des substances organiques dissoutes de petites tailles. Les membranes de nanofiltration ont des pores de l'ordre du nanomètre et un seuil de coupure de 350 daltons environ (MOUCHET, 1993). Le rejet des espèces de poids moléculaire inférieur à cette valeur est dépendant de leur taille, de la charge ionique, de l'affinité avec la membrane (WATSON et HORNBERG, 1989) et du pH du milieu (SIMPSON *et al.*, 1987).

L'objet de ce travail est d'étudier l'influence du pH sur le taux de rétention lors de la nanofiltration des solutions d'hydroquinone, d'hydroquinone monosulfonate et d'hydroquinone disulfonate seules ou en mélange, qui sont présents dans les bains révélateurs photographiques.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Matériel expérimental

Le pilote de nanofiltration utilisé est un appareil commercial MILLIPORE PROSCALE équipé d'une pompe volumétrique, d'un échangeur de chaleur, d'un bac d'alimentation d'une capacité de 10 L, de deux vannes pour évacuer les solutions après nanofiltration, de deux capteurs de pression permettant d'obtenir une pression transmembranaire moyenne dont la valeur est ajustée manuellement à l'aide de deux vannes de régulation (Figure 2). (Les différents capteurs sont couplés à des afficheurs numériques). Le module de filtration peut accueillir des membranes spiralées de diamètre $4,54 \cdot 10^{-2}$ m et de longueur $30,5 \cdot 10^{-2}$ m. Le pilote fonctionne à température régulée à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et en mode discontinu avec retour total du rétentat et du perméat dans le bac d'alimentation afin de conserver constante la concentration pendant la période de filtration. La membrane utilisée est une membrane composite organique de forme spiralée de type Nanomax 50, commercialisée par Millipore de surface filtrante de $0,37 \text{ m}^2$ de seuil de coupure de 350 daltons composée d'une surface active en polybenzamide portant des groupements chargés négativement ($0,1$ à $0,5 \text{ }\mu\text{m}$) d'une couche en polysulfone microporeux ($40 \text{ }\mu\text{m}$) et d'un tissu poreux en polyester d'épaisseur $120 \text{ }\mu\text{m}$ qui lui confère sa résistance mécanique.

La concentration des solutions étudiées a été fixée à $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Le pH des solutions est ajusté soit par H_2SO_4 ($0,5 \text{ M}$), soit par NaOH (1 M).

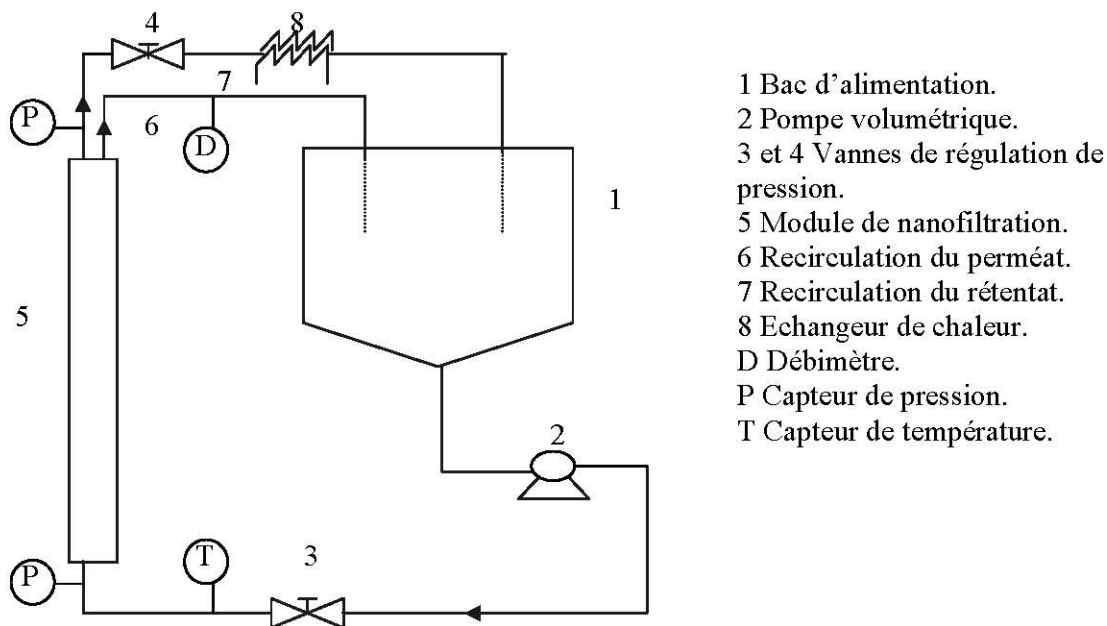


Figure 2. Pilote de nanofiltration.
 Nanofiltration pilot.

L'efficacité de la nanofiltration est fonction des propriétés de la membrane et des conditions opératoires fixées par l'utilisateur (pression, concentration de la solution filtrée, pH, débit). La sélectivité d'une membrane est définie par le taux de rétention (TR) :

$$TR = \left(1 - \frac{C_p}{C_o}\right) * 100 \quad (1)$$

où C_p désigne la concentration du soluté dans le perméat et C_o la concentration du soluté dans l'alimentation.

L'ensemble des essais pour l'étude de l'influence du pH est effectué pendant un temps de filtration d'une heure pour atteindre l'équilibre en boucle fermée, et à une pression et un débit d'alimentation égal à 2,5 bars et 250 L•h⁻¹ respectivement. Par conséquent, le taux de conversion est égal à 12 %.

2.2 Méthodes d'analyse

HPLC : Les chromatogrammes ont été enregistrés sur une chaîne de HPLC Waters Millipore comprenant une pompe Waters 501 dont le débit est réglé à 0,7 mL•min⁻¹ un dispositif d'injection équipé d'une boucle de 100 µL, un détecteur UV, modèle 484, dont la longueur d'onde a été fixée à 190 nm, une colonne en acier Resolv TV, C18, de 15 cm de longueur et de 3,9 mm de diamètre, remplie de silice greffée avec des groupements de diméthyl-octadécylsilyl de granulométrie 5 µm et de porosité 90Å. La phase mobile est une solution de KH₂PO₄ (dihydrogénophosphate de potassium) à 0,2 mol•L⁻¹ dont le pH est ajusté à 3,5 par de l'acide phosphorique. L'ensemble est piloté par un micro-ordinateur utilisant le logiciel MAXIMA 820 permettant l'acquisition et l'exploitation des résultats.

COT : Les dosages du Carbone Organique Total (COT) ont été effectués avec un analyseur de Carbone Bioritech « modèle 1010 OI-analytical ». La quantification du COT d'un échantillon se fait grâce à une oxydation humide. Le dioxyde de carbone est détecté par infra-rouge. L'étalonnage de l'appareil se fait avec une solution d'hydrogénate de potassium (C₈H₅KO₄) à 10 mg•L⁻¹ de carbone. Cette solution est préparée à chaque utilisation avec de l'eau ultra pure à partir d'une solution mère à 400 mg•L⁻¹ de carbone conservée à 4 °C (Norme AFNOR NF T90-102).

2.3 Solutions

Au laboratoire, nous ne disposons que du sel d'hydroquinone monosulfonate et de celui d'hydroquinone disulfonate, les formes acides de ces produits n'étant pas commercialisées. Afin de déterminer les valeurs des pKa de ces composés, nous avons modifié ces sels en acide. Pour effectuer cette transformation,

on mélange un très large excès d'une résine échangeuse d'ions (Amberlite IR120) avec le sel. Ainsi, l'on passe d'un pH égal à 4 pour une solution d'hydroquinone monosulfonate à un pH égal à 2,75 pour l'acide correspondant. De même, le pH qui était égal à 5,26 pour une solution d'hydroquinone disulfonate, devient égal à 2,52 pour l'acide correspondant. L'exploitation des courbes de dosage des acides par NaOH conduit à déterminer le pKa pour l'hydroquinone sulfonique acide comme étant égal à 2,82. Les deux acidités de l'hydroquinone disulfonique acide sont caractérisées par pKa₁ = 2,28 et pKa₂ = 2,44.

On peut schématiser la dissociation de l'hydroquinone et de l'hydroquinone disulfonate par ces équilibres :



À chaque équilibre correspond une constante de dissociation (Ka) définie respectivement par :

$$K_{a1} = \frac{[AH^-][H^+]}{[H_2A]} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{[A^{2-}][H^+]}{[AH^-]} \quad (3)$$

On définit également des coefficients de dissociation :

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{[AH_2]}{[AH_2] + [AH^-] + [A^{2-}]} \\ \alpha_1 &= \frac{[AH^-]}{[AH_2] + [AH^-] + [A^{2-}]} \\ \alpha_2 &= \frac{[A^{2-}]}{[AH_2] + [AH^-] + [A^{2-}]} \end{aligned} \quad (4)$$

α_0 , correspond au pourcentage de molécules non ionisée.

α_1 , correspond au pourcentage de molécules ayant subies la première ionisation.

α_2 , correspond au pourcentage de molécules ayant subies la deuxième ionisation.

En combinant les expressions (3) et (4), on obtient de nouvelles relations qui vont permettre de calculer les coefficients de dissociation de chaque espèce à partir de la connaissance du pH :

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \\ \alpha_1 &= \frac{K_{a1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \\ \alpha_2 &= \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \end{aligned} \quad (5)$$

La dissociation de l'hydroquinone monosulfonate se schématise comme ci dessous :



Il lui correspond un K_a :

$$K_{a_1} = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \quad (7)$$

et deux coefficients de dissociation :

$$\alpha_0 = \frac{[AH]}{[AH] + [A^-]} \quad \text{et} \quad \alpha_1 = \frac{[A^-]}{[AH] + [A^-]} \quad (8)$$

α_0 correspond au pourcentage de molécules non ionisées.

α_1 correspond au pourcentage de molécules ionisées.

Comme précédemment, la combinaison de (7) et de (8), permet de déduire ces nouvelles expressions et de calculer les coefficients de dissociation de l'espèce :

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a_1}} \quad \text{et} \quad \alpha_1 = \frac{K_{a_1}}{[H^+] + K_{a_1}} \quad (9)$$

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Nanofiltration des produits seuls

Sur les figures 3, 4 et 5, nous avons représenté la variation du taux de rétention et les coefficients de dissociation de l'hydroquinone monosulfonate, l'hydroquinone disulfonate et l'hydroquinone respectivement. On constate que lorsque $2 < \text{pH} < 8$, la rétention de l'hydroquinone demeure constante et faible et augmente lorsque pH se trouve au voisinage de $\text{p}K_{a_1} = 10$. Un nouveau saut se produit au-delà de la valeur du $\text{p}K_{a_2}$, mais de manière moins marquée que précédemment. Le coefficient de dissociation de l'hydroquinone α_1 augmente lorsque le pH se trouve au voisinage du $\text{p}K_{a_1}$. En effet, α_1 est égal à 0 jusqu'à $\text{pH} \approx 8$, puis aux alentours de $\text{pH} = 9$, augmente. À $\text{pH} = 11$, α_1 commence à diminuer. $\alpha_2 = 0$ jusqu'à $\text{pH} = 10$ et augmente ensuite rapidement. On peut déduire de ces résultats que le taux de rétention et le taux de dissociation de l'hydroquinone sont liés. Quand il n'existe aucune forme ionisée, le taux de rétention reste faible. Dès l'apparition d'une ionisation, alors le taux de rétention augmente considérablement. À l'apparition de A^{2-} , le taux de rétention subit une nouvelle augmentation. Lorsque $\text{pH} < \text{p}K_{a_1}$, l'hydroquinone est sous forme moléculaire, la rétention est liée à la taille de la molécule. Les taux de rejet sont faibles. Lorsque

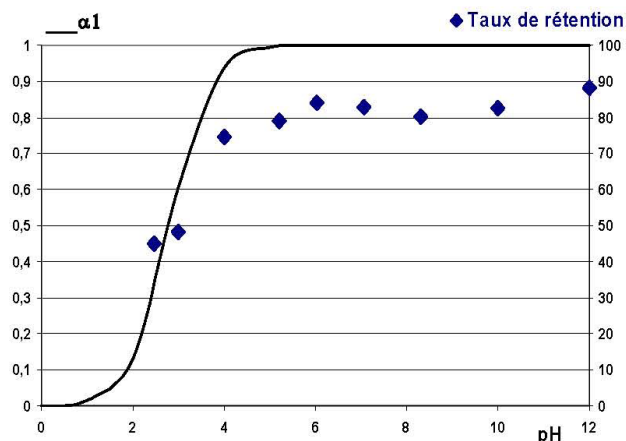


Figure 3. Variation du taux de rétention et de coefficient de dissociation de l'hydroquinone monosulfonate en fonction du pH. ($[*] = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 20°C , 2,5 bars). *Retention and dissociation coefficient variation of monosulfonate hydroquinone as a function of pH. ($[*] = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 20°C , 2.5 bars).*

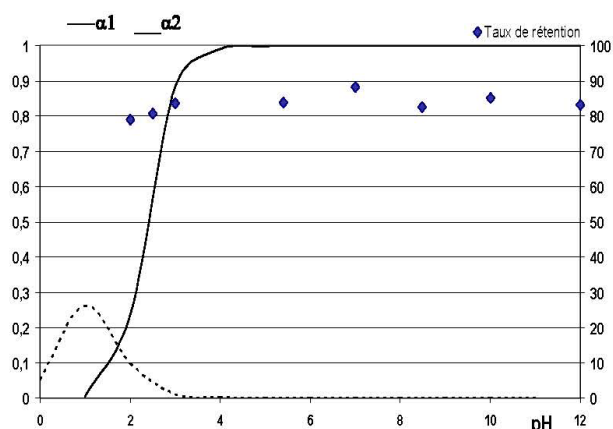


Figure 4. Variation du taux de rétention et de coefficient de dissociation de l'hydroquinone disulfonate en fonction du pH. ($[*] = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 20°C , 2,5 bars). *Retention and dissociation coefficient variation of disulfonate hydroquinone as a function of pH. ($[*] = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 20°C , 2.5 bars).*

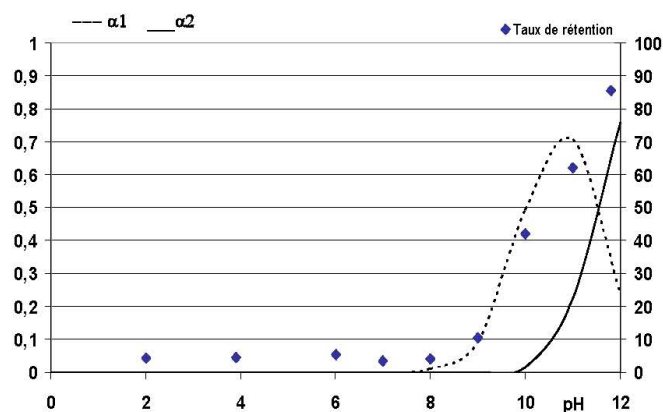


Figure 5. Variation du taux de rétention et de coefficient de dissociation de l'hydroquinone en fonction du pH. ($[*] = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 20°C , 2,5 bars). *Retention and dissociation coefficient variation of hydroquinone as a function of pH. ($[*] = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 20°C , 2.5 bars).*

$\text{pH} > \text{pK}_{a1}$ et $\text{pH} > \text{pK}_{a2}$, la molécule est ionisée. La rétention est en relation avec la répulsion des charges négatives de la membrane. Les taux de rejet deviennent importants.

3.2 Nanofiltration du mélange

Sur la figure 6 nous avons représenté la variation du taux de rétention du mélange des trois composés en fonction du pH. D'une manière générale, on constate que le taux de rétention du mélange augmente avec le pH. On remarque également l'existence de plusieurs sauts qu'on peut attribuer de la manière suivante :

- le premier saut correspond à l'augmentation des taux de rétention de l'hydroquinone monosulfonate et de l'hydroquinone disulfonate.
- le deuxième saut, un peu plus faible, correspond à l'augmentation du taux de rétention de l'hydroquinone sulfonate seulement.
- le troisième saut, très significatif, correspond au saut de l'hydroquinone.

Bien que les taux de rétention de l'hydroquinone, l'hydroquinone sulfonique acide et l'hydroquinone disulfonique acide, suivent la même évolution lorsque le composé est seul ou en mélange, on notera un petit décalage entre les courbes du composé en mélange et du composé seul. Nous attribuons ceci aux propriétés chimiques de la solution, à savoir mobilité, concentration, etc. Une étude relative à l'influence de ces paramètres serait donc envisageable afin de confirmer ces suppositions.

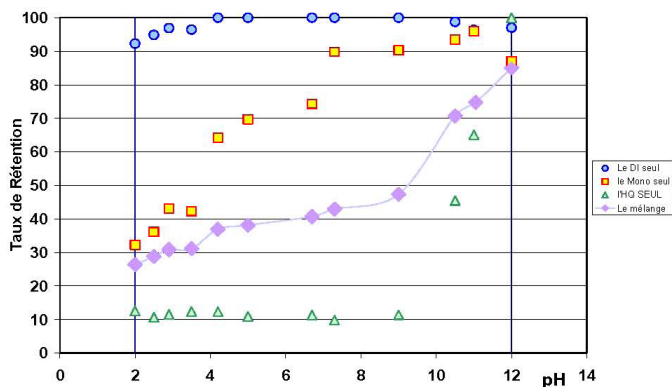


Figure 6. Variation du taux de rétention des trois composés dans le mélange et le mélange en fonction du pH. ($[\bullet] = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 20°C , 2,5 bars).
Retention variation of the mixture and of three compounds in the mixture as a function of pH. ($[\bullet] = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 20°C , 2.5 bars).

4. CONCLUSION

Le mécanisme de transfert de soluté est basé sur des interactions de types stérique et ionique entre la membrane et les solutés eux-mêmes. Les expériences réalisées ont pu nous montrer que lorsque $\text{pH} < \text{pK}_a$, la molécule n'étant pas ionisée, la rétention ne dépend que de la taille et du poids moléculaire. Les taux de rétention sont d'autant plus élevés que le poids moléculaire est important. En revanche, lorsque $\text{pH} > \text{pK}_a$, la molécule se trouve sous forme ionisée, elle est donc plus retenue. En effet, la membrane chargée négativement retient fortement les co-ions.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ABRIBAT M., J. POURADIER et J. DAVID (1949). Influence du potentiel d'oxydoréduction et du pH du révélateur sur l'allure du développement. *Sci. Ind. Phot.*, 20, 121-131.
- AHN KH., HY. CHA, IT. YEOM et KG. SONG (1998). Application of nanofiltration for recycling of paper regeneration wastewater and characterization of filtration resistance. *Desalination*, 119, 169-176.
- ALKHATIM HS., MI. ALLAINA, E. SORIANA, MI. IBORRA, J. LORA et J. ARNAL (1998). Treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltration membranes. *Desalination*, 119, 177-183.
- BENBRAHIM S. (1994). *Dépollution des eaux contenant des cations de métaux lourds. Complexation par l'alginate de sodium et ultrafiltration*. Thèse de Doctorat, Université Rennes 1, France, 150 p.
- BHATTACHARYYA D., R. ADAMS et M. WILLIAM (1989). Separation of selected organic and inorganic solutes by low pressure reverse osmosis membranes. *Prog. Clin. Biol. Res.*, 292, 153-167.
- DUVAL J.L. et P. PARENT (1990). *Dispositif de récupération de l'argent contenu dans une solution*. Brevet Français WO 9000636.
- GLAFKIDES P. (1986). *Chimie et physique photographiques*. Édition de l'usine, Paris, I,II, 213-934.
- HASSINI A. (1993). *Contribution à l'épuration des révélateurs photographiques*. Thèse de Doctorat, Université Rennes 1, France, 145 p.

- HELLEC C. (1996). *Épuration par nanofiltration des principaux constituants du révélateur photographique*. DEA, Université Rennes 1, France, 45 p.
- JAMEST. H. et A. WEISSBERGER (1939). Oxidation process. XIII The inhibitory action of sulfite and other compounds in autoxidation of hydroquinone and its homologous. *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 442-450.
- KITAJIMA M., A. ABE et T. TOMOSTU (1977). Treatment of photographic processing effluents with sulphur bacteria. *Soc. Phot. Sci. Technol. Japan*, 40, 50-51.
- LUVALLE J.E., D.B. GLASS et A. WEISSBERGER (1949). Phénomènes d'oxydation. *Sci. Ind. Phot.*, 20, 310-311.
- MANDRA V., C. ANSELME et L. DANIEL (1993). Place de la nanofiltration dans une chaîne de traitement de l'eau. *Eau Industrie Nuisances*, 161, 54-58.
- MARCH D.G. (1978). Removal of residual silver from processing wastewater by ion exchange. *J. Appl. Eng.*, 4, 17-21.
- MAUREL A. (1998). Techniques séparatives à membranes. *Techniques de l'ingénieur*, J 2790-1, J 2790-2824.
- MECKL H. (1985). Experience with ion exchange for silver recovery from photographic effluents. *J. Imag. Technol.*, 11, 51-58.
- MEHIGUENE K. (1999). *Contribution à l'étude de l'élimination des ions cuivriques par nanofiltration*. Thèse de Doctorat, Université Rennes 1, France, 150 p.
- MINA R. (1980). Silver recovery from photographic effluent by ion exchange methods. *J. Appl. Phot. Eng.*, 6, 120-125.
- MOREL M., M. RUMEAU, M. PONTIE, A. DIEYE et C. MARDIOP (1994). Nouveaux procédés économiques de désinfection et de dessalement des eaux. *Tribune Eau*, 571, 31-38.
- MOUCHET C. (1993). Préparation et caractérisation de couches microporeuses en zircone-Application à la nanofiltration. Thèse de Doctorat, Université Montpellier, France, 175 p.
- SIMPSON A.E., C.A. KERR et C.A. BUCKLEY (1987). The effect of pH on the nanofiltration of carbonate system in solution. *Desalination*, 64, 305-319.
- TANGHE N., V. KOPP, S. DAND et M. FAIVRE (1992). Application of nanofiltration to obtain drinking water. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 6, 67-72.
- TREFFRY G. K. et J. GILRON (1993). The application of nanofiltration membranes to the treatment of industrial effluent and process streams. *Filtr. Separ.*, 30, 63-66.
- TSURU T., M. URAISI, S. NAKAO et S. KIMURA (1991). Negative rejection of anions in the loose reverse osmosis separation of mono and divalent ion mixture. *Desalination*, 81, 219-227.
- VAN ZEE J. et J. NEWMAN (1977). Electrochemical removal of silver ions from photographic fixing solutions using a porous flow through electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 124, 706-708.
- WATSON B.M. et C.D. HORNBURG (1989). Low energy membrane nanofiltration for removal of colour, organics and hardness from drink water supplies. *Desalination*, 72, 11-22.