



HAL
open science

Étude des mécanismes de transferts des solutés neutres et chargés en nanofiltration dans des milieux hydro-alcooliques

Thi Vi Na Nguyen

► **To cite this version:**

Thi Vi Na Nguyen. Étude des mécanismes de transferts des solutés neutres et chargés en nanofiltration dans des milieux hydro-alcooliques. Génie chimique. Université de Rennes, 2018. Français. NNT : 2018REN1S100 . tel-02178702

HAL Id: tel-02178702

<https://theses.hal.science/tel-02178702>

Submitted on 10 Jul 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1

COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière Molécules et Matériaux

Spécialité : Chimie : Procédés et environnement

par **Thi ViNa NGUYEN**, ingénieur ENSCR

Etude des mécanismes de transferts des solutés neutres et chargés en nanofiltration dans des milieux hydro-alcooliques

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 04 décembre 2018

Unité de recherche : Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR CNRS 6226

Equipe Chimie et Ingénierie des Procédés

Composition du Jury :

Hélène Roux-de Balmann DR CNRS, LGC, Université Paul Sabatier, Toulouse/ Rapporteur

Patrick Fievet Professeur, Université de Franche-Comté, Besançon/ Rapporteur

Stephan Brosillon Professeur, Université de Montpellier/ Examineur

Anthony Szymczyk Professeur, Université Rennes 1/ Président

Lydie Paugam Maître de Conférences, Université Rennes 1/ Co-encadrante de thèse

Murielle Rabiller-Baudry Professeur, Université Rennes 1/ Directrice de thèse

Cette thèse a été financée par une bourse du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche français

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'UMR CNRS 6226 « Institut des Sciences Chimiques de Rennes » (ISCR) de l'université de Rennes 1 dans l'équipe Chimie et Ingénierie des Procédés (CIP).

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à mes encadrants de thèse, ma directrice de thèse Murielle Rabiller-Baudry, professeur à l'université de Rennes 1, et ma co-encadrante Lydie Paugam, maître de conférences à l'université de Rennes 1, pour m'avoir permis d'intégrer l'équipe CIP. Je les remercie pour leur disponibilité, leur soutien, leur enthousiasme, leur exigence et la confiance qu'elles m'ont accordée tout au long de ces trois années de thèse. Je les remercie également de m'avoir permis de participer à plusieurs congrès scientifiques.

Je tiens à adresser mes remerciements à l'ensemble des membres du jury. Je remercie la DR CNRS Hélène Roux-de Balmann de l'université Paul Sabatier et le Pr Patrick Fievet de l'université de Franche-Comté d'avoir accepté de rapporter ce travail. Je tiens à remercier aussi le Pr Stephan Brosillon de l'université de Montpellier et le Pr Anthony Szymczyk de l'université de Rennes 1 pour avoir accepté de participer au jury de thèse.

J'exprime mes remerciements à tous les autres membres de l'équipe CIP et en particulier les membres du groupe membrane : Pr Anthony Szymczyk, Dr Thierry Renouard, Dr Patrick Loulergue, Dr Jean-Luc Audic, Marina De Morel, Patrick Thomas, Serge Roy pour leur accueil, leur disponibilité et leurs conseils avisés sur le monde de la recherche et de l'enseignement.

Je tiens à remercier mes collègues doctorants, anciens doctorants et stagiaires pour leur bonne humeur et les bons moments passés en leur compagnie: Antoine, Hiba, Lucie, Omar, Youcef, Yamina, Idil, Lionel, Amadou, Aziz, Nathalie, Fatima, Rafaël, Lou, Marina, Vincent, Dorian, Grant. Aussi, je voudrais remercier mes amis vietnamiens pour notre belle rencontre et pour leurs soutiens tout au long de mon séjour en France.

Je remercie aussi toutes les personnes avec qui j'ai enseigné au sein du département Chimie de l'IUT de Rennes : Pr Abdeltif Amrane, Dr Florence Fourcade, Dr Yann Leroux, Dr Isabelle Péron, Franck Rojas.

Je remercie Mme Isabelle Soutrel, Mr Pierre Largillière et Mme Apolline Lalande de m'avoir aidée à faire certaines analyses à l'ENSCR.

Enfin, je souhaite vivement remercier ma famille, en particulier mon copain Phan Tien Dat, qui m'a soutenu durant ces trois années, mes parents, mon frère et ma sœur pour leur confiance et leur soutien tout au long de ces années universitaires.

Table des matières

Liste des travaux publiés	17
Liste des abréviations.....	19
Liste des variables.....	21
Introduction générale	26
I. Le besoin de molécules d'origine naturelle	28
II. Mélanges eau/éthanol en extraction	28
III. La nanofiltration dans le processus d'extraction de biomolécules	29
IV. Objectifs de thèse	31
Références.....	35
Chapitre 1 : Bibliographie	40
I. Généralités sur la nanofiltration	42
I.1. Nanofiltration	42
I.1.1. Modes de fonctionnement	44
I.1.2. Les paramètres opératoires	45
I.1.3. Applications.....	46
I.2. Membranes de nanofiltration	46
I.2.1. Matériaux.....	46
I.2.1.1. Membranes organiques.....	47
I.2.1.2. Membranes inorganiques.....	47
I.2.1.3. Quelle membrane utilise dans quel solvant ?	47
I.2.2. Structures	48
I.2.2.1. Membranes poreuses.....	48
I.2.2.2. Membranes denses	49
I.3. Paramètres représentant de la performance & phénomènes limitant le transfert de matière en séparation membranaire	49
I.3.1. Paramètres représentant de la performance en séparation membranaire.....	49
I.3.1.1. Flux de perméat.....	49
I.3.1.2. Rétention	50
I.3.2. Phénomènes limitants le transfert de matières en séparation membranaire	50

I.3.2.1.	Polarisation de concentration	51
I.3.2.2.	Colmatage.....	52
I.3.2.3.	Pression osmotique	53
II.	Phénomènes physiques et interactions physico-chimiques susceptibles de contribuer au transport et au transfert en NF	56
II.1.	Phénomènes physiques	57
II.1.1.	Phénomène de convection	57
II.1.2.	Phénomène de diffusion.....	57
II.2.	Interactions physico-chimiques.....	58
II.2.1.	Effet stérique.....	59
II.2.1.1.	Taille des pores de la membrane.....	59
II.2.1.2.	Taille de soluté.....	60
II.2.2.	Effet électrostatique	62
II.2.2.1.	Définition effet électrostatique	62
II.2.2.2.	Charge de surface des membranes en polyamide	62
II.2.3.	Effet diélectrique	65
II.2.4.	Affinité soluté-membrane-solvant	66
II.2.4.1.	Paramètre de solubilité de Hildebrand	66
II.2.4.2.	Gonflement de la membrane	67
II.3.	Influence comparée des phénomènes physiques et des interactions physico-chimiques milieux hydro-alcooliques vs milieu aqueux.....	67
III.	Mécanismes et modèles de transport et transfert en nanofiltration.....	69
III.1.	NF en milieu aqueux	69
III.1.1.	Modèles d'origine de l'OI en milieu aqueux	70
III.1.1.1.	Modèles basés sur la thermodynamique irréversible.....	70
III.1.2.	Modèles d'origine de l'UF en milieu aqueux	73
III.1.2.1.	Modèle du film	73
III.1.2.2.	Modèles de convection dans la membrane	78
III.1.3.	Modèles créés pour la NF en milieu aqueux.....	80
III.1.3.1.	Modèle Steric-Hindrance Pore SHP	80
III.1.3.2.	Approche basé sur l'hydrodynamique	83
III.1.3.3.	Equilibre Donnan	86
III.1.3.4.	Modèles électrocinétiques	86

III.2.	OSN	96
III.2.1.	Modèles de solution-diffusion	96
III.2.2.	Modèles semi-empiriques.....	100
III.3.	NF en milieu hydro-organique	102
III.4.	Couplage des phénomènes de transfert en amont et dans la membrane.....	106
III.4.1.	Couplage modèle Spiegler-Kedem et théorie du film	107
III.4.2.	Couplage modèle hydrodynamique et théorie du film	109
III.4.3.	Couplage modèle solution-diffusion et théorie du film	110
III.4.4.	Couplage modèle convection et théorie du film.....	112
IV.	Conclusion.....	113
	Références.....	115
	Chapitre 2 : Matériels et Méthodes	132
I.	Membrane.....	134
II.	Essai de filtration	136
II.1.	Produits utilisés	136
II.1.1.	Alcools.....	137
II.1.2.	Sels	137
II.1.3.	Solutés neutres.....	138
II.1.4.	Solutés organiques neutres.....	139
II.1.5.	Solutés organiques chargés	140
II.2.	Solutions filtrées.....	141
II.2.1.	Mélange binaire de solvant : eau/alcool	141
II.2.2.	Sels inorganiques.....	150
II.2.3.	Solutés neutres.....	150
II.2.4.	Solutés organiques neutres.....	150
II.2.5.	Solutés organiques chargés	151
III.	Nanofiltration.....	151
III.1.	Pilote	151
III.2.	Hydrodynamique	155
III.3.	Protocole de filtration.....	157
III.3.1.	Conditionnement de la membrane	158
III.3.2.	Flux au solvant.....	158

III.3.3.	Filtration.....	158
III.3.4.	Rinçages, nettoyages et conservation la membrane	159
IV.	Méthodes de caractérisation et d'analyse	160
IV.1.	Spectre UV-visible.....	161
IV.2.	Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)	166
IV.3.	Autres techniques analyses.....	173
IV.3.1.	Mesure de pH.....	173
IV.3.2.	Mesure de conductivité	173
IV.3.3.	Mesure du Carbone Organique Total (COT)	173
IV.3.4.	Détermination photométrique de la demande chimique en oxygène (DCO)	173
IV.4.	Méthode de modélisation.....	174
V.	Conclusion	174
	Référence	175
Chapitre 3: Study of transfer of inorganic salts during nanofiltration in water and water/alcohol mixtures:		
Part I: background solvent: water/alcohol (methanol, ethanol, isopropanol)		182
I.	Introduction.....	184
II.	Experimental	186
II.1.	Pilot and membrane	186
II.2.	Water/alcohol filtered solutions	187
II.3.	Analyses and rejection calculation	190
II.4.	Calculations for modelling of the rejections	191
II.4.1.	Film model to describe the transport in the polarisation layer.....	191
II.4.2.	Transfer according to the Solution Diffusion (SD) model.....	192
II.4.3.	Transfer according to the Spiegler & Kedem (SK) model	193
II.4.4.	Polarisation layer	194
II.5.	Calculation method of decomposition of flux decrease origins	195
II.5.1.	Analysis of flux.....	195
II.5.1.1.	Impact of viscosity increase.....	196
II.5.1.2.	Additional impact of the osmotic pressure without concentration polarisation.....	197
II.5.1.3.	Impact of concentration polarization on the real osmotic pressure difference	197
III.	Results	198
III.1.	Fluxes	198

III.2. Rejections.....	200
IV. Discussion	203
IV.1. Rejection and transfer modelling.....	203
IV.1.1. Rejections.....	203
IV.1.2. Mass transfer coefficients.....	206
IV.1.3. Membrane pore size estimation	210
IV.2. Flux decrease origins	212
IV.2.1. Membrane swelling and irreversible fouling	212
IV.2.2. Combination of viscosity, osmotic effects and concentration polarisation	213
V. Conclusion	217
References.....	218
Chapitre 4 : Study of transfer of inorganic salts during nanofiltration in water and water/alcohol mixtures	
- Part II: inorganic salts (NaCl, CaCl ₂) transfer in ethanol and isopropanol	224
I. Introduction.....	228
II. Experimental	230
II.1. Pilot and membrane	230
II.2. Filtered solutions	231
II.3. Analyses and rejection calculations.....	234
II.3.1. Alcohol and salts.....	234
II.3.2. Streaming potential of the membrane	234
II.4. Calculations for modelling of the rejections	235
II.4.1. Film model to describe the salt transport in the polarisation layer	235
II.4.2. Transfer according to the Spiegler & Kedem (SK) model	236
II.4.3. Transfer including electrostatic interactions and dielectric exclusion : SEDE	237
II.5. Calculation method of decomposition of flux decrease origins	242
II.5.1. Flux reduction due to the BGS	243
II.5.2. Additional flux reduction due to salt	244
III. Results	245
III.1. NF of single salts in water/alcohol at $pH_{\text{apparent}} = 5.5 \pm 0.4$	245
III.1.1. Fluxes	245
III.1.2. Experimental rejections	248
IV. Discussion	252

IV.1.	Overall approach considering the membrane as a black box.....	252
IV.1.1.	Validation of the modelling with respect to Spiegler & Kedem and Film (SK-F)	252
IV.1.2.	Consequences on the concentration of salt at the membrane wall.....	255
IV.1.3.	Consequences on the flux decrease origin	256
IV.2.	Approach integrating subtle phenomena inside the membrane.....	258
IV.2.1.	Modelling the salt real rejection by the complementary approach based on SK-F, SHP and SEDE models	258
IV.2.1.1.	Determination of $\epsilon_{BGS,pore}$ and X for membrane filled by NaCl solution.....	258
IV.2.1.2.	Determination of $\epsilon_{BGS,pore}$ and X for membrane filled by CaCl ₂ solution.....	262
IV.2.2.	Modelling of the negative rejection of proton during CaCl ₂ filtration	265
V.	Conclusion	268
	Appendices	269
	Appendix 1: Mass transfer coefficients according to Sherwood and Michel using the Chilton and Colburn analogy	269
	Appendix 2: Analysis of transfer according to solution-diffusion + film equations	270
	A2.1. Transfer according to the Solution – Diffusion & Film (SK-F) model.....	270
	A2.2. Rejection modelling according to SD - F model.	271
	A2.3. Mass transfer coefficients.....	273
	Appendix 3: Intermediate data for SEDE: Hydrodynamic factors	274
	Appendix 4: Intermediate data for SEDE: use of $\epsilon_{BGS,pore}$ obtained with CaCl ₂ for NF of NaCl.....	276
	References.....	277
Chapitre 5	: Study of transfer of neutral solutes during nanofiltration in water and water/alcohol mixtures	284
I.	Introduction.....	286
II.	Experimental	287
II.1.	Pilot and membrane	287
II.2.	Filtered solution.....	288
II.3.	Analyses and rejection calculations.....	290
II.4.	Calculations for modelling of the rejections	290
II.4.1.	Film model to describe the transport in the polarisation layer.....	291
II.4.2.	Transfer according to the Spiegler & Kedem (SK) model	292
II.4.3.	Transfer according to the hydrodynamic model.....	293

II.4.4.	Transfer according to the Pore – Flow model.....	294
II.4.5.	The coupling of transfer models (SK, HD, PF) and film model.....	295
II.4.6.	Polarisation layer.....	296
III.	Results.....	296
III.1.	Study preliminary with glycol, glucose, PEG200, PEG400.....	296
III.1.1.	Flux.....	296
III.1.2.	Rejection.....	297
III.2.	NF glucose.....	298
III.2.1.	Flux.....	298
III.2.2.	Rejection of glucose.....	299
III.2.3.	Rejection of salt.....	302
III.2.4.	Rejection of proton.....	303
IV.	Discussion.....	304
IV.1.	Rejection and transfer modelling for neutral solutes with respect to SK-F.....	304
IV.1.1.	Rejection modelling.....	304
IV.1.2.	Mass transfer coefficients.....	305
IV.1.3.	Discussion solute radius versus pore radius.....	306
IV.2.	Rejection and transfer modelling for glucose with respect to SK-F, HD-F and PF-F.....	307
IV.2.1.	Rejection modelling for glucose.....	307
IV.2.2.	Mass transfer coefficients : k , P , σ	310
IV.2.3.	Discussion about glucose radius versus pore radius.....	313
V.	Conclusion.....	317
	References.....	318
	Chapitre 6 : Study of transfer of pesticides during nanofiltration in water and water/alcohol mixtures	324
I.	Introduction.....	326
II.	Experimental.....	327
II.1.	Pilot and membrane.....	327
II.2.	Filtered solutions.....	327
II.3.	Analyses and rejection calculations.....	329
II.4.	Calculations for modelling of the rejections.....	330
II.4.1.	Film model to describe the transport in the polarisation layer.....	330

II.4.2.	Transfer according to the Spiegler & Kedem (SK) model	331
II.4.3.	Polarisation layer	332
III.	Experimental results and discussion	333
III.1.	Flux.....	333
III.2.	Rejection of salts	335
III.3.	Rejection of pesticides.....	337
III.3.1.	Comparing the pesticide rejection in different solvent.....	339
III.3.2.	Comparing the pesticides rejection when they are single or mixed in solution	341
III.3.3.	Comparing the rejection between two pesticides (diuron and isoproturon) at the same experimental conditions	341
III.3.4.	Impact of salt.....	343
1.1.1.1	Impact of sodium cation.....	343
1.1.1.2	Impact of calcium cation	344
IV.	Rejection and transfer modelling for pesticide with respect to SK-F	346
IV.1.	Rejection modelling	346
IV.2.	Mass transfer coefficients.....	348
IV.3.	Discussion about pesticide radius versus pore radius.....	351
V.	Conclusion	353
	References.....	354
Chapitre 7: Study of transfer of charged organic solutes during nanofiltration in water and water/alcohol mixtures		359
I.	Flux.....	361
II.	Rétention de solutés	363
II.1.	Effet du solvant.....	363
II.2.	Effet du pH	365
II.2.1.	Effet du pH sur la rétention de la tropaeoline O.....	365
II.2.2.	Effet du pH sur la rétention de la thiamine	368
II.3.	Rétention du proton	372
III.	Conclusion.....	376
	Référence	377
	Conclusion générale.....	381

Résumé

Abstract.....

Liste des travaux publiés

Articles dans des revues internationales à comité de lecture

T. V. N. Nguyen, L. Paugam, M. Rabiller-Baudry, Study of transfer of inorganic salts during nanofiltration in water and water/alcohol mixtures, Part I: background solvent: water/ alcohol (methanol, ethanol, isopropanol), Submitted to Journal of Membrane Science in November 2018

T. V. N. Nguyen, L. Paugam, A. Szymczyk, M. Rabiller-Baudry, Study of transfer of inorganic salts during nanofiltration in water and water/alcohol mixtures, Part II: inorganic salts (NaCl, CaCl₂) transfer in ethanol and isopropanol, en préparation

T. V. N. Nguyen, L. Paugam, M. Rabiller-Baudry, Study of transfer of neutral organic solutes during nanofiltration in water and water/ethanol mixtures, en préparation

T. V. N. Nguyen, L. Paugam, M. Rabiller-Baudry, Study of transfer of pesticides during nanofiltration in water and water/alcohol mixtures, en préparation

Publications nationales

T. V. N. Nguyen, L. Paugam, M. Rabiller-Baudry, Etude des phénomènes de transfert des ions inorganiques lors de la nanofiltration en milieu eau/éthanol, Congrès MEMPRO 6, 7 - 9 Juin 2017, Saint Malo, France. Récents progrès en génie des procédés Numéro 109-2017, accepté

Communications orales internationales

T. V. N. Nguyen, L. Paugam, A. Szymczyk, M. Rabiller-Baudry, A comparative study of inorganic salts transfer in nanofiltration in water/alcohol mixtures, the First International Symposium on Nanomaterials and Membrane Science for Health, Water, Energy and Environment –ISNMS, October 11–12, 2018, Marrakech, Morocco

Communications internationales par poster

T. V. N. Nguyen, L. Paugam, M. Rabiller-Baudry, Impact of ethanol on the transfer of salt in nanofiltration, Conference IMSTEC 2016, Adelaide, December 5 – 8, 2016, Australia

T. V. N. Nguyen, L. Paugam, M. Rabiller-Baudry, Nanofiltration with water/alcohol mixture: Investigating the impact on physical-chemical interactions, Conference ICOM 2017, July 29 – August 4, 2017, San Francisco, USA

M. Rabiller-Baudry, H. Al Jawad , T. V. N. Nguyen, P. Louergue, L. Paugam, A. Belouatek, Impact of ethanol on transfer of charged solutes in water/ethanol media in UF, NF, RO, Conference ICOM 2017, July 29 – August 4, 2017, San Francisco, USA

T. V. N. Nguyen, L. Paugam, M. Rabiller-Baudry, Impact of the organic solvent on the nanofiltration transfer mechanism of hydro-organic mixtures: an experimental study, Conference EUROMEMBRANE 2018, July 9-13, 2018, Valencia, Spain

Communications nationales par poster

T. V. N. Nguyen, L. Paugam, M. Rabiller-Baudry, Contribution à la caractérisation d'une membrane de NF en polyamide dans un mélange eau-éthanol, Séminaire du Club Français des Membranes, 7 Avril 2016, Paris, France

T. V. N. Nguyen, L. Paugam, M. Rabiller-Baudry, Etude des phénomènes de transfert des ions inorganiques lors de la nanofiltration en milieu eau/éthanol, Congrès MEMPRO 6, 7 - 9 Juin 2017, Saint Malo, France

Communications dans le cadre de l'Ecole Doctorale et de ISCR

➤ Orale :

T. V. N. Nguyen, L. Paugam, M. Rabiller-Baudry, Etude des mécanismes de transfert en nanofiltration appliquée à des milieux hydro-organiques, Soutenance à mi-parcours, 15 Juin 2017, Rennes, France

T. V. N. Nguyen, L. Paugam, M. Rabiller-Baudry, Etude des mécanismes de transfert en nanofiltration appliquée à des milieux hydro-organiques, Séminaire à la journée d'été de l'équipe CIP, 27 Juin 2017, Rennes, France

T. V. N. Nguyen, L. Paugam, M. Rabiller-Baudry, Nanofiltration of neutral and charged solutes in water/ethanol 70/30 v/v, PhD Students' Day (ISCR), June 28th 2018, Rennes, France

➤ Par Poster :

T. V. N. Nguyen, L. Paugam, M. Rabiller-Baudry, Impact of ethanol on the transfer of salt in nanofiltration, Journée des Doctorants de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, 18 Octobre 2016, Rennes, France

Liste des abréviations

CP	Polarisation de concentration
DSPM	Donnan Steric Pore-Flow model
ES	Electrostatic and Steric-Hindrance
FRV	Facteur de Réduction Volumique
HD	Hydrodynamique model
HD-F	Hydrodynamique & Film model
HET	Hindered Electro Transport
IT	Irreversible Thermodynamic
KK	Kedem-Katchalsky model
MF	Microfiltration
MWCO	Molecular Weigth Cut Off
NF	Nanofiltration
NPE	Nernst-Planck Etendue
OI	Osmose inverse
OSN	Organic Solvent Nanofiltration
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PF	Pore-Flow model
PF-F	Pore-Flow & Film model
pie	Point isoélectrique
SC	Space Charge model
SD	Solution-Diffusion model
SD-F	Solution-Diffusion & Film model
SEDE	Steric Electric and Dielectric Exclusion model
SHP	Steric-Hindrance Pore model
SK	Spiegler-Kedem model
SK-F	Spiegler-Kedem & Film model
T	Température
TMP	Pression transmembranaire
TMS	Modèle de la charge fixe Teorell-Meyer- Sievers
UF	Ultrafiltration

Liste des variables

➤ Nomenclature

A_{SP}	Surface de l'espaceur
A_k	Porosité de la membrane
C_b	Concentration dans le rétentat
C_i	Concentration composé i
C_w	Concentration à la surface amont de la membrane
C_m	Concentration dans la membrane
C_p	Concentration dans le perméat
D_{12}	Diffusivité du soluté dans le solvant
D_i	Coefficient de diffusion
H_D	Effet de la paroi du pore sur la diffusion
H_F	Effet de la paroi du pore sur la convection
J_p	Flux de perméat
$K_{i,c}$	Coefficient hydrodynamique traduisant l'effet de la gêne stérique sur le transport du soluté par convection
$K_{i,d}$	Coefficient hydrodynamique de gêne à la diffusion
K_i	Coefficient de partage du composé i entre la membrane et la solution
L_p	Perméabilité/Perméance de la membrane
N_A	Nombre Avogadro ($N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
Pe_m	Nombre de Peclet dans la membrane
Ret_{exp}	Rétention expérimentale
Ret_{obs}	Rétention observée
$Ret_{real,\infty}$	Rétention réelle à flux infini
Ret_{real}	Rétention réelle (intrinsèque)
R_f	Résistance due au colmatage global
R_m	Résistance hydraulique de la membrane
S_D	Gêne stérique pour la diffusion pendant le transport à travers le pore
S_F	Gêne stérique pour la convection pendant le transport à travers le pore
S_{VSP}	Surface spécifique de l'espaceur
V_{SP}	Volume occupé par l'espaceur
V_m	Volume molaire

V_p	Volume de perméat
d_F	Epaisseur du filament du spacer
d_H	Diamètre hydraulique de la veine liquide
k_B	Constante de Boltzmann ($k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
k_F	Coefficient de transfert de matière selon modèle du Film
k_{HD-F}	Coefficient de transfert de matière obtenu selon l'approche Hydrodynamique et modèle du Film
k_{PF-F}	Coefficient de transfert de matière obtenu selon l'approche Pore-Flow et modèle du Film
k_{SD-F}	Coefficient de transfert de matière obtenu selon l'approche Solution-Diffusion et modèle du Film
k_{SK-F}	Coefficient de transfert de matière obtenu selon l'approche Spiegler-Kedem et modèle du Film
r_h	Rayon hydrodynamique du soluté
r_m	Rayon molaire du soluté
r_p	Rayon des pores de la membrane
r_s	Rayon de Stokes du soluté
x_i	Fraction molaire
Δx	Epaisseur de la membrane
M	Masse molaire
P	Perméabilité du soluté (coefficient de transfert de soluté dans la membrane)
R	Constante des gaz parfaits ($R=8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
S	Surface de la membrane
X	Densité volumique de charge (charge/volume) dans le pore de la membrane
z	Valence de l'ion
F	Constante de Faraday ($F = 96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$)
I	Force ionique
Pe	Nombre de Peclet
Re	Nombre de Reynolds
Ret	Rétention
Sh	Nombre Sherwood
Sc	Nombre de Schmidt
Tr	Transmission
e	Charge élémentaire de l'électron ($e = -1,602.10^{-19} \text{ C}$)
k	Coefficient de transfert de matière
t	Temps
v	Vitesse de circulation tangentielle

➤ Lettres grecques

Φ_i	Coefficient de partage
μ_i	Potentiel chimique du composé i
A_k	Porosité de la membrane
γ_i	Coefficient d'activité du composé i
δ_{CP}	Epaisseur de la couche polarisation de concentration
δ_i	Paramètre de solubilité du composé i
ϵ_0	Constante diélectrique du vide
ϵ_r	Constante diélectrique relative
$\mu_{electro}$	Mobilité électrophorétique
π_i	Pression osmotique
σ_i	Coefficient de réflexion du composé i
θ	angle de contact du solvant avec la membrane
$\Delta\pi$	Différence de pression osmotique
γ	Tension interfaciale
η	Viscosité
τ	Tortuosité
φ	Coefficient de sorption sur la membrane
ψ	Potentiel électrique
ζ	Potentiel zêta de la molécule
κ	Inverse de la longueur de Debye

Introduction générale

I. Le besoin de molécules d'origine naturelle

Les végétaux supérieurs ont la capacité de synthétiser, par des voies métaboliques complexes, de nombreux composés qu'ils utilisent pour diverses fonctions notamment en réponse aux stress qu'ils peuvent subir. Les plantes renferment donc une large variété de molécules chimiques (polyphénols : anthocyanes, flavonoïdes... ; peptides ; terpènes ; alcaloïdes...) de propriétés physico-chimiques très différentes et qui présentent une large variété d'activités biologiques (antibactériennes, anticancérigène, anti-inflammatoire, antioxydante, antitumorale, antivirale,...) [1]. Ces dernières années, les molécules d'origine végétale connaissent un intérêt croissant dans de nombreux domaines surtout dans les industries agroalimentaire, pharmaceutique et cosmétique [2]. Or ces molécules sont complexes et difficiles à synthétiser chimiquement. Par ailleurs, le grand public est de plus en plus réticent à consommer des produits contenant des molécules issues de la synthèse chimique. La valorisation des principes actifs d'origine naturelle représente un potentiel économique énorme, avec par exemple, en France, une croissance continue de l'ordre de 10% chaque année de la consommation de produits cosmétiques naturels depuis 2015 [3]. Cet engouement conduit à des recherches pour améliorer les voies d'extraction, de récupération et de purification des molécules d'intérêt [4,5].

II. Mélanges eau/éthanol en extraction

La qualité et l'efficacité d'une extraction végétale dépendent du solvant utilisé, du temps d'extraction et de la température [6]. L'utilisation de l'eau comme solvant d'extraction n'est pas assez efficace pour obtenir certaines molécules. L'utilisation de solvants organiques, pur ou en mélange, est généralement nécessaire. Les solvants organiques tels que le méthanol, l'éthanol, l'acétone et l'acétate d'éthyle sont souvent utilisés. Contrairement à d'autres solvants organiques, l'éthanol est non toxique et considéré comme un bio-solvant, respectueux de l'environnement [7]. L'éthanol permet d'obtenir des extraits contenant des composés plus polaires comme les acides phénoliques, que ceux obtenus avec une extraction à l'eau. L'industrie des bio est de plus en plus intéressée par l'utilisation de l'éthanol pur. Néanmoins il peut conduire à une saveur résiduelle forte dans le produit final et à des réactions défavorables [8].

Les mélanges de solvants eau/éthanol permettent de limiter ces problèmes et d'affiner l'extraction. Ces mélanges sont considérés comme optimaux pour certaines extractions comme celles des polyphénols et des flavonoïdes à partir d'*Euphorbia helioscopia* [9], de xanthophylles à partir de maïs [10], de flavonoïdes et d'acides phénoliques à partir de propolis [11], d'anthocyanines à partir de cassis [12], de polyphénols à partir de pousses de vigne de *Vitis vinifera* d'olivier (eau/éthanol 20/80 v/v) [13], de biophénols d'olive à partir de feuilles d'olivier (eau/éthanol 41/59 v/v) [14], de polyphénols à partir de pépins de raisin [15] (eau/éthanol 50/50 v/v) [16], de raisin rouge [17], d'orge et de plantes aromatiques [18].

III. La nanofiltration dans le processus d'extraction de biomolécules

Pour purifier et concentrer les extraits ainsi obtenus, il existe plusieurs techniques telles que la distillation, l'évaporation, les techniques membranaires, etc. La distillation sous vide nécessite de une forte consommation énergétique pour générer le vide, et peut conduire à la perte de composés de faible poids moléculaire, qui peuvent être entraînés avec le solvant évaporé dans le système. L'évaporation se faisant à température élevée, il y a également un risque de dégrader certains composés tels que les flavonoïdes, les composés phénoliques, etc. Ces procédés présentent néanmoins une certaine facilité de mise en œuvre dans les entreprises en raison du faible coût de l'équipement requis. Les procédés de séparation par membranes tels que la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (RO) possèdent certains avantages, tels qu'un traitement à température ambiante, une absence de changement de phase et une faible consommation énergétique [19]. Aujourd'hui, les procédés baro-membranaires sont des technologies bien établies dans les industries agro-alimentaires, et notamment celle des boissons, pour le traitement des produits et sous-produits [20] ainsi que pour l'extraction de composés actifs d'intérêt pharmaceutique (API). D'autres procédés membranaires, tels que la distillation osmotique (OD), la distillation membranaire (MD) et la pervaporation (PV) ont également été étudiés ces dernières années pour de telles applications.

Parmi toutes ces techniques, la nanofiltration est un procédé déjà utilisé en complément de l'extraction pour purifier et concentrer de nombreux produits [4,8,10,11,21–24]. C'est un procédé propre, sobre et sûr comme les autres techniques membranaires et donc compatible avec une production durable. La NF est réalisée à température ambiante ce qui limite la consommation énergétique et de plus elle pourrait simultanément éviter la dégradation de molécules qui sont thermosensibles [8]. Donc, le développement de la NF dans des milieux autres que l'eau pourrait constituer une proposition pertinente pour améliorer la qualité des produits en minimisant leur impact environnemental. En conséquence, la NF apparaît de plus en plus comme une alternative appropriée aux procédés conventionnels comme la chromatographie, l'évaporation, la cristallisation et la distillation.

En milieu aqueux, la NF a, depuis plusieurs décennies, été utilisée et développée pour de nombreuses applications dans l'environnement, le dessalement, l'industrie alimentaire, etc. [25]. La maîtrise à l'échelle industrielle est donc une réalité et le niveau de compréhension fondamentale des séparations est satisfaisant, même si la simulation des performances n'est pas encore possible, en particulier pour les milieux complexes. L'approche thermodynamique irréversible a souvent été utilisée pour modéliser le transfert de solutés neutres en solution aqueuse mais la membrane y est considérée comme une boîte noire. L'équation de Nernst-Planck étendue, beaucoup plus récente que la précédente est, elle, souvent utilisée pour décrire le transfert d'une molécule chargée en milieu aqueux en considérant la convection, la diffusion et l'électromigration à l'intérieur des pores de la membrane [26,27].

La nanofiltration en milieu solvant organique (« organic solvent nanofiltration », OSN) est un procédé émergent qui connaît moins d'applications industrielles à l'heure actuelle. Aujourd'hui, l'OSN peut être utilisée dans la récupération de solvant, l'enrichissement en soluté, les purifications de principes actifs pharmaceutiques, etc. [28]. Par exemple, récemment des travaux portant sur la purification de principes actifs pharmaceutiques (API) par rapport à des impuretés génotoxiques ont été rapportées [25]. De nombreux travaux se focalisent également sur la concentration de molécules à haute valeur ajoutée [21–23]. Par exemple, Tsui et Cheryan [10] ont purifié des extraits alcooliques de maïs dans la production de xanthophylles avec des membranes en polypipérazine amide (NF 45, Dow FilmTec) et en polyamide (TFC SR1, Koch et DK, GE-Osmonics, USA). Peshev *et al.* [24] ont extrait des antioxydants de romarin en milieu éthanol en utilisant une membrane en polyimide : DuraMem 200 (Membrane Extraction Technology Ltd., Royaume-Uni). Cependant, à l'heure actuelle, la maîtrise à grande échelle industrielle est plus difficile que pour les applications aqueuses car (1) elle impose des exigences de sécurité et de travailler en milieu ATEX et (2) parce que le niveau de compréhension fondamentale des séparations est loin d'être suffisant. De plus, en fonction du solvant organique, il n'existe que peu de membranes efficaces présentant une résistance chimique suffisamment élevée et qui soient disponibles que ce soit des prototypes de laboratoire ou des membranes commerciales. Ces dernières sont généralement constituées de polydiméthylsiloxane (PDMS) hydrophobe ou de polyimide plus hydrophile. Le modèle de solution-diffusion initialement introduit pour l'osmose inverse aqueuse (OI) est le plus souvent utilisé pour modéliser le transfert à travers ces membranes polymères en OSN.

En mélange hydro-alcoolique, très peu d'études ont été réalisées à ce jour. Elles concernent (i) le transfert de mélanges binaires hydro-organiques à travers des membranes polymères denses ou des membranes en céramique poreuses [29–31], (ii) le flux de perméation et le rejet de divers solutés organiques dans des mélanges eau/éthanol avec des membranes organiques [32–34]. Tsui [34] a attribué le comportement du flux de perméat de 12 membranes en polymère à la variation de viscosité du mélange eau/éthanol allant jusqu'à 100% en volume d'éthanol, mais n'a fourni aucune analyse détaillée des transferts. Geens *et al.* [32] ont discuté de l'impact du mélange eau/éthanol sur l'ensemble des compositions lors de la filtration avec des membranes polymères hydrophobes et hydrophiles. Ces auteurs ont montré l'existence d'une sélectivité de la membrane vis-à-vis des deux solvants et l'ont expliquée par la différence d'affinité membrane/solvant. De plus, ils ont mis en évidence la variation du rejet du raffinose (soluté neutre) par rapport au mélange de solvants et à l'hydrophobie de la membrane. Ils ont finalement suggéré que ces variations de rejet étaient dues à la combinaison de deux paramètres différents: le gonflement de la membrane et la solvataion du raffinose. Labanda *et al.* [33] ont mis l'accent sur la perméation de solutés organiques en présence de 7, 10 et 25 mmol.L⁻¹ NaCl par une membrane composite de type polypipérazine amide/polyamide (UTC-70UB) dans des mélanges eau/éthanol, mais uniquement jusqu'à 13% en volume d'éthanol. Comparativement à l'eau pure, le rejet de matières organiques diminuait avec l'augmentation de la teneur en éthanol. Les auteurs ont suggéré qu'il pourrait s'agir d'un impact du gonflement de la membrane et de la diminution de la constante diélectrique ou de la polarité du solvant. Les résultats ont été ajustés grâce au modèle de la thermodynamique irréversible. Cependant, une explication détaillée des mécanismes de transfert dans les mélanges eau/éthanol n'a pas été proposée.

Pour envisager de nouvelles applications et/ou améliorer la qualité des extraits, il faut connaître l'influence de la présence d'éthanol dans le milieu sur les performances du procédé de filtration. Les mécanismes de transfert en nanofiltration sont complexes et pour optimiser finement les séparations ou les anticiper, il apparaît nécessaire de mieux les comprendre en milieu hydro-alcoolique. Finalement, malgré les travaux antérieurs, les mécanismes de transport/transfert ne sont pas encore bien compris dans ces mélanges. En particulier, le transfert de solutés organiques (neutres ou chargés) et celui des sels inorganiques à travers une membrane organique n'ont pas encore été systématiquement étudié. De façon générale, plusieurs questions sont en suspens. Les modèles de transfert en milieu hydro-alcooliques sont ils plus largement fondés sur les modèles utilisés en milieu aqueux ou en milieu solvant organique ? L'équation de Nernst-Planck étendue peut-elle être utilisée comme dans un milieu aqueux ? Dans quelle mesure les effets attendus des modifications de la viscosité et de la constante diélectrique sont ils significatifs ?

IV. Objectifs de thèse

Le sujet de cette thèse est à caractère fondamental et s'inscrit dans une thématique innovante visant à étendre l'utilisation des procédés de séparation par membranes à des milieux hydro-organiques en relation avec les défis sociétaux traitant du renouveau industriel (ANR et H2020) à travers la maîtrise de procédés respectueux de l'environnement pour une chimie verte et une production durable.

L'objectif de la thèse est ainsi de contribuer à améliorer les connaissances fondamentales sur les mécanismes de transfert en NF dans des milieux hydro-alcooliques, en faisant le pont entre les mécanismes de transfert bien connus en milieux aqueux comme l'exclusion stérique, l'impact des interactions électrostatiques et diélectriques et les mécanismes de transfert en milieux organiques, un peu moins connus, tels que les interactions hydrophobes et l'affinité soluté-membrane-solvant. Il s'agira ensuite de trouver et/ou d'adapter un modèle (ou des modèles) parmi ceux existant dans la littérature qui permettront de décrire le transfert dans ces milieux.

Pour atteindre l'objectif de cette thèse, une synthèse bibliographique donnera dans un premier temps les connaissances globales sur les mécanismes de transport en NF en milieu aqueux et en OSN. Ensuite, le transfert de différents mélanges eau/alcool, faisant varier la nature de l'alcool et sa teneur, sera étudié au plan expérimental puis théorique. Puis, le transfert de différents types de solutés modèles (sels inorganiques, solutés organiques neutres, solutés organiques chargés) en NF dans ces milieux hydro-alcooliques seront étudiés.

Ce mémoire se divise en 7 chapitres.

Le **Chapitre 1** est une étude bibliographique concernant la nanofiltration qui est d'abord présentée de manière générale (principe de la filtration, types de membranes utilisées, paramètres représentant la performance et phénomènes limitant le transfert de matière en séparation membranaire), les phénomènes physiques (convection et diffusion) et les interactions physico-chimiques susceptibles de contribuer au transport/transfert en NF (effet stérique, effet

électrostatique, effet diélectrique et affinité soluté-solvant-membrane). Enfin, l'état de l'art des mécanismes et modèles de transport/transfert en nanofiltration sont présentés.

Le **Chapitre 2** est consacré à la description des matériels et méthodes utilisés au cours de cette thèse. Il comprend la description des caractéristiques de la membrane et des solutés, du pilote de nanofiltration et des techniques d'analyses utilisées.

Le **Chapitre 3** est consacré à l'étude des mécanismes de transfert intervenant en nanofiltration dans des milieux hydro-alcooliques avec la membrane choisie. Les arguments justifiant le choix de la membrane utilisée sont explicités. Les résultats expérimentaux de NF en mélanges eau/alcool sont présentés. La modélisation de la rétention et les coefficients de transfert de masse de l'alcool sont discutés. Ensuite, l'influence de la viscosité du solvant, de la concentration et de la différence de pression osmotique sur la diminution du flux est détaillée. Ce chapitre est principalement composé de la première partie d'un article « double » soumis à un journal international à comité de lecture.

Le **Chapitre 4** est consacré à l'étude des mécanismes de transfert de sels inorganiques (NaCl, CaCl₂) en nanofiltration dans des milieux hydro-alcooliques. Les résultats expérimentaux de NF de sels inorganiques en mélanges eau/alcool sont présentés. La modélisation de la rétention et les coefficients de transfert de masse des sels est d'abord réalisé selon l'approche de la thermodynamique irréversible qui considère la membrane comme une boîte noire. Ensuite, l'influence de la concentration et de la différence de pression osmotique sur la diminution du flux est détaillée. Enfin, le modèle Steric Electric and Dielectric Exclusion (SEDE) a été appliqué pour intégrer des phénomènes physico-chimiques subtils à l'intérieur de la membrane (confinement dans le pore, densité et distribution de charge volumique dans la membrane, etc.). Ce chapitre est principalement composé de la seconde partie de l'article « double » évoqué dans le chapitre précédent.

Le **Chapitre 5** est consacré à l'étude des mécanismes de transfert de solutés neutres (glycol, glucose, PEG) en nanofiltration dans des milieux hydro-alcooliques. L'influence de la nature du sel (NaCl, CaCl₂) et de la force ionique sur le transfert des solutés neutres est aussi étudiée. Plusieurs modèles existant dans la littérature qui permettent de décrire le transfert en NF dans l'eau et en OSN sont utilisés pour modéliser les résultats expérimentaux obtenus. L'objectif est de vérifier si ces modèles s'adaptent bien dans les milieux hydro-alcooliques et d'ouvrir une discussion sur l'évolution de la taille des solutés dans des mélanges de solvants en raison de l'évolution de leur solvation par rapport à l'eau. Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article en préparation qui sera prochainement soumis à une revue internationale.

Le **Chapitre 6** est consacré à l'étude des mécanismes de transfert de deux solutés organiques modèles d'intérêt environnemental (pesticides diuron et isoproturon) avec ou sans sels en nanofiltration dans des milieux hydro-alcooliques. En effet pour assurer la valorisation des composés naturels extraits il faudra à un moment ou un autre traiter celui de la présence éventuelle de pesticides dans les extraits qui ne seraient pas issus de l'agriculture biologique. La rétention des pesticides neutres choisis pour leur différence de moment dipolaire est interprétée par les mécanismes classiques : effet stérique, effet diélectrique, affinité soluté-solvant-membrane pour identifier le/les mécanisme(s) prépondérant(s). Les résultats expérimentaux obtenus sont modélisés

avec un modèle choisi à partir des résultats du chapitre 5. Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article en préparation qui sera prochainement soumis à une revue internationale.

Enfin, dans le **Chapitre 7**, pour compléter les études précédentes, les résultats de la NF de deux solutés organiques chargés en milieux hydro-alcooliques sont présentés. L'un est un colorant anionique (Tropaeolin O) et l'autre une vitamine cationique (Thiamine). L'influence du solvant et du pH de la solution sur la rétention des solutés a été étudiée principalement au plan expérimental.

La **Figure 0-1** ci-dessous reprend sous la forme d'un résumé graphique la démarche adoptée au cours de ce travail de thèse pour l'étude des mécanismes de transfert des solutés neutres et chargés en NF dans des milieux hydro-alcooliques.

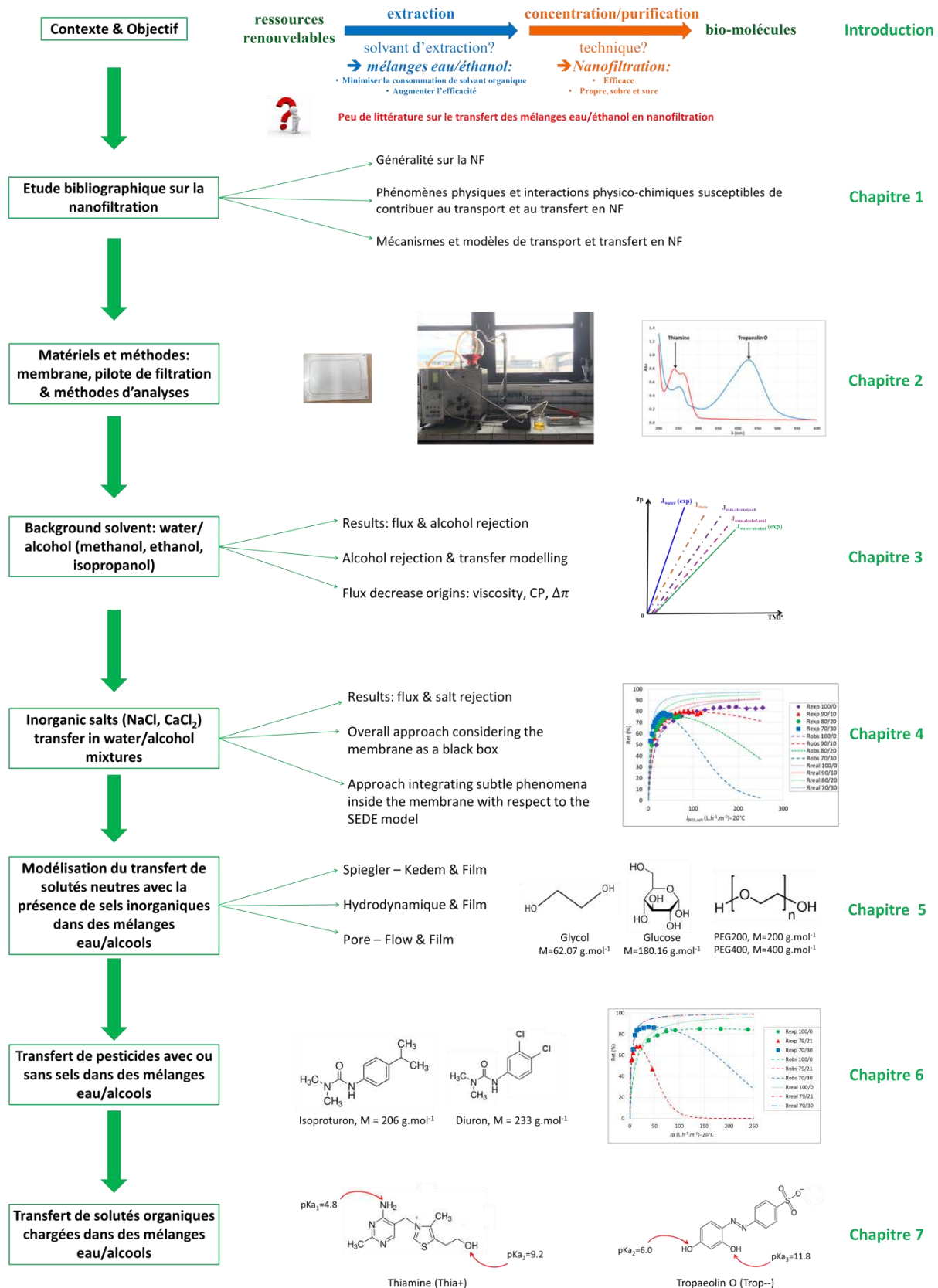


Figure 0-1 : Démarche adoptée pour l'étude des mécanismes de transfert des solutés neutres et chargés en NF dans des milieux hydro-alcooliques.

Références

- [1] T. Michel, Nouvelles méthodologies d'extraction, de fractionnement et d'identification : application aux molécules bioactives de l'argousier (*Hippophae rhamnoides*), Thèse de l'université d'Orléans, 2011.
- [2] C.G. Lopresto, S. Darvishmanesh, A. Ehsanzadeh, A. Amelio, S. Mazinani, R. Ramazani, V. Calabrò, B. Van der Bruggen, Application of organic solvent nanofiltration for microalgae extract concentration: Solvent separation by nanofiltration, *Biofuels Bioprod. Biorefining*. 11 (2017) 307–324. doi:10.1002/bbb.1738.
- [3] Cosmétiques bio : la beauté s'envisage au naturel, LSA Commer. Consomm. (2015).
- [4] P.I. Penchev, Étude des procédés d'extraction et de purification de produits bioactifs à partir de plantes par couplage de techniques séparatives à basses et hautes pressions, Thèse de l'institut national polytechnique de Toulouse, 2010.
- [5] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
- [6] M. Singh, A. Jha, A. Kumar, N. Hettiarachchy, A.K. Rai, D. Sharma, Influence of the solvents on the extraction of major phenolic compounds (punicalagin, ellagic acid and gallic acid) and their antioxidant activities in pomegranate aril, *J. Food Sci. Technol.* 51 (2014) 2070–2077. doi:10.1007/s13197-014-1267-0.
- [7] E. Amyrgialaki, D.P. Makris, A. Mauromoustakos, P. Kefalas, Optimisation of the extraction of pomegranate (*Punica granatum*) husk phenolics using water/ethanol solvent systems and response surface methodology, *Ind. Crops Prod.* 59 (2014) 216–222. doi:10.1016/j.indcrop.2014.05.011.
- [8] B.C.B.S. Mello, J.C.C. Petrus, M.D. Hubinger, Concentration of flavonoids and phenolic compounds in aqueous and ethanolic propolis extracts through nanofiltration, *J. Food Eng.* 96 (2010) 533–539. doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.08.040.
- [9] S. Bourgou, R.S. Beji, F. Medini, R. Ksouri, Effet du solvant et de la méthode d'extraction sur la teneur en composés phénoliques et les potentialités antioxydantes d'*Euphorbia helioscopia*., *J. New Sci.* 28 (2016).
- [10] E.M. Tsui, M. Cheryan, Membrane processing of xanthophylls in ethanol extracts of corn, *J. Food Eng.* 83 (2007) 590–595. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.03.041.
- [11] B. Tylkowski, B. Trusheva, V. Bankova, M. Giamberini, G. Peev, A. Nikolova, Extraction of biologically active compounds from propolis and concentration of extract by nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 348 (2010) 124–130. doi:10.1016/j.memsci.2009.10.049.
- [12] J.E. Cacace, G. Mazza, Optimization of Extraction of Anthocyanins from Black Currants with Aqueous Ethanol, *J. Food Sci.* 68 (2003) 240–248. doi:10.1111/j.1365-2621.2003.tb14146.x.
- [13] J.M. Luque-Rodríguez, P. Pérez-Juan, M.D. Luque de Castro, Extraction of Polyphenols from Vine Shoots of *Vitis vinifera* by Superheated Ethanol–Water Mixtures, *J. Agric. Food Chem.* 54 (2006) 8775–8781. doi:10.1021/jf061855j.
- [14] R. Japón-Luján, J.M. Luque-Rodríguez, M.D. Luque de Castro, Dynamic ultrasound-assisted extraction of oleuropein and related biophenols from olive leaves, *J. Chromatogr. A*. 1108 (2006) 76–82. doi:10.1016/j.chroma.2005.12.106.
- [15] Y. Yilmaz, R.T. Toledo, Oxygen radical absorbance capacities of grape/wine industry byproducts and effect of solvent type on extraction of grape seed polyphenols, *J. Food Compos. Anal.* 19 (2006) 41–48. doi:10.1016/j.jfca.2004.10.009.

- [16] J. Shi, J. Yu, J. Pohorly, J.C. Young, M. Bryan, Y. Wu, Optimization of the extraction of polyphenols from grape seed meal by aqueous ethanol solution., *J Food Agric Env.* 1(2) (2003) 42.
- [17] D. P. Makris, G. Boskou, A. Chiou, N. K. Andrikopoulos, An Investigation on Factors Affecting Recovery of Antioxidant Phenolics and Anthocyanins from Red Grape (*Vitis vinifera* L.) Pomace Employing Water/Ethanol-Based Solutions, *Am. J. Food Technol.* 3 (2008) 164–173. doi:10.3923/ajft.2008.164.173.
- [18] S. Tsakona, C.M. Galanakis, V. Gekas, Hydro-Ethanollic Mixtures for the Recovery of Phenols from Mediterranean Plant Materials, *Food Bioprocess Technol.* 5 (2012) 1384–1393. doi:10.1007/s11947-010-0419-0.
- [19] V.M. Matta, R.H. Moretti, L.M.C. Cabral, Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice, *J. Food Eng.* 61 (2004) 477–482. doi:10.1016/S0260-8774(03)00154-7.
- [20] G. Daufin, J.-P. Escudier, H. Carrère, S. Bérot, L. Fillaudeau, M. Decloux, Recent and Emerging Applications of Membrane Processes in the Food and Dairy Industry, *Food Bioprod. Process.* 79 (2001) 89–102. doi:10.1205/096030801750286131.
- [21] M. Cissé, F. Vaillant, D. Pallet, M. Dornier, Selecting ultrafiltration and nanofiltration membranes to concentrate anthocyanins from roselle extract (*Hibiscus sabdariffa* L.), *Food Res. Int.* 44 (2011) 2607–2614. doi:10.1016/j.foodres.2011.04.046.
- [22] A. Giacobbo, A.M. Bernardes, M.N. de Pinho, Nanofiltration for the Recovery of Low Molecular Weight Polysaccharides and Polyphenols from Winery Effluents, *Sep. Sci. Technol.* 48 (2013) 2524–2530. doi:10.1080/01496395.2013.809762.
- [23] I.H. Tsibranska, B. Tylkowski, Concentration of ethanolic extracts from *Sideritis* ssp. L. by nanofiltration: Comparison of dead-end and cross-flow modes, *Food Bioprod. Process.* 91 (2013) 169–174. doi:10.1016/j.fbp.2012.09.004.
- [24] D. Peshev, L.G. Peeva, G. Peev, I.I.R. Baptista, A.T. Boam, Application of organic solvent nanofiltration for concentration of antioxidant extracts of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.), *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (2011) 318–327. doi:10.1016/j.cherd.2010.07.002.
- [25] A.W. Mohammad, Y.H. Teow, W.L. Ang, Y.T. Chung, D.L. Oatley-Radcliffe, N. Hilal, Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects, *Desalination.* 356 (2015) 226–254. doi:10.1016/j.desal.2014.10.043.
- [26] W.R. Bowen, A.W. Mohammad, N. Hilal, Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes ? use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy, *J. Membr. Sci.* 126 (1997) 91–105. doi:10.1016/S0376-7388(96)00276-1.
- [27] T. Tsuru, S. Nakao, S. Kimura, Calculation of ion rejection by extended Nernst-Planck equation with charged reverse osmosis membranes for single and mixed electrolyte solutions., *J. Chem. Eng. Jpn.* 24 (1991) 511–517. doi:10.1252/jcej.24.511.
- [28] P. Marchetti, M.F. Jimenez Solomon, G. Szekely, A.G. Livingston, Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review, *Chem. Rev.* 114 (2014) 10735–10806. doi:10.1021/cr500006j.
- [29] P. Marchetti, A. Butté, A.G. Livingston, An improved phenomenological model for prediction of solvent permeation through ceramic NF and UF membranes, *J. Membr. Sci.* 415–416 (2012) 444–458. doi:10.1016/j.memsci.2012.05.030.
- [30] A. Buekenhoudt, F. Bisignano, G. De Luca, P. Vandezande, M. Wouters, K. Verhulst, Unravelling the solvent flux behaviour of ceramic nanofiltration and ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 439 (2013) 36–47. doi:10.1016/j.memsci.2013.03.032.

- [31] A. Volkov, A. Yushkin, A. Grekhov, A. Shutova, S. Bazhenov, S. Tsarkov, V. Khotimsky, T.J.H. Vlught, V. Volkov, Liquid permeation through PTMSP: One polymer for two different membrane applications, *J. Membr. Sci.* 440 (2013) 98–107. doi:10.1016/j.memsci.2013.03.067.
- [32] J. Geens, K. Peeters, B. Vanderbruggen, C. Vandecasteele, Polymeric nanofiltration of binary water–alcohol mixtures: Influence of feed composition and membrane properties on permeability and rejection, *J. Membr. Sci.* 255 (2005) 255–264. doi:10.1016/j.memsci.2005.01.039.
- [33] J. Labanda, J. Sabaté, J. Llorens, Permeation of organic solutes in water–ethanol mixtures with nanofiltration membranes, *Desalination*. 315 (2013) 83–90. doi:10.1016/j.desal.2012.10.007.
- [34] E. Tsui, Characteristics of nanofiltration membranes in aqueous ethanol, *J. Membr. Sci.* 237 (2004) 61–69. doi:10.1016/j.memsci.2004.02.026.

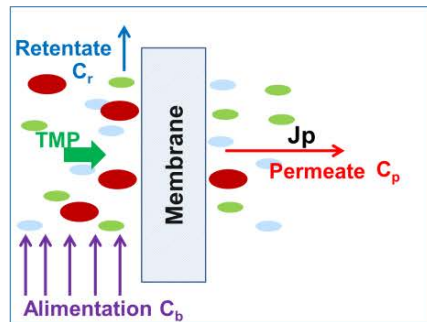
Chapitre 1

Etude bibliographique

Résumé graphique

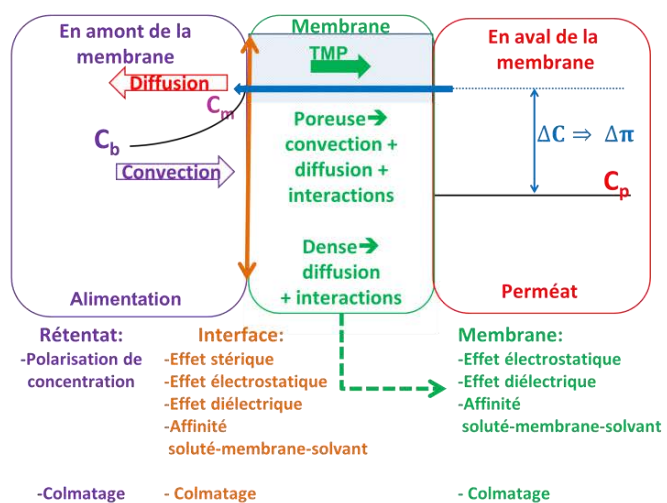
Etude bibliographique sur la nanofiltration

Généralités sur la NF



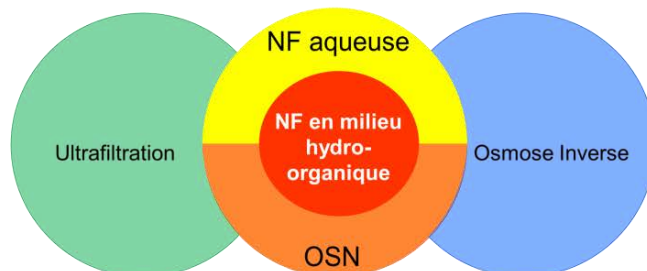
Phénomènes physiques et interactions physico-chimiques susceptibles de contribuer au transport et au transfert en NF

- Convection, Diffusion
- Effet stérique, électrostatique et diélectrique
- Affinité soluté-membrane
- En milieux hydro-alcooliques?



Mécanismes et modèles de transport et transfert en NF

- NF en milieu aqueux
- OSN (Organic Solvent Nanofiltration)
- NF en milieu hydro-organique



La nanofiltration en milieu aqueux est connue depuis les années 90s. La nanofiltration organique (OSN) s'est développée plus tard à partir du début des années 2000. De très nombreux travaux (+ 15000) sur la NF dans ces deux milieux sont répertoriés. Dans ce chapitre bibliographique, la première partie fera un point sur la NF dans ces deux milieux ; d'abord de manière générale (principe de la filtration, types de membranes utilisées, paramètres représentant la performance et les phénomènes limitant le transfert de matière en séparation membranaire). La deuxième partie présentera les phénomènes physiques et les interactions physico-chimiques susceptibles de contribuer au transport et au transfert en NF (convection, diffusion ; effet stérique, effet électrostatique, effet diélectrique et affinité soluté-solvant-membrane) et fera un point sur leur modulation en milieux hydro-alcooliques. Enfin, en dernière partie, un état de l'art des études de mécanismes et des modèles de transport et transfert en nanofiltration sera réalisé. Il concerne donc la NF classique en milieu aqueux, l'OSN et la NF en milieux hydro-organiques. La NF en milieux hydro-organiques est récente. Elle possède potentiellement des propriétés intermédiaires entre la NF en milieu aqueux et l'OSN.

I. Généralités sur la nanofiltration

I.1. Nanofiltration

Les procédés de séparation membranaire sont utilisés depuis une soixantaine d'années en milieux aqueux. Ils sont de plus en plus utilisés dans de nombreux domaines notamment pour la production d'eau potable, le traitement des eaux usées et dans l'industrie agro-alimentaire [1].

En général, une membrane peut être décrite comme une barrière sélective qui oppose une résistance au transfert des différents composés d'une solution et permet le passage préférentiel d'au moins une espèce par rapport à d'autres sous l'action d'une force motrice. Pour les procédés baromembranaires, cette force est une différence de pression appliquée entre le compartiment en amont de la membrane et le compartiment en aval de la membrane. Elle est appelée pression transmembranaire (PTM ou TMP). La solution d'alimentation est ainsi séparée en deux parties: le perméat qui contient les molécules passant au travers de la membrane et le rétentat qui correspond aux molécules retenues par la membrane (**Figure 1-1**).

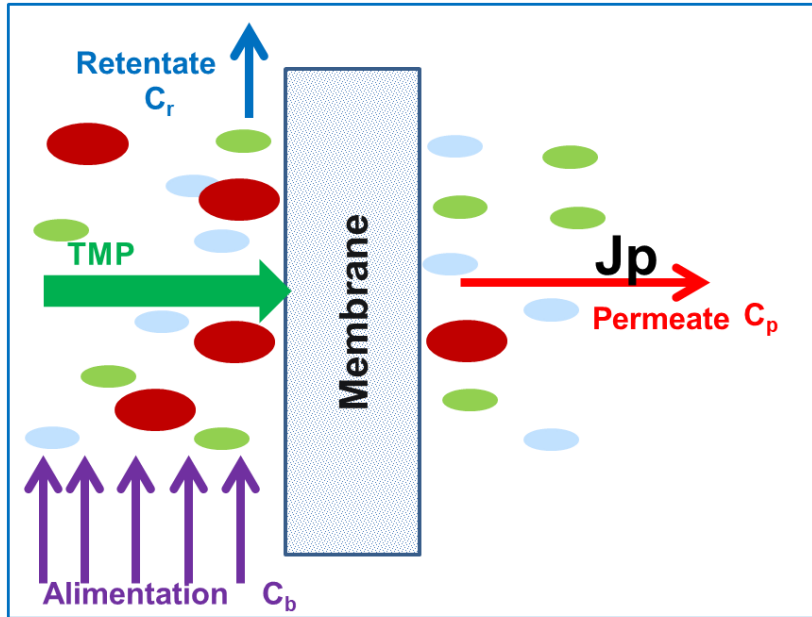


Figure 1-1 : Principe de la séparation membranaire

Les différents procédés membranaires pour la séparation liquide sont : la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). Les membranes de MF et d'UF sont poreuses, celles d'OI sont denses (absence de pore). Les membranes de NF ont des propriétés intermédiaires entre celles d'UF et d'OI (Figure 1-2).

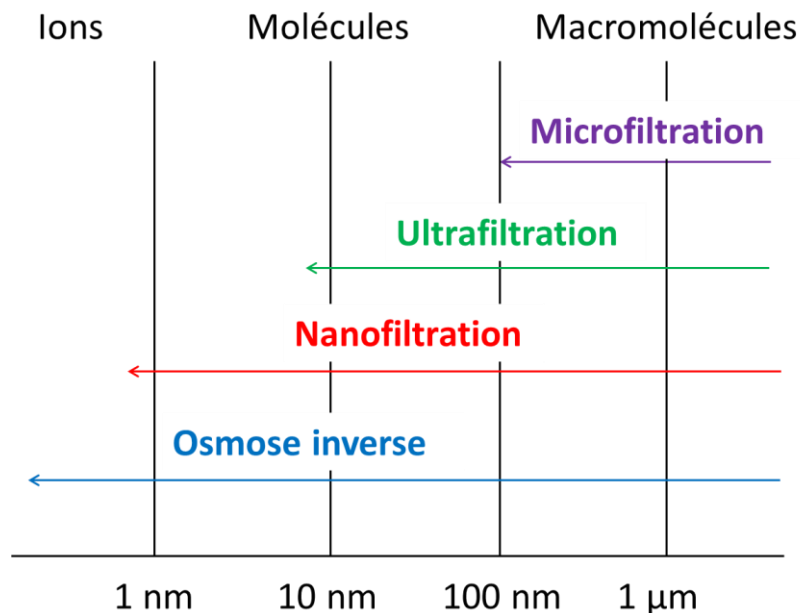


Figure 1-2 : Différents procédés membranaires en milieux aqueux présentés en fonction de la taille des composés retenus

La Nanofiltration (NF) en milieu aqueux est apparue au début des années 90s. Les membranes de NF possèdent généralement une taille de pores proche du nm qui correspond à un seuil de coupure de l'ordre de 300-500 Da. Par rapport aux autres procédés membranaires, la NF offrent plusieurs avantages tels que la faible pression de fonctionnement, un flux de perméat élevé, une rétention élevée des ions métalliques multivalents et des molécules organiques, ainsi que des investissements relativement faibles et un faible coût d'exploitation et de maintenance. Par conséquent, la nanofiltration est largement utilisée.

Les procédés membranaires d'une manière générale et la nanofiltration en particulier possèdent également des avantages et quelques inconvénients par rapport aux autres techniques de séparation [2] :

Avantages des techniques à membranes :

- Elles opèrent à température ambiante en général, ce qui permet d'éviter la dénaturation des molécules fragiles telles que les protéines et de préserver la qualité du produit obtenu.
- Elles minimisent l'impact environnemental de la séparation qui se fait sans ajout de réactifs chimiques ou de solvant complémentaire.
- Elles sont plus économes en énergie par rapport à d'autres procédés comme l'évaporation. Elles ne font pas intervenir de changement de phase.
- Elles peuvent fonctionner en continu et sont simples et faciles à automatiser.

Inconvénients des techniques à membranes :

- Colmatage des membranes, qui se traduit, en général, par une baisse de la perméabilité et une modification de la sélectivité qui n'est pas toujours souhaitable.
- Sélectivité imparfaite des membranes : la rétention n'est jamais égale à 100 % sauf dans certains cas en microfiltration.
- Durée de vie des membranes limitée, soit par perte de résistance mécanique, soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage.

I.1.1. Modes de fonctionnement

Les procédés membranaires peuvent fonctionner selon deux modes : frontal et tangentiel (**Figure 1-3**).

- La filtration frontale consiste à faire circuler la solution perpendiculairement à la surface membranaire. Ce mode présente l'inconvénient de favoriser un colmatage important de la

membrane qui diminue le flux de perméat notamment. Dans ce mode, l'agitation mécanique est souvent nécessaire pour minimiser la couche de colmatage.

- La filtration tangentielle consiste à faire circuler la solution à filtrer tangentiellement à la membrane. Cela permet de réduire les problèmes de colmatage. A l'échelle industrielle, l'OI et la NF aqueuse sont conduites en filtration tangentielle alors que les deux modes peuvent être utilisés en UF et MF, en fonction des fluides filtrés.

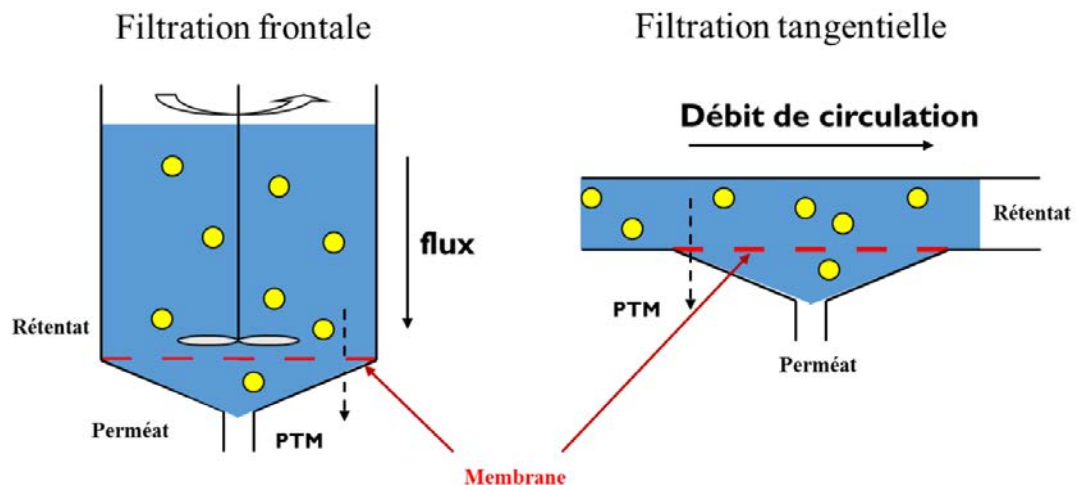


Figure 1-3: Différents modes de filtration par membrane [3]

I.1.2. Les paramètres opératoires

Les paramètres opératoires tels que la pression transmembranaire, la température, le pH... ont une influence sur les performances en NF [4].

- Pression transmembranaire : Le TMP influence directement le flux de perméat (**voir I.3.1.1**) et le transfert de masse (la rétention des solutés).
- Température d'alimentation : En général, le flux de perméat dépend principalement de la viscosité et du coefficient de diffusion qui varient en fonction de la température [5]. Le changement de température peut changer le flux de perméat et la rétention du soluté [6,7].
- Concentration de l'alimentation : L'augmentation de la concentration des solutés neutres dans la solution d'alimentation peut accroître la résistance au transfert de masse et entraîner une diminution de la taille effective des pores ; la rétention du soluté augmente [8,9]. L'augmentation de la concentration en sels ou solutés chargés dans la solution d'alimentation a un impact très complexe sur les performances de filtration. Par exemple, cela modifie la force ionique, la charge de la membrane, le rayon d'hydratation du soluté, etc. [10]. Généralement, la présence de sel dans le milieu filtré peut faire diminuer la rétention des solutés organiques [11].

- Type de module et caractéristiques : La géométrie des modules (plan, spiralé, tubulaire...) [12] ou le mode de filtration (tangentielle, frontale) influence aussi les performances de filtration.

I.1.3. Applications

La NF en milieu aqueux a beaucoup d'applications à l'échelle industrielle dans le traitement de l'eau : production d'eau potable [13–15], dessalement d'eau de mer [16,17], traitement des eaux usées [18–25] et dans les domaines de l'industrie agro-alimentaire [26–28] et pharmaceutique [29–31].

Au cours des dernières années, la nanofiltration (NF) a, par ailleurs, été appliquée de plus en plus largement aux milieux organiques. De nombreuses applications sont apparues dans différents secteurs à un niveau industriel ou de laboratoire : pétrochimie, chimie fine, industrie agro-alimentaire, industrie pharmaceutique et biotechnologies [32] :

- Industrie alimentaire : traitement de l'huile comestible, synthèse d'acides aminés et dérivés, concentration et purification de composés bioactifs [33].
- Applications catalytiques : séparation des produits de réaction avec catalyseurs homogène [34–37].
- Applications pétrochimiques : récupération de solvant en lubrifiant, déparaffinage d'huile, désulfuration des gazolines et désacidification du pétrole brut, etc [38,39].
- Applications pharmaceutiques : purification de médicaments, séparation chirale, extraction de propolis, extraction d'huile de soja, etc. [40–43].

La nanofiltration de solutions aqueuses en présence de solvants organiques est récemment envisagée car elle a des applications potentielles très intéressantes, notamment dans la desalcooolisation [44,45], la purification et la concentration de composés à hautes valeurs ajoutés après extraction [33,40,46].

I.2. Membranes de nanofiltration

I.2.1. Matériaux

Les membranes de nanofiltration ont été largement développées et commercialisées depuis la fin des années 1980 [47] et sont constituées de différents matériaux de nature organique ou inorganique.

1.2.1.1. Membranes organiques

Les membranes organiques, en acétate de cellulose, furent historiquement les premières à être synthétisées vers 1960. Ces membranes étaient généralement fabriquées selon le procédé d'inversion de phase. Elles ont été suivies d'une seconde génération fabriquée à base de couches de polymère obtenues par le procédé de polymérisation interfaciale ou d'inversion de phase. Ces membranes sont fabriquées à partir de polymère tels que le polysulfone (PS), le polyéthersulfone (PES), le polyamide aromatique (PA), l'acétate de cellulose ou le polypipérazamide [48].

1.2.1.2. Membranes inorganiques

Ces membranes sont apparues assez récemment sur le marché (depuis les années 90). Les membranes en céramique sont constituées d'un mélange d'oxyde minéral (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 et SiO_2) et sont fabriquées selon le procédé sol-gel suivi d'un frittage ou par oxydation anodique [49].

Bien que leur prix soit plus élevé, les membranes en céramique ont de nombreux avantages par rapport aux membranes polymères traditionnelles, à savoir une forte résistance mécanique, une forte résistance chimique et thermique, une longue durée de vie et une recyclabilité comme matière céramique brute [50].

1.2.1.3. Quelle membrane utilise dans quel solvant ?

La majorité des membranes utilisées en NF aqueuse ont une peau active en polyamide aromatiques (PA) ou en polyéthersulfone (PES). Les membranes en PA ont un haut flux à l'eau, une bonne réjection des ions polyvalents et un faible rejet des sels monovalents. Elles ont une bonne stabilité thermique mais une faible stabilité chimique. Elles sont sensibles au chlore et colmatent par adsorption ce qui limite leurs applications [51]. Les membranes en PES ont une stabilité thermique (75-80 °C) et sont stables pour des pH entre 1 et 13. Néanmoins, elles colmatent fortement en présence de protéines et de matière organique.

En général, les membranes de NF aqueuse ne sont pas adaptées à l'utilisation en milieu organique (Organic Solvent Nanofiltration, OSN) car elles sont rarement stables dans ces solvants. De nouvelles membranes, plus adaptées à ces applications sont apparues en 2000. Actuellement, les membranes utilisées en OSN sont en polydiméthylsiloxane (PDMS), polymère constitué de fonctions siloxanes, ou en polyimide (PI). Les PDMS ont une bonne stabilité thermique et de la flexibilité. Ils sont hydrophobes et donc stables dans la plupart des solvants organiques mais ils peuvent gonfler dans les solvants organiques apolaires. Les PI possèdent des fonctions imides cycliques qui leur permettent une bonne stabilité thermique et chimique [52].

En milieu hydro-organique, il n'est pas aisé de choisir la membrane, car ce milieu possède des propriétés potentiellement intermédiaires entre le milieu aqueux et le milieu organique (**voir III.3.**).

I.2.2. Structures

Outre la nature des matériaux la constituant, une membrane est caractérisée par sa morphologie/structure. Elle peut être poreuse ou dense.

La NF en milieu aqueux est considérée comme une membrane poreuse. Mais la NF en solvant organique (OSN) peut gonfler et sa morphologie peut ainsi changer en fonction du solvant.

I.2.2.1. Membranes poreuses

Un pore est défini comme un interstice entre les constituants solides de la matrice membranaire. Dans le cas des membranes organiques, la structure poreuse résulte des espaces entre les chaînes de polymère tandis que dans le cas des membranes inorganiques les pores sont constitués par des espaces inter-granulaires. La majorité des membranes commercialisées sont caractérisées par un réseau de pores tortueux et interconnectés.

Selon le type de membranes, le diamètre moyen des pores peut varier du nanomètre jusqu'à quelques dizaines de micromètres. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) définit trois catégories de pores selon leur taille et recommande d'adopter la terminologie suivante:

- Micropores, pour des diamètres inférieurs à 2 nm
- Mésopores, pour des diamètres compris entre 2 et 50 nm
- Macropores, pour des diamètres supérieurs à 50 nm

La porosité d'une membrane (A_k) est définie comme le rapport du volume des espaces vides sur le volume total de la matrice. Cette grandeur dépend de la taille des constituants élémentaires de la matrice mais également du procédé de fabrication de la membrane.

Pour une membrane symétrique qui possède des pores droits et longs, sa porosité peut être définie comme le rapport de la surface totale des pores sur la surface de la membrane :

$$A_k = \frac{n_p \times \pi \times r_p^2}{S} \quad (\text{eq. 1-1})$$

Avec :

A_k : porosité de la membrane (sans unité)

n_p : nombre de pore (sans unité)

r_p : rayon de pore (m)

S : surface de la membrane (m²)

1.2.2.2. Membranes denses

Lorsque les interstices entre les constituants de la matrice membranaire ont une taille voisine de celle d'une molécule d'eau, on ne parle plus de pores et on considère que la membrane est dense (interstices inférieurs à environ 0.3 nm c'est-à-dire le diamètre approximatif d'une molécule d'eau).

Ces membranes peuvent également être classées en fonction de la structure des différents matériaux qui la constituent. On distingue 3 types des membranes : symétriques, asymétriques et composites :

- Les membranes symétriques ont une porosité uniforme dans toute l'épaisseur. Elles peuvent être poreuses ou denses.
- Les membranes asymétriques (anisotropes) ont une porosité variable dans l'épaisseur de la membrane. Elles se composent de deux parties : la (ou les) peau(x) (partie sélective) et la sous-couche poreuse (résistance mécanique).
- Les membranes composites ont plusieurs couches de deux ou plusieurs matériaux de différentes porosité et de différentes compositions chimiques qui permettent d'augmenter la perméabilité des membranes en diminuant l'épaisseur de la couche active. Elles se composent de trois parties : la (ou les) peau(x), les autres couches ont une porosité croissante qui permettent de protéger la couche active et un support macroporeux.

1.3. Paramètres représentant de la performance & phénomènes limitant le transfert de matière en séparation membranaire

1.3.1. Paramètres représentant de la performance en séparation membranaire

Pour rendre compte de la performance de la séparation membranaire, on utilise deux paramètres principaux : le flux de perméat et la rétention.

1.3.1.1. Flux de perméat

Le flux de perméat J_p est le volume de la solution V_p qui traverse la membrane par unité de temps t et de surface géométrique de membrane S . Il indique la productivité du procédé et s'exprime en $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ (eq. 1-2)

$$J_p = \frac{V_p}{S \times t} \quad \text{(eq. 1-2)}$$

Le flux dépend de la propriété du solvant (la tension superficielle, le volume molaire,... et surtout la viscosité), du comportement de la membrane (structure de la peau active) [53,54].

Il est aussi dépendant des phénomènes classiques qui limitent le transfert : la polarisation de concentration, le colmatage et la différence de pression osmotique (voir 1.3.2.3.).

1.3.1.2. Réétention

La réétention décrit le pourcentage de soluté retenu alors que la transmission est le pourcentage de soluté passé à travers la membrane. La réétention réelle d'un soluté est définie comme suit :

$$Ret_{real} = 1 - Tr = \left(1 - \frac{C_p}{C_m}\right) \times 100 \quad (\text{eq. 1-3})$$

Avec :

Ret_{real} : réétention réelle (%)

Tr : transmission (sans unité)

C_p : concentration du soluté dans le perméat (mol.L^{-1})

C_m : concentration du soluté à la surface amont de la membrane (mol.L^{-1})

La réétention réelle est aussi appelée taux de rejet intrinsèque car il est indépendant du phénomène de polarisation de concentration et caractérise ainsi les performances réelles de la membrane. Or, la réétention intrinsèque n'est pas mesurable car la mesure de la concentration du soluté à la surface amont de la membrane C_m est inaccessible expérimentalement. La réétention intrinsèque peut être déduite du modèle de transfert. Pour cette raison, C_m est remplacé par C_b qui est mesurable. La réétention obtenue dans l'équation suivante est dite réétention observée.

$$Ret = \left(1 - \frac{C_p}{C_b}\right) \times 100 \quad (\text{eq. 1-4})$$

Avec :

Ret : réétention observée (%)

C_b : concentration du soluté dans le réétentat (mol.L^{-1})

La réétention observée est couramment utilisée. Dans la suite de cette étude, le terme « réétention » sera utilisé pour représenter la réétention observée. S'il n'y a pas de phénomène de polarisation de concentration à la surface amont de la membrane, la concentration du soluté sera uniforme et la réétention intrinsèque et la réétention observée auront la même valeur.

1.3.2. Phénomènes limitants le transfert de matières en séparation membranaire

Quelques soit le type de filtration : MF, UF, NF et OI, il existe toujours des phénomènes limitant le transfert de matières. Classiquement, ce sont : la polarisation de concentration, le colmatage et la pression osmotique.

1.3.2.1. Polarisation de concentration

La présence de la membrane est comme une barrière physique qui ralentit le transfert en amont de la membrane. Des espèces s'accumulent progressivement à la surface de la membrane. Ainsi, en absence d'autres phénomènes, la concentration des espèces à la surface de la membrane C_m sera supérieure à celle au cœur de l'alimentation (bulk). Ce phénomène s'appelle la polarisation de concentration (CP). En outre, la différence de concentration va créer un flux de rétrodiffusion qui tend à rééquilibrer les concentrations. Le sens du flux de rétrodiffusion est opposé à celui du flux convectif (**Figure 1-4**).

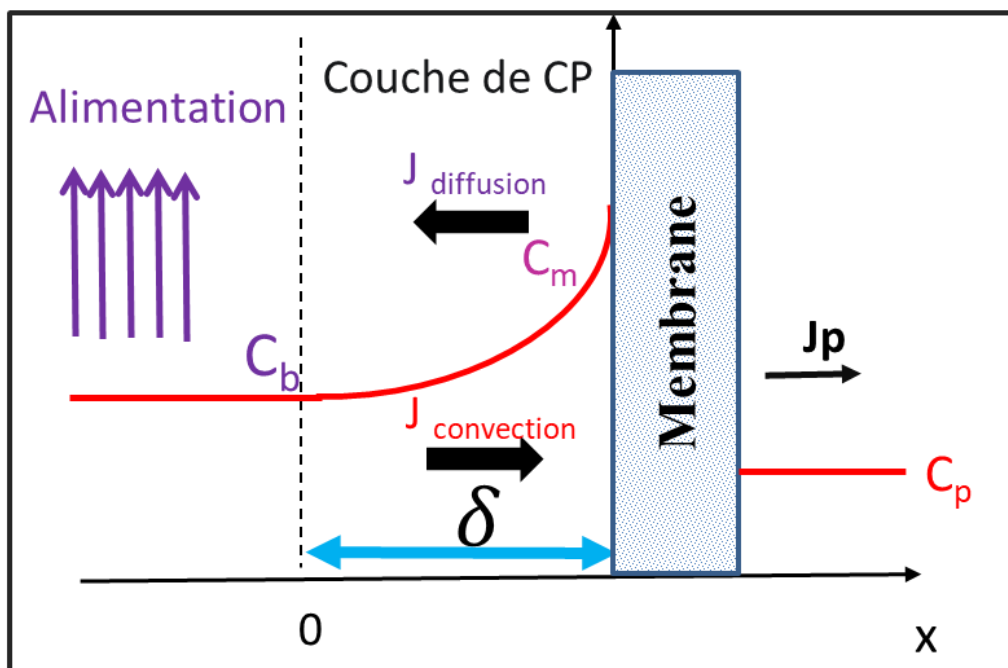


Figure 1-4 : Polarisation de concentration et rétro-diffusion

L'ensemble des impacts de la polarisation de concentration va faire baisser le flux dû à la contre-pression osmotique. Cela peut conduire à une variation de la rétention des espèces et de la sélectivité de la membrane [55]. Par ailleurs, l'accumulation des espèces va créer une couche au voisinage de la membrane, appelée couche de polarisation ou couche limite, dont l'épaisseur δ_{CP} varie de quelques μm à quelques dizaines de μm et dépend de la vitesse de circulation du fluide à la surface de la membrane.

Ce phénomène est réversible et disparaît dès que la force motrice de transport est annulée. Il peut être limité en augmentant la vitesse de circulation et en faisant une filtration tangentielle.

1.3.2.2. Colmatage

Le phénomène de colmatage se fait par accumulation de matières à la surface de la membrane et/ou à l'intérieur des pores. Il conduit à diminuer le flux du perméat en augmentant la résistance au transfert (qui n'est pas uniquement la résistance de la membrane). Ce phénomène entraîne des variations de sélectivité et de perméabilité. Plusieurs phénomènes peuvent conduire au colmatage : dépôt de matières par convection, adsorption, blocage des pores, etc.

On distingue deux types de colmatage : le colmatage réversible et le colmatage irréversible.

➤ Colmatage réversible

La matière est apportée principalement par convection à la surface de la membrane en fonction des conditions opératoires et de mise en œuvre. Cette accumulation de matière conduit à la formation d'un dépôt à la surface qui crée une couche de polarisation. Donc, la polarisation de concentration pourrait être considérée comme un colmatage réversible. La couche de CP peut conduire à la formation d'un gâteau. Ces derniers disparaissent avec l'arrêt de la filtration ou par action mécanique (rinçage à l'eau ou rétro-lavage).

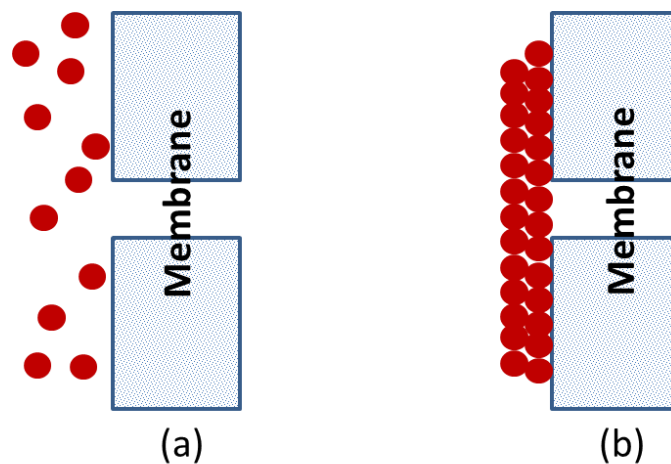


Figure 1-5 : Les mécanismes de colmatage réversible : (a) création d'une couche de polarisation ou (b) formation d'un gâteau

➤ Colmatage irréversible

Le colmatage irréversible peut-être dû à des phénomènes physico-chimiques (adsorption) ou mécaniques (blocage des pores par des molécules de taille voisine de celle des pores. Il est lié uniquement à la taille des pores et des particules. L'adsorption dépend de la nature de la membrane,

des caractéristique physico-chimiques des solutés et de leurs concentrations ainsi que l'environnement physico-chimique de la filtration (pH, force ionique, nature des ions). Les membranes de NF ont une faible densité de charges. Dans certains cas, les ions de la solution peuvent être adsorbés à la surface ou à l'intérieur des pores de la membrane. Par exemple, l'adsorption est ici favorisée par l'aptitude des carboxylates à former des complexes avec le calcium [56–58]. Cette adsorption provoque une diminution des charges négatives de la membrane car des carboxylates libres sont diminués [59,60]. Les propriétés surfaciques des membranes et les phénomènes de surface vont changer. Le colmatage irréversible n'est pas possible à éliminer par une simple action mécanique. Un nettoyage chimique ou enzymatique spécifique est nécessaire pour le faire disparaître.

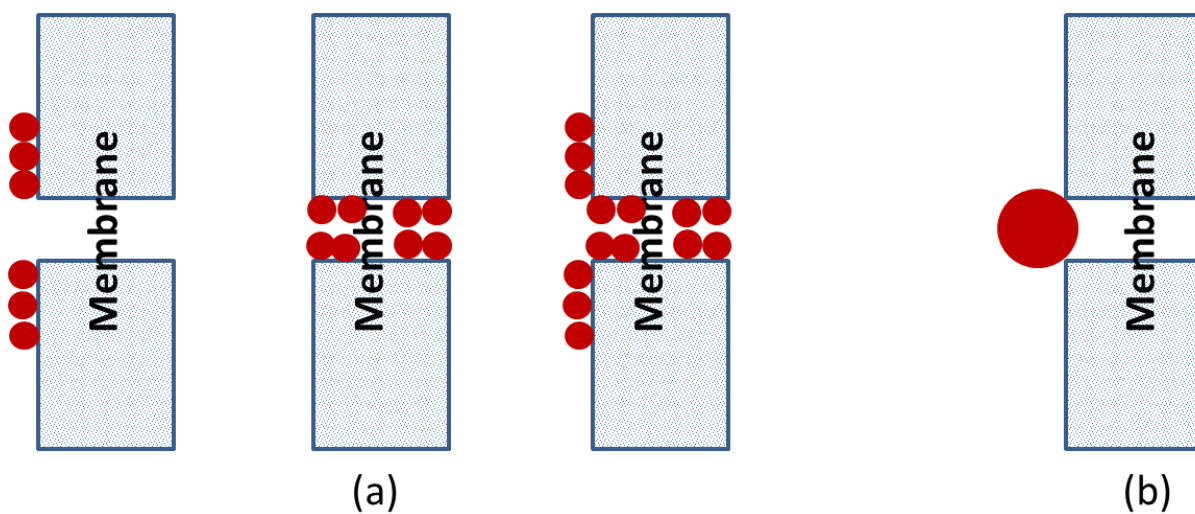


Figure 1-6 : Les mécanismes de colmatage irréversible : (a) adsorption qui peut-être en surface uniquement, dans les pores uniquement ou en surface et dans les pores ; (b) blocage du pore

Pour une application donnée, la couche de CP doit être diminuée afin de réduire ces phénomènes. Plus la vitesse de recirculation tangentielle est élevée, plus l'épaisseur de la couche CP et le colmatage sont réduits. Des espaceurs (grilles), qui sont souvent placées en amont de la membrane dans la cellule, vont créer des turbulences et augmenter la vitesse de circulation tangentielle et les performances de filtration [61].

1.3.2.3. Pression osmotique

La différence de pression osmotique est l'osmose naturelle opposée à l'écoulement convectif du fluide. Elle existe s'il y a un gradient de concentration entre rétentat et perméat. La différence de pression osmotique $\Delta\pi$ est opposée à la TMP. La pression efficace exercée vaut alors $TMP - \Delta\pi$. Donc,

pour avoir le flux du coté perméat, la TMP doit être supérieure à la différence de pression osmotique [9]. Pour une concentration faible du soluté, la pression osmotique d'une solution est calculée selon la loi Van't Hoff :

$$\Delta\pi = R \times T \times \sum_i (C_{b,i} - C_{p,i}) \quad (\text{eq. 1-5})$$

Avec :

$C_{b,i}$: concentration du soluté dans le bulk d'alimentation

$C_{p,i}$: concentration du soluté dans le perméat

R: constante des gaz parfaits ($R=8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : température (K)

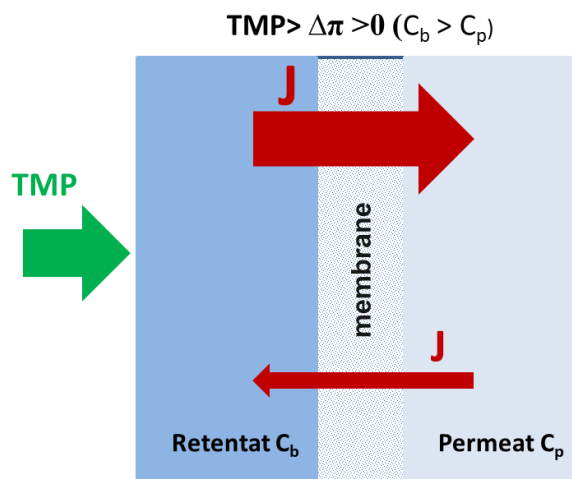


Figure 1-7 : L'influence de la différence de pression osmotique sur le flux

En général, le flux peut-être exprimé comme l'équation suivante :

$$J_p = L_p \times (TMP - \Delta\pi) = \frac{1}{\eta \times R_m} \times (TMP - \Delta\pi) \quad (\text{eq. 1-6})$$

Avec :

η : viscosité du solvant (Pa.s)

L_p : perméabilité de la membrane ($\text{m.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$)

R_m : résistance intrinsèque de la membrane (m^{-1})

$\Delta\pi$: différence de pression osmotique à pression appliqué (Pa)

- S'il n'y a pas de différence de pression osmotique $\Delta\pi = 0$, cela correspond à la filtration d'un solvant pur (sans rétention par la membrane), l'équation du flux devient (loi de Darcy):

$$J_p = L_p \times TMP \quad (\text{eq. 1-7})$$

Le flux passe par l'origine (0,0). Lorsque la pression transmembranaire (TMP) augmente, le flux de perméat augmente linéairement et suit bien la loi de Darcy.

- Si la différence de pression osmotique est constante (ne dépend pas de TMP) $\Delta\pi = \Delta\pi_0$, le flux est décalé par rapport à l'origine.

$$J_p = L_p \times (TMP - \Delta\pi_0) \quad (\text{eq. 1-8})$$

- Si la différence de pression osmotique varie avec le TMP, le flux est non seulement décalé par rapport à l'origine mais présente également une déviation de la pente. Dans ce cas, lors de la filtration, la différence de pression osmotique augmente, ce qui se traduit par un écart entre les droites.

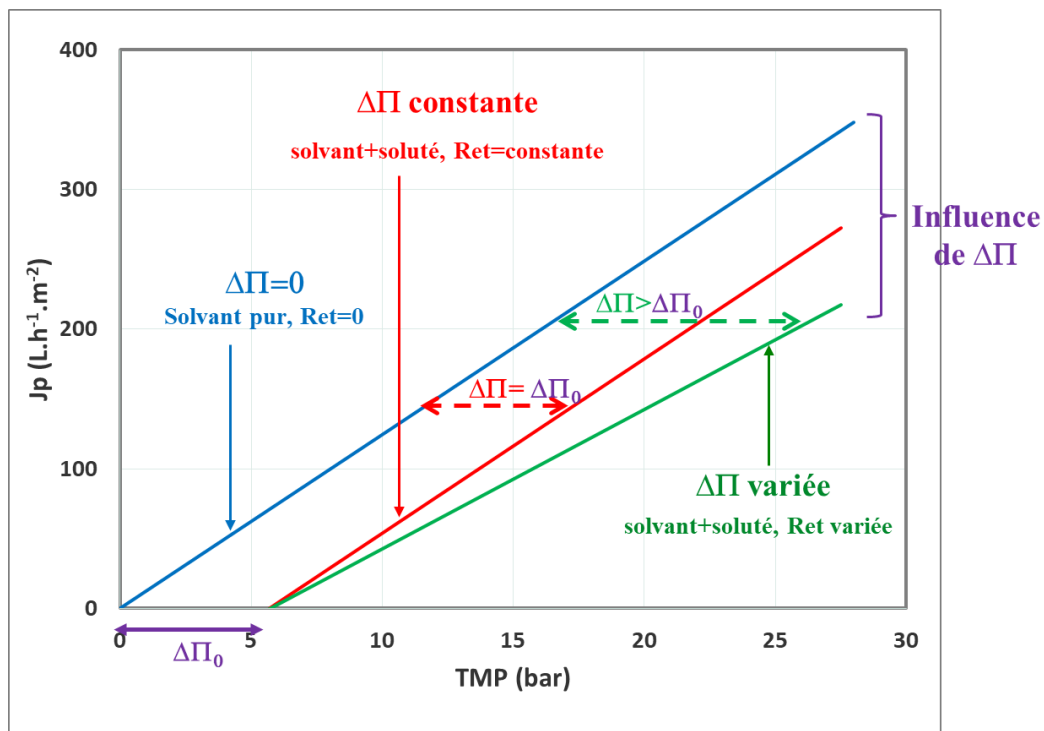


Figure 1-8 : L'influence de la différence de pression osmotique sur le flux

Si la polarisation de concentration existe, la concentration du soluté à la surface de la membrane (C_m) est supérieure à la concentration dans le bulk d'alimentation (C_b). Par conséquent, la différence de pression osmotique sera plus importante et le flux sera plus faible qu'en l'absence de polarisation de concentration.

$$\Delta\pi_{real} = R \times T \times \sum_i (C_{m,i} - C_{p,i}) \quad (\text{eq. 1-9})$$

II. Phénomènes physiques et interactions physico-chimiques susceptibles de contribuer au transport et au transfert en NF

Il existe plusieurs phénomènes physiques et interactions physico-chimiques susceptibles de contribuer au transport et transfert en NF. Ils sont présentés dans la **Figure 1-9**. La discussion sur ces phénomènes et ces interactions conduit à distinguer quatre zones (**Figure 1-9**) :

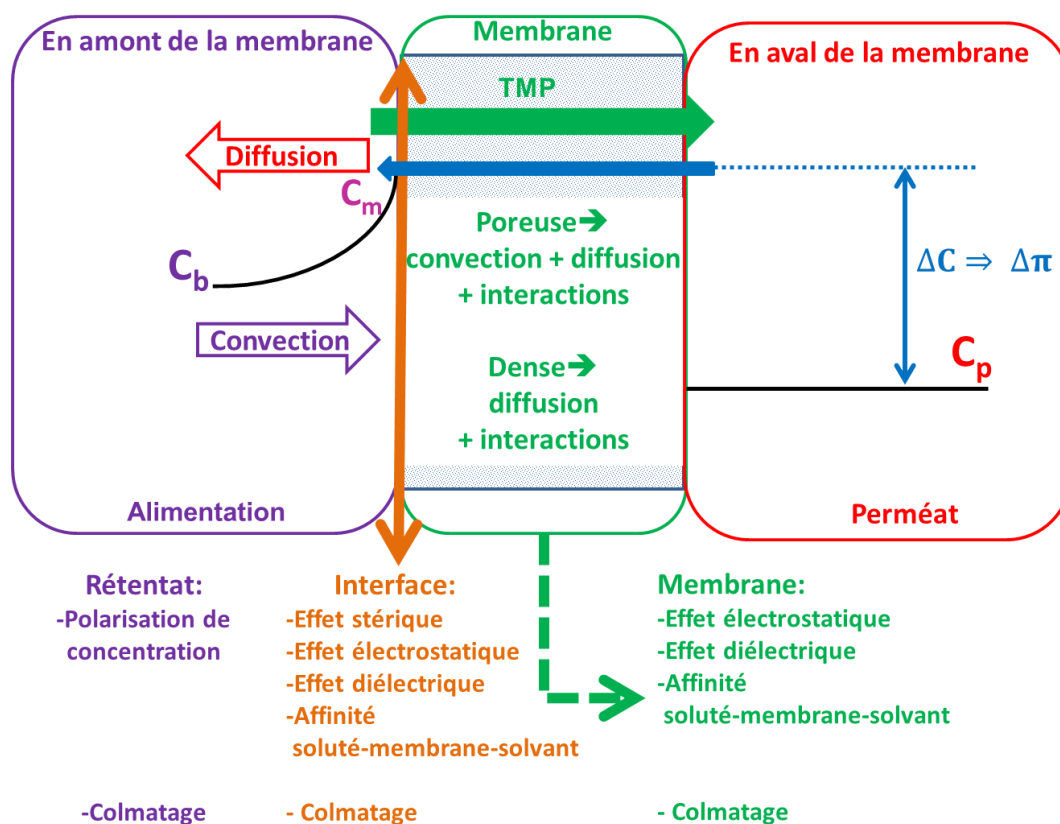


Figure 1-9 : Phénomènes physiques et interactions physico-chimiques susceptibles de contribuer au transport et transfert en NF

- En amont de la membrane, il s'agit du compartiment rétenant ; le transfert est impacté principalement par le phénomène de convection et diffusion. Les phénomènes de polarisation de concentration et colmatage peuvent être aussi présents.
- A l'interface entre le côté rétenant et la membrane, il s'agit des effets stériques, électrostatique, diélectrique et de l'affinité soluté-solvant-membrane. Le colmatage peut être aussi présent.

- Dans la membrane, si elle est considérée comme poreuse, le transfert est le résultat de la convection, la diffusion et les interactions physico-chimiques (effet électrostatique, effet diélectrique et de l'affinité de soluté-solvant-membrane); si la membrane est considérée comme dense, le transfert reflète la diffusion et aussi et les interactions physico-chimiques. Le rôle des interactions physico-chimiques sur le transfert dans la membrane est en fonction de la nature chimique de la membrane, du soluté mais aussi du solvant. Le colmatage peut être aussi présent.
- En aval de la membrane, il s'agit du compartiment perméat dans lequel le perméat est récolté. Le transfert dans cette zone est peu étudié, si ce n'est pour la conception des modules membranaires.

Pour comprendre les mécanismes et/ou les modèles de transfert, il faut d'abord comprendre les différents phénomènes physiques et interactions physico-chimiques mentionnés ci-dessus. Dans la suite de cette partie, ces différents phénomènes physiques et interactions physico-chimiques seront développés en détail.

II.1. Phénomènes physiques

II.1.1. Phénomène de convection

La convection est un phénomène de transport irréversible. Elle est mise en évidence lorsqu'il existe une différence de pression entre deux compartiments. Le transfert se fait du compartiment avec une pression élevée vers le compartiment avec une pression moins élevée. Ce phénomène peut être décrit par la loi de Darcy (**eq. 1-7**).

II.1.2. Phénomène de diffusion

La diffusion est un phénomène de transport irréversible. Elle est mise en évidence lorsqu'il existe une différence de concentration de molécules. Le transfert se fait de la solution la plus concentrée vers la solution la moins concentrée et tend à homogénéiser la composition du milieu.

Généralement, la première loi de Fick est utilisée pour décrire le flux diffusif de la matière à travers un milieu binaire lorsque le gradient de pression et de température sont absent. Le coefficient de diffusion du composé dans le milieu est supposé constant (indépendant de la position du composé dans le milieu). Le flux diffusif du composé i en amont de la membrane et dans la membrane sera alors exprimé par les **équations (1-10) et (1-11)** respectivement.

$$J_i = -D_i \times \frac{dC_i}{dx} \quad (\text{eq. 1-10})$$

$$J_i = -D_{iM} \times \frac{dC_i}{dx} \quad (\text{eq. 1-11})$$

Avec :

J_i : flux du soluté i ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$)

D_i : coefficient de diffusion de i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

C_i : concentration de i, variable dans la couche de polarisation (mol.m^{-3})

D_{iM} : coefficient de diffusion du soluté i dans la membrane (forcément plus faible que dans la solution extérieure) ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

II.2. Interactions physico-chimiques

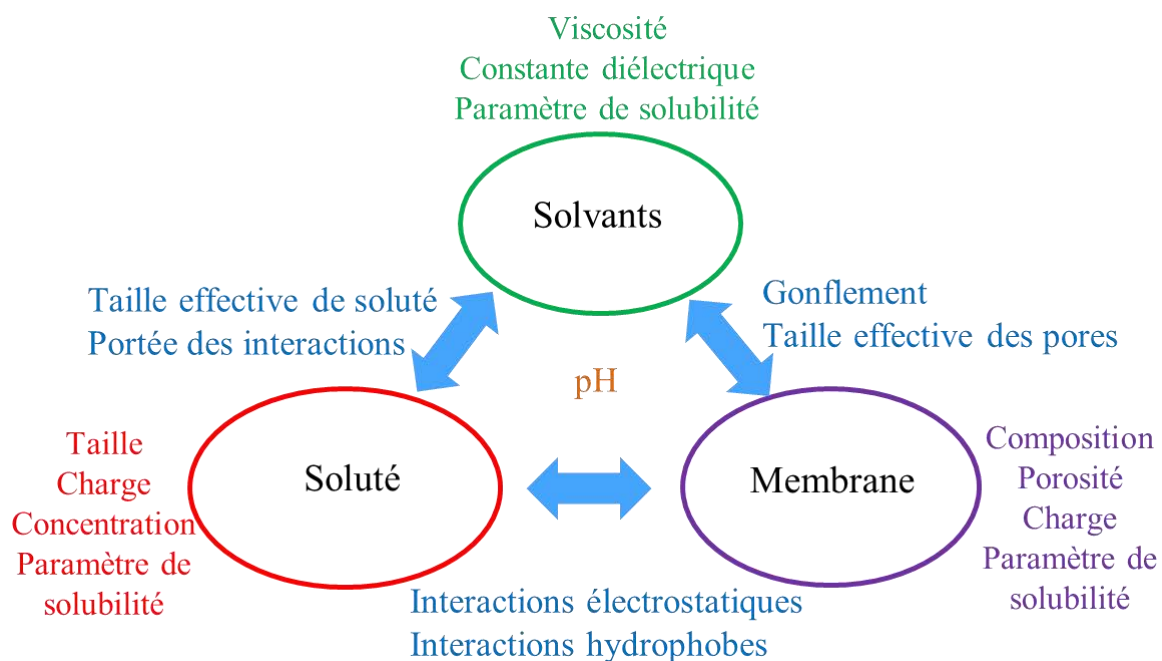


Figure 1-10 : Paramètres de chacun des composants intervenants en nanofiltration et interactions entre ces différents composants

Les interactions physico-chimiques intervenant dans le transfert et le transport en NF dépendent des propriétés physico-chimiques des membranes, des caractéristiques du soluté et de l'interaction soluté-membrane-solvant (**Figure 1-10**).

En général, les quatre types d'interactions physico-chimiques existants en NF sont : l'effet stérique, l'effet électrostatique, l'effet diélectrique (**Figure 1-11**) et l'affinité soluté-membrane [**18,62–64**]. L'effet stérique est lié au rapport de la taille des solutés sur celle des pores de la membrane. L'effet électrostatique est pris en compte dans le cas de solutés chargés avec une membrane chargée. L'effet diélectrique est considéré dans le cas de solutés neutres mais possédant un moment dipolaire en présence de membrane chargée. L'affinité soluté-membrane est envisagée dans le cas de solutés neutres.

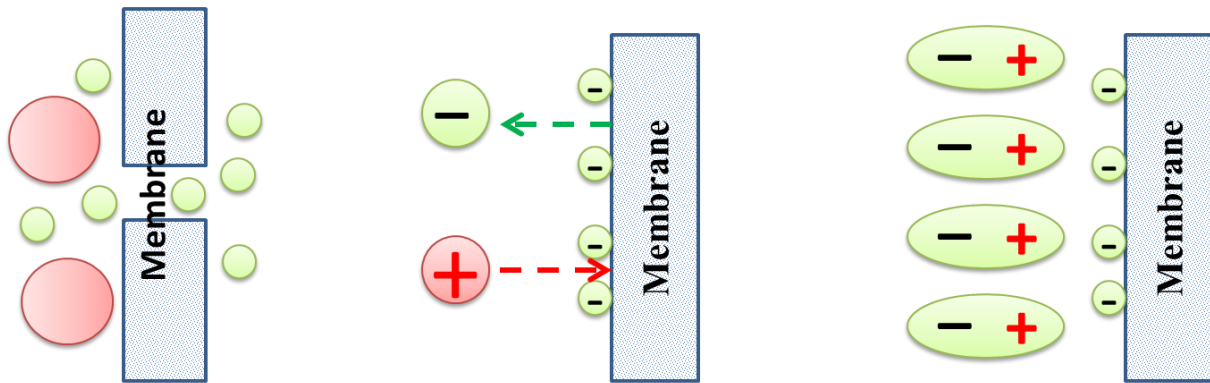


Figure 1-11 : Représentation schématique de l'effet stérique, électrostatique et diélectrique.

II.2.1. Effet stérique

Le principe d'exclusion stérique est basé sur le fait que quelle que soit la nature du soluté, il ne peut passer au travers de la membrane que si sa taille est inférieure aux rayons des pores de membrane.

En général, la taille des pores peut être représentée par le rayon de pore (r_p) ou par le seuil de coupure (MWCO).

II.2.1.1. Taille des pores de la membrane

- **Le seuil de coupure (MWCO)**

Le seuil de coupure (MWCO) est un reflet de la taille des pores de la membrane. Le MWCO est la masse molaire de la plus petite molécule retenue à 90%. Le MWCO des membranes NF est d'environ quelques centaines à quelques milliers Da, ce qui est intermédiaire entre les membranes d'osmose inverse (OI) et les membranes d'ultrafiltration (UF). Cependant, le MWCO ne fournit pas d'informations sur la rétention des molécules ayant une masse molaire inférieure à MWCO. En outre, la rétention peut différer entre des molécules de même masse mais ayant des structures ou propriétés chimiques (charge, polarité) différentes. La valeur de MWCO n'est pas toujours valable pour la filtration dans les solvants organiques. Quelques auteurs ont noté que le rejet des membranes dans une solution contenant un solvant organique ne correspond pas avec le MWCO fourni par le fabricant [65,66].

- **Rayon de pore (r_p)**

Il est possible de supposer que la membrane NF possède une structure de pores similaire à celle des membranes UF et que les pores de la membrane NF sont droits et cylindriques. Plusieurs modèles ont été développés et permettent de déterminer le r_p de la membrane [67,68].

II.2.1.2. Taille de soluté

Pour les molécules non chargées, peu polaires, la masse molaire peut fournir une première information sur la rétention avec de bonnes corrélations [69,70]. Cependant, elle ne renseigne pas sur la taille et l'encombrement stérique de la molécule.

D'autres paramètres ont été développés pour évaluer la taille des molécules et la corrélent au taux de rétention : le rayon de Stokes, le rayon molaire équivalent, le rayon hydrodynamique, la largeur moléculaire, etc. La taille moléculaire est un meilleur critère indicatif pour évaluer la rétention que la masse molaire en NF. Cependant, la mesure directe de la taille moléculaire pour les molécules inférieures à 500 Da peut être difficile. Par conséquent, l'utilisation de la masse molaire pour mesurer la taille moléculaire a été largement acceptée [71].

Il existe quelques corrélations pour estimer la taille moléculaire des solutés.

- **Rayon de Stokes**

Le rayon de Stokes est essentiellement lié au coefficient de diffusion. Les molécules sont considérées comme des sphères rigides. Il est obtenu à partir du temps d'élution sur une colonne de chromatographie. Il est défini par l'équation de Stokes-Einstein :

$$r_s = \frac{k_B \times T}{6 \times \pi \times \eta \times D_s} \quad (\text{eq. 1-12})$$

Avec :

k_B : constante de Boltzmann $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ (J.K⁻¹)

T : température (K)

η : viscosité (Pa.s)

D_s : coefficient de diffusion du soluté à dilution infinie (m².s⁻¹)

Quelques autres corrélations permettent de déterminer le rayon de Stokes à partir de la masse molaire de molécule :

- Pour les PEG, le rayon de Stokes r_s (Å) peut être calculé à partir de sa masse molaire (g.mol⁻¹) [72] :

$$r_s = 0.262 \times M^{0.5} - 0.3 \quad (\text{eq. 1-13})$$

- Pour les masses molaires inférieures à 600 g.mol⁻¹, le rayon de Stokes r_s (nm) est calculé comme suit [73,74] :

$$r_s = 0.0325 \times M^{0.438} \quad (\text{eq. 1-14})$$

- Pour certains solutés connus (glycérine, glucose, sucrose, raffinose, vitamine B12), le rayon de Stokes r_s (nm) est calculé comme suit [75] :

$$\log(r_s) = -1.3363 + 0.395 \times \log(M) \quad (\text{eq. 1-15})$$

- **Rayon moléculaire (r_m)**

Pour calculer le rayon moléculaire, Van der Bruggen *et al.* (1999) ont utilisé le programme informatique HyperChem [76]. Le rayon moléculaire est calculé à partir de la projection du plus petit cylindre enfermant la molécule. Ces calculs permettent d'exprimer le rayon molaire en fonction du volume molaire comme :

$$r_m = \left(\frac{3 \times V_m}{4 \times \pi \times N_A} \right)^{1/3} \quad (\text{eq. 1-16})$$

N_A : nombre d'Avogadro ($N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

Toutes les molécules sont considérées équivalentes à une sphère de rayon r_m . Le rayon molaire équivalent est une mesure de la taille de la molécule, mais ne tient pas compte de la structure (par exemple, les molécules à longue chaîne sont réduites à une sphère).

- **Rayon hydrodynamique r_h**

Pour les macromolécules (polyéthylène glycol, protéine...), le rayon hydrodynamique r_h est calculé comme suit [77–79] :

$$r_h = \left(\frac{3 \times [\eta] \times M}{10 \times \pi \times N_A} \right)^{1/3} \quad (\text{eq. 1-17})$$

$$[\eta] = \frac{2.5 \times N_A \times V_e}{M} \quad (\text{eq. 1-18})$$

Avec :

$[\eta]$: viscosité intrinsèque

V_e : volume d'une particule sphérique équivalente

- **Largeur moléculaire**

La largeur moléculaire est calculée à partir de la surface S du plus petit rectangle englobant la projection de la molécule selon l'axe de la longueur. La taille moyenne de la molécule est égale à la moitié de l'arrête d'un cube englobant la molécule [80]. La largeur moléculaire a été montrée en particulier pour 36 molécules organiques d'intérêt environnemental [81] pour des solutés organiques de masse molaire comprise entre 32 et 288 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ [70] ainsi que pour des alcools et saccharides avec des membranes en acétate de cellulose [82]. Cependant, pour d'autres solutés comme les pesticides

aromatiques, l'impact de la largeur et de la masse molaire sur la rétention n'est pas mis en évidence [69].

Parmi tous ces différents paramètres de taille de molécule, le r_s est le plus utilisé pour caractériser la taille des molécules.

II.2.2. Effet électrostatique

La NF est influencée par les interactions électrostatiques entre les solutés chargés et les membranes qui sont elles-mêmes des matériaux chargés [83]. Dans la plupart des cas, les solutés chargés sont des sels inorganiques ou des molécules organiques chargées. En effet, l'intensité de l'effet électrostatique dépend principalement du pH, de la charge du soluté et de la concentration en sels de l'alimentation.

Pour un soluté neutre, ses propriétés ne sont pas affectées par le pH. A un pH acide ou neutre, la variation de rétention des solutés neutres est négligeable. Mais à pH élevé, entre 8 et 12, beaucoup de recherches ont montré que la rétention (exemple : glucose) diminue, surtout à concentration élevée en sels [84,85].

Pour un soluté chargé, sa charge peut-être affectée par le pH et il en est de même pour celle de la membrane [10]. Dans ces conditions, la rétention du soluté ou la sélectivité de la membrane vont également changer.

II.2.2.1. Définition effet électrostatique

Les interactions électrostatiques classiques sont les interactions entre une espèce chargée et l'interface chargée de la membrane. L'effet électrostatique est important par exemple pour des applications telles que l'élimination des agents colorants des eaux usées. Il dépend de la nature de la membrane (charge et taille de pores). Lorsque la taille moléculaire est beaucoup plus petite que les pores de la membrane, la charge moléculaire peut être le facteur prépondérant dans la détermination de la rétention de la molécule (effet électrostatique). Lorsque les molécules ont une taille plus grande à celle des pores de la membrane, l'influence de la charge est faible et la rétention des molécules résulte principalement de l'effet stérique [86].

II.2.2.2. Charge de surface des membranes en polyamide

➤ Origine de la charge de surface

Les membranes de NF en contact avec une solution aqueuse sont souvent chargées. La charge de la membrane en solution est due non seulement à la dissociation des groupes fonctionnels de surface mais aussi à de l'adsorption spécifique du soluté chargé à la surface ou à l'intérieur des pores de la membrane [60,87,88].

Les groupements dissociables peuvent être acides ou basiques en fonction de la nature du matériau membranaire utilisé. Par exemple, les membranes NF en polyamide contiennent des groupes ionisables tels que des groupes acides carboxyliques (-COOH) et amine (-NH₂) [89]. Ces groupements se dissocient selon les mécanismes suivants :

- $-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons -\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- $-\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$

La dissociation de ces groupes est influencée par le pH de la solution à filtrer [87]. Et donc, la rétention du soluté ou la sélectivité de la membrane sont dépendants aussi du pH de la solution. Si le phénomène d'adsorption est absent, la charge de surface de la membrane est la somme des charges des groupements [-COO⁻] et [-NH₃⁺] pour une membrane en polyamide.

- [-COO⁻] < [-NH₃⁺] : charge globale de la membrane positive
- [-COO⁻] = [-NH₃⁺] : charge nulle
- [-COO⁻] > [-NH₃⁺] : charge négative

Les membranes de nanofiltration en polyamide présentent donc un potentiel de surface négatif en contact avec une solution de pH neutre en raison de la prédominance du groupe [-COO⁻] par rapport au groupe [-NH₃⁺]. Cependant, avec une modification du pH de la solution, il y aura une protonation ou une déprotonation des groupes fonctionnels des membranes qui entraînera un changement du potentiel de surface de la membrane [60,90–92].

➤ Influence de la composition de la solution sur la charge de la membrane

La charge membranaire dépend également de la composition de la solution et de la force ionique. Les molécules présentes peuvent interagir avec la membrane chargée et en modifier la charge apparente. Ainsi, grâce à l'interaction électrostatique, des composés cationiques sont susceptibles de se lier à la surface des membranes chargées négativement et de former un écran de charge positive, la rendant moins négative [93–95]. Ceci peut modifier la charge apparente de la membrane et ainsi la rétention d'autres molécules. Quand la force ionique augmente, l'écrantage de charge devient plus intense [95]. Ricq *et al.* 1998 ont montré que des membranes d'UF et MF deviennent moins négatives par écrantage de charges dû au contre-ion, lorsque la force ionique augmente [96]. La solution de CaCl₂ peut réduire la charge d'une membrane de nanofiltration de 20 à 25% [94]. En effet, les ions Ca²⁺ interagissent fortement avec les groupements -RCOO⁻ de la membrane. Cette interaction dépend de la structure du polymère [95]. Cependant, les composés chargés de taille proche ou supérieure à celle des pores sont moins affectés par cette diminution de la charge négative car c'est l'exclusion stérique qui domine le mécanisme de rétention ; leur taux de rétention reste donc élevé.

➤ **Adsorption à la surface membrane**

Certains composés peuvent provoquer l'effet inverse et augmenter la charge négative de la membrane. En outre, les ions, polyélectrolytes, tensioactifs ioniques et macromolécules provenant de la solution filtrée peuvent adsorber à la surface de la membrane et en modifier la charge [59,97]. Par exemple, l'ajout d'acides humiques rend les membranes plus négatives [98]. Les acides s'adsorbent sur la membrane et leurs groupements fonctionnels chargés négativement dominent alors la charge de la surface. Childress *et al.* (1996) ont étudié la charge de surface de quatre membranes commerciales dans des solutions contenant des ions divalents (CaCl_2 , Na_2SO_4 et MgSO_4) [87]. Comme la membrane polyamide est souvent chargée négativement, les cations divalents adsorbent plus facilement que les anions divalents car ils sont électrostatiquement favorables dans le plan Stern, ce qui réduit le potentiel négatif de la membrane [90]. Cet effet est plus notable à pH élevé, où la quantité de groupements de surface dissociés est plus importante [63,87]. Selon Elimelech *et al.* (1994) les anions peuvent mieux approcher les surfaces de membrane non polaires ou hydrophobes car ils sont moins hydratés que les cations [97]. A contrario, les cations peuvent mieux approcher les surfaces de membrane hydrophiles que les anions.

Plusieurs auteurs ont évoqué la possibilité d'une adsorption spécifique des cations divalents sur la surface des membranes de NF avec une densité de charge effective des membranes qui s'inverserait pour devenir positive afin d'expliquer les résultats de rétention avec des mélanges d'électrolytes 1 :1 et 2 :1 [85,91,99–101].

Le moment dipolaire, le coefficient de partage octanol-eau et la solubilité dans l'eau sont aussi des paramètres possibles pour décrire l'adsorption. Le moment dipolaire représente la polarité d'une molécule. Une molécule présente un moment dipolaire lorsqu'il existe un barycentre des charges positives distinct du barycentre des charges négatives. Les moments dipolaires sont cependant déterminés dans des solvants apolaires et sont significativement différents dans l'eau; le manque de données empêche l'utilisation de ce paramètre. Le coefficient de partage octanol-eau est un paramètre approprié pour décrire l'adsorption et reflète les interactions hydrophobes entre la membrane et le soluté. Ces interactions joueraient un rôle majeur [73].

➤ **Le potentiel zêta et le point isoélectrique**

La membrane possède un point isoélectrique (p_i) à un pH spécifique. Au point isoélectrique (p_i), le potentiel de surface des membranes de nanofiltration devient nul tandis que les membranes présentent un potentiel de surface positif à pH inférieur à p_i et négatif à pH supérieur à p_i [84].

- $\text{pH} < p_i$: la membrane est chargée positivement
- $\text{pH} = p_i$: la membrane chargée nulle
- $\text{pH} > p_i$: la membrane est chargée négativement

Pour comprendre et prédire la sélectivité d'une membrane de NF, il est donc indispensable de déterminer non seulement ses caractéristiques structurales (rayon de pore, rapport épaisseur sur porosité...) mais aussi ses propriétés électriques de surface telles que la densité de charge ou encore un paramètre représentatif de l'état de charge comme le potentiel zêta. La détermination du potentiel zêta est un bon moyen de caractériser les propriétés de charge des membranes [102–104].

II.2.3. Effet diélectrique

Comme présenté précédemment, la rétention d'un soluté neutre et peu polaire dépend principalement de sa taille qui peut être représentée par la masse molaire ou le diamètre moléculaire. Il est évident que les plus petites molécules peuvent traverser la membrane plus facilement, de sorte que la rétention augmente généralement avec la taille moléculaire. Mais pour les solutés neutres et polaires, la rétention ne peut pas être expliquée uniquement par l'effet stérique. En effet, les pesticides ayant une section transversale, et non une masse molaire, plus faible sont moins bien retenus [105]. Koops (2001) ont montré que, pour une membrane, la rétention d'un soluté est différente dans des solvants de polarité différents [106]. Donc, en nanofiltration, un autre paramètre peut avoir de l'influence sur la rétention, à savoir le moment dipolaire qui va créer l'effet diélectrique entre le soluté, le solvant et la membrane. L'effet diélectrique est généré par la différence entre la constante diélectrique de la solution confinée dans la membrane et celle de la solution externe. L'effet diélectrique peut-être différent à la surface de la membrane et dans le pore de membrane. La variation de la constante diélectrique moyenne dans des pores peut être estimée comme proposé par Bowen et Welfoot (2002) [107].

$$\varepsilon_p = 80 - 2 \times (80 - \varepsilon^*) \times \frac{d}{r_p} + (80 - \varepsilon^*) \times \left(\frac{d}{r_p}\right)^2 \quad (\text{eq. 1-19})$$

Avec :

d : épaisseur de la couche de solvant orientée (m)

ε^* : constante diélectrique de la couche d'eau orientée (sans dimension)

ε_p : constante diélectrique de pore (sans dimension)

r_p : rayon effectif de pore (m)

Yaroshchuk (2000, 2001) a montré que l'effet diélectrique pouvait jouer un rôle important en NF [108,109]. Le dipôle est dirigé vers la charge de la membrane de telle sorte que le côté du dipôle avec la charge opposée soit plus proche de la membrane. Le dipôle est ainsi dirigé vers le pore et pénètre plus facilement dans la structure de la membrane. Ainsi, l'entrée dans la structure de la membrane est facilitée pour les molécules polaires et, par conséquent, cette molécule va traverser la membrane plus facilement par rapport aux molécules moins polaires de même taille. Le résultat conduit à moins de rétention des molécules polaires. Ceci a été observé par Van der Bruggen *et al.* (2001) et Shirley *et al.* (2014) [74,110]. Evidemment, l'effet du moment dipolaire peut être influencé par les autres interactions entre la membrane et soluté. Par ailleurs, quelque soit la charge de la membrane

(positive ou négative), l'effet de la polarité est toujours le même. En effet, la direction du dipôle sera opposée, mais l'effet d'entrée facilitée demeurera [76,111].

Le moment dipolaire est une grandeur définie en électrostatique. Celui d'une molécule est la somme du moment dipolaire permanent et du moment dipolaire induit. Le moment du dipôle permanent est approximativement constant, alors que le moment du dipôle induit est proportionnel au champ électrique. Le facteur de proportionnalité est une constante appelée polarisabilité. Parce que le courant électrique induit par la charge de la membrane peut être supposé petit, le moment dipolaire induit peut être négligé. Le moment dipolaire permanent pour certaines molécules telles que des pesticides, des composés perturbateurs endocriniens neutres et des composés pharmaceutiques actifs ont pu être calculés en utilisant le programme informatique Hyperchem [112,113].

II.2.4. Affinité soluté-membrane-solvant

L'affinité soluté-solvant affecte le transport de soluté: une affinité élevée provoque une solvation (du soluté), ce qui entraîne une augmentation de la taille moléculaire efficace du soluté et donc une rétention plus élevée. L'affinité membrane-solvant peut conduire à la solvation de la paroi des pores (gonflement), entraînant une réduction de leur diamètre efficace et donc une augmentation du rejet du soluté [114]. Ainsi, la solvation de soluté et de la membrane dépend de la nature du solvant. Mais il faut noter aussi que la solvation dépend aussi de la force ionique (la concentration du sel) et de la nature du sel [115–117].

L'affinité soluté-membrane semble être aussi un paramètre important pour le rejet de soluté [118]. Tsarkov *et al.* (2012) ont observé une augmentation de la rétention d'un colorant lorsque l'affinité soluté-membrane diminue [119].

L'affinité soluté-membrane-solvant est traduite par le paramètre de solubilité de Hildebrand.

II.2.4.1. Paramètre de solubilité de Hildebrand

Le paramètre de solubilité de Hildebrand δ est apparu en 1950. Il est aussi appelé paramètre de solubilité de Hansen [120]. En OSN, lorsque les interactions électrostatiques sont absentes, le paramètre de solubilité de Hildebrand est souvent utilisé pour expliquer ou prévoir le résultat des filtrations. Il existe plusieurs méthodes dans la littérature qui permettent de déterminer δ [121–124].

Le paramètre de solubilité d'un soluté, d'un solvant et d'une membrane caractérise les interactions entre les molécules [125]. Celui de Hildebrand se compose de trois éléments : la force de dispersion, l'interaction dipôle-dipôle et la liaison hydrogène. Il permet de prédire la polarité et l'interaction du solvant, du soluté et de la membrane. Plus la valeur de δ est grande, plus la polarité du composé est grande [126]. Plus les valeurs de δ sont proches, plus l'affinité entre les composés est grande.

Le paramètre de solubilité de Hildebrand permet aussi de prédire la rétention et de déterminer le flux de perméat [127,128]. En effet, si les paramètres de deux produits chimiques sont similaires, c'est qu'ils ont une haute interaction. A l'inverse, si les paramètres de deux produits chimiques sont

très différents, ils ont une faible interaction. Lorsque le solvant et le soluté ont une affinité élevée (ou faible) pour le polymère, le rejet est régi par les espèces avec le paramètre de solubilité le plus proche du paramètre de solubilité du polymère [4]. En fonction de l'affinité soluté-membrane-solvant, la rétention des solutés peut être prévue selon le principe suivant [129] :

- $|\delta_{\text{solvant}} - \delta_{\text{membrane}}| > |\delta_{\text{solute}} - \delta_{\text{membrane}}|$: la membrane a une affinité plus élevée avec le soluté qu'avec le solvant. Le perméat sera enrichi en soluté et la rétention sera faible voire négative.
- $|\delta_{\text{solute}} - \delta_{\text{solvant}}| > |\delta_{\text{membrane}} - \delta_{\text{solvant}}|$: le solvant a une affinité plus élevée avec la membrane qu'avec le soluté. Alors la rétention sera moyenne. En effet, dans ce cas, le solvant peut faire gonfler la membrane car il a une bonne affinité avec elle mais comme l'affinité du soluté pour la membrane reste faible, la rétention ne chute pas.
- $|\delta_{\text{membrane}} - \delta_{\text{solvant}}| > |\delta_{\text{solute}} - \delta_{\text{solvant}}|$: le solvant a une affinité plus élevée avec le soluté qu'avec la membrane. Alors la rétention est élevée car la dissolution du soluté dans la membrane est marginale.

II.2.4.2. Gonflement de la membrane

Lorsque solvant a une affinité élevée avec la membrane, la membrane peut être gonflée. Le gonflement est le processus de dissolution d'un polymère dans un solvant défini. Dans un premier temps, les molécules de solvant se diffusent lentement dans le polymère pour produire un gel gonflé. Si les interactions intermoléculaires polymère-polymère sont élevées, grâce à une réticulation, cristallisation ou une liaison hydrogène forte, le polymère ne gonflera pas. Mais, si l'interaction polymère-solvant est plus forte que ces interactions intermoléculaires alors, dans une deuxième étape le polymère va se dissoudre [130].

Le phénomène de gonflement de la membrane est souvent observé en OSN ou en NF en milieu hydro-organique. Mais il est observé également en NF aqueuse [131].

Le gonflement peut modifier la sélectivité de la membrane. La taille effective de pore augmente [114]. En conséquence, les mécanismes de transport changent aussi [132].

Pour diminuer le gonflement et faciliter l'étude des mécanismes de transport, les membranes céramiques ou les membranes les plus réticulées sont utilisées pour la filtration [133].

II.3. Influence comparée des phénomènes physiques et des interactions physico-chimiques milieux hydro-alcooliques vs milieu aqueux

Le **Tableau 1-1** représente des différentes propriétés de l'eau et quelques alcools (méthanol, éthanol, isopropanol). Les paramètres comme la viscosité η , la constante diélectrique réduite ϵ_r , le paramètre

de solubilité de Hildebrand δ , le moment dipolaire μ , $\log K_{ow}$, le volume molaire V_m , la tension de surface γ ont des valeurs différentes dans l'eau ou dans les alcools purs. Les mélanges eau/alcools sont connus pour ne pas être des mélanges idéaux. Ainsi, la variation de leurs caractéristiques n'est pas une relation linéaire avec la fraction volumique de l'alcool. Leurs valeurs caractéristiques seront différentes de celles de l'eau ou de l'alcool pur. Ces différences (surtout celles relatives à la viscosité) peuvent influencer les mécanismes de transfert : influence sur les flux de convection et de diffusion, et influence sur les interactions physico-chimiques.

Tableau 1-1 : Propriétés des solvants purs (rayons de Stokes r_s , viscosité η , constante diélectrique réduite ϵ_r , paramètres de solubilité de Hildebrand δ , moment dipolaire μ , $\log K_{ow}$, volume molaire V_m , tension de surface γ)

Composé	Water	Méthanol	Ethanol	Isopropanol
r_s (nm)	0.17	0.26 [76]	0.31 [76]	0.40 [76]
η (mPa.s)-20°C	1.005 [134]	0.585 [135]	1.189 [134]	2.414 [136]
ϵ_r -20°C	80.37 [137]	32.25 [137]	24.95 [137]	18.62 [137]
δ (J.cm ⁻³) ^{1/2}	47.8 [126]	29.6 [126,138]	26.5 [126,138]	23.5 [126]
μ (D)	1.85 [139,140]	1.6 [141] 1.7 [140,142]	1.7 [141] 1.69 [140,142] 1.68 [143]	1.8 [141] 1.58 [140,142]
$\log K_{ow}$		-0.63 [73]	-0.14 [73]	-0.28 [73]
V_m (10 ⁻⁵ .m ³ .mol ⁻¹)	1.8 [54,138]	4.1 [54,138]	5.9 [54,138]	7.6*
γ (mN.m ⁻¹)	72.7 [54]	22.6 [54] 22.9 [144]	22.7 [54] 22.8 [144]	21.7 [144]

* : valeur calculé $V_m = M/\rho$

Selon l'équation (1-12) le coefficient de diffusion dépend de la viscosité. Ainsi, le flux de diffusion varie avec la viscosité. La viscosité influence non seulement les flux de convection et de diffusion mais également la mobilité électrophorétique de solutés chargés (eq. 1-75). Par ailleurs, la constante diélectrique variant avec le milieu, elle peut impacter la polarisation des solutés chargés et donc la force des interactions électrostatiques.

Le comportement de la membrane peut être modifié en présence d'alcool, en raison des changements de polarité (donc de tension superficielle), de constante diélectrique du solvant et d'affinité solvant-membrane-soluté (représentée par le paramètre de solubilité Hildebrand) [53,145]. En fonction de la polarité du solvant, la solvation des solutés (donc leur taille apparente), le gonflement de la membrane et le diamètre effectif des pores peuvent également changer [114,146].

III. Mécanismes et modèles de transport et transfert en nanofiltration

Les mécanismes de transport et de transfert en NF ont été développés en se basant sur les phénomènes physiques et les interactions physico-chimiques contribuant au transport et au transfert en NF (**Figure 1-9**). Les modèles associés traduisent sous forme d'équation ces mécanismes.

La nanofiltration est à l'interface entre l'osmose inverse (membranes denses) et l'ultrafiltration (membranes poreuses). Ces mécanismes et modèles peuvent être utilisés pour la NF (NF aqueuse et OSN), mais il existe également des modèles développés spécifiquement.

Par exemple, pour la NF aqueuse, les modèles d'origine en OI et en UF ne prennent pas en compte les interactions électrostatiques. Pour présenter les interactions électrostatiques et les gênes de transferts dans le pore en NF aqueuse, de nombreux modèles ont été développés : modèle Steric-Hindrance Pore, modèles basés sur l'hydrodynamique, Donnan, modèles électrocinétiques (basés sur l'équation de Nernst-Planck étendue).

L'OSN est apparue après la NF aqueuse. Les membranes utilisées en OSN peuvent être dense ou poreuse, leur morphologie pouvant évoluer en fonction du solvant. En OSN, il est possible d'utiliser les modèles d'origine en OI (thermodynamique irréversible, Solution-Diffusion), ceux d'origine en UF (Pore-Flow) et éventuellement les modèles semi-empiriques.

La NF en milieu hydro-organique est plus récente. Il existe peu d'études sur ces milieux en NF. Il n'y a pas de morphologie type de la membrane, elle peut être poreuse ou dense. Les modèles de thermodynamique irréversible peuvent s'appliquer [53]. Quelques modèles semi-empiriques ont été proposés pour décrire les mécanismes de transfert dans ces milieux [126,147–149].

Dans cette partie, les mécanismes et modèles de transport et transfert en NF aqueuse, OSN et NF en milieu hydro-organique seront détaillés.

III.1. NF en milieu aqueux

Les membranes utilisées en NF aqueuse sont en général considérées comme poreuse, les modèles utilisés décrivent donc le transport et le transfert au travers de ce type de membranes. Chronologiquement, différents modèles sont apparus :

- Les premiers modèles sont les modèles de thermodynamique irréversible qui ont été créés pour décrire le transfert en OI aqueuse. Ces modèles considèrent la membrane comme une « boîte noire », ils sont donc applicables à toutes les morphologies de la membrane.
- Ensuite, sont apparus les modèles d'origine de l'UF en milieu aqueux : modèle du film, modèles de convection.

- Enfin, des modèles ont été créés spécifiquement pour la NF aqueuse : modèle Steric-Hindrance Pore (SHP), modèles basé sur l'hydrodynamique, Donnan et modèles électrocinétiques.

III.1.1. Modèles d'origine de l'OI en milieu aqueux

III.1.1.1. Modèles basés sur la thermodynamique irréversible

Les premiers modèles de transport de membranes basés sur le principe de la thermodynamique irréversible corrélient le transport avec les gradients de pression mécanique appliqués et la pression osmotique. Ils supposent que la membrane se rapproche d'un équilibre et le système peut être divisé en sous-systèmes où un équilibre local existe. Ces modèles décrivent la membrane comme une boîte noire séparant deux compartiments (rétentat et perméat), sans prendre en compte les propriétés de la membrane. Donc, ce modèle est valable pour tout type et toutes structures de membranes, dense ou poreuse. Néanmoins, ces modèles ne donnent pas un aperçu du transport dans la membrane.

Les modèles Kedem-Katchalsky et de Spiegler-Kedem sont les deux premiers et principaux modèles basés sur le principe de la thermodynamique irréversible. Ils prennent en compte trois grandeurs principales : le flux de perméat J_p , le flux du soluté J_i et la rétention.

➤ **Modèle Kedem-Katchalsky**

Le transport du solvant et du soluté neutre dans le modèle Kedem-Katchalsky est décrit par les équations suivantes [150] :

$$J_p = L_p \times (TMP - \sigma \times \Delta\pi) \quad \text{(eq. 1-20)}$$

$$J_i = P \times \Delta\pi + (1 - \sigma) \times \bar{c} \times J_p \quad \text{(eq. 1-21)}$$

Avec :

$$L_p = \left(\frac{J}{TMP} \right)_{\Delta\pi=0} : \text{perméabilité du solvant (m.s}^{-1}\text{.Pa}^{-1}\text{)}$$

$$\sigma = \left(\frac{TMP}{\Delta\pi} \right)_{J_p=0} : \text{coefficient de réflexion, assimilable à la rétention}$$

$\Delta\pi$: différence de pression osmotique (Pa)

$$P = \left(\frac{J_i}{\Delta\pi} \right)_{J_p=0} : \text{coefficient de transfert de soluté dans la membrane (m.s}^{-1}\text{)}$$

\bar{c} : concentration moyenne dans la membrane

Le transport du solvant est basé sur le gradient de pression à travers la membrane. Dans l'équation (1-20), le premier terme ($L_p \times TMP$) se réfère à la filtration, alors que le second ($L_p \times \sigma \times \Delta\pi$) se

réfère à la différence de pression osmotique. Le flux de soluté est représenté par l'équation (1-21). Le premier terme est le flux de soluté qui traverse la membrane par l'effet de la pression osmotique. Le deuxième terme, $(1 - \sigma) \times \bar{c} \times J_p$, est considéré comme un flux de soluté.

La perméabilité L_p exprime la valeur du débit volumique à travers la membrane induit par une différence de pression unitaire, à $\Delta\pi = 0$. Sinon elle exprime les propriétés globales de filtration de l'ensemble des pores dans une membrane poreuse donnée [151].

Le coefficient de transfert de soluté dans la membrane P (ou perméabilité du soluté) est une mesure du transport de soluté par diffusion. Elle s'exprime par la valeur du flux de soluté induite par une différence de pression osmotique unitaire $\Delta\pi$, lorsque $J_p = 0$.

Le coefficient de réflexion représente le rapport de la pression mécanique TMP (mesuré à $J_p = 0$) sur la différence de pression osmotique $\Delta\pi$ donnée par le loi de Van't Hoff pour un soluté dilué [151]. Le coefficient de réflexion a été introduit pour caractériser les interactions de flux lorsque le solvant et le soluté traversent la membrane. Il représente la sélectivité de la membrane pour le soluté :

- $\sigma = 0$: membrane totalement perméable au soluté ($Ret = 0$). Cela signifie que chaque pore de la membrane est aussi perméable pour le solvant que pour le soluté.
- $0 < \sigma < 1$ la membrane est simplement sélective ce qui signifie qu'elle laisse mieux le solvant passer que le soluté [152–154].
- $\sigma = 1$: la membrane est complètement rétentive ($Ret = 1$). La membrane est perméable au solvant mais ne permet pas le transfert du soluté.

Le modèle Kedem-Katchalsky a été utilisé pour étudier le transport des acides aminés [155], le transport de KCl dilué [156], l'influence de la température sur le transport dans la membrane [157], le transport d'alcool éthylique et de glucose [158], etc.

Cette approche n'est valable que pour des conditions peu éloignées de l'équilibre thermodynamique. En effet, elle ne serait pas valable pour la filtration d'une solution binaire à faibles différences de concentration (suffisamment dilués et bien agités) et à faibles flux volumiques [159–161]. Ces conditions sont peu réalistes en nanofiltration.

➤ **Modèle Spiegler-Kedem**

La dépendance à la concentration des coefficients du modèle de Kedem-Katchalsky est l'un de ses inconvénients majeurs [162,163]. Le modèle a été modifié par Spiegler et Kedem pour éviter cela [164]. Les équations de transport de Spiegler et Kedem sont couramment utilisées pour la description du rejet de molécules non chargées en solution aqueuse.

Pour des flux élevés et pour prendre en compte le gradient de concentration des solutés, Spiegler et Kedem ont amélioré le modèle en considérant la membrane comme une succession d'éléments

membranaires idéaux d'épaisseur infinitésimale, en équilibre avec des solutions imaginaires diluées et idéales [164].

$$J_{p,local} = -L_{p,local} \times \left(\frac{dTMP}{dx} - \sigma \times \frac{d\pi}{dx} \right) \quad (\text{eq. 1-22})$$

$$J_{i,local} = -P' \times \frac{dc}{dx} + (1 - \sigma) \times c \times J_{p,local} \quad (\text{eq. 1-23})$$

Avec :

$J_{p,local}$: flux volumique local de solvant (m.s⁻¹)

$J_{i,local}$: flux local de soluté (mol.m⁻².s⁻¹)

σ : coefficient de réflexion

$P' = P \times \Delta x$: coefficient de transfert local de soluté dans la membrane (ou perméabilité locale du soluté) (m.s⁻¹)

Δx : épaisseur de la couche active de la membrane (m)

$\frac{dc}{dx}$: gradient de concentration à travers la membrane

Les deux paramètres P' et σ sont indépendants de la concentration contrairement au modèle de Kedem et Katchalsky [150]. En intégrant les deux **équations (1-22) et (1-23)** sur l'épaisseur de la membrane de 0 à Δx , l'équation obtenue pour le J_p devient similaire à celle du modèle Kedem et Katchalsky.

Le flux de soluté se décompose ainsi: une composante qui dépend de la différence de concentration en soluté entre les côtés rétentat et perméat de la membrane et une composante due au flux de solvant. A basse pression, les deux termes sont importants. Le terme convectif va être prédominant lorsque la pression sera forte.

La rétention réelle est obtenue en intégrant l'**équation (1-23)** sur l'épaisseur de la membrane Δx :

$$Ret_{real} = 1 - \frac{C_p}{C_m} = \sigma \times \frac{1 - F}{1 - \sigma \times F} \quad (\text{eq. 1-24})$$

avec :

$$F = \exp\left[-(1 - \sigma) \times \frac{J_p}{P} \right] \quad (\text{eq. 1-25})$$

Selon l'**équation (1-24)**, le coefficient de réflexion correspond à la rétention du soluté à flux infini. Il représente donc la rétention maximum possible pour le soluté.

Le modèle KK ou SK ou leurs modèles dérivés [165] ne tiennent pas compte de la structure de la membrane. Cela présente un intérêt car il est difficile de caractériser cette structure ainsi que les propriétés électriques de la membrane. Avec ces modèles, aucune information sur le mécanisme de transport ne peut être obtenue. Il peut être décrit mais cela ne permet pas de prévoir la séparation sur la base et des propriétés de la membrane [166].

III.1.2. Modèles d'origine de l'UF en milieu aqueux

La plupart des modèles hérités de l'UF ne tenait pas compte des interactions électrostatiques (modèle du film, modèle de convection). Ces modèles vont être ici développés en détail.

III.1.2.1. Modèle du film

➤ C'est quoi le modèle du film ?

Le modèle du film est fréquemment utilisé pour décrire la couche de polarisation CP, pour un soluté neutre, en l'absence d'interactions électrostatique entre le soluté et la membrane. Le modèle du film considère la membrane comme une boîte. Il exprime le bilan du transport sur un axe d'abscisse x , perpendiculaire à la membrane : le flux de soluté traversant la membrane est la somme du flux convectif transféré et du flux diffusif.

$$J_p \times C(x) - \frac{d(DC(x))}{dx} = J_p \times C_p \quad \text{(eq. 1-26)}$$

Avec :

$$0 \leq x \leq \delta_{CP}$$

D: coefficient de diffusion du soluté dans la couche de CP ($m^2.s^{-1}$)

C(x): concentration du soluté dans la couche de CP (sa valeur varie en fonction de la distance x)

L'hypothèse est faite que le coefficient de diffusion D est constant dans la CP. L'intégration dans cette couche est réalisée aux conditions limites, pour $x = 0$, $C = C_b$ et pour $x = \delta_{CP}$, $C = C_m$.

$$J_p = \frac{D}{\delta_{CP}} \times \ln\left(\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p}\right) = k_F \times \ln\left(\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p}\right) \quad \text{(eq. 1-27)}$$

Avec :

k_F : coefficient de transfert de matières du soluté ($m.s^{-1}$)

L'équation suivante est obtenue à partir du modèle du film qui relie la rétention réelle et la rétention observée :

$$\ln\left(\frac{1 - Ret_{obs}}{Ret_{obs}}\right) = \frac{J_p}{k_F} + \ln\left(\frac{1 - Ret_{real}}{Ret_{real}}\right) \quad \text{(eq. 1-28)}$$

Ou :

$$\frac{1 - Ret_{obs}}{Ret_{obs}} = \frac{1 - Ret_{real}}{Ret_{real}} \exp\left(\frac{J_p}{k_F}\right) \quad (\text{eq. 1-29})$$

Ou encore :

$$Ret_{obs} = \frac{1}{\left(\frac{1 - Ret_{real}}{Ret_{real}}\right) \exp\left(\frac{J_p}{k_F}\right) + 1} \quad (\text{eq. 1-30})$$

Avec :

Ret_{real} : rétention réelle et Ret_{obs} : rétention observée (expérimentale)

Le **Figure 1-12** représente les évolutions théoriques de rétentions réelle et observée en fonction du flux de perméat pour un soluté partiellement retenu par la membrane. La rétention observée est tracée pour deux conditions de polarisation différentes. La polarisation de concentration avec un coefficient de transfert de matière k_{F1} est moins importante que celle avec k_{F2} ($k_{F1} \gg k_{F2}$).

Aux faibles flux, le transfert de soluté à travers la membrane est principalement régi par la diffusion. La rétention réelle est donc faible et tend vers 0 quand J_p tend vers 0. L'écart entre rétention observée et rétention réelle est, de plus, relativement peu important à ces flux. L'effet de la polarisation de concentration est négligeable pour des J_p faibles. Quand le flux augmente, la part de convection augmente et la part de diffusion diminue. La rétention réelle peut atteindre la rétention maximale à l'infini, pour laquelle le flux diffusif est négligeable. En revanche, l'augmentation de rétention observée avec J_p est limitée par la polarisation de concentration. L'effet de la polarisation de concentration est plus important aux flux élevés. En effet, à partir d'un certain flux, l'augmentation de C_m entraîne également une augmentation de C_p . La rétention diminue par conséquent avec J_p . Le **Figure 1-12** montre que l'écart entre la rétention réelle et observée et la diminution de la rétention observée sont d'autant plus grands et interviennent d'autant plus tôt que le coefficient de transfert de matière k est faible.

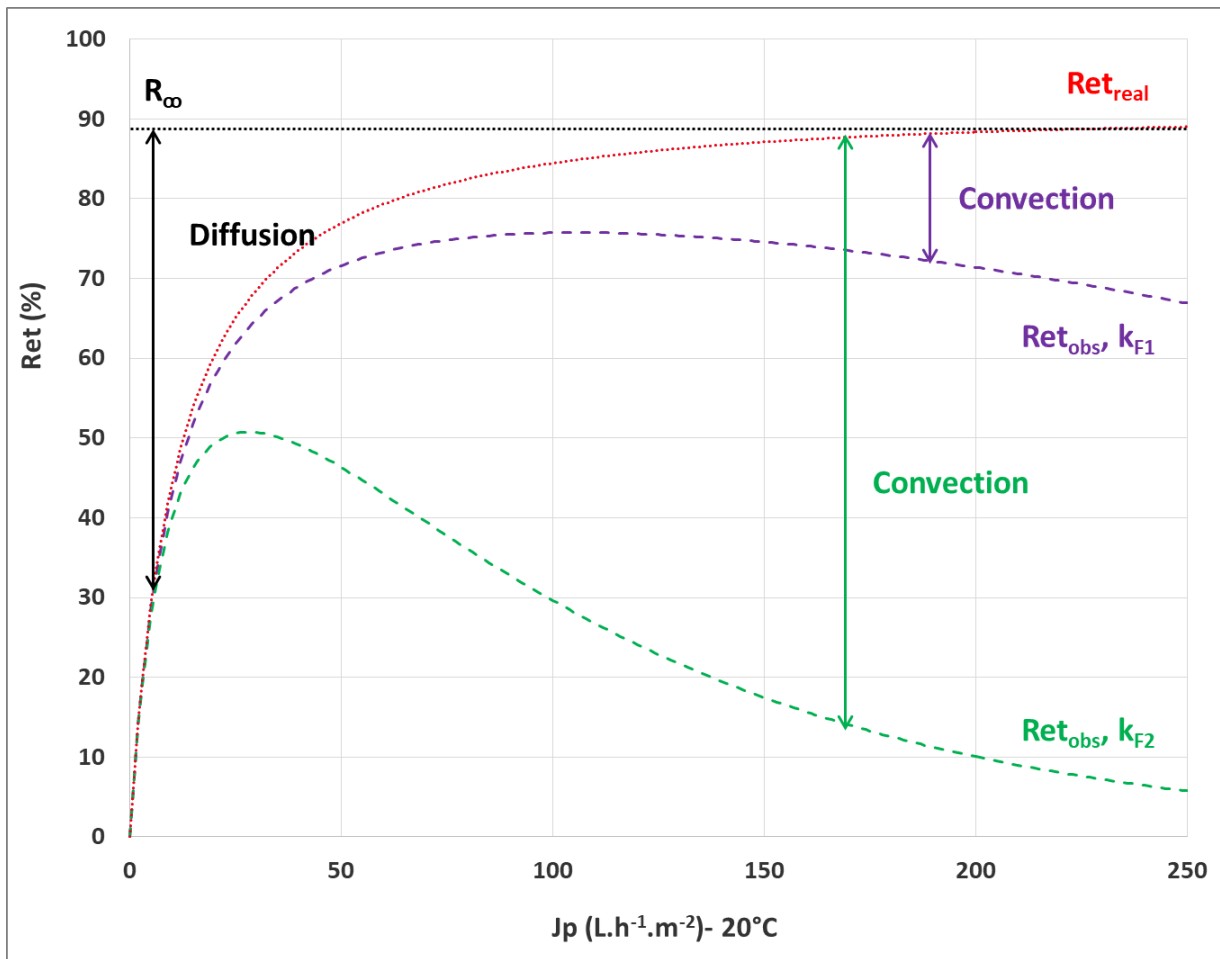


Figure 1-12 : Evolution des rétentions réelles et observées en fonction du flux de perméat & influence du coefficient de transfert k sur R_{obs} ($k_{F1} \gg k_{F2}$)

Tracer $\ln\left(\frac{1-Ret}{Ret}\right) = f(J_p)$, on trouvera la k_F , Ret_{real} puis C_m sachant que

$$Ret_{real} = 1 - \frac{C_p}{C_m} \rightarrow C_m = C_b \left[\frac{1-Ret}{1-Ret_{real}} \right] \quad (\text{eq. 1-31})$$

La valeur de k_F peut être aussi obtenue selon l'équation suivante. Elle est donc égale au rapport du coefficient de diffusion D du soluté sur l'épaisseur de la couche limite.

$$k_F = \frac{D}{\delta_{CP}} \quad (\text{eq. 1-32})$$

Avec :

D : coefficient de diffusion de soluté dans la couche de CP

δ_{CP} : épaisseur de la couche de polarisation

Les **équations (1-31) et (1-32)** sont aussi validées avec les solutions de sel unique pour lesquelles le coefficient de diffusion du sel est calculé comme suit :

$$D_{salt} = \frac{(|z_1| + |z_2|) \times D_{1,\infty} \times D_{2,\infty}}{|z_1| \times D_{1,\infty} + |z_2| \times D_{2,\infty}} \quad (\text{eq. 1-33})$$

Mais, en général, il est difficile d'obtenir la valeur de δ_{CP} . Cette valeur de δ_{CP} peut être obtenue avec la relation Sherwood.

➤ **Estimation l'épaisseur de la couche de polarisation de concentration**

Des recherches supplémentaires ont été réalisées sur l'influence de la géométrie des espaceurs (qui sont des grilles placées en amont de la membrane servant de promoteurs de turbulences et permettant d'améliorer les performances de filtration) en utilisant des simulations numériques et des données expérimentales [167]. Cette étude a été réalisée en développant des corrélations pour déterminer le nombre de Sherwood (sans dimension) pour chaque géométrie de l'espaceur.

$$Sh = \frac{k_F \times d_H}{D} = \frac{d_H}{\delta_{CP}} = a \times Re^b \times Sc^c \quad (\text{eq. 1-34})$$

$$Re = \frac{\rho \times v \times d_H}{\eta} \quad (\text{eq. 1-35})$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho \times D} \quad (\text{eq. 1-36})$$

Avec :

Sh : nombre de Sherwood

Re : nombre de Reynold

Sc : nombre de Schmidt

ρ : masse volumique de la solution filtrée (kg.m^{-3})

v : vitesse d'écoulement du liquide en veine libre (m.s^{-1})

d_H : diamètre hydraulique de la veine liquide (m)

η : viscosité (Pa.s)

a, b, c : coefficients empiriques, paramètres ajustables à partir de données expérimentales.

Cette relation permet d'estimer l'épaisseur (δ) de la couche limite et donc k_F selon la corrélation de Sherwood (non basée sur les résultats expérimentaux). Cette relation ne permet pas d'obtenir des valeurs précises, elle donne uniquement des valeurs estimées. Les principaux coefficients empiriques des corrélations de Sherwood sont répertoriés par Da Costa *et al.* (1991) [168].

Tableau 1-2 : Valeur des coefficients empiriques des corrélations de Sherwood [168]

Régime d'écoulement	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	Conditions particulières	Auteur(s)
Laminaire	0.664	0.5	0.33	0.33	Géométrie plane $\Delta x < 0.0029d_h Re$	Grober
Laminaire	1.86	0.33	0.33	0.33	Géométrie plane $\Delta x > 0.0029d_h Re$	Graetz – Leveque
Turbulent	0.04	0.75	0.33	-	-	Dittus – Boelter
Turbulent	0.023	0.875	0.25	-	$1 < Sc < 1000$	Deissler
Turbulent	0.0096	0.91	0.35	-	$Sc > 1000$	Harriot – Hamilton

$$Sh = 0.023 \times Re^{0.875} \times Sc^{0.25} \quad \text{(eq. 1-37)}$$

Le calcul de d_H a été proposé par Schock et Miquel (1987) :

$$d_H = \frac{4 \times \text{section transversale du canal d'écoulement}}{\text{Circonférence mouillée}} \quad \text{(eq. 1-38)}$$

Pour un canal plat sans l'espaceur, l'expression de d_H :

$$d_H = 2 \times h \quad \text{(eq. 1-39)}$$

Avec :

h : hauteur du canal (m)

Pour un canal plat dans lequel est inséré un espaceur, l'expression de d_H :

$$d_H = \frac{4 \times \varepsilon}{\frac{2}{h} + (1 - \varepsilon) \times S_{VSP}} \quad \text{(eq. 1-40)}$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_{SP}}{V_{tot}} \quad \text{(eq. 1-41)}$$

$$S_{VSP} = \frac{A_{SP}}{V_{SP}} \quad \text{(eq. 1-42)}$$

Avec :

ε : porosité

S_{VSP} : surface spécifique de l'espaceur (m^{-1})

V_{SP} : volume occupé par l'espaceur (m^3)

A_{SP} : surface de l'espaceur (m^2)

V_{tot} : volume total du canal (m^3)

Selon l'approche de Schock et Miquel (1987), la surface spécifique de l'espaceur est égale à :

$$S_{VSP} = \frac{4}{d_F} \quad (\text{eq. 1-43})$$

Avec :

d_F : épaisseur du filament de l'espaceur (m)

III.1.2.2. Modèles de convection dans la membrane

Les modèles de convection supposent que la concentration de solvant et de soluté dans la membrane sont uniformes (absence d'un gradient de concentration) et que le gradient de potentiel chimique à travers la membrane soit dû au gradient de pression (**Figure 1-13**) [86].

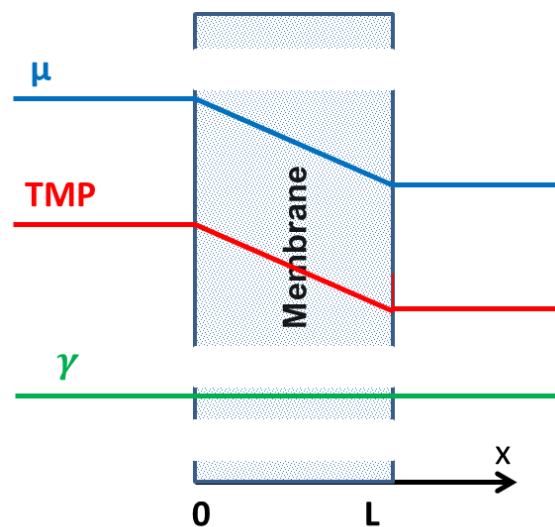


Figure 1-13 : Force motrice de séparation d'une solution à un composé à travers une membrane selon les modèles de convection

Le flux molaire J_i d'un composé i est décrit par :

$$J_i = -L_i \times \frac{d\mu_i}{dx} \quad (\text{eq. 1-44})$$

Avec :

J_i : flux du composé i ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

L_i : coefficient de proportionnalité ($\text{mol}^2.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{J}^{-1}$)

$\frac{d\mu_i}{dx}$: gradient de potentiel chimique du composé i selon la direction du transfert ($\text{J.mol}^{-1}.\text{m}^{-1}$)

Le potentiel chimique dépend des forces motrices telles que la différence de pression et la concentration :

$$d\mu_i = R \times T \times d(\ln(\gamma_i \times c_i)) + V_{m,i} \times dp \quad (\text{eq. 1-45})$$

Avec :

T : température (K)

γ_i : coefficient d'activité, sans unité

c_i : concentration molaire en soluté i dans la membrane

$V_{m,i}$: volume molaire du composé i ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

Avec l'absence d'un gradient de concentration dans la membrane, la combinaison de **l'équation (1-44)** et de **l'équation (1-45)** donne :

$$J_i = -L_i \times V_{m,i} \times \frac{dp}{dx} \quad (\text{eq. 1-46})$$

Cette équation peut être intégrée à travers la membrane pour donner (la loi de Darcy) :

$$J_i = K \times \frac{TMP}{\Delta x} \quad (\text{eq. 1-47})$$

Avec : K le coefficient de perméabilité, $K = L_i \cdot V_{m,i}$

K est fonction de paramètres structuraux comme la taille des pores de la membrane r_p , la porosité ε et la tortuosité τ .

Pour le flux de solvant, le modèle d'Hagen-Poiseuille est couramment utilisé :

$$J_p = \frac{\varepsilon \times r_p^2}{8 \times \Delta x \times \tau} \times \frac{TMP}{\eta} = K_{HP} \times \frac{TMP}{\eta} \quad (\text{eq. 1-48})$$

$$K_{HP} = f(r_p, \Delta x, \varepsilon, \tau) \quad (\text{eq. 1-49})$$

La viscosité η est le seul paramètre du solvant influençant la perméation. K_{HP} est le seul paramètre de ce modèle.

Silva et Livingston (2006) ont introduit l'expression des coefficients d'encombrement dans l'équation classique de modèle de convection qui nous permet de calculer la rétention réelle de soluté **(eq. 1-56) [169]** en solution diluée (van't'Hoff)

$$J_p = L_p \times (TMP - \Delta\pi_{real}) = L_p \times \left[TMP + R \times T \times \left(C_p - C_b \times \frac{1 - Ret}{1 - Ret_{real}} \right) \right] \quad (\text{eq. 1-50})$$

$$K_c = (2 - \phi) \times (1 + 0.0054 \times \lambda - 0.988 \times \lambda^2 + 0.441 \times \lambda^3) \quad (\text{eq. 1-51})$$

$$K_d = 1 - 2.30 \times \lambda + 1.154 \times \lambda^2 + 0.224 \times \lambda^3 \quad (\text{eq. 1-52})$$

$$D_m = D \times K_d \quad (\text{eq. 1-53})$$

$$Y = \frac{D_m}{R \times T} \times V_m \times \frac{8 \times \eta}{r_p^2} \quad (\text{eq. 1-54})$$

$$Pe' = \frac{(K_c - Y) \times r_p^2}{8 \times \eta \times D_m} \times \frac{J_p}{L'_p} \quad (\text{eq. 1-55})$$

$$Ret_{real} = 1 - \frac{(K_c - Y) \times \phi}{1 - [1 - (K_c - Y) \times \phi] \times \exp(-Pe')} \quad (\text{eq. 1-56})$$

Avec :

L'_p : perméabilité (après prise en compte de l'effet de la différence de pression osmotique réelle)

D : coefficient de diffusion du soluté dans l'alimentation

D_m : coefficient de diffusion du soluté dans le pore

A côté de ces modèles qui ne tiennent pas compte des interactions électrostatiques (modèle du film, modèle de convection), il existe le modèle CDE (Convection-Diffusion-migration Electrophorétique). Il prend en compte simultanément les phénomènes de convection-diffusion et de répulsion électrostatique [170]. Néanmoins, selon nos connaissances, ce modèle n'est pas encore utilisé en NF.

III.1.3. Modèles créés pour la NF en milieu aqueux

Les modèles d'origine en OI et UF ne prennent pas en compte les interactions électrostatiques. Pour présenter les interactions électrostatiques et les gênes de transferts dans le pore en NF aqueuse, de nombreux modèles ont ainsi été développés. Ils sont présentés à suivre.

III.1.3.1. Modèle Steric-Hindrance Pore SHP

En se basant sur l'étude de Pappenheimer et Renkin [171,172], le modèle Steric-Hindrance Pore SHP a été développé pour le transport de solutés neutres à travers des membranes [173].

Dans ce modèle, les membranes poreuses sont considérées comme un faisceau de pores cylindriques droits et la molécule de soluté est traitée comme une sphère rigide. Pendant le transport, les composants dissous rencontrent un certain empêchement stérique et des interactions avec la paroi des pores. Une molécule plus petite que le diamètre de la membrane est partiellement retenue par ces effets. Un soluté de la même taille que le diamètre des pores est complètement rejeté. En considérant ces effets stériques et ces interactions entre soluté et membrane, Nakao et Kimura ont introduit des coefficients hydrodynamiques dans les expressions du coefficient de réflexion σ et de la perméabilité de soluté P [173]. Le coefficient de réflexion est calculé comme suit:

$$\sigma = 1 - H_F \times S_F \quad (\text{eq. 1-57})$$

$$P = D \times H_D \times S_D \times \frac{A_k}{\Delta x} \quad (\text{eq. 1-58})$$

Avec :

$$H_F = 1 + \left(\frac{r_s}{r_p}\right)^2 \quad (\text{eq. 1-59})$$

$$S_F = \left(1 - \frac{r_s}{r_p}\right)^2 \times \left(2 - \left(1 - \frac{r_s}{r_p}\right)^2\right) \quad (\text{eq. 1-60})$$

Avec :

H_F : représente l'effet de la paroi du pore sur la convection

H_D : représente l'effet de la paroi du pore sur la diffusion ($H_D = 1$)

S_F : représente la gêne stérique pour la convection pendant le transport à travers le pore

S_D : représente la gêne stérique pour la diffusion pendant le transport à travers le pore

D_m : coefficient de diffusion du soluté dans la membrane

Les **équations (1-57) et (1-58)** deviennent :

$$\sigma = 1 - \left(1 + \frac{16r_s^2}{9r_p^2}\right) \times \left(1 - \frac{r_s}{r_p}\right)^2 \times \left[2 - \left(1 - \frac{r_s}{r_p}\right)^2\right] \quad (\text{eq. 1-61})$$

$$P = D_\infty \times \left(1 - \frac{r_s}{r_p}\right)^2 \times \frac{A_k}{\Delta x} \quad (\text{eq. 1-62})$$

La **Figure 1-14** représente σ en fonction de r_s/r_p selon l'**équation (1-61)**. On peut remarquer que σ a un sens physique seulement quand r_s/r_p est inférieur ou égale à 1. C'est-à-dire que le modèle SHP n'est valable que pour les solutés qui possèdent un rayon de Stokes inférieur ou égale à r_p .

Le modèle SHP (Steric-Hindrance Pore) [173] permet donc de calculer le coefficient de réflexion et la perméabilité du soluté à partir de la taille des pores de la membrane et du rayon du soluté. Inversement, il permet aussi d'évaluer la structure des membranes de NF poreuse : rayon de pore r_p et rapport de la porosité sur l'épaisseur de la membrane $\frac{A_k}{\Delta x}$ (**Figure 1-15**). Par exemple, Wang *et al.* (1995) ont utilisé le modèle SHP pour estimer la structure des pores de quatre types de membranes NF commerciales à partir des rétentions expérimentales de solutés neutres (alcools et sucres) [67].

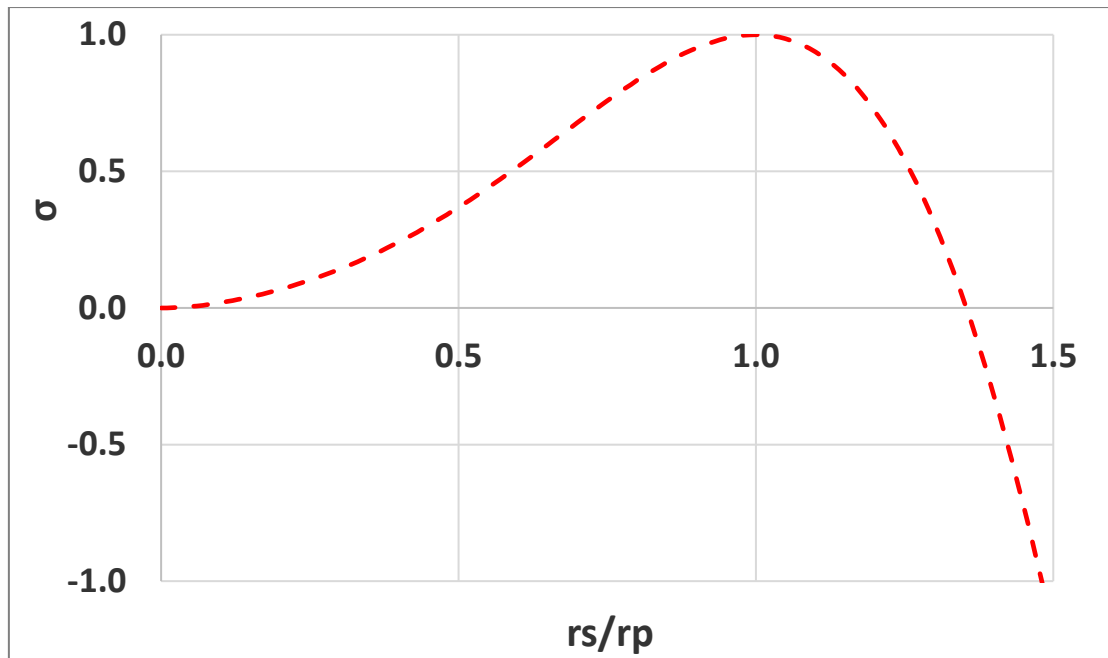


Figure 1-14 : Variation de σ en fonction de r_s/r_p

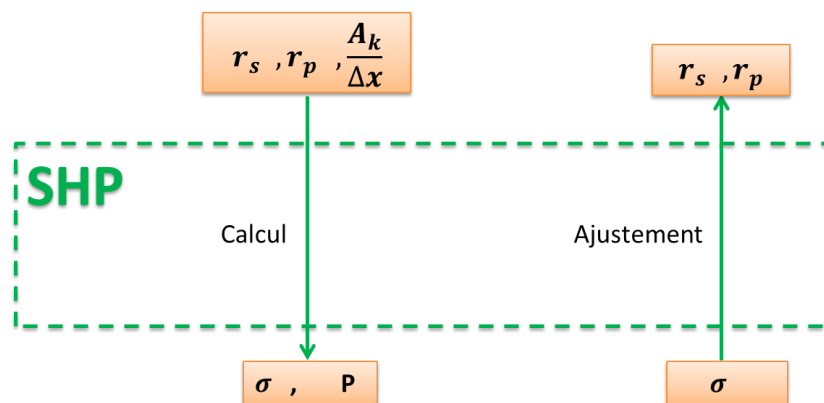


Figure 1-15 : Utilisation du modèle SHP

Avec l'hypothèse que les pores sont droits et cylindriques, la relation de Hagen-Poiseuil permet de déterminer $\frac{A_k}{\Delta x}$ à partir de r_p :

$$\frac{1}{L_p} = \frac{8\eta}{r_p^2} \frac{\Delta x}{A_k} \quad (\text{eq. 1-63})$$

Du fait des hypothèses faites pour appliquer le modèle, le rayon apparent de pore calculé n'indique pas nécessairement qu'il existe des pores géométriquement bien définis. C'est une membrane virtuelle, de taille de pore uniforme et dont la rétention de soluté est égale à celle de membrane réelle, qui est donc considérée.

Néanmoins en général, les valeurs de r_s , r_p et $\frac{A_k}{\Delta x}$, nécessaires pour pouvoir calculer σ et P ne sont pas connues. Une solution pour lever cette difficulté est proposée dans le paragraphe III.4.1. Par ailleurs, les relations du modèle SHP ne sont satisfaisantes que pour décrire la NF de solutés neutres et ne peuvent donc pas être appliquées à la NF de solutés chargés.

III.1.3.2. Approche basé sur l'hydrodynamique

L'approche hydrodynamique est proposée pour décrire le transfert des solutés neutres à travers la membrane sous l'action de la convection et de la diffusion. Elle prend en compte la géométrie de la membrane ce qui est différent de l'approche basée sur la thermodynamique irréversible. L'équation de transfert peut être identique à celle des modèles de thermodynamique irréversible comme pour le modèle SHP, mais cela n'est pas toujours le cas.

Pour les autres modèles hydrodynamiques, le soluté est aussi considéré comme une sphère rigide se déplaçant dans un pore cylindrique. Il est transporté sous l'action de la convection et de la diffusion :

$$J_i = \frac{J_p}{A_k} \times c_i - D_{i,\infty} \times \frac{dc_i}{dx} = \frac{J_p}{A_k} \times c_{i,p} \quad (\text{eq. 1-64})$$

L'équation (1-64) est valable avec les hypothèses suivantes :

- Le rayon de pore et celui du soluté sont très grands devant celui du solvant (milieu continu).
- $\Delta x \gg r_p$ la longueur du pore est très grande devant son rayon pour pouvoir négliger l'effet de bord.
- La solution d'alimentation est suffisamment diluée pour négliger toutes les interactions soluté-soluté.

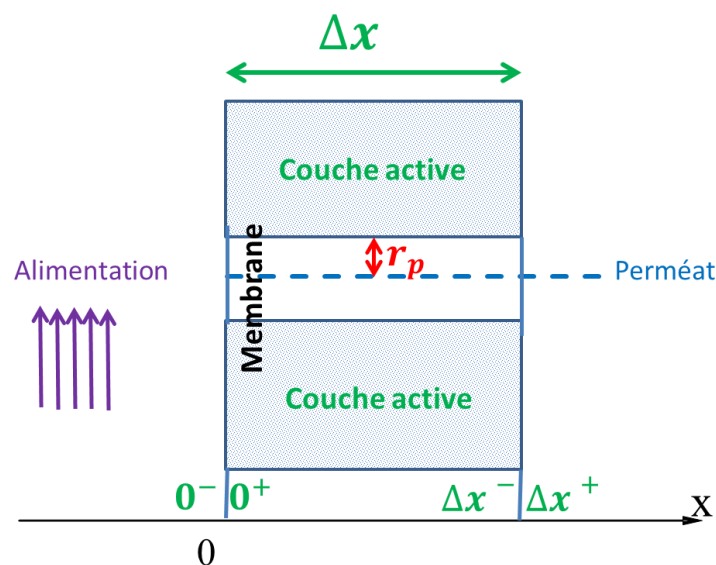


Figure 1-16 : Représentation schématique d'un pore de la couche active

En réalité, à l'intérieur du pore, le soluté subit des forces de friction dues à la présence de la paroi des pores qui va influencer la convection et la diffusion du soluté. Donc, classiquement, le terme de convection était corrigé par un coefficient hydrodynamique ($K_{i,c}$) rendant compte de l'effet de la taille petite des pores. De plus, le coefficient de diffusion utilisé est celui dans une solution à dilution infini qui surestime la diffusion dans la membrane. Ainsi, il a été modifié par la deuxième coefficient hydrodynamique $K_{i,d}$. Une nouvelle équation de transfert a été proposée avec 2 nouveaux paramètres $K_{i,c}$ et $K_{i,d}$ [174] :

$$J_i = K_{i,c} \times \frac{J_p}{A_k} \times c_i - K_{i,d} \times D_{i,\infty} \times \frac{dc_i}{dx} = \frac{J_p}{A_k} \times c_{i,p} \quad (\text{eq. 1-65})$$

Avec :

$K_{i,c}$: coefficient hydrodynamique traduisant l'effet de la gêne stérique sur le transport du soluté par convection

$K_{i,d}$: coefficient hydrodynamique de gêne à la diffusion (friction entre le soluté de taille finie et les parois de pores)

Plusieurs relations analytiques approchées de $K_{i,c}$ et $K_{i,d}$ (pour des particules assimilées à des sphères dures non chargées dans des pores cylindriques, lisses et droits) ont été rapportées dans la littérature [174,175]. Les expressions de $K_{i,c}$ et $K_{i,d}$ les plus couramment utilisées dans le modèle de transport sont regroupées dans en faisant l'hypothèse qu'elles peuvent être appliquées même en présence d'interactions électrostatiques entre le soluté et la paroi.

Tableau 1-3 : Expressions des coefficients $K_{i,c}$ et $K_{i,d}$ et leur plage de validité.

Ref	$K_{i,c}$	$K_{i,d}$	Plage de validité
[176]	$K_{i,c} = \frac{(2 - \phi_i)K_{i,s}}{2K_{i,t}}$	$K_{i,d} = \frac{6\pi}{K_{i,t}}$	$0 \leq \lambda_i \leq 1$
[177]	$(2 - \phi_i) \left(1 - \frac{2}{3}\lambda_i^2 - 0.163\lambda_i^3\right)$	$1 - 2.1044\lambda_i + 2.089\lambda_i^3 - 0.948\lambda_i^5$	$0 \leq \lambda_i \leq 0.4$
[178]	$1 + 2\lambda_i - 4.9\lambda_i^2$	$\frac{1}{\phi_i} \left(1 - \frac{9}{8}\lambda_i \ln \lambda_i^{-1} - 1.539\lambda_i\right)$	$\lambda_i \leq 0.1$
[179]	$\left(\frac{3 - \phi_i^2}{2}\right) \left(1 - \frac{1}{3}\lambda_i^2\right)$	$1 - 1.004\lambda_i + 0.418\lambda_i^3 - 0.948\lambda_i^5$	-
[180]		$\frac{0.984(1 - \lambda_i)^{\frac{9}{2}}}{\phi_i}$	$0.9 \leq \lambda_i$
[181, 182]	$(2 - \phi_i)(1 + 0.054\lambda_i - 0.988\lambda_i^2 + 0.441\lambda_i^3)$	$(1 - 2.3\lambda_i + 1.154\lambda_i^2 + 0.224\lambda_i^3)$	$0.05 \leq \lambda_i \leq 0.95$

Avec :

$$\lambda_i = \frac{r_{s,i}}{r_p}$$

$$\phi_i = (1 - \lambda_i)^2$$

$$K_{i,s} = \frac{9}{4} \pi^2 \sqrt{2} (1 - \lambda_i)^{-5/2} \left[1 + \sum_{n=1}^2 b_n (1 - \lambda_i)^n \right] + \sum_{n=0}^4 b_{n+3} \lambda_i^n$$

$$K_{i,t} = \frac{9}{4} \pi^2 \sqrt{2} (1 - \lambda_i)^{-5/2} \left[1 + \sum_{n=1}^2 a_n (1 - \lambda_i)^n \right] + \sum_{n=0}^4 a_{n+3} \lambda_i^n$$

$$a_1 = -73/60, a_2 = 77.293/50.400, a_3 = -22.5083, a_4 = -5.6117, a_5 = -0.3363, a_6 = -1.216, a_7 = 1.647, b_1 = 7/60, b_2 = -2.227/50.400, b_3 = 4.0180, b_4 = -3.9788, b_5 = -1.9215, b_6 = 4.392, b_7 = 5.006$$

Parmi celles-ci, les expressions établies par Bungay et Brenner [176] présentent l'avantage d'avoir un grand domaine de validité. Ces expressions ont été utilisées dans le modèle SEDE (voir III.3.4)

L'équation (1-65) peut être réarrangée:

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{K_{i,c}}{K_{i,d} \times D_{i,\infty} \times A_k} \times J_p \times c_i - \frac{J_p}{K_{i,d} \times D_{i,\infty} \times A_k} \times c_{i,p} \quad (\text{eq. 1-66})$$

La condition limite pour l'équation (1-66) :

- à $x = 0$, $c_i = c_{i,m}$
- à $x = \Delta x$, $c_i = c_{i,p}$

En intégrant l'équation (1-66), l'expression de la rétention réelle d'un soluté neutre est obtenue [183] :

$$Ret_{real} = 1 - \frac{\phi_i \times K_{i,c}}{1 - \exp(-Pe_m) \times [1 - \phi_i \times K_{i,c}]} \quad (\text{eq. 1-67})$$

$$Pe_m = \frac{K_{i,c} \times \Delta x}{A_k \times K_{i,d} \times D} \times J_p \quad (\text{eq. 1-68})$$

Avec :

Pe_m : nombre de Peclet dans la membrane

Ainsi, la rétention réelle augmente avec J_p et avec $\Delta x/A_k$ (pour un flux donné). Quand le flux tend vers l'infini, la rétention réelle tend vers une valeur limite et la valeur limite ne dépend que de r_p :

$$Ret_{real,\infty} = 1 - \phi_i \times K_{i,c} \quad (\text{eq. 1-69})$$

III.1.3.3. Equilibre Donnan

Le modèle d'équilibre de Donnan suppose qu'il s'établit un équilibre dynamique lorsqu'une membrane chargée est placée au contact d'une solution ionique. L'interaction entre membrane chargée et solutés est fonction de la charge des solutés et de ses propriétés d'hydratation, de la charge fixe de la membrane et de l'environnement physico-chimique (nature de sel, force ionique et pH) [18,184]. Les co-ions sont repoussés par les charges fixes et leur concentration dans la membrane est inférieure à leur concentration dans la solution d'alimentation. Cela crée un potentiel de Donnan qui empêche l'échange diffusif des ions entre la solution et la membrane. Lorsqu'une force motrice de pression est appliquée sur la membrane pour forcer le passage de l'eau, l'effet du potentiel de Donnan est de repousser le co-ion de la membrane. Comme l'électroneutralité doit être maintenue dans la solution, le contre-ion est aussi retenu, d'où une forte rétention de toutes les molécules chargées. A l'inverse, les contre-ions sont attirés par les charges fixes de la membrane et sont en excès à l'intérieur de la membrane (par rapport à leur concentration externe) [185].

Avec l'effet électrostatique, la transmission du co-ion augmente quand les interactions électrostatiques sont faibles, c'est-à-dire si :

- La charge de la membrane diminue
- La charge du co-ion diminue
- La charge du contre-ion augmente
- La force ionique du rétentat augmente

III.1.3.4. Modèles électrocinétiques

Pour décrire le transport des solutés chargés (ions, solutés organiques chargés) dans les membranes de NF poreuse, l'équation de Nernst-Planck étendue est la plus utilisée. Les couches supports étant macroporeuses, elles ne sont pas sélectives vis-à-vis des petites molécules. Ce modèle est appliqué pour une zone homogène (la couche active) qui est décrite par un ensemble de pores droits, cylindriques, lisses et parallèles. Chaque pore est caractérisé par sa longueur Δx (correspondant à l'épaisseur de la couche active) et son rayon moyen r_p (Figure 1-16). Afin de s'affranchir des effets de bord, on suppose que $\Delta x \gg r_p$.

➤ L'équation de Nernst-Planck étendue

Pour une membrane poreuse, l'équation de Nernst-Planck étendue permet d'exprimer le flux de l'ion dans le pore en faisant intervenir : convection, diffusion et électromigration [186,187]. Le flux de soluté chargé traversant la membrane est défini comme suit :

$$J_i = J_p \times C_p = K_{i,c} \times c_i \times J_p - K_{i,d} \times D_{i,\infty} \times \frac{dc_i}{dx} - \frac{z_i \times F \times D_{i,\infty}}{R \times T} K_{i,d} \times c_i \times \frac{d\psi}{dx} \quad (\text{eq. 1-70})$$

Avec :

$K_{i,c}$: facteur de gêne stérique due à la convection

$K_{i,d}$: facteur de gêne stérique due à la diffusion

z_i : charge de soluté i

$D_{i,\infty}$: coefficient diffusion de soluté à dilution infinie

c_i : concentration de soluté dans la membrane

$\frac{dc_i}{dx}$: gradient de concentration

F : constante de Faraday $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$

R : constante des gaz parfaits $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Ψ : potentiel électrique dans la membrane

$\frac{d\Psi}{dx}$: gradient de potentiel électrique

Le gradient de soluté i traversant la membrane peut s'exprimer selon l'équation suivante :

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{J_p}{K_{i,d} \times D_{i,\infty}} \times (K_{i,c} \times c_i - C_{i,p}) - \frac{z_i \times F}{R \times T} \times c_i \times \frac{d\Psi}{dx} \quad (\text{eq. 1-71})$$

La mobilité des solutés dans le champ électrique du pore de la membrane doit respecter la condition d'électro-neutralité de charge (**eq. 1-72**). A l'état stationnaire, aucun courant électrique ne circule à travers le pore ; la somme des courants est nulle (**eq. 1-73**).

$$X + \sum_i z_i \times c_i = 0 \quad (\text{eq. 1-72})$$

$$I = \sum_i F \times z_i \times J_i = 0 \quad (\text{eq. 1-73})$$

Avec :

X : densité volumique de charge (charge/volume) dans le pore de la membrane

En effet, le champ électrique agit en favorisant le déplacement des co-ions (minoritaires dans le pore) dans le sens du flux volumique et en s'opposant à celui des contre-ions (majoritaires) de manière à ce que les deux espèces soient transférées en proportions stœchiométriques dans le compartiment perméat.

La combinaison de deux **équations (1-71) et (1-72)** donne :

$$\frac{d\Psi}{dx} = J_p \times \frac{\sum_i \frac{z_i}{K_{i,d} \times D_{i,\infty}} \times (K_{i,c} \times c_i - C_{i,p})}{\frac{F}{R \times T} \times \sum_i (z_i^2 \times c_i)} \quad (\text{eq. 1-74})$$

Du fait de la charge de la membrane et de l'accumulation des charges à proximité de la paroi des pores, un champ électrique Ψ est créé dans la membrane [188]. Le gradient du champ électrique $\frac{d\Psi}{dx}$ est la force motrice pour l'électromigration. Les molécules chargées vont se déplacer dans ce champ électrique. Leur mobilité électrophorétique sera proportionnelle à la charge et la taille de chacune. Cette mobilité électrophorétique représente la capacité d'un ion ou bien d'une molécule chargée à se déplacer dans un champ électrique. Elle est exprimée par l'équation de Henry [189].

$$\mu_{electro} = \left[\frac{2 \times \varepsilon \times \zeta}{3 \times \eta} \right] \times X(\kappa \times r_s) \quad (\text{eq. 1-75})$$

$$\kappa^2 = \frac{2000 \times e^2 \times N_A \times I}{\varepsilon \times k_B \times T} \quad (\text{eq. 1-76})$$

$$I = \frac{1}{2} \times \sum_i C_i \times z_i^2 \quad (\text{eq. 1-77})$$

$$D = \frac{k_B \times T}{6 \times \pi \times \eta \times r_s} \quad (\text{eq. 1-78})$$

Avec :

$\mu_{electro}$: mobilité électrophorétique ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

ζ : potentiel zêta de la molécule (V) qui dépend de la force ionique

κ : inverse de la longueur de Debye (D^{-1})

$X(\kappa \times r_s)$: terme correctif de Henry

z_i : valence de l'ion ou de la molécule chargée

e : charge élémentaire ($= -1,602 \cdot 10^{-19}$ C)

N_A : nombre d'Avogadro ($= 6.022 \cdot 10^{23}$ mol $^{-1}$)

I : force ionique (mol.m $^{-3}$)

k_B : constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J.K $^{-1}$)

ε : constante diélectrique (F.m $^{-1}$)

C_i représente la concentration molaire de l'ion ou de la molécule chargée i

Le remplaçant l'équation (1-74) dans l'équation (1-71) donne :

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{J_p}{K_{i,d} \times D_{i,\infty}} \times (K_{i,c} \times c_i - C_{i,p}) - \frac{z_i \times c_i \times J_p}{\sum_i (z_i^2 \times c_i)} \times \sum_i \frac{z_i}{K_{i,d} \times D_{i,\infty}} \times (K_{i,c} \times c_i - C_{i,p}) \quad (\text{eq. 1-79})$$

La condition limite pour l'équation (1-79) :

- à $x = 0$, $c_i = c_{i,m}$
- à $x = \Delta x$, $c_i = c_{i,p}$

Cette équation contient des coefficients qui dépendent des mécanismes d'exclusion, et des caractéristiques physiques de la membrane (taille des pores, charge fixe, propriétés diélectriques, taille et charge des ions impliqués) [190].

Ce modèle permet d'avoir une description mathématique très complexe du transfert dans le pore. Mais il ne décrit pas ce qu'il y a en amont (côté rétentat) ni en aval du pore (côté perméat).

Sur la base de l'équation NPE et/ou d'une autre (équation de Donnan, l'équation de Poisson-Boltzmann, l'équation de Navier-Stokes,...), plusieurs modèles ont été proposés pour décrire le transfert en NF aqueuse. Les modèles les plus utilisés sont présentés à suivre.

Tableau 1-4 : Résumé des modèles électrocinétiques pour NF en milieux aqueux [10]

Modèle	Description	Utilisation
Modèle de charge fixe (TMS) [67]	Basé sur l'équation de Donnan, l'équation de Nernst-Planck et les conditions d'électroneutralité	Évaluation des propriétés électriques (densité de charge) de membrane
Modèle Space Charge [191]	Basé sur l'équation de Navier-Stokes, l'équation de Poisson-Boltzmann et l'équation de Nernst-Planck étendue	Calcul du potentiel d'écoulement et de membrane, et des coefficients de transfert
Modèle Electrostatic and Steric-Hindrance [192]	Combinaison de SHP avec le modèle TMS	Estimation de la structure des pores et des propriétés de charge de membrane
Modèle Donnan Steric partitioning Pore DSPM [193]	Prise en compte des coefficients hydrodynamiques et de l'effet stérique de la répartition ionique	Estimation de la structure des pores et des propriétés de charge de membrane
Modèle Hindered Electro Transport (HET) [194]	Considérant l'effet stérique et hydrodynamique dans les équations de Nernst-Planck étendue et le stérique-Donnan partition aux interfaces membrane-solution.	Prédictions de la rétention d'ions pour les solutions multiélectrolytes
Modèle DSPM et l'exclusion diélectrique (DE) (DSPM & DE) [107]	Prise en compte des coefficients hydrodynamiques, de l'effet stérique, de la répartition ionique et de l'exclusion diélectrique	Estimation de la structure des pores et des propriétés de charge de la membrane
Modèle Steric Electric and Dielectric Exclusion (SEDE) [68]	Considérant l'effet stérique, électrostatique et l'exclusion diélectrique	Estimation de la structure des pores et des propriétés de charge de la membrane

➤ **Modèle de la charge fixe (TMS)**

Les propriétés électriques peuvent être décrites par le modèle Teorell-Meyer-Sievers (TMS) [195–197] et le modèle Space Charge (SC) [198].

En se basant sur l'étude de Teorell, Meyer et Sievers [196,197], le modèle de la charge fixe, également appelé modèle Teorell-Meyer-Sievers (TMS) a été proposé pour décrire les caractéristiques de transport des solutés à travers les membranes [195]. Pour, le modèle TMS, la notion de charge de membrane a été introduite dans le modèle Spiegler et Kedem. Le modèle TMS suppose une répartition uniforme des charges fixes de la membrane, des ions mobiles et du potentiel électrique. Les équations de base utilisées pour le modèle TMS sont l'équation de Donnan (pour le partitionnement de la concentration d'ions à l'interface entre la membrane et la solution externe)

(Figure 1-17), l'équation de Nernst-Planck (pour le transport d'ions dans la membrane) et les conditions d'électroneutralité (à l'intérieur et à l'extérieur de la membrane).

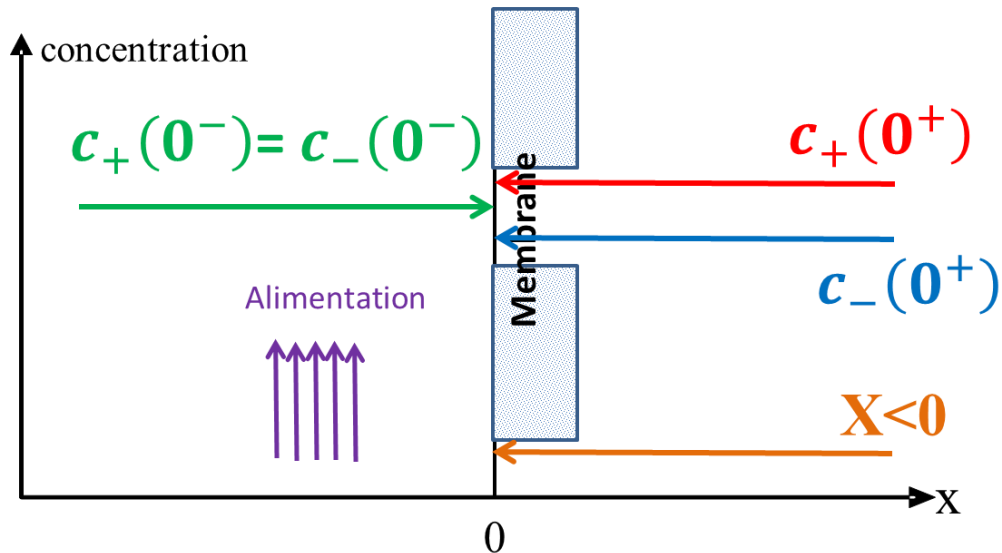


Figure 1-17 : L'équilibre de Donnan (A l'abscisse $x = 0$, X : charge de la membrane, $C_+(0^-)$: concentration en cations côté rétentat, $C_-(0^-)$: concentration en anions côté rétentat, $C_+(0^+)$: concentration en cations dans la membrane, $C_-(0^+)$: concentration en anions dans la membrane)

Le modèle est valable lorsque la densité de charge de surface est faible et que les pores sont suffisamment étroits, ce qui est acceptable pour les membranes de NF [198]. Le modèle TMS a été largement utilisé pour évaluer les propriétés électriques [198] et pour décrire les caractéristiques de transport et les phénomènes électrochimiques des membranes chargées [187,199]. La combinaison entre l'équation de Nernst-Planck étendue et le modèle TMS permet de prévoir la rétention des ions. Les paramètres, coefficient de réflexion σ et perméabilité de soluté P , peuvent également être déterminés.

➤ Modèle Space-Charge (SC)

Le modèle Space-Charge (SC) a été initialement proposé par Osterle *et al.* [200–202]. Le modèle SC est basé sur l'hypothèse d'un capillaire linéaire chargé à sa surface. Le modèle SC décrit le flux des espèces chargées dans ces capillaires. Les ions y sont traités comme des charges ponctuelles. Ce modèle est souvent utilisé pour prédire les performances de rejet des membranes NF. Les équations de base du modèle SC sont l'équation de Poisson-Boltzmann pour la répartition radiale du potentiel électrique et de la concentration ionique, l'équation de Nernst-Planck pour le transport d'ions et l'équation de Navier-Stokes pour le flux volumétrique [198].

Equation Poisson-Boltzmann :

$$\nabla^2 \Psi = \frac{-F}{\varepsilon_0 \times \varepsilon_r} \sum_i c_i \times z_i \quad (\text{eq. 1-80})$$

Avec :

Ψ : potentiel électrostatique (V)

ε_0 : constante diélectrique du vide (F.m^{-1})

ε_r : constante diélectrique relative du solvant

F : constante de Faraday $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$

Equation de Navier-Stokes :

$$-\nabla T M P + \eta \times \nabla^2 J_p - F \times \sum_i c_i \times z_i \times \nabla \Psi = 0 \quad (\text{eq. 1-81})$$

Le modèle SC est plus précis que le modèle TMS. Le modèle SC peut être utilisé pour la prédiction, la rétention et la description des phénomènes électrocinétiques. L'application du modèle SC est limitée en raison de la complexité des calculs numériques, qui expliquent que le modèle TMS soit plus appliqué.

➤ **Modèle Electrostatic and Steric-Hindrance (ES)**

Les études de structure des membranes de NF indiquent que leurs performances dans la solution d'électrolyte ne peut être prédite avec succès en considérant uniquement l'effet de partitionnement stérique ou électrostatique individuellement. Wang *et al.* (1995) ont développé le modèle Electrostatic et Steric-Hindrance (ES) en combinant le SHP avec le modèle TMS [198]. Dans le modèle ES, la membrane poreuse chargée est considérée comme un faisceau de capillaires, et les solutés chargés sont complètement dissociés en ions. Les ions les plus grands sont considérés comme des sphères rigides, en utilisant le rayon de Stokes et l'équation de Stokes-Einstein, et l'effet stérique est dérivé du modèle SHP. Le modèle ES suppose également que la distribution de concentration des ions suit l'équation de Poisson-Boltzmann, calculée approximativement par l'équilibre de Donnan. De plus, le flux ionique et la vitesse du solvant sont décrits par les équations de Nernst-Planck étendue et Hagen-Poiseuille, respectivement.

➤ **Modèle Donnan Steric partitioning Pore (DSPM)**

Bowen *et al.* (1997) ont proposé le modèle homogène DSPM, similaire au modèle ES [186].

Les principales caractéristiques du modèle DSPM peuvent être résumées comme suit:

- la membrane est considérée comme une couche poreuse chargée et se caractérise par trois paramètres, le rayon moyen des pores, la densité de charge volumétrique et l'épaisseur effective de la membrane.
- les effets de partitionnement aux interfaces entre la membrane et la solution d'alimentation sont décrits par l'encombrement stérique et l'équilibre de Donnan;
- le transfert de masse à travers la membrane est basé sur l'équation de Nernst-Planck étendue

Dans le modèle DSPM, la taille des pores est insérée dans les équations de partage aux interfaces sous forme d'un coefficient de partage stérique ϕ_i . L'équation suivante permet de déterminer la concentration dans la membrane :

$$\frac{\gamma_i c_i}{\gamma_i^0 C_i^0} = \phi \exp\left(-\frac{z_i \times F}{RT} \Delta\Psi_D\right) \quad (\text{eq. 1-82})$$

Avec :

c_i : concentration dans la membrane

C_i^0 : concentration dans le bulk d'alimentation

γ : coefficient d'activité

ϕ : coefficient de partage stérique

Ψ_D : potentiel Donnan

Le modèle ES et DSPM montrent un meilleur accord avec les résultats expérimentaux lorsqu'ils sont utilisés pour décrire les performances de séparation des membranes NF pour les électrolytes.

Palmeri *et al.* (2002) ont développé le modèle homogène Hindered Electro Transport (HET) qui prend en compte les effets stériques et électriques pour décrire le mécanisme d'exclusion [194]. La taille des ions est représentée par son rayon cristallin.

➤ **Modèle Steric Electric and Dielectric Exclusion (SEDE)**

The Steric Electric and Dielectric Exclusion (SEDE) model is used to describe the transport of charged solutes in the active layer of the membrane [68]. In this model, the transport is described by the Extended Nernst-Planck equation (ENP) which includes the contribution of convection, diffusion and electromigration.

The molar flux of a solute is linked to the permeate flux J_p as follows:

$$J_i = J_p \times C_{p,i} \quad (\text{eq. 1-83})$$

The hindrance factors ($K_{i,c}$, $K_{i,d}$) were calculated according to the classical Bungay and Brenner relations established for smooth and straight canalizations [176] (see III.1.3.2).

Inside the membrane, the overall electroneutrality condition is given by:

$$\sum_i z_i c_{m,i} = -X \quad (\text{eq. 1-84})$$

With:

$c_{m,i}$: concentration of ion 'i' inside the membrane

However, accordingly the electroneutrality is implicitly fulfilled everywhere inside the pores:

$$\sum_i z_i c_i(x) + X(x) = 0 \quad (\text{eq. 1-85})$$

With:

x : position in the pore

$X(x)$: membrane volume charge density at the x position

If the distribution of fixed charge is homogeneous, the value of X is independent of the x position. If the distribution of the fixed charge is inhomogeneous, the value of X depends on the x position.

The dielectric exclusion take into account two distinct physical phenomena commonly referred to as exclusion via (1) the image charges that in our case take into account the screening of the dielectric interaction by both the membrane fixed charge and the ionic atmosphere in water confined in the membrane pore and (2) the Born effect that take into account the change in the dielectric constant of the solution when its enters the membrane pores (confinement effect). None of them are taken into account in the classical description of transfer mechanism (i.e. size and Donnan exclusion) with respect to the ENP equation.

The Born model [203] stated that the work required to transfer a mole of ion 'i' from the bulk of a medium '1' of a given dielectric constant ($\epsilon_{r,1}$) into a medium '2' having another dielectric constant ($\epsilon_{r,2}$) can be written as:

$$\Delta W_{i,Born} = \frac{N_A \times (z_i \times e)^2}{8\pi \times \epsilon_0 \times r_{crystal,ion}} \times \left(\frac{1}{\epsilon_{r,2}} - \frac{1}{\epsilon_{r,1}} \right) \quad (\text{eq. 1-86})$$

This equation can be adapted in the case of the transfer from the bulk to the membrane pores, according to the following equation:

$$\Delta W_{i,Born} = \frac{N_A \times (z_i \times e)^2}{8\pi \times \epsilon_0 \times r_{crystal,ion}} \times \left(\frac{1}{\epsilon_{r,BGS,pore}} - \frac{1}{\epsilon_{r,BGS,bulk}} \right) \quad (\text{eq. 1-87})$$

With:

BGS : background solvent

N_A : Avogadro number

$\epsilon_{r,BGS,pore}$: relative dielectric constant in the membrane pore filled of BGS

$\epsilon_{r,BGS,bulk}$: relative dielectric constant in the bulk of BGS

$r_{crystal,ion}$: the ion radius in a ionic crystal

Taking into account the re-evaluation of the Born model due to Rashin and Honig [204], Szymczyk and Fievet [68] in the Steric Electric and Dielectric Exclusion (SEDE) model developed in 2005 slightly modified **equation (1-87)** into **equation (1-88)** in which the crystal ionic radius was replaced by the ion cavity radius (see above for explanation about definition):

$$\Delta W'_{i,Born} = \frac{(z_i \times e)^2}{8\pi \times \epsilon_0 \times k_B \times T \times r_{BGS,cavity}} \times \left(\frac{1}{\epsilon_{r,BGS,pore}} - \frac{1}{\epsilon_{r,BGS,bulk}} \right) \quad (\text{eq. 1-88})$$

With:

k_B : Boltzmann constant (= $1.38.10^{-23}$ J.K⁻¹)

T: temperature

$r_{BGE,cavity}$: ion cavity radius in the BGS

In 2000, Yaroshchuk [109] has extensively reviewed the topic of image charges forces and proposed a set of approximate expressions to describe the excess of hydration energy of ion 'i' ($\Delta W_{i,images}$) due to image charges.

Finally, to take into account dielectric exclusion without modifying the transport equation (ENP) can be easily achieved thanks to a rewriting of the electroneutrality condition inside the membrane, as proposed in the SEDE model. Accordingly, **equation (1-85)** evolved in the following one in the SEDE model:

$$\sum_i [z_i C_{b,i} \Phi_i \frac{Y_{bulk,i}}{Y_{pore,i}} \exp(-z_i \Delta\Psi - \Delta W_{i,images} - \Delta W_{i,Born})] = -X \quad (\text{eq. 1-89})$$

With:

$Y_{pore,i}$: activity coefficient of ion 'i' in the pore

$Y_{bulk,i}$: activity coefficient of ion 'i' in the bulk solution, corresponding in this study to the BGS

$C_{b,i}$: concentration of ion 'i' in the bulk solution

$\Delta\Psi$: the normalized Donnan potential at the membrane/feed interface. It corresponds to the Donnan potential multiplied by F/RT in order to obtain a dimensionless number.

The SEDE model has been used for simulations in cases of "simple" or "complex" mixtures of inorganic salts with organic membranes and a ceramic membrane [102,205,206].

III.2. OSN

Les membranes utilisées en OSN peuvent être denses (membrane en PDMS), poreuses (membrane minérale). Ainsi, les modèles de transfert utilisés en OSN correspondent aux différentes hypothèses sur la morphologie de la membrane (boîte noire, dense, poreuse). Les principaux modèles sont inspirés des modèles utilisés en nanofiltration aqueuse et osmose inverse, sont les suivants :

- Modèle de « **thermodynamique irréversible** » : la membrane est considérée comme une boîte noire sans prendre en compte ses propriétés (**voir III.1.1.1**)
- Modèles de **convection** (Pore-Flow) : la membrane est poreuse et le transfert des molécules se fait par convection dans les pores de la membrane (**voir III.1.2.2**)
- Modèles de **Solution-Diffusion** : modèle d'origine de l'OI, la membrane est dense et le transfert des molécules se fait par diffusion provoquée par un gradient de concentration à travers l'épaisseur de la membrane.
- Enfin de nombreux modèles **semi-empiriques** ont aussi été développés pour intégrer les interactions physico-chimiques qui se développent dans le système membrane-solvant-soluté.

III.2.1. Modèles de solution-diffusion

Le modèle de solution-diffusion est apparu dans les années 90s pour expliquer des transports en dialyse, perméation des gaz, pervaporation et osmose inverse. Il est souvent utilisé pour décrire le transfert au travers de membranes denses [207,208].

En se basant sur la loi de Fick, le modèle de solution-diffusion (SD) a été proposé en 1965 par Lonsdale [209] pour l'appliquer au transfert dans la membrane. Il suppose que la membrane est homogène et non-poreuse (dense) [210,211]. Le soluté et le solvant sont partiellement dissous dans la membrane et diffusent en son sein. Leurs diffusions sont indépendantes l'une de l'autre et fonctionnent grâce à l'existence des gradients respectifs de potentiel chimique. Il suppose que, lorsqu'une pression est appliquée sur une membrane dense, la pression est constante partout dans la membrane (**Figure 1-18**). En effet, dans ce modèle les membranes sont sensées transmettre la pression de la même manière que les liquides. Ce modèle permet de prédire une séparation du solvant en fonction des valeurs de diffusivité des deux espèces [148].

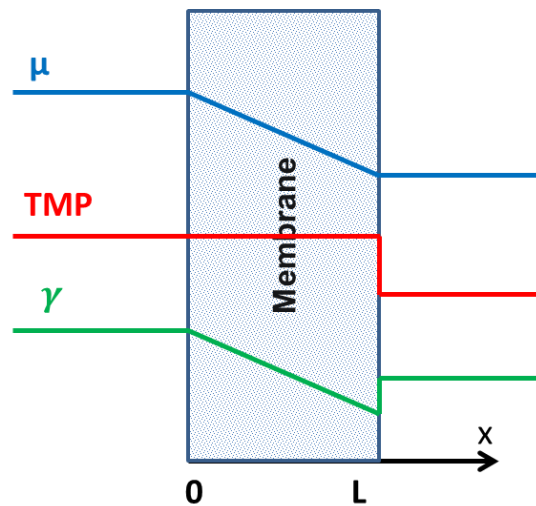


Figure 1-18 : Force motrice de séparation d'une solution à un composant à travers une membrane selon les modèles de solution-diffusion

En détail, la perméation des molécules se fait en trois étapes consécutives. D'abord la molécule est « dissoute » (solubilisation) dans la membrane, ensuite elle diffuse à travers la membrane indépendamment avec le gradient de concentration et enfin elle est désorbée dans le côté perméat de la membrane.

Les paramètres impliqués dans les étapes de sorption et de diffusion sont: la température, la pression, la concentration, le poids moléculaire, la taille et la forme de la molécule, la compatibilité membrane-soluté-solvant, le niveau de réticulation et la cristallinité du matériau polymère. La sorption implique des aspects thermodynamiques (pénétration de molécules) tandis que la diffusion est liée à des facteurs cinétiques (mobilité moléculaire dans le polymère) [212,213].

La pression est considérée uniforme dans la membrane et égale à la pression côté rétentat [207], donc $dP=0$ quelque soit le solvant ou le soluté. La différence de potentiel chimique aux bornes de la membrane est donc due à la différence de concentration. En substituant l'équation (1-44) dans l'équation (1-45), on obtient le flux de soluté i traversant la membrane :

$$J_i = -L_i \times R \times T \frac{d(\ln(\gamma_i \times c_i))}{dx} = \frac{-L_i \times R \times T}{c_i} \times \frac{dc_i}{dx} \quad (\text{eq. 1-90})$$

Cela prend la même forme que la loi de Fick où le terme $\frac{-L_i RT}{c_i}$ peut être remplacé par le coefficient de diffusion D_i .

En intégrant sur l'épaisseur de la membrane Δx , on obtient :

$$J_i = D_i \times \frac{C(0^+)_i - C(\Delta x^-)_i}{\Delta x} \quad (\text{eq. 1-91})$$

En général, chaque interface est à l'équilibre et il y a donc un gradient continu de potentiel chimique d'un côté à l'autre de la membrane. La diffusion est le phénomène limitant.

Côté rétentat, à l'interface solution-membrane, il n'y a pas de différence de pression. L'égalité des potentiels chimiques ne concerne que le terme de concentration :

$$\mu(0^-)_i = \mu(0^+)_i \leftrightarrow C(0^+)_i = \frac{\gamma(0^-)_i}{\gamma(0^+)_i} \times C(0^-)_i = K_i \times C(0^-)_i \quad (\text{eq. 1-92})$$

Avec :

$\mu(0^-)_i$: potentiel chimique dans le rétentat, J.mol⁻¹

$\mu(0^+)_i$: potentiel chimique dans la membrane, côté rétentat, J.mol⁻¹

$\gamma(0^-)_i$: coefficient d'activité dans le rétentat

$\gamma(0^+)_i$: coefficient d'activité dans la membrane, côté rétentat

$C(0^-)_i = C_{m,i}$: concentration de soluté dans le rétentat, mol.m⁻³

$C(0^+)_i$: concentration de soluté dans la membrane, côté rétentat, mol.m⁻³

K_i : coefficient de partage du composé i entre la membrane et la solution

Côté perméat, à l'interface solution-membrane, il y a une différence de pression. En considérant que le coefficient de partage est constant, on obtient :

$$\begin{aligned} \mu(\Delta x^+)_i = \mu(\Delta x^-)_i &\leftrightarrow \ln(\gamma(\Delta x^-)_i \times C(\Delta x^-)_i) \\ &= \ln(\gamma(\Delta x^+)_i \times C(\Delta x^+)_i) - \frac{V_{m,i} \times TMP}{R \times T} \end{aligned} \quad (\text{eq. 1-93})$$

$$\begin{aligned} \leftrightarrow C(\Delta x^-)_i &= \frac{\gamma(\Delta x^+)_i}{\gamma(\Delta x^-)_i} \times C(\Delta x^+)_i \left[\frac{-V_{m,i} \times TMP}{R \times T} \right] \\ &= K_i \times C(\Delta x^+)_i \times \exp \left[\frac{-V_{m,i} \times TMP}{R \times T} \right] \end{aligned} \quad (\text{eq. 1-94})$$

Avec :

$\mu(\Delta x^+)_i$: potentiel chimique dans le perméat, J.mol⁻¹

$\mu(\Delta x^-)_i$ potentiel chimique dans la membrane, côté perméat, J.mol⁻¹

$\gamma(\Delta x^+)_i$: coefficient d'activité dans le perméat

$\gamma(\Delta x^-)_i$: coefficient d'activité dans la membrane, côté perméat

$C(\Delta x^+)_i = C_{p,i}$: potentiel chimique dans le perméat, mol.m⁻³

$C(\Delta x^-)_i$: potentiel chimique dans la membrane, côté perméat, mol.m⁻³

En remplaçant $C(0^+)_i$ et $C(\Delta x^-)_i$ par leurs expressions (eq. 1-92 et eq. 1-94) dans l'équation (1-91), on obtient l'expression de flux valable à la fois pour le solvant et les solutés :

$$J_i = \frac{D_i \times K_i}{\Delta x} \times \left\{ C_{m,i} - C_{p,i} \times \exp \left[\frac{-V_{m,i} \times TMP}{R \times T} \right] \right\} \quad (\text{eq. 1-95})$$

Dans le cas du solvant, après simplification et en considérant d'une part qu'à l'équilibre osmotique la densité de flux est nulle et d'autre part que le terme de l'exponentielle est petit dans les conditions de fonctionnement normales du procédé, cette équation se réduit à :

$$J_p = \frac{D_{sol} \times K_{sol}}{\Delta x \times R \times T} \times C_{m,sol} \times V_{m,sol} \times (TMP - \Delta\pi) \quad (\text{eq. 1-96})$$

(sol=solvant)

Cette équation peut être simplifiée en considérant, à une température donnée, le premier terme comme une constante que l'on nomme perméabilité de la membrane au solvant

$$L_p = \frac{D_{sol} \times K_{sol}}{\Delta x \times R \times T} \times C_{m,sol} \times V_{m,sol} \quad (\text{eq. 1-97})$$

D'où :

$$J_p = L_p \times (TMP - \Delta\pi) \quad (\text{eq. 1-98})$$

Pour chaque soluté i, on peut simplifier l'équation (1-95) en considérant comme précédemment que le terme de l'exponentielle est faible et que l'exponentielle vaut donc 1, ainsi :

$$J_i = \frac{D_i \times K_i}{\Delta x} \times (C_{m,i} - C_{p,i}) \quad (\text{eq. 1-99})$$

On estime que le terme $\frac{D_i K_i}{\Delta x}$ est une constante appelée perméabilité de la membrane au soluté P_i en mol.m.s⁻¹ :

$$J_i = P_i \times (C_{m,i} - C_{p,i}) \quad (\text{eq. 1-100})$$

Les différences de solubilités, de coefficients de partage et de diffusivités jouent un rôle très important dans ce modèle et influencent beaucoup les flux.

Selon l'équation (1-98), le flux de solvant à travers une membrane reste petit à la pression osmotique de la solution d'alimentation, puis augmente avec la pression appliquée, alors que selon l'équation (1-100), le flux de soluté est indépendant de la pression.

L'équation (1-3) peut être combinée avec l'équation (1-98) et l'équation (1-100), Pusch [214] a démontré une nouvelle relation entre la rétention et le flux de perméat :

$$\frac{1}{Ret_{real}} = 1 + P_i \times \frac{1}{J_p} \quad (\text{eq. 1-101})$$

L'équation précédente peut être réarrangée pour donner :

$$Ret_{real} = \frac{J_p}{J_p + P_i} \quad (\text{eq. 1-102})$$

Le taux de rétention du soluté augmente avec la pression appliquée car le flux d'eau augmente avec la pression, mais le flux de soluté n'augmente pas. Lorsque la pression transmembranaire et donc J_p tendent vers l'infini, la rétention tend vers 100%. Dans ce cas, le modèle solution- diffusion et le modèle de Kedem-Katchalsky sont équivalents. Mais en réalité, le passage de l'eau entraînant toujours partiellement celui du soluté, la rétention tend vers une valeur asymptotique inférieure à 100%.

L'avantage de ce modèle est que seulement deux paramètres globaux (L_p et P_i) sont nécessaires pour caractériser le système. Il a donc été beaucoup appliqué, que ce soit pour les sels inorganiques ou pour les molécules organiques. Cependant, il est limité aux membranes ayant une faible teneur en eau. Pour les composés organiques, il n'est pas toujours adéquat. Cela peut être dû à la présence d'imperfections (pores) dans la membrane, à des effets de convection dans les pores et/ou aux interactions membrane-solvant-soluté [166].

Le modèle de solution-diffusion imperfection, décrit par Sherwood en 1967, est une modification du modèle SD classique. Il considère que la membrane présente des imperfections appelées pores. Il introduit donc un terme de convection dans les pores [215].

Ces deux modèles ne permettent pas d'expliquer les rétentions négatives parfois obtenues avec des molécules organiques. Un modèle SD étendu a été développé par Burghoff en 1980. Il prend en compte l'éventuelle dépendance du potentiel chimique du soluté à la pression. Celle-ci est négligeable pour les sels inorganiques mais peut être importante pour les solutés organiques [216].

Williams *et al.* (1999) proposent un modèle de SD-adsorption prenant en compte l'adsorption de solutés organiques sur la membrane, et non plus un simple partage (eq. 1-92). Ils considèrent que la membrane présente un nombre fini de sites d'adsorption, occupés soit par le solvant soit par le soluté. Il y a donc une adsorption compétitive entre ces composés [217].

III.2.2. Modèles semi-empiriques

Plusieurs modèles semi-empiriques ont été développés pour décrire les mécanismes de transfert en OSN pour les membranes polymères. Ces derniers décrivent le flux du solvant et du soluté avec différentes propriétés physico-chimiques du solvant, du soluté et/ou de la membrane.

Machado *et al.* (2000) utilisent une approche de convection basée sur un modèle de résistance en série (eq. 1-103) [218]. R_0^S est la résistance de surface pour entrer dans les pores de la membrane, R_η^1 et R_η^2 sont les termes de résistances visqueuses associées aux différentes couches de la membrane (UF et NF). Ce modèle a été utilisé pour simuler le flux de mélanges binaires d'acétone avec différents alcools et alcènes à travers des membranes inorganique en PDMS.

$$J_p = \frac{TMP}{R_0^S + R_\eta^1 + R_\eta^2} = \frac{TMP}{\phi_{Machado} \times [(\gamma_C - \gamma_L) + f_1 \times \eta] + f_2 \times \eta} \quad (\text{eq. 1-103})$$

Avec :

f_1 : paramètre caractéristique de la couche de nanofiltration

f_2 : paramètre caractéristique de la couche d'ultrafiltration

$\emptyset_{Machado}$: paramètre du modèle lié au solvant

γ_C : tension de surface critique

γ_L : tension de surface du solvant

Bhanushali *et al.* (2001) ont proposé un modèle semi-empirique pour décrire le flux du solvant à travers des membranes organiques. Le modèle considère que le transfert se fait par solution-diffusion. Ce modèle prend en compte le volume molaire du solvant V_m , la viscosité η , la sorption sur la membrane ϕ , et la tension de surface critique γ_C [138] :

$$J_p = a \times \frac{V_m}{\eta} \times \frac{1}{\phi^n \times \gamma_C} \quad (\text{eq. 1-104})$$

Avec :

a et n : paramètres empiriques du modèle

Darvishmanesh *et al.* (2009) ont proposé le modèle semi-empirique pour le transfert de solvant dans les membranes NF. Le modèle considère que le transfert se fait par convection et diffusion [219]. Ce modèle prend en compte les propriétés du solvant : viscosité η , constante diélectrique ε , tension superficielle γ_L , et les propriétés de la membrane : tension de surface critique γ_C .

$$J_p = \frac{a \times \alpha}{\eta \times \exp(1 - \beta)} \times (TMP - \Delta\pi) + \frac{b}{\eta \times \exp(1 - \beta)} TMP \quad (\text{eq. 1-105})$$

$$\alpha = \frac{\varepsilon_{hexane}}{\varepsilon_l} \quad \beta = \frac{\gamma_C}{\gamma_L} \quad (\text{eq. 1-106})$$

Avec :

a : paramètre empirique du modèle, représente la valeur spécifique de diffusion

b : paramètre empirique du modèle, représente la valeur spécifique de convection

γ_C : tension de surface critique

γ_L : tension de surface du solvant

η : viscosité du solvant

ε : constante diélectrique

Il faut noter que ces modèles empiriques possèdent quelques désavantages : ces équations sont assez compliquées à utiliser et chaque modèle semi-empirique est valable seulement pour un solvant et une membrane donnée.

III.3. NF en milieu hydro-organique

Pour la NF en milieu hydro-organique, la question se pose: quels sont les modèles appropriés à utiliser dans ce milieu ? Il y a peu de recherches en NF en milieu hydro-organique et pas de morphologie de membrane qui prédomine. Certains chercheurs ont utilisés les modèles de thermodynamique irréversible [53]. D'autres ont proposé l'utilisation de modèles semi-empiriques [126,147–149]. La synthèse des différents articles publiés en NF en milieu hydro-organique est présentée dans le tableau suivant:

Tableau 1-5 : Résumé des articles ont été faits sur NF en milieu hydro-organique

Ref	Membrane	Solvant	Soluté	Modèle
[220]	organique	Eau/éthanol (0-100 vol% alcool)	Soluté organique neutre (glycol, glucose,...)	-
[145]	organique	Eau/éthanol (0-45 vol% alcool)	Phosphate de clindamycine	-
[114]	organique	Eau/méthanol Eau/éthanol (0-100 vol% alcool)	Raffinose	-
[149]	organique	Eau/méthanol Eau/éthanol (0-100 vol% alcool)	-	Semi- empirique
[148]	céramique	Eau/ sol. orga. (0-100 vol% sol. orga.) (Sol.orga=alcool, polaire)	-	Semi- empirique
[126]	céramique	Eau/ sol. orga. (0-100 vol% sol. orga.) (Sol.orga=alcool, polaire)	-	Semi- empirique
[147]	organique	Eau/éthanol (0-96 vol% alcool)	-	Semi- empirique
[221]	céramique	Eau/ sol. orga. (0-70 vol% sol. orga.) (Sol.orga=alcool, polaire)	Sel inorganique Acide Soluté organique	-
[53]	organique	Eau/éthanol (0-13 vol% alcool)	Sel inorganique Soluté organique	Spiegler- Kedem

Les modèles semi-empiriques ont été utilisés dans le travail de Geens *et al.* (2006), Marchetti *et al.* (2012), Volkov *et al.* (2013) et Buekenhoudt *et al.* (2013) pour décrire le comportement du flux de perméat. Dans le travail de ses auteurs, il n'y a pas de solutés dans le solvant.

Geens *et al.* (2006) ont introduit un modèle semi-empirique modifié pour décrire le transport de mélanges eau/éthanol à travers des membranes de nanofiltration [149] :

$$J_p = a \frac{V_m}{\eta} \frac{TMP}{(\gamma_C - \gamma_L)} \quad (\text{eq. 1-107})$$

Cette équation prend en compte: les propriétés du solvant (viscosité η , volume molaire V_m , tension superficielle γ_L), les propriétés membranaires (tension superficielle critique γ_C) et le paramètre du modèle a . Ce modèle ne prend pas en compte le gonflement de la membrane et ne peut être utilisé que pour des systèmes présentant un gonflement similaire.

Marchetti *et al.* (2012) ont étudié le transfert des mélanges eau/éthanol (jusqu'à 100 vol% éthanol) à travers une membrane de nanofiltration en céramique [148]. Ils ont développé un modèle semi-empirique basé sur l'équation Hagen-Poiseuille (Pore-Flow), ce qui suppose que la viscosité est le principal paramètre influant le transfert. Dans ce modèle, ils ont introduit plusieurs facteurs de correction pour expliquer les phénomènes qui produisent des interactions à la surface de la membrane: capillarité, polarité et encombrement stérique.

$$J_p = \frac{a \times TMP}{\eta} (1 + f_c) \quad (\text{eq. 1-108})$$

$$f_c = C_1 \times \frac{2 \times \gamma_L \times \cos\theta}{r_p} + C_2 \times \left| \delta_{solvent} - k_{pol} + C_3 \times \left(\frac{r_{solvent}}{r_p} \right)^2 \right| \quad (\text{eq. 1-109})$$

Avec :

a : constante du modèle

θ : angle de contact du solvant sur la membrane

k_{pol} : constante de polarisabilité de la membrane,

C_1, C_2 et C_3 : paramètres du modèle

Volkov *et al.* (2013) [147] ont étudié le transfert des mélanges eau/éthanol (jusqu'à 100% éthanol) à travers la membrane en polymère vitreux poly [1- (triméthylsilyl) -1-propyne] (PTMSP) [222]. Aucun modèle disponible dans la littérature ne permet de décrire les résultats expérimentaux obtenus. Par conséquent, ils ont développé un nouveau modèle semi-empirique :

$$J_p = a \left(\frac{\phi_{S,P}^3}{(1 - \phi_{S,P})^2 l_{S,P}} \right) \frac{V_m}{\eta} \frac{TMP}{(\gamma_C - \gamma_L)} \quad (\text{eq. 1-110})$$

Ce modèle prend en compte les paramètres macroscopiques : structure du polymère (épaisseur de la membrane gonflée à la pression appliquée $l_{S,P}$, tension superficielle critique de la membrane γ_C), propriétés du solvant (volume molaire du solvant V_m , viscosité du solvant η , tension superficielle du solvant γ_L , fraction du volume occupé par le solvant dans la membrane gonflée à la pression

appliquée $\phi_{S,P}$) et le paramètre du modèle a. Les valeurs de $l_{S,P}$ et $\phi_{S,P}$ sont calculées à partir de données expérimentales en ce qui concerne l'effet du gonflement et de la compaction de la membrane.

Buekenhoudt *et al.* (2013) ont étudié le transfert des mélanges eau/éthanol (jusqu'à 100 vol% éthanol) à travers des membranes de nanofiltration en céramique [126]. Ils ont observé une relation linéaire très simple entre le produit du flux de solvant et la viscosité du solvant $J_{mix} \times \eta_{mix}$ et le paramètre de solubilité Hildebrand du solvant δ .

$$\frac{J_{solvent} \times \eta_{solvent}}{J_{water} \times \eta_{water}} = (1 - C) + C \times \frac{\delta_{solvent}}{\delta_{water}} \quad (\text{eq. 1-111})$$

La valeur de C peut être adaptée en utilisant des données expérimentales de flux.

Contrairement à d'autres études développant ou vérifiant un modèle théorique [54,148,149,219,223], l'étude de Buekenhoudt *et al.* (2013) démêle le comportement du flux de solvant d'une manière plus phénoménologique. Elle permet de déduire un modèle très simple ne comportant qu'un seul paramètre inconnu. Le modèle phénoménologique est applicable à toutes les membranes céramiques étudiées (membrane de nanofiltration ou ultrafiltration). Donc, ce modèle permet de prévoir le flux d'un solvant quelconque (évidemment pour des mélanges de solvants) si le flux à l'eau est connu. Une explication physique provisoire du modèle prend en compte la présence et l'extension d'une couche d'eau adsorbée sur la surface des pores de ces membranes. Plus la surface des pores est hydrophile et plus les pores de la membrane sont petits, plus la couche d'eau absorbée est extensible, et plus le solvant apolaire est restreint au passage des pores [126].

Tableau 1-6 : Liste des paramètres utilisés dans les modèles de transfert (Pore-Flow, Solution-Diffusion et les modèles semi-empiriques) pour OSN et/ou mélange de solvants.

Paramètre	PF	SD	[218]	[138]	[219]	[149]	[148]	[147]	[126]		
solvant	r_s						+	+	-		
	η	+	-	+	+	+	+	+	+		
	γ_L	-	-	+	+	+	+	-	-		
	V_m	-	+	-	+	-	+	-	-		
	ε	-	-	-	-	+	-	-	-		
	δ_s							+	-	+	
	$\phi_{S,P}$	-	-	-	-	-	-	-	+	-	
Membrane	r_p							+	-	-	
	γ_C	-	-	+	-	-	+	-	+	-	
	ϕ	-	+	-	+	-	-	-	-	-	
	DG	-	+	-	-	-	-	-	+	-	
	$l_{S,P}$	-	-	-	-	-	-	-	+	-	
	θ								+	-	-
	k_{pol}								+	-	-

Avec :

Paramètre solvant		Paramètre de membrane	
r_s	Rayon de Stokes	r_p	Rayon de pore
η	Viscosité	γ_C	Tension superficielle
γ_L	Tension superficielle	ϕ	Sorption
V_m	Volume molaire	DG	Degré de gonflement
ε	Constante diélectrique	$l_{S,P}$	Epaisseur de la membrane gonflée à la pression appliquée
δ_s	Paramètre de solubilité	θ	Angle de contact
$\phi_{S,P}$	Fraction du volume de solvant occupé dans la membrane	k_{pol}	Constante de polarisabilité

Et :

PF = Pore flow

SD= Solution-Diffusion

D'autres auteurs comme Marchetti *et al.* (2013), Geens *et al.* (2005), Tsui (2004) et Su *et al.* (2005) ont réalisé de la NF hydro-alcoolique en présence de solutés. Ces auteurs ont étudié le flux de perméat, la rétention des solutés et l'effet de l'affinité soluté-membrane-solvant. Geens *et al.* (2005)

ont étudié les flux et les rejets des membranes de nanofiltration dans des mélanges binaires eau/éthanol (jusqu'à 100 vol% éthanol) [114]. Ils ont montré que le transport est influencé par les caractéristiques de la membrane (hydrophobicité, porosité) et les propriétés de solvants (viscosité, polarité) et solutés. Tsui (2004) a étudié la stabilité et la performance de douze membranes de NF commerciales dans l'éthanol aqueux (jusqu'à 100 vol% éthanol) [220]. Le flux dans les solutions d'éthanol était plus faible que dans l'eau. Les résultats montrent que la viscosité du solvant et le volume molaire ne peuvent pas complètement expliquer les effets du solvant sur le flux. La limite de poids moléculaire (MWCO) d'une membrane varie avec différents solutés et solvants. L'étude de rétention avec différents solutés comme : les sucres, les glycols et les lipides montrent que le MWCO de la membrane est plus élevé dans les solutions aqueuses d'éthanol. Su *et al.* (2005) a étudié la filtration d'un antibiotique (phosphate de clindamycine) dans les mélanges eau/éthanol 55/45 v/v par des membranes de nanofiltration commerciales hydrophiles [145]. Ils ont expliqué théoriquement la diminution du flux de perméat du mélange eau-solvant par rapport à celui de l'eau pure. Ils ont aussi étudié l'effet de la pression de fonctionnement, de la température et de la concentration en soluté de l'alimentation sur les performances des membranes de NF étudiées.

Marchetti *et al.* (2013) ont étudié l'effet d'affinité soluté-membrane-solvant sur la performance de nanofiltration [221]. Les effets de la dimension des pores, de la nature du solvant organique et de la nature de l'anion/cation pour différents sels et acides sont présentés et discutés. Ils ont montré qu'à coté du mécanisme de rétention stérique et électrostatique, la solvataion préférentielle des sels et des molécules organiques en solution affecte le transport de la membrane, en modifiant le degré d'hydratation de la molécule et les interactions hydrophiles/hydrophobes avec la membrane.

Labanda *et al.* (2013) ont étudié la pénétration de divers solutés organiques dans l'eau et dans les solutions éthanol-eau en utilisant la nanofiltration [53]. Le modèle Spiegler-Kedem pour plusieurs composants est utilisé pour décrire le comportement du flux de perméat et la rétention des solutés.

La performance de l'UF et de l'OI en mélange de solvant eau/éthanol a également été étudiée [224–226].

III.4. Couplage des phénomènes de transfert en amont et dans la membrane

Lorsque la rétention du soluté réel n'est pas constante, la théorie du film seule n'arrive pas à expliquer l'augmentation de concentration en amont de la membrane. Il est impossible de déterminer les paramètres caractéristiques de la membrane et le coefficient de transfert de matière. La théorie du film est généralement couplée avec le modèle de Spiegler-Kedem ou le modèle solution-diffusion simplifié. En effet, ces couplages nous permettent de déterminer (σ , P , k) ou (P , k) à partir des données expérimentales (Ret , J_p) (Figure 1-19).

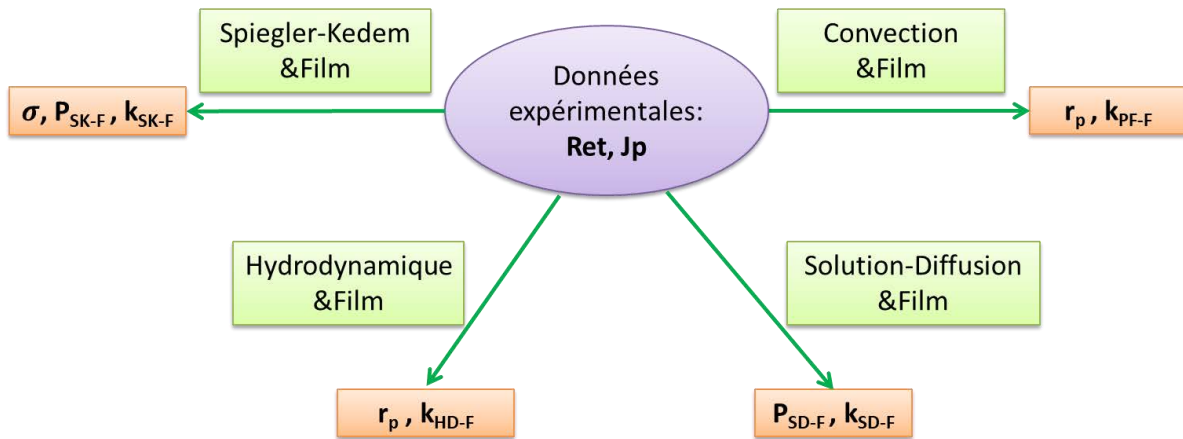


Figure 1-19 : Couplage des différents modèles avec la théorie du film

III.4.1. Couplage modèle Spiegler-Kedem et théorie du film

Selon le modèle de Spiegler-Kedem, la rétention réelle est exprimée comme l'équation suivante :

$$Ret_{real} = \sigma \times \frac{1 - \exp\left[-(1 - \sigma) \times \frac{J_p}{P}\right]}{1 - \sigma \times \exp\left[-(1 - \sigma) \times \frac{J_p}{P}\right]} \quad (\text{eq. 1-112})$$

Le modèle Spiegler-Kedem est souvent couplé à la théorie du film pour estimer la rétention [227–230]. L'expression de la rétention réelle (eq. 1-112) est remplacée dans l'équation suivante (l'équation pour calculer la rétention selon la théorie du film) pour pouvoir calculer la rétention observée.

$$Ret = \frac{Ret_{real}}{(1 - Ret_{real}) \times \exp\left(\frac{J_p}{k_{SK-F}}\right) + Ret_{real}} \quad (\text{eq. 1-113})$$

Avec :

k_{SK-F} : coefficient de transfert de masse en amont de la membrane

Une simulation peut être réalisée pour observer l'influence de σ , P et k sur la rétention du soluté (Figure 1-20, 1-21 et 1-22). On constate que la rétention réelle du soluté augmente avec le flux de perméat. Mais la rétention observée peut-être diminuée aux flux élevés. Les coefficients de réflexion et de transfert diminuent avec l'augmentation de la perméabilité des solutés (en général). La rétention réelle ne dépend pas de la valeur du coefficient de transfert.

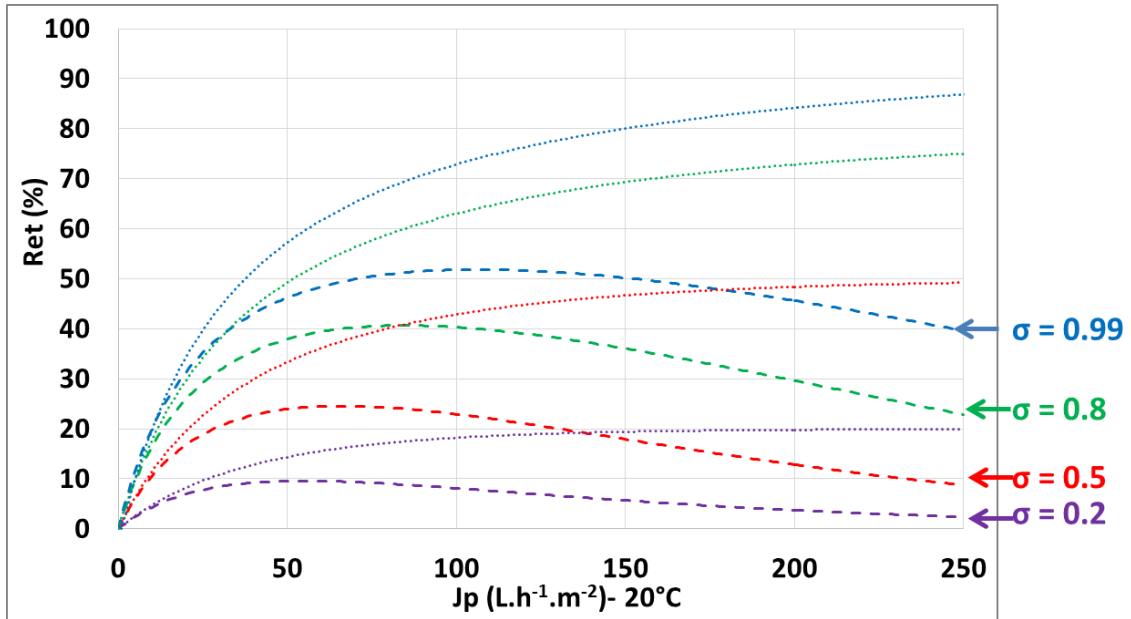


Figure 1-20 : Variation de la rétention en fonction de σ à $k_{SK-F} = 3 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ et $P_{SK-F} = 1 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$
(Ret_{real} en pointillé, Ret en trait plein)

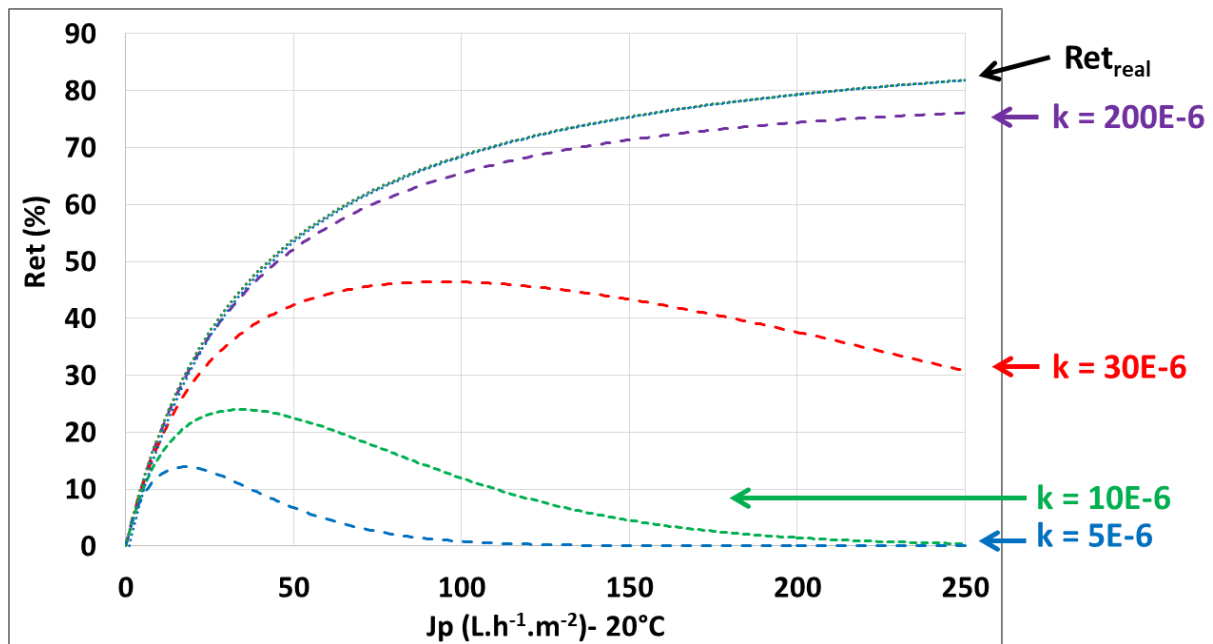


Figure 1-21 : Variation de la rétention en fonction de k_{SK-F} avec $\sigma = 0.9$ et $P_{SK-F} = 1 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$
(Ret_{real} en pointillé, Ret en trait plein)

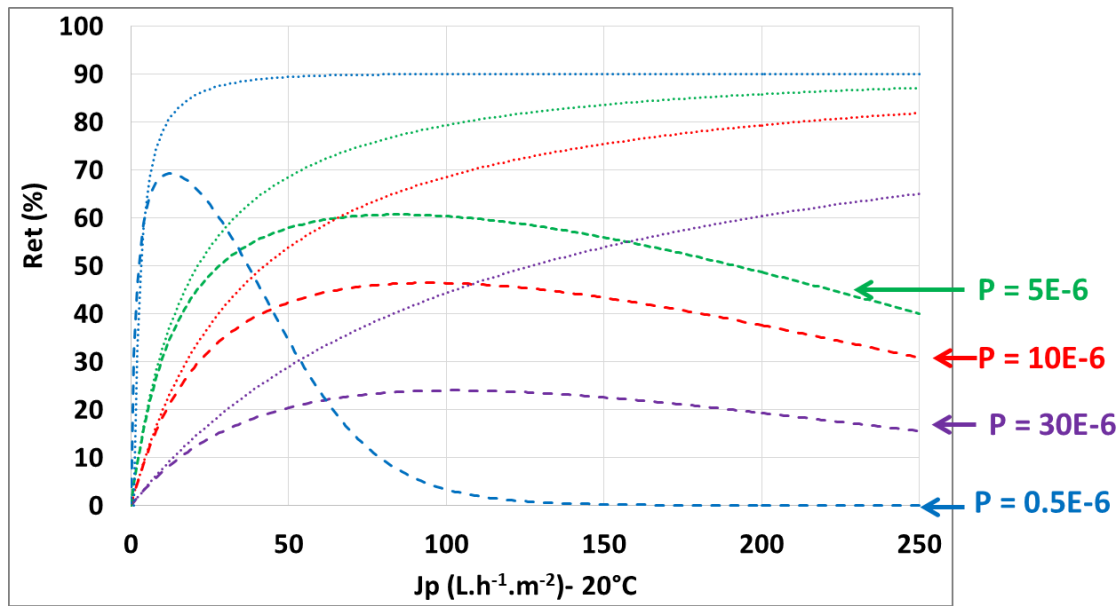


Figure 1-22 : Variation de la rétention en fonction de P à $k_{SK-F} = 3 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ et $\sigma=0.9$ (Ret_{real} en pointillé, Ret en trait plein)

Après la modélisation, les valeurs obtenues pour (P, σ) peuvent ensuite être utilisées pour déterminer r_p , r_s , $\frac{A_k}{\Delta x}$ ((eq. 1-61) et (eq. 1-114)). Ce couplage a beaucoup été utilisé pour décrire et analyser des séparations en nanofiltration et en osmose inverse [231,232].

A partir de l'équation de Hagen-Poiseul, $\Delta x/A_k$ peut être remplacé par l'expression suivante pour diminuer les paramètres à ajuster :

$$\frac{\Delta x}{A_k} = \frac{r_p^2}{8 \times \eta \times L_p} \quad (\text{eq. 1-114})$$

III.4.2. Couplage modèle hydrodynamique et théorie du film

L'expression de la rétention réelle (eq. 1-115) du modèle hydrodynamique est remplacée dans l'équation (1-116) (l'équation pour calculer la rétention selon la théorie du film) pour pouvoir calculer la rétention observée.

$$Ret_{real} = 1 - \frac{\phi_i \times K_{i,c}}{1 - \exp(-Pe_m) \times [1 - \phi_i \times K_{i,c}]} \quad (\text{eq. 1-115})$$

$$Ret = \frac{Ret_{real}}{(1 - Ret_{real}) \times \exp\left(\frac{J_p}{k_{SK-F}}\right) + Ret_{real}} \quad (\text{eq. 1-116})$$

Ce couplage a été utilisé pour décrire le transfert des solutés neutres en NF aqueux [233].

III.4.3. Couplage modèle solution-diffusion et théorie du film

Murthy *et al.* (1997) ont couplé le modèle de solution-diffusion simplifié avec la théorie du film [228]. Il est donc possible d'insérer l'équation (1-117) (l'expression de rétention réelle donnée par le modèle de solution-diffusion) dans l'équation (1-118) (l'équation pour calculer la rétention selon la théorie du film) pour pouvoir calculer la rétention observée :

$$Ret_{real} = \frac{J_p}{J_p + P_i} \quad (\text{eq. 1-117})$$

$$Ret = \frac{Ret_{real}}{(1 - Ret_{real}) \times \exp\left(\frac{J_p}{k_{SK-F}}\right) + Ret_{real}} \quad (\text{eq. 1-118})$$

Une simulation est réalisée pour observer l'influence de P et k sur la rétention du soluté. La rétention de soluté observée augmente avec le flux de perméat et le coefficient de transfert diminue avec l'augmentation de perméabilité aux solutés (Figure 1-23 et 1-24). Il est constaté que la rétention réelle ne dépend pas de la valeur du coefficient de transfert.

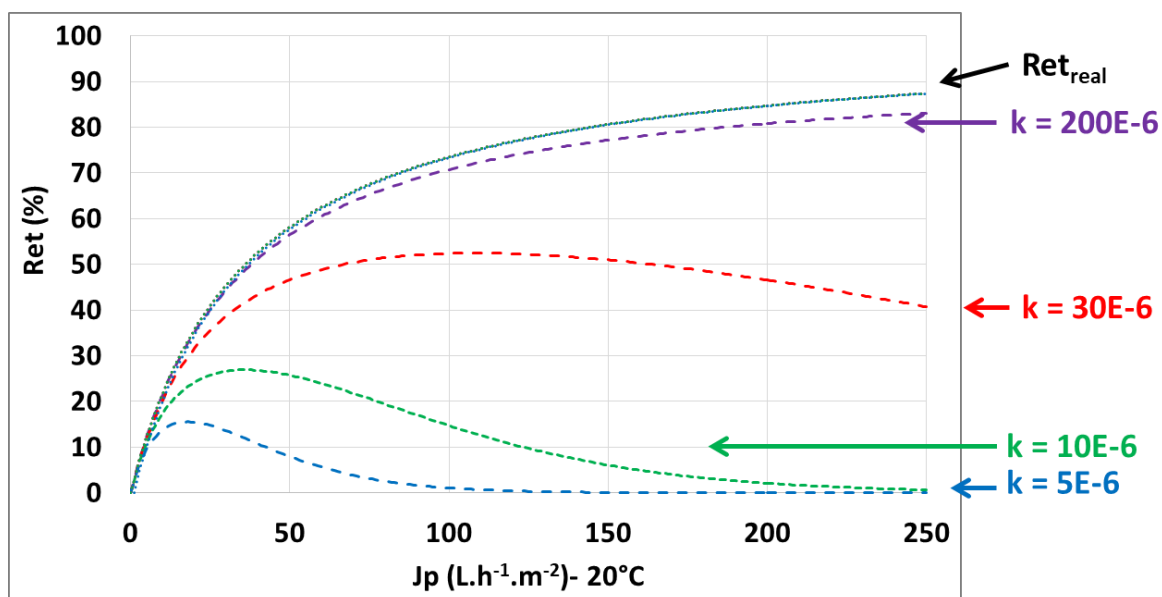


Figure 1-23 : Variation de la rétention en fonction de k_{CD-F} avec $P_{CD-F} = 1 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ (Ret_{real} en pointillé, Ret en trait plein)

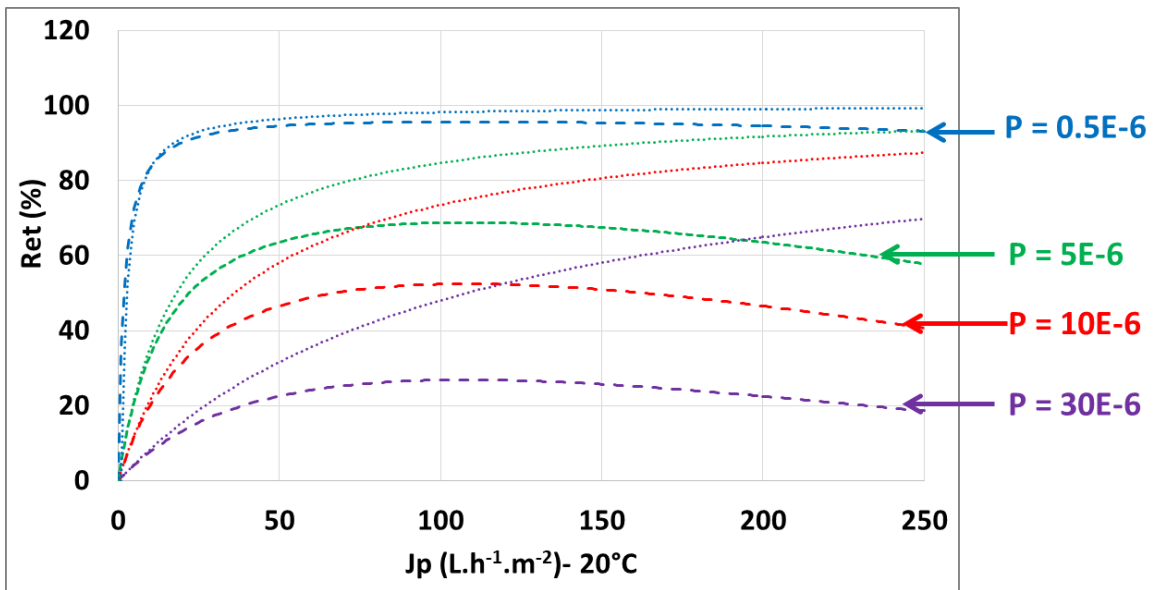


Figure 1-24 : Variation de la rétention en fonction de P à $k_{CD-F} = 3 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ (Ret_{real} en pointillé, Ret en trait plein)

Quand la rétention tend vers 100%, le couplage solution- diffusion & Film et le couplage de Spiegler- & Film sont équivalents (Figure 1-25).

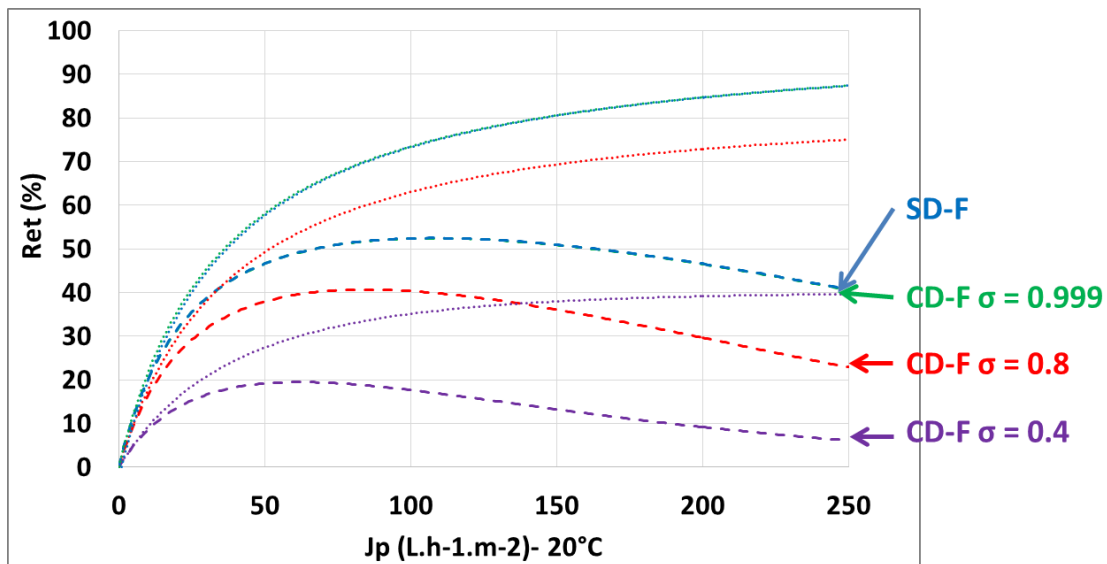


Figure 1-25 : Comparer de la rétention obtenue avec SK-F et SD-F à $k = 3 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ et $P = 1 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ (Ret_{real} en pointillé, Ret en trait plein)

III.4.4. Couplage modèle convection et théorie du film

Silva et Livingston (2006) ont remplacé l'expression de la rétention réelle (**eq. 1-119**) (l'expression de rétention réelle donnée par le modèle de convection) dans l'équation (**1-120**) (l'équation pour calculer la rétention selon la théorie du film) pour pouvoir calculer la rétention observée.

$$Ret_{real} = 1 - \frac{(K_c - Y) \times \phi}{1 - [1 - (K_c - Y) \times \phi] \times \exp(-Pe')} \quad (\text{eq. 1-119})$$

$$Ret = \frac{Ret_{real}}{(1 - Ret_{real}) \times \exp\left(\frac{J_p}{k_F}\right) + Ret_{real}} \quad (\text{eq. 1-120})$$

Comparaison entre les différents couplages :

Par ces couplages, la rétention réelle et la rétention intrinsèque peuvent s'obtenir conjointement. Elles permettent de calculer la concentration de polarisation du soluté selon l'équation suivante :

$$C_m = C_b \times \frac{1 - Ret}{1 - Ret_{real}} \quad (\text{eq. 1-121})$$

Parmi tous ces couplages, le couplage SK-F nécessite la détermination de plus de paramètres P, σ , k. Il est donc plus difficile à modéliser. Par ailleurs, pour appliquer ce couplage, le système doit être proche de l'équilibre et il n'est valable que pour une rétention élevée [234]. Le couplage SD-F est le plus facile à utiliser car il n'y a aucune grandeur physico-chimique de soluté ou de solvant à fournir. Pour appliquer le couplage SD-F, seules les données expérimentales (Ret, Jp) à différentes pressions sont nécessaires. Néanmoins, avec cette approche, il n'est pas possible de déterminer le rayon de pore de la membrane. Ce couplage est principalement appliqué à la filtration d'un seul soluté [234]. Pour le couplage hydrodynamique-F et PF-F, en plus des données expérimentales (Ret, Jp), il faut fournir des grandeurs physico-chimique de solvant (viscosité) et de soluté (rayon de Stokes, volume molaire). Or ces grandeurs ne sont pas faciles à mesurer. Dans la plupart des cas, les valeurs de ces grandeurs sont prises dans la littérature et elles peuvent être différentes entre une publication et une autre. Par conséquent, cela peut influencer sur la valeur obtenue pour les paramètres d'ajustement. Pour ces 2 couplages, l'ajustement n'est donc pas compliqué (seulement 2 paramètres à ajuster), le plus difficile étant de choisir les valeurs des grandeurs physico-chimique de soluté et solvant. Enfin, les couplages SK-F, hydrodynamique-Film, PF-F ne sont valables que pour modéliser les résultats de filtration des solutés qui ont un rayon r_s soit inférieur ou égal au rayon de pore r_p . Dans ces équations, seuls les paramètres σ ou ϕ ont un sens physique lorsque r_s est inférieur ou égal à r_p . En revanche, le couplage SD-F peut être utilisé pour tous les solutés.

IV. Conclusion

En général, la nanofiltration est réalisée dans des milieux de composition complexe, dans lesquels il existe toujours des phénomènes limitant le transfert de matière. Classiquement, ce sont la polarisation de concentration, le colmatage et la différence de pression osmotique.

Plusieurs phénomènes physiques (convection, diffusion, effet stérique) et les interactions physico-chimiques (effet électrostatique, effet diélectrique et affinité dans le système soluté-membrane-solvant) sont susceptibles de contribuer au transport et transfert en NF. En fonction de la propriété du solvant, du soluté, de la membrane et de l'environnement physico-chimique, certains phénomènes physiques et certaines interactions physico-chimiques peuvent être prépondérants par rapport aux autres. En effet, par exemple, la proportion entre la convection et la diffusion dans la membrane dépend beaucoup de la morphologie de la membrane (poreuse ou dense). Si la membrane est dense, la convection est absente et seule la diffusion existe. Si la membrane est poreuse, la convection et la diffusion coexistent. Concernant les interactions physico-chimiques, l'effet stérique joue un rôle important sur la sélectivité vis-à-vis des solutés neutres. L'effet diélectrique peut également peser sur la sélectivité des solutés neutres si ces derniers possèdent un moment dipolaire permanent et que la membrane est chargée. L'effet électrostatique joue un rôle majeur sur la sélectivité vis-à-vis des ions de sels inorganiques si la membrane est chargée. L'affinité soluté-membrane-solvant doit être systématiquement prise en compte en OSN.

Il est alors très difficile de modéliser le système. De nombreux modèles théoriques et semi-empiriques ont été développés en milieu aqueux pour décrire les mécanismes de transfert du soluté à travers la membrane en se basant sur différentes approches dans l'eau et dans des solvants organiques.

Les mécanismes de transport et de transfert en NF ont été développés en se basant sur les phénomènes physiques et les interactions physico-chimiques contribuant aux transports et au transfert en NF. La nanofiltration est intermédiaire entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Donc, les mécanismes et modèles utilisés pour la NF sont hérités de l'OI ou de l'UF même si ils ont subi des adaptations par rapport aux modèles initiaux.

En NF aqueuse, par exemple, les modèles basés sur la thermodynamique irréversible (développé à l'origine pour l'OI), considèrent la membrane comme une boîte noire sans prendre en compte ses propriétés intrinsèques. Le modèle du film (modèle à l'origine développé pour l'UF) permet quant à lui de décrire le phénomène polarisation de concentration. Ces modèles ne sont « satisfaisants » que pour décrire le transfert de solutés neutres en NF. Evidemment, il existe également des modèles développés spécifiquement pour la NF. Par exemple, pour la NF aqueuse, la majorité des modèles initialement développés en OI et en UF ne prennent pas en compte les interactions électrostatiques. Pour présenter les interactions électrostatiques et les gênes stériques lors des transferts dans le pore en NF aqueuse, de nombreux modèles ont été développés : modèle Steric-Hindrance Pore, modèles basés sur l'hydrodynamique, Donnan, modèles électrocinétiques (basés sur l'équation de Nernst-

Planck étendue). De nombreux modèles ont été développés en se basant sur l'équation de Nernst-Planck étendue : modèle de charge fixe (TMS), modèle Space Charge, modèle Electrostatic and Steric-Hindrance ES, modèle Donnan Steric partitioning Pore DSPM, modèle Hindered Electro Transport (HET), modèle DSPM et l'exclusion diélectrique (DE) (DSPM & DE), modèle Steric Electric and Dielectric Exclusion (SEDE), etc.

En OSN, apparue bien après la NF aqueuse, les membranes utilisées peuvent être denses (polymères) ou poreuses (céramiques, polymères ?), leur morphologie pouvant évoluer en fonction du solvant. En OSN, il est possible d'utiliser les modèles développés pour l'OI aqueuse (thermodynamique irréversible, Solution-Diffusion) ou pour de l'UF (Pore-Flow) et éventuellement des modèles semi-empiriques qui mettent en évidence les différences d'affinités membrane-solvant et membrane-soluté.

La NF en milieu hydro-organique est encore plus récente. Il existe à ce jour très peu d'études sur les mécanismes de transfert en milieu hydro-organique et en milieu hydro-alcoolique. Le transfert à travers une membrane de NF de sels et de petites molécules organiques neutres ou chargées en mélange eau/alcool n'est pas bien connu. Les phénomènes prépondérants pourraient, à priori, être différents de ceux observés en milieux aqueux, mais là encore très peu d'articles sont référencés sur le sujet, et la réponse dépend probablement de la teneur en solvant organique dans le mélange. Pour être force de proposition et d'innovation dans des applications industrielles, il faut être en mesure de comprendre le comportement de la membrane et les interactions qui prédominent dans ces nouveaux systèmes. Cela passe par des études fondamentales comme celles développées dans cette thèse. Elle visera à contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de transfert en NF en milieu eau/alcool.

Références

- [1] N. Hilal, H. Al-Zoubi, N.A. Darwish, A.W. Mohamma, M. Abu Arabi, A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy, *Desalination*. 170 (2004) 281–308. doi:10.1016/j.desal.2004.01.007.
- [2] P. Aimar, P. Bacchin, A. Maurel, Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) Aspects théoriques : perméabilité et sélectivité, *Tech. Ing. Opérations Unit. Tech. Séparatives Sur Membr.* (2010).
- [3] A. Le Jeune, Nanofiltration organique appliquée à l'hydroformylation des oléfines dans le toluène. Etude expérimentale, conception et simulations de cascades, Thèse de l'université de Rennes 1, 2017.
- [4] S. Darvishmanesh, J. Degrève, B. Van der Bruggen, Mechanisms of solute rejection in solvent resistant nanofiltration: the effect of solvent on solute rejection, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 13333. doi:10.1039/c0cp00230e.
- [5] K. Rezzadori, F. Marques Penha, M.C. Proner, G. Zin, J.C. Cunha Petrus, P. Prádanos, L. Palacio, A. Hernández, M. Di Luccio, Evaluation of reverse osmosis and nanofiltration membranes performance in the permeation of organic solvents, *J. Membr. Sci.* 492 (2015) 478–489. doi:10.1016/j.memsci.2015.06.005.
- [6] M. Mänttari, A. Pihlajamäki, E. Kaipainen, M. Nyström, Effect of temperature and membrane pre-treatment by pressure on the filtration properties of nanofiltration membranes, *Desalination*. 145 (2002) 81–86. doi:10.1016/S0011-9164(02)00390-9.
- [7] S. Bandini, V. Morelli, Effect of temperature, pH and composition on nanofiltration of mono/disaccharides: Experiments and modeling assessment, *J. Membr. Sci.* 533 (2017) 57–74. doi:10.1016/j.memsci.2017.03.021.
- [8] K. Listiarini, D.D. Sun, J.O. Leckie, Organic fouling of nanofiltration membranes: Evaluating the effects of humic acid, calcium, alum coagulant and their combinations on the specific cake resistance, *J. Membr. Sci.* 332 (2009) 56–62. doi:10.1016/j.memsci.2009.01.037.
- [9] F. Wu, L. Feng, L. Zhang, Rejection prediction of isopropylantipyrine and antipyrine by nanofiltration membranes based on the Spiegler–Kedem–Katchalsky model, *Desalination*. 362 (2015) 11–17. doi:10.1016/j.desal.2015.01.046.
- [10] J. Luo, Y. Wan, Effects of pH and salt on nanofiltration—a critical review, *J. Membr. Sci.* 438 (2013) 18–28. doi:10.1016/j.memsci.2013.03.029.
- [11] A. Bouchoux, H. Roux-de Balmann, F. Lutin, Nanofiltration of glucose and sodium lactate solutions : variations of retention between single- and mixed-solute solutions, *J. Membr. Sci.* 258 (2005) 123–132. doi:10.1016/j.memsci.2005.03.002.
- [12] M. Rabiller-Baudry, N.W. Diagne, D. Lebordais, How the experimental knowledge of the irreversible fouling distribution can contribute to understand the fluid circulation in a spiral ultrafiltration membrane, *Sep. Purif. Technol.* 136 (2014) 157–167. doi:10.1016/j.seppur.2014.08.040.
- [13] A.R. Costa, M.N. de Pinho, Performance and cost estimation of nanofiltration for surface water treatment in drinking water production, *Desalination*. 196 (2006) 55–65. doi:10.1016/j.desal.2005.08.030.
- [14] B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele, Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry, *Environ. Pollut.* 122 (2003) 435–445. doi:10.1016/S0269-7491(02)00308-1.

- [15] C. Kéba Diawara, L. Paugam, M. Pontié, J. Pierre Schlumpf, P. Jaouen, F. Quéméneur, Influence of Chloride, Nitrate, and Sulphate on the Removal of Fluoride Ions by Using Nanofiltration Membranes, *Sep. Sci. Technol.* 40 (2005) 3339–3347. doi:10.1080/01496390500423706.
- [16] A. Lhassani, Selective demineralization of water by nanofiltration Application to the defluorination of brackish water, *Water Res.* 35 (2001) 3260–3264. doi:10.1016/S0043-1354(01)00020-3.
- [17] N. Hilal, H. Al-Zoubi, A.W. Mohammad, N.A. Darwish, Nanofiltration of highly concentrated salt solutions up to seawater salinity, *Desalination.* 184 (2005) 315–326. doi:10.1016/j.desal.2005.02.062.
- [18] A.W. Mohammad, Y.H. Teow, W.L. Ang, Y.T. Chung, D.L. Oatley-Radcliffe, N. Hilal, Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects, *Desalination.* 356 (2015) 226–254. doi:10.1016/j.desal.2014.10.043.
- [19] J. Babu, Z.V.P. Murthy, Treatment of textile dyes containing wastewaters with PES/PVA thin film composite nanofiltration membranes, *Sep. Purif. Technol.* 183 (2017) 66–72. doi:10.1016/j.seppur.2017.04.002.
- [20] M. Reig, S. Casas, O. Gibert, C. Valderrama, J.L. Cortina, Integration of nanofiltration and bipolar electro dialysis for valorization of seawater desalination brines: Production of drinking and waste water treatment chemicals, *Desalination.* 382 (2016) 13–20. doi:10.1016/j.desal.2015.12.013.
- [21] L. Braeken, B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele, Regeneration of brewery waste water using nanofiltration, *Water Res.* 38 (2004) 3075–3082. doi:10.1016/j.watres.2004.03.028.
- [22] Z.V.P. Murthy, L.B. Chaudhari, Rejection behavior of nickel ions from synthetic wastewater containing Na₂SO₄, NiSO₄, MgCl₂ and CaCl₂ salts by nanofiltration and characterization of the membrane, *Desalination.* 247 (2009) 610–622. doi:10.1016/j.desal.2008.10.009.
- [23] S. Bouranene, P. Fievet, A. Szymczyk, M. El-Hadi Samar, A. Vidonne, Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane, *J. Membr. Sci.* 325 (2008) 150–157. doi:10.1016/j.memsci.2008.07.018.
- [24] N. Fatin-Rouge, A. Dupont, A. Vidonne, J. Dejeu, P. Fievet, A. Foissy, Removal of some divalent cations from water by membrane-filtration assisted with alginate, *Water Res.* 40 (2006) 1303–1309. doi:10.1016/j.watres.2006.01.026.
- [25] B. Balannec, G. Gésan-Guiziu, B. Chaufer, M. Rabiller-Baudry, G. Daufin, Treatment of dairy process waters by membrane operations for water reuse and milk constituents concentration, *Desalination.* 147 (2002) 89–94. doi:10.1016/S0011-9164(02)00581-7.
- [26] E. Räsänen, M. Nyström, J. Sahlstein, O. Tossavainen, Comparison of commercial membranes in nanofiltration of sweet whey, *Le Lait.* 82 (2002) 343–356. doi:10.1051/lait:2002015.
- [27] B. Pan, P. Yan, L. Zhu, X. Li, Concentration of coffee extract using nanofiltration membranes, *Desalination.* 317 (2013) 127–131. doi:10.1016/j.desal.2013.03.004.
- [28] S. Banvolgyi, I. Kiss, E. Bekassy-Molnar, G. Vatai, Concentration of red wine by nanofiltration, *Desalination.* 198 (2006) 8–15. doi:10.1016/j.desal.2006.09.003.
- [29] N. Capelle, P. Moulin, F. Charbit, R. Gallo, Purification of heterocyclic drug derivatives from concentrated saline solution by nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 196 (2002) 125–141. doi:10.1016/S0376-7388(01)00601-9.
- [30] B. Van der Bruggen, M. Mänttari, M. Nyström, Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review, *Sep. Purif. Technol.* 63 (2008) 251–263. doi:10.1016/j.seppur.2008.05.010.
- [31] W. Zhang, G. He, P. Gao, G. Chen, Development and characterization of composite nanofiltration membranes and their application in concentration of antibiotics, *Sep. Purif. Technol.* 30 (2003) 27–35. doi:10.1016/S1383-5866(02)00095-3.

- [32] P. Vandezande, L.E.M. Gevers, I.F.J. Vankelecom, Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level, *Chem Soc Rev.* 37 (2008) 365–405. doi:10.1039/B610848M.
- [33] E.M. Tsui, M. Cheryan, Membrane processing of xanthophylls in ethanol extracts of corn, *J. Food Eng.* 83 (2007) 590–595. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.03.041.
- [34] A. Keraani, G. Nasser, S. Shahane, T. Renouard, C. Bruneau, M. Rabiller-Baudry, C. Fischmeister, Syntheses and characterization of molecular weight enlarged olefin metathesis pre-catalysts, *Comptes Rendus Chim.* 20 (2017) 717–723. doi:10.1016/j.crci.2017.01.001.
- [35] A. Lejeune, M. Rabiller-Baudry, T. Renouard, Design of membrane cascades according to the method of McCabe-Thiele: An organic solvent nanofiltration case study for olefin hydroformylation in toluene, *Sep. Purif. Technol.* 195 (2018) 339–357. doi:10.1016/j.seppur.2017.12.031.
- [36] A. Lejeune, M. Rabiller-Baudry, T. Renouard, B. Balannec, Y. Liu, J. Augello, D. Wolbert, Assessment and potential of membrane cascades for organic solvent nanofiltration of hydroformylation media through a graphical representation composed of performance maps, *Chem. Eng. Sci.* 183 (2018) 240–259. doi:10.1016/j.ces.2018.03.025.
- [37] T. Renouard, A. Lejeune, M. Rabiller-Baudry, Separation of solutes with an organic solvent nanofiltration cascade: Designs, simulations and systematic study of all configurations, *Sep. Purif. Technol.* 194 (2018) 111–122. doi:10.1016/j.seppur.2017.11.029.
- [38] L.S. White, A.R. Nitsch, Solvent recovery from lube oil filtrates with a polyimide membrane, *J. Membr. Sci.* 179 (2000) 267–274. doi:10.1016/S0376-7388(00)00517-2.
- [39] V.S.K. Adi, M. Cook, L.G. Peeva, A.G. Livingston, B. Chachuat, Optimization of OSN Membrane Cascades for Separating Organic Mixtures, in: *Comput. Aided Chem. Eng.*, Elsevier, 2016: pp. 379–384. doi:10.1016/B978-0-444-63428-3.50068-0.
- [40] D. Peshev, L.G. Peeva, G. Peev, I.I.R. Baptista, A.T. Boam, Application of organic solvent nanofiltration for concentration of antioxidant extracts of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.), *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (2011) 318–327. doi:10.1016/j.cherd.2010.07.002.
- [41] B. Tylkowski, B. Trusheva, V. Bankova, M. Giamberini, G. Peev, A. Nikolova, Extraction of biologically active compounds from propolis and concentration of extract by nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 348 (2010) 124–130. doi:10.1016/j.memsci.2009.10.049.
- [42] S. Darvishmanesh, L. Firoozpour, J. Vanneste, P. Luis, J. Degrève, B.V. der Bruggen, Performance of solvent resistant nanofiltration membranes for purification of residual solvent in the pharmaceutical industry: experiments and simulation, *Green Chem.* 13 (2011) 3476. doi:10.1039/c1gc15462a.
- [43] J. Vanneste, D. Ormerod, G. Theys, D. Van Gool, B. Van Camp, S. Darvishmanesh, B. Van der Bruggen, Towards high resolution membrane-based pharmaceutical separations: High resolution membrane-based pharmaceutical separations, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (2013) 98–108. doi:10.1002/jctb.3848.
- [44] M.V. Pilipovik, C. Riverol, Assessing dealcoholization systems based on reverse osmosis, *J. Food Eng.* 69 (2005) 437–441. doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.08.035.
- [45] B. Girard, L.R. Fukumoto, S. Sefa Koseoglu, Membrane Processing of Fruit Juices and Beverages: A Review, *Crit. Rev. Biotechnol.* 20 (2000) 109–175. doi:10.1080/07388550008984168.
- [46] B.C.B.S. Mello, J.C.C. Petrus, M.D. Hubinger, Concentration of flavonoids and phenolic compounds in aqueous and ethanolic propolis extracts through nanofiltration, *J. Food Eng.* 96 (2010) 533–539. doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.08.040.
- [47] X.-L. Wang, W.-J. Shang, D.-X. Wang, L. Wu, C.-H. Tu, Characterization and applications of nanofiltration membranes: State of the art, *Desalination.* 236 (2009) 316–326. doi:10.1016/j.desal.2007.10.082.

- [48] D.L. Oatley-Radcliffe, M. Walters, T.J. Ainscough, P.M. Williams, A.W. Mohammad, N. Hilal, Nanofiltration membranes and processes: A review of research trends over the past decade, *J. Water Process Eng.* 19 (2017) 164–171. doi:10.1016/j.jwpe.2017.07.026.
- [49] A. Larbot, J.P. Fabre, C. Guizard, L. Cot, Inorganic membranes obtained by sol-gel techniques, *J. Membr. Sci.* 39 (1988) 203–212. doi:10.1016/S0376-7388(00)80929-1.
- [50] R. Shang, A. Goulas, C.Y. Tang, X. de Frias Serra, L.C. Rietveld, S.G.J. Heijman, Atmospheric pressure atomic layer deposition for tight ceramic nanofiltration membranes: Synthesis and application in water purification, *J. Membr. Sci.* 528 (2017) 163–170. doi:10.1016/j.memsci.2017.01.023.
- [51] J. Jegal, N.-W. Oh, D.-S. Park, K.-H. Lee, Characteristics of the nanofiltration composite membranes based on PVA and sodium alginate, *J. Appl. Polym. Sci.* 79 (2001) 2471–2479. doi:10.1002/1097-4628(20010328)79:13<2471::AID-APP1055>3.0.CO;2-K.
- [52] M.A.M. Beerlage, Polyimide ultrafiltration membranes for non-aqueous systems., Thèse de l'université de Twente, 1994.
- [53] J. Labanda, J. Sabaté, J. Llorens, Permeation of organic solutes in water–ethanol mixtures with nanofiltration membranes, *Desalination*. 315 (2013) 83–90. doi:10.1016/j.desal.2012.10.007.
- [54] D.R. Machado, D. Hasson, R. Semiat, Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes. Part I: investigation of parameters affecting solvent flux, *J. Membr. Sci.* 163 (1999) 93–102. doi:10.1016/S0376-7388(99)00158-1.
- [55] S. Déon, P. Dutournié, P. Fievet, L. Limousy, P. Bourseau, Concentration polarization phenomenon during the nanofiltration of multi-ionic solutions: Influence of the filtrated solution and operating conditions, *Water Res.* 47 (2013) 2260–2272. doi:10.1016/j.watres.2013.01.044.
- [56] F. Madsen, Complexation graft copolymer networks: swelling properties, calcium binding and proteolytic enzyme inhibition, *Biomaterials*. 20 (1999) 1701–1708. doi:10.1016/S0142-9612(99)00071-X.
- [57] H. Bazin, G. Descotes, A. Bouchu, M. Petit-Ramel, Comparison of calcium complexation of some carboxylic acids derived from D -glucose and D -fructose, *Can. J. Chem.* 73 (1995) 1338–1347. doi:10.1139/v95-165.
- [58] A. Azaïs, J. Mendret, S. Gassara, E. Petit, A. Deratani, S. Brosillon, Nanofiltration for wastewater reuse: Counteractive effects of fouling and matrice on the rejection of pharmaceutical active compounds, *Sep. Purif. Technol.* 133 (2014) 313–327. doi:10.1016/j.seppur.2014.07.007.
- [59] M. Afonso, Streaming potential measurements to assess the variation of nanofiltration membranes surface charge with the concentration of salt solutions, *Sep. Purif. Technol.* 22–23 (2001) 529–541. doi:10.1016/S1383-5866(00)00135-0.
- [60] J. Schaep, C. Vandecasteele, Evaluating the charge of nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 188 (2001) 129–136. doi:10.1016/S0376-7388(01)00368-4.
- [61] C.P. Koutsou, S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas, Direct numerical simulation of flow in spacer-filled channels: Effect of spacer geometrical characteristics, *J. Membr. Sci.* 291 (2007) 53–69. doi:10.1016/j.memsci.2006.12.032.
- [62] K. Kimura, G. Amy, J. Drewes, Y. Watanabe, Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes: an artifact leading to overestimation of rejection, *J. Membr. Sci.* 221 (2003) 89–101. doi:10.1016/S0376-7388(03)00248-5.
- [63] C. Bellona, J.E. Drewes, P. Xu, G. Amy, Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review, *Water Res.* 38 (2004) 2795–2809. doi:10.1016/j.watres.2004.03.034.

- [64] T. Ren, L. Han, R. Liu, C. Ma, X. Chen, S. Zhao, Y. Zhang, Influence of inorganic salt on retention of ibuprofen by nanofiltration, *Sep. Purif. Technol.* 189 (2017) 382–388. doi:10.1016/j.seppur.2017.08.035.
- [65] J.P. Sheth, Y. Qin, K.K. Sirkar, B.C. Baltzis, Nanofiltration-based diafiltration process for solvent exchange in pharmaceutical manufacturing, *J. Membr. Sci.* 211 (2003) 251–261. doi:10.1016/S0376-7388(02)00423-4.
- [66] X. Yang, Experimental observations of nanofiltration with organic solvents, *J. Membr. Sci.* 190 (2001) 45–55. doi:10.1016/S0376-7388(01)00392-1.
- [67] X.-L. Wang, T. Tsuru, M. Togoh, S. Nakao, S. Kimura, Evaluation of pore structure and electrical properties of nanofiltration membranes., *J. Chem. Eng. Jpn.* 28 (1995) 186–192. doi:10.1252/jcej.28.186.
- [68] A. Szymczyk, P. Fievet, Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model, *J. Membr. Sci.* 252 (2005) 77–88. doi:10.1016/j.memsci.2004.12.002.
- [69] Y. Kiso, Effects of hydrophobicity and molecular size on rejection of aromatic pesticides with nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 192 (2001) 1–10. doi:10.1016/S0376-7388(01)00411-2.
- [70] H. Ozaki, H. Li, Rejection of organic compounds by ultra-low pressure reverse osmosis membrane, *Water Res.* 36 (2002) 123–130. doi:10.1016/S0043-1354(01)00197-X.
- [71] Y. Zhao, Q. Yuan, A comparison of nanofiltration with aqueous and organic solvents, *J. Membr. Sci.* 279 (2006) 453–458. doi:10.1016/j.memsci.2005.12.040.
- [72] C.M. Tam, A.Y. Tremblay, Membrane pore characterization—comparison between single and multicomponent solute probe techniques, *J. Membr. Sci.* 57 (1991) 271–287. doi:10.1016/S0376-7388(00)80683-3.
- [73] B. Van der Bruggen, L. Braeken, C. Vandecasteele, Flux decline in nanofiltration due to adsorption of organic compounds, *Sep. Purif. Technol.* 29 (2002) 23–31. doi:10.1016/S1383-5866(01)00199-X.
- [74] J. Shirley, S. Mandale, V. Kochkodan, Influence of solute concentration and dipole moment on the retention of uncharged molecules with nanofiltration, *Desalination.* 344 (2014) 116–122. doi:10.1016/j.desal.2014.03.024.
- [75] W.R. Bowen, A.W. Mohammad, Characterization and Prediction of Nanofiltration Membrane Performance—A General Assessment, *Chem. Eng. Res. Des.* 76 (1998) 885–893. doi:10.1205/026387698525685.
- [76] B. Van der Bruggen, J. Schaep, D. Wilms, C. Vandecasteele, Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 156 (1999) 29–41. doi:10.1016/S0376-7388(98)00326-3.
- [77] M.P.J. Dohmen, A.M. Pereira, J.M.K. Timmer, N.E. Benes, J.T.F. Keurentjes, Hydrodynamic Radii of Polyethylene Glycols in Different Solvents Determined from Viscosity Measurements, *J. Chem. Eng. Data.* 53 (2008) 63–65. doi:10.1021/je700355n.
- [78] M. Meireles, A. Bessieres, I. Rogissart, P. Aimar, V. Sanchez, An appropriate molecular size parameter for porous membranes calibration, *J. Membr. Sci.* 103 (1995) 105–115. doi:10.1016/0376-7388(94)00311-L.
- [79] J.K. Armstrong, R.B. Wenby, H.J. Meiselman, T.C. Fisher, The Hydrodynamic Radii of Macromolecules and Their Effect on Red Blood Cell Aggregation, *Biophys. J.* 87 (2004) 4259–4270. doi:10.1529/biophysj.104.047746.
- [80] Y. Kiso, Rejection properties of alkyl phthalates with nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 182 (2001) 205–214. doi:10.1016/S0376-7388(00)00567-6.

- [81] K. Agenson, Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration/reverse osmosis membranes: controlling parameters of process, *J. Membr. Sci.* 225 (2003) 91–103. doi:10.1016/j.memsci.2003.08.006.
- [82] Y. Kiso, T. Kitao, K. Jinno, M. Miyagi, The effects of molecular width on permeation of organic solute through cellulose acetate reverse osmosis membranes, *J. Membr. Sci.* 74 (1992) 95–103. doi:10.1016/0376-7388(92)87075-9.
- [83] H. Diallo, M. Rabiller-Baudry, K. Khaless, B. Chaufer, On the electrostatic interactions in the transfer mechanisms of iron during nanofiltration in high concentrated phosphoric acid, *J. Membr. Sci.* 427 (2013) 37–47. doi:10.1016/j.memsci.2012.08.047.
- [84] M. Nilsson, G. Trägårdh, K. Östergren, The influence of pH, salt and temperature on nanofiltration performance, *J. Membr. Sci.* 312 (2008) 97–106. doi:10.1016/j.memsci.2007.12.059.
- [85] M. Mänttari, A. Pihlajamäki, M. Nyström, Effect of pH on hydrophilicity and charge and their effect on the filtration efficiency of NF membranes at different pH, *J. Membr. Sci.* 280 (2006) 311–320. doi:10.1016/j.memsci.2006.01.034.
- [86] J. Robinson, Solvent flux through dense polymeric nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 230 (2004) 29–37. doi:10.1016/j.memsci.2003.10.027.
- [87] A.E. Childress, M. Elimelech, Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 119 (1996) 253–268. doi:10.1016/0376-7388(96)00127-5.
- [88] S. Bandini, C. Mazzoni, Modelling the amphoteric behaviour of polyamide nanofiltration membranes, *Desalination*. 184 (2005) 327–336. doi:10.1016/j.desal.2005.03.054.
- [89] S. Veríssimo, K.-V. Peinemann, J. Bordado, Influence of the diamine structure on the nanofiltration performance, surface morphology and surface charge of the composite polyamide membranes, *J. Membr. Sci.* 279 (2006) 266–275. doi:10.1016/j.memsci.2005.12.014.
- [90] J.V. Nicolini, C.P. Borges, H.C. Ferraz, Selective rejection of ions and correlation with surface properties of nanofiltration membranes, *Sep. Purif. Technol.* 171 (2016) 238–247. doi:10.1016/j.seppur.2016.07.042.
- [91] M. Teixeira, M. Rosa, M. Nystrom, The role of membrane charge on nanofiltration performance, *J. Membr. Sci.* 265 (2005) 160–166. doi:10.1016/j.memsci.2005.04.046.
- [92] B.B. Vyas, P. Ray, Preparation of nanofiltration membranes and relating surface chemistry with potential and topography: Application in separation and desalting of amino acids, *Desalination*. 362 (2015) 104–116. doi:10.1016/j.desal.2015.02.013.
- [93] M. Ardhaoui, H. Cherichi, S. Ognier, M. Ghoul, Caractérisation des propriétés de surface des membranes de nanofiltration: développement d'un outil d'aide à la décision., *Récents Progrès en Génie des Procédés 90 (SFGP 2003, St Nazaire)*. 32–39 (2003).
- [94] C. Bellona, J.E. Drewes, The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes, *J. Membr. Sci.* 249 (2005) 227–234. doi:10.1016/j.memsci.2004.09.041.
- [95] C. Sagne, Etude des mécanismes de transfert de molécules organiques en osmose inverse. Application au recyclage des condensats issus de la concentration des vinasses de distilleries, Thèse de l'institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement, 2008.
- [96] L. Ricq, A. Pierre, J.-C. Reggiani, J. Pagetti, A. Foissy, Use of electrophoretic mobility and streaming potential measurements to characterize electrokinetic properties of ultrafiltration and microfiltration membranes, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 138 (1998) 301–308. doi:10.1016/S0927-7757(97)00071-X.

- [97] M. Elimelech, W.H. Chen, J.J. Waypa, Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer, *Desalination*. 95 (1994) 269–286. doi:10.1016/0011-9164(94)00064-6.
- [98] A.E. Childress, S.S. Deshmukh, Effect of humic substances and anionic surfactants on the surface charge and performance of reverse osmosis membranes, *Desalination*. 118 (1998) 167–174. doi:10.1016/S0011-9164(98)00119-2.
- [99] M.D. Afonso, M.N. de Pinho, Transport of MgSO₄, MgCl₂, and Na₂SO₄ across an amphoteric nanofiltration membrane, *J. Membr. Sci.* 179 (2000) 137–154. doi:10.1016/S0376-7388(00)00495-6.
- [100] J.-H. Tay, J. Liu, D. Delai Sun, Effect of solution physico-chemistry on the charge property of nanofiltration membranes, *Water Res.* 36 (2002) 585–598. doi:10.1016/S0043-1354(01)00278-0.
- [101] J.M.M. Peeters, M.H.V. Mulder, H. Strathmann, Streaming potential measurements as a characterization method for nanofiltration membranes, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 150 (1999) 247–259. doi:10.1016/S0927-7757(98)00828-0.
- [102] E. Idil Mouhoumed, *Études des propriétés de charge et de transport de membranes de nanofiltration*, Thèse de l'université de Rennes 1, 2016.
- [103] Y. Hanafi, A. Szymczyk, M. Rabiller-Baudry, K. Baddari, Degradation of Poly(Ether Sulfone)/Polyvinylpyrrolidone Membranes by Sodium Hypochlorite: Insight from Advanced Electrokinetic Characterizations, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 13419–13426. doi:10.1021/es5027882.
- [104] E. Idil Mouhoumed, A. Szymczyk, A. Schäfer, L. Paugam, Y.H. La, Physico-chemical characterization of polyamide NF/RO membranes: Insight from streaming current measurements, *J. Membr. Sci.* 461 (2014) 130–138. doi:10.1016/j.memsci.2014.03.025.
- [105] P. Berg, G. Hagemeyer, R. Gimbel, Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration, *Desalination*. 113 (1997) 205–208. doi:10.1016/S0011-9164(97)00130-6.
- [106] G. Koops, Separation of linear hydrocarbons and carboxylic acids from ethanol and hexane solutions by reverse osmosis, *J. Membr. Sci.* 189 (2001) 241–254. doi:10.1016/S0376-7388(01)00404-5.
- [107] W.R. Bowen, J.S. Welfoot, Modelling the performance of membrane nanofiltration-critical assessment and model development, *Chem Eng Sci.* 57 (2002).
- [108] A.E. Yaroshchuk, Dielectric exclusion of ions from membranes, *Adv. Colloid Interface Sci.* 85 (2000) 193–230. doi:10.1016/S0001-8686(99)00021-4.
- [109] A. Yaroshchuk, Non-steric mechanisms of nanofiltration: superposition of Donnan and dielectric exclusion, *Sep. Purif. Technol.* 22–23 (2001) 143–158. doi:10.1016/S1383-5866(00)00159-3.
- [110] B. Van der Bruggen, K. Everaert, D. Wilms, C. Vandecasteele, Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation, *J. Membr. Sci.* 193 (2001) 239–248. doi:10.1016/S0376-7388(01)00517-8.
- [111] B. Van der Bruggen, J. Schaep, W. Maes, D. Wilms, C. Vandecasteele, Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters, *Desalination*. 117 (1998) 139–147. doi:10.1016/S0011-9164(98)00081-2.
- [112] F.J. Benitez, J.L. Acero, F.J. Real, C. Garcia, Removal of phenyl-urea herbicides in ultrapure water by ultrafiltration and nanofiltration processes, *Water Res.* 43 (2009) 267–276. doi:10.1016/j.watres.2008.09.033.

- [113] K. Kimura, S. Toshima, G. Amy, Y. Watanabe, Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes, *J. Membr. Sci.* 245 (2004) 71–78. doi:10.1016/j.memsci.2004.07.018.
- [114] J. Geens, K. Peeters, B. Vanderbruggen, C. Vandecasteele, Polymeric nanofiltration of binary water–alcohol mixtures: Influence of feed composition and membrane properties on permeability and rejection, *J. Membr. Sci.* 255 (2005) 255–264. doi:10.1016/j.memsci.2005.01.039.
- [115] A. Bouchoux, Etude de la nanofiltration pour son intégration dans les procédés de production d'acides organiques, Thèse de l'université Paul Sabatier, 2004.
- [116] V. Boy, H. Roux-de Balman, S. Galier, How do ions enhance the transfer during nanofiltration of saccharides? Experimental assessment of the dehydration assumption, *Can. J. Chem. Eng.* 95 (2017) 974–984. doi:10.1002/cjce.22755.
- [117] V. Boy, H. Roux-de Balman, S. Galier, Relationship between volumetric properties and mass transfer through NF membrane for saccharide/electrolyte systems, *J. Membr. Sci.* 390–391 (2012) 254–262. doi:10.1016/j.memsci.2011.11.046.
- [118] H. Ben Soltane, D. Roizard, E. Favre, Study of the rejection of various solutes in OSN by a composite polydimethylsiloxane membrane: Investigation of the role of solute affinity, *Sep. Purif. Technol.* 161 (2016) 193–201. doi:10.1016/j.seppur.2016.01.035.
- [119] S. Tsarkov, V. Khotimskiy, P.M. Budd, V. Volkov, J. Kukushkina, A. Volkov, Solvent nanofiltration through high permeability glassy polymers: Effect of polymer and solute nature, *J. Membr. Sci.* 423–424 (2012) 65–72. doi:10.1016/j.memsci.2012.07.026.
- [120] C.M. Hansen, 50 Years with solubility parameters—past and future, *Prog. Org. Coat.* 51 (2004) 77–84. doi:10.1016/j.porgcoat.2004.05.004.
- [121] R.F. Fedors, A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids, *Polym. Eng. Sci.* 14 (1974) 147–154. doi:10.1002/pen.760140211.
- [122] C.M. Hansen, The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient, Doctoral Dissertation, Thèse de l'université de Danish Technical Press, 1967.
- [123] T.A. Albahri, Accurate prediction of the solubility parameter of pure compounds from their molecular structures, *Fluid Phase Equilibria.* 379 (2014) 96–103. doi:10.1016/j.fluid.2014.07.016.
- [124] D.W.V. Krevelen, Cohesive Properties and Solubility, *Properties of Polymers*, 4th Edn Elsevier Amst. (2008) 189–227.
- [125] A. Jonquière, D. Roizard, J. Cuny, P. Lochon, Solubility and polarity parameters for assessing pervaporation and sorption properties. A critical comparison for ternary systems alcohol/ether/polyurethaneimide, *J. Membr. Sci.* 121 (1996) 117–133. doi:10.1016/0376-7388(96)00168-8.
- [126] A. Buekenhoudt, F. Bisignano, G. De Luca, P. Vandezande, M. Wouters, K. Verhulst, Unravelling the solvent flux behaviour of ceramic nanofiltration and ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 439 (2013) 36–47. doi:10.1016/j.memsci.2013.03.032.
- [127] S. Postel, C. Schneider, M. Wessling, Solvent dependent solute solubility governs retention in silicone based organic solvent nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 497 (2016) 47–54. doi:10.1016/j.memsci.2015.09.014.
- [128] A. Miyagi, H. Nabetani, M. Nakajima, Analysis of transport mechanism of binary organic solvent system through a PDMS-based dense membrane using a regular solution model combined with a solution-diffusion model, *Sep. Purif. Technol.* 88 (2012) 216–226. doi:10.1016/j.seppur.2011.12.005.

- [129] S. Zeidler, U. Kätzel, P. Kreis, Systematic investigation on the influence of solutes on the separation behavior of a PDMS membrane in organic solvent nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 429 (2013) 295–303. doi:10.1016/j.memsci.2012.11.056.
- [130] P. Izak, S. Hovorka, T. Bartovsky, L. Bartovska, J. Crespo, Swelling of polymeric membranes in room temperature ionic liquids, *J. Membr. Sci.* 296 (2007) 131–138. doi:10.1016/j.memsci.2007.03.022.
- [131] G. Bargeman, J.B. Westerink, O. Guerra Miguez, M. Wessling, The effect of NaCl and glucose concentration on retentions for nanofiltration membranes processing concentrated solutions, *Sep. Purif. Technol.* 134 (2014) 46–57. doi:10.1016/j.seppur.2014.07.025.
- [132] A. Verhoef, A. Figoli, B. Leen, B. Bettens, E. Drioli, B. Van der Bruggen, Performance of a nanofiltration membrane for removal of ethanol from aqueous solutions by pervaporation, *Sep. Purif. Technol.* 60 (2008) 54–63. doi:10.1016/j.seppur.2007.07.044.
- [133] S. Bouranene, A. Szymczyk, P. Fievet, A. Vidonne, Effect of salts on the retention of polyethyleneglycol by a nanofiltration ceramic membrane, *Desalination.* 240 (2009) 94–98. doi:10.1016/j.desal.2007.10.090.
- [134] I.S. Khattab, F. Bandarkar, M.A.A. Fakhree, A. Jouyban, Density, viscosity, and surface tension of water+ethanol mixtures from 293 to 323K, *Korean J. Chem. Eng.* 29 (2012) 812–817. doi:10.1007/s11814-011-0239-6.
- [135] B. González, N. Calvar, E. Gómez, Á. Domínguez, Density, dynamic viscosity, and derived properties of binary mixtures of methanol or ethanol with water, ethyl acetate, and methyl acetate at T=(293.15, 298.15, and 303.15)K, *J. Chem. Thermodyn.* 39 (2007) 1578–1588. doi:10.1016/j.jct.2007.05.004.
- [136] F.-M. Pang, C.-E. Seng, T.-T. Teng, M.H. Ibrahim, Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 293.15 K to 333.15 K, *J. Mol. Liq.* 136 (2007) 71–78. doi:10.1016/j.molliq.2007.01.003.
- [137] G. Akerlof, Dielectric constants of some organic solvent-water mixtures at various temperatures., *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 4125–4139.
- [138] D. Bhanushali, S. Kloos, C. Kurth, D. Bhattacharyya, Performance of solvent-resistant membranes for non-aqueous systems: solvent permeation results and modeling, *J. Membr. Sci.* 189 (2001) 1–21. doi:10.1016/S0376-7388(01)00356-8.
- [139] O.G. Nik, A. Moheb, T. Mohammadi, Separation of Ethylene Glycol/Water Mixtures using NaA Zeolite Membranes, *Chem. Eng. Technol.* 29 (2006) 1340–1346. doi:10.1002/ceat.200500276.
- [140] D. Shah, K. Kissick, A. Ghorpade, R. Hannah, D. Bhattacharyya, Pervaporation of alcohol–water and dimethylformamide–water mixtures using hydrophilic zeolite NaA membranes: mechanisms and experimental results, *J. Membr. Sci.* 179 (2000) 185–205. doi:10.1016/S0376-7388(00)00515-9.
- [141] B. Van Der Bruggen, J. Schaep, D. Wilms, C. Vandecasteele, A Comparison of Models to Describe the Maximal Retention of Organic Molecules in Nanofiltration, *Sep. Sci. Technol.* 35 (2000) 169–182. doi:10.1081/SS-100100150.
- [142] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 77th ed., CRC Press, New York, 1996.
- [143] P. Petong, R. Pottel, U. Kaatze, Dielectric Relaxation of H-Bonded Liquids. Mixtures of Ethanol and *n*-Hexanol at Different Compositions and Temperatures, *J. Phys. Chem. A.* 103 (1999) 6114–6121. doi:10.1021/jp991046l.
- [144] G. Vazquez, E. Alvarez, J.M. Navaza, Vazquez, G., Alvarez, E. and Navaza, J.M., 1995. Surface tension of alcohol water+ water from 20 to 50. degree. C. *Journal of chemical and engineering data*, 40(3), pp.611-614., *J. Chem. Eng. Data.* 40(3) (1995).

- [145] B. Su, Z. Wang, J. Wang, S. Wang, Concentration of clindamycin phosphate aqueous ethanol solution by nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 251 (2005) 189–200. doi:10.1016/j.memsci.2004.11.019.
- [146] B. Van der Bruggen, J. Geens, C. Vandecasteele, Fluxes and rejections for nanofiltration with solvent stable polymeric membranes in water, ethanol and n-hexane, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 2511–2518. doi:10.1016/S0009-2509(02)00125-2.
- [147] A. Volkov, A. Yushkin, A. Grekhov, A. Shutova, S. Bazhenov, S. Tsarkov, V. Khotimsky, T.J.H. Vlught, V. Volkov, Liquid permeation through PTMSP: One polymer for two different membrane applications, *J. Membr. Sci.* 440 (2013) 98–107. doi:10.1016/j.memsci.2013.03.067.
- [148] P. Marchetti, A. Butté, A.G. Livingston, An improved phenomenological model for prediction of solvent permeation through ceramic NF and UF membranes, *J. Membr. Sci.* 415–416 (2012) 444–458. doi:10.1016/j.memsci.2012.05.030.
- [149] J. Geens, B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele, Transport model for solvent permeation through nanofiltration membranes, *Sep. Purif. Technol.* 48 (2006) 255–263. doi:10.1016/j.seppur.2005.07.032.
- [150] O. Kedem, A. Katchalsky, Permeability of composite membranes. Part 1.—Electric current, volume flow and flow of solute through membranes, *Trans Faraday Soc.* 59 (1963) 1918–1930. doi:10.1039/TF9635901918.
- [151] M. Kargol, A. Kargol, Mechanistic equations for membrane substance transport and their identity with Kedem–Katchalsky equations, *Biophys. Chem.* 103 (2003) 117–127. doi:10.1016/S0301-4622(02)00250-8.
- [152] A. Narębska, S. Koter, W. Kujawski, Irreversible thermodynamics of transport across charged membranes, *J. Membr. Sci.* 25 (1985) 153–170. doi:10.1016/S0376-7388(00)80248-3.
- [153] M. Jarzyńska, Practical Kedem-Katchalsky equations and their modification, *Open Phys.* 5 (2007). doi:10.2478/s11534-007-0040-7.
- [154] B.Z. Ginzburg, The Frictional Coefficients of the Flows of Non-Electrolytes Through Artificial Membranes, *J. Gen. Physiol.* 47 (1963) 403–418. doi:10.1085/jgp.47.2.403.
- [155] Z. Kovács, M. Discacciati, W. Samhaber, Modeling of amino acid nanofiltration by irreversible thermodynamics, *J. Membr. Sci.* 332 (2009) 38–49. doi:10.1016/j.memsci.2009.01.034.
- [156] T. Fukuda, W. Yang, A. Yamauchi, KCl transport mechanism across charged mosaic membrane in KCl–sucrose mixed system, *J. Membr. Sci.* 212 (2003) 255–261. doi:10.1016/S0376-7388(02)00506-9.
- [157] S.J. Paynter, B.J. Fuller, R.W. Shaw, Temperature Dependence of Kedem–Katchalsky Membrane Transport Coefficients for Mature Mouse Oocytes in the Presence of Ethylene Glycol, *Cryobiology.* 39 (1999) 169–176. doi:10.1006/cryo.1999.2199.
- [158] M. Jarzyńska, M. Pietruszka, The application of the Kedem–Katchalsky equations to membrane transport of ethyl alcohol and glucose, *Desalination.* 280 (2011) 14–19. doi:10.1016/j.desal.2011.07.034.
- [159] S. Koter, Determination of the parameters of the Spiegler–Kedem–Katchalsky model for nanofiltration of single electrolyte solutions, *Desalination.* 198 (2006) 335–345. doi:10.1016/j.desal.2006.02.009.
- [160] G. Suchanek, On the derivation of the Kargol’s mechanistic transport equations from the Kedem-Katchalsky phenomenological equations., *General physiology and biophysics.* 24(2) (2005) 247.
- [161] S. Koter, The Kedem-Katchalsky equations and the sieve mechanism of membrane transport, *J. Membr. Sci.* 246 (2005) 109–111. doi:10.1016/j.memsci.2004.08.022.

- [162] M. Soltanieh, W.N. Gill', REVIEW OF REVERSE OSMOSIS MEMBRANES AND TRANSPORT MODELS, *Chem. Eng. Commun.* 12 (1981) 279–363. doi:10.1080/00986448108910843.
- [163] J. Wang, D.S. Dlamini, A.K. Mishra, M.T.M. Pendergast, M.C.Y. Wong, B.B. Mamba, V. Freger, A.R.D. Verliefde, E.M.V. Hoek, A critical review of transport through osmotic membranes, *J. Membr. Sci.* 454 (2014) 516–537. doi:10.1016/j.memsci.2013.12.034.
- [164] K.S. Spiegler, O. Kedem, Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes, *Desalination.* 1 (1966) 311–326. doi:10.1016/S0011-9164(00)80018-1.
- [165] M.A. Al-Obaidi, C. Kara-Zaitri, I.M. Mujtaba, Scope and limitations of the irreversible thermodynamics and the solution diffusion models for the separation of binary and multi-component systems in reverse osmosis process, *Comput. Chem. Eng.* 100 (2017) 48–79. doi:10.1016/j.compchemeng.2017.02.001.
- [166] M.E. Williams, A review of reverse osmosis theory., (2003).
- [167] C.P. Koutsou, S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas, A numerical and experimental study of mass transfer in spacer-filled channels: Effects of spacer geometrical characteristics and Schmidt number, *J. Membr. Sci.* 326 (2009) 234–251. doi:10.1016/j.memsci.2008.10.007.
- [168] A.R. Da Costa, A.G. Fane, C.J.D. Fell, A.C.M. Franken, Optimal channel spacer design for ultrafiltration, *J. Membr. Sci.* 62 (1991) 275–291. doi:10.1016/0376-7388(91)80043-6.
- [169] P. Silva, A.G. Livingston, Effect of solute concentration and mass transfer limitations on transport in organic solvent nanofiltration — partially rejected solute, *J. Membr. Sci.* 280 (2006) 889–898. doi:10.1016/j.memsci.2006.03.008.
- [170] M. Rabiller-Baudry, B. Chaufer, P. Aimar, B. Bariou, D. Lucas, Application of a convection–diffusion–electrophoretic migration model to ultrafiltration of lysozyme at different pH values and ionic strengths, *J. Membr. Sci.* 179 (2000) 163–174. doi:10.1016/S0376-7388(00)00498-1.
- [171] J.R. Pappenheimer, E.M. Renkin, L.M. Borrero, Filtration, diffusion and molecular sieving through peripheral capillary membranes., *American Journal of Physiology--Legacy Content.* 167(1) (1951) 13–46.
- [172] E.M. Renkin, Filtration, diffusion, and molecular sieving through porous cellulose membranes., *The Journal of general physiology.* 38(2) (1954) 225–243.
- [173] S.-I. Nakao, S. Kimura, Models of membrane transport phenomena and their applications for ultrafiltration data., *J. Chem. Eng. Jpn.* 15 (1982) 200–205. doi:10.1252/jcej.15.200.
- [174] W.M. Deen, Hindered transport of large molecules in liquid-filled pores, *AIChE J.* 33 (1987) 1409–1425. doi:10.1002/aic.690330902.
- [175] A. Escoda, Etude du transfert de solutés neutres et chargées à travers des membranes de nanofiltration et caractérisation des propriétés diélectriques des nanopores, Thèse de l'université de Franche-Comté, 2014.
- [176] P.M. Bungay, H. Brenner, The motion of a closely-fitting sphere in a fluid-filled tube, *Int. J. Multiph. Flow.* 1 (1973) 25–56. doi:10.1016/0301-9322(73)90003-7.
- [177] J.L. Anderson, J.A. Quinn, Restricted Transport in Small Pores, *Biophys. J.* 14 (1974) 130–150. doi:10.1016/S0006-3495(74)70005-4.
- [178] H. Brenner, L.J. Gaydos, The Constrained Brownian Movement of Spherical Particles in Cylindrical Pores of Comparable Radius, in: *Plenary Invit. Lect.*, Elsevier, 1977: pp. 331–375. doi:10.1016/B978-0-12-404501-9.50033-X.
- [179] J. Happel, H. Brenner, *Low Reynolds Number Hydrodynamics*, Martinus Nijhoff Hague. (1983) 322–331.
- [180] G.M. Mavrovouniotis, H. Brenner, Hindered sedimentation, diffusion, and dispersion coefficients for brownian spheres in circular cylindrical pores, *J. Colloid Interface Sci.* 124 (1988) 269–283. doi:10.1016/0021-9797(88)90348-7.

- [181] W.R. Bowen, A.O. Sharif, Transport through Microfiltration Membranes—Particle Hydrodynamics and Flux Reduction, *J. Colloid Interface Sci.* 168 (1994) 414–421. doi:10.1006/jcis.1994.1437.
- [182] W. Richard Bowen, A. Wahab Mohammad, Diafiltration by nanofiltration: Prediction and optimization, *AIChE J.* 44 (1998) 1799–1812. doi:10.1002/aic.690440811.
- [183] W.S. Opong, A.L. Zydney, Diffusive and convective protein transport through asymmetric membranes, *AIChE J.* 37 (1991) 1497–1510. doi:10.1002/aic.690371007.
- [184] D. Lucas, M. Rabiller-Baudry, F. Michel, B. Chaufer, Role of the physico-chemical environment on ultrafiltration of lysozyme with modified inorganic membrane, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 136 (1998) 109–122. doi:10.1016/S0927-7757(97)00304-X.
- [185] S. BOURANENE, Etude de la rétention de soluté neutres et ioniques par des membranes de nanofiltration, Thèse de l'université de Franche-Comté, 2008.
- [186] W.R. Bowen, A.W. Mohammad, N. Hilal, Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes ? use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy, *J. Membr. Sci.* 126 (1997) 91–105. doi:10.1016/S0376-7388(96)00276-1.
- [187] T. Tsuru, S. Nakao, S. Kimura, Calculation of ion rejection by extended Nernst-Planck equation with charged reverse osmosis membranes for single and mixed electrolyte solutions., *J. Chem. Eng. Jpn.* 24 (1991) 511–517. doi:10.1252/jcej.24.511.
- [188] S. Déon, P. Dutournié, P. Bourseau, Modeling nanofiltration with Nernst-Planck approach and polarization layer, *AIChE J.* 53 (2007) 1952–1969. doi:10.1002/aic.11207.
- [189] D.C. Henry, The Cataphoresis of Suspended Particles. Part I. The Equation of Cataphoresis, *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 133 (1931) 106–129. doi:10.1098/rspa.1931.0133.
- [190] N. Pages, A. Yaroshchuk, O. Gibert, J.L. Cortina, Rejection of trace ionic solutes in nanofiltration: Influence of aqueous phase composition, *Chem. Eng. Sci.* 104 (2013) 1107–1115. doi:10.1016/j.ces.2013.09.042.
- [191] A. Szymczyk, B. Aoubiza, P. Fievet, J. Pagetti, Electrokinetic Phenomena in Homogeneous Cylindrical Pores, *J. Colloid Interface Sci.* 216 (1999) 285–296. doi:10.1006/jcis.1999.6321.
- [192] X.-L. Wang, T. Tsuru, S. Nakao, S. Kimura, The electrostatic and steric-hindrance model for the transport of charged solutes through nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 135 (1997) 19–32. doi:10.1016/S0376-7388(97)00125-7.
- [193] W.R. Bowen, H. Mukhtar, Characterisation and prediction of separation performance of nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 112 (1996) 263–274. doi:10.1016/0376-7388(95)00302-9.
- [194] J. Palmeri, J. Sandeaux, R. Sandeaux, X. Lefebvre, P. David, C. Guizard, P. Amblard, J.-F. Diaz, B. Lamaze, Modeling of multi-electrolyte transport in charged ceramic and organic nanofilters using the computer simulation program NanoFlux, *Desalination.* 147 (2002) 231–236. doi:10.1016/S0011-9164(02)00541-6.
- [195] E. Hoffer, O. Kedem, Hyperfiltration in charged membranes: the fixed charge model, *Desalination.* 2 (1967) 25–39. doi:10.1016/S0011-9164(00)80144-7.
- [196] T. Teorell, *Progr. Biophysics*, 3 (1953), p. 305 *Z. Elektrochem Progr. Biophysics*, 55 (1951), p. 460, (1951).
- [197] K.H. Meyer, *J.F. Sievers Helv. Chim. Acta*, 19 (1936) 649, 665, 987.
- [198] X.-L. Wang, T. Tsuru, S. Nakao, S. Kimura, Electrolyte transport through nanofiltration membranes by the space-charge model and the comparison with Teorell-Meyer-Sievers model, *J. Membr. Sci.* 103 (1995) 117–133. doi:10.1016/0376-7388(94)00317-R.
- [199] J. Garcia-Aleman, J.M. Dickson, Mathematical modeling of nanofiltration membranes with mixed electrolyte solutions, *J. Membr. Sci.* 235 (2004) 1–13. doi:10.1016/j.memsci.2003.11.023.

- [200] F.A. Morrison Jr, J.F. Osterle, Electrokinetic energy conversion in ultrafine capillaries, *J Chem Phys.* 43(6) (1965) 2111.
- [201] R.J. Gross, J.F. Osterle, Membrane transport characteristics of ultrafine capillaries, *J Chem Phys.* 49(1) (1968) 228.
- [202] J.C. Fair, J.F. Osterle, Reverse electro dialysis in charged capillary membranes, *J Chem Phys.* 54(8) (1971) 3307.
- [203] M. Born, Born, Volumen and hydratationswärme der ionen, *Z. Phys.* 1 (1920) 45–48.
- [204] A.A. Rashin, H. Barry, Reevaluation of the Born model of ion hydration, *J Phys Chem.* 89 (1985) 5588–5593.
- [205] A. Szymczyk, M. Sbaï, P. Fievet, A. Vidonne, Transport Properties and Electrokinetic Characterization of an Amphoteric Nanofilter, *Langmuir.* 22 (2006) 3910–3919. doi:10.1021/la051888d.
- [206] A. Szymczyk, N. Fatinrouge, P. Fievet, C. Ramseyer, A. Vidonne, Identification of dielectric effects in nanofiltration of metallic salts, *J. Membr. Sci.* 287 (2007) 102–110. doi:10.1016/j.memsci.2006.10.025.
- [207] J.G. Wijmans, R.W. Baker, The solution-diffusion model: a review, *J. Membr. Sci.* 107 (1995) 1–21. doi:10.1016/0376-7388(95)00102-1.
- [208] D. Paul, Reformulation of the solution-diffusion theory of reverse osmosis, *J. Membr. Sci.* 241 (2004) 371–386. doi:10.1016/j.memsci.2004.05.026.
- [209] H.K. Lonsdale, U. Merten, R.L. Riley, Transport properties of cellulose acetate osmotic membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 9 (1965) 1341–1362. doi:10.1002/app.1965.070090413.
- [210] N. Stafie, D. Stamatialis, M. Wessling, Insight into the transport of hexane–solute systems through tailor-made composite membranes, *J. Membr. Sci.* 228 (2004) 103–116. doi:10.1016/j.memsci.2003.10.002.
- [211] F. Zheng, C. Li, Q. Yuan, F. Vriesekoop, Influence of molecular shape on the retention of small molecules by solvent resistant nanofiltration (SRNF) membranes: A suitable molecular size parameter, *J. Membr. Sci.* 318 (2008) 114–122. doi:10.1016/j.memsci.2008.02.046.
- [212] C.M.S. Faller, Optimization of nanofiltration membrane processes applied to grape must for the production of low alcohol wines, Thèse de l’université de Valladolid, 2015.
- [213] C.C. Pereira, C.P. Ribeiro, R. Nobrega, C.P. Borges, Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices, *J. Membr. Sci.* 274 (2006) 1–23. doi:10.1016/j.memsci.2005.10.016.
- [214] W. Pusch, Determination of Transport Parameters of Synthetic Membranes by Hyperfiltration Experiments Part I: Derivation of Transport Relationship from the Linear Relations of Thermodynamics of Irreversible Processes, *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* 81 (1977) 269–276. doi:10.1002/bbpc.19770810306.
- [215] T.K. Sherwood, P.L.T. Brian, R.E. Fisher, Desalination by Reverse Osmosis, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 6 (1967) 2–12. doi:10.1021/i160021a001.
- [216] H.-G. Burghoff, K.L. Lee, W. Pusch, Characterization of transport across cellulose acetate membranes in the presence of strong solute–membrane interactions, *J. Appl. Polym. Sci.* 25 (1980) 323–347. doi:10.1002/app.1980.070250301.
- [217] M.E. Williams, J.A. Hestekin, C.N. Smothers, D. Bhattacharyya, Separation of Organic Pollutants by Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes: Mathematical Models and Experimental Verification, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 3683–3695. doi:10.1021/ie990140l.
- [218] D.R. Machado, D. Hasson, R. Semiat, Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 166 (2000) 63–69. doi:10.1016/S0376-7388(99)00251-3.

- [219] S. Darvishmanesh, A. Buekenhoudt, J. Degrève, B. Van der Bruggen, General model for prediction of solvent permeation through organic and inorganic solvent resistant nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 334 (2009) 43–49. doi:10.1016/j.memsci.2009.02.013.
- [220] E. Tsui, Characteristics of nanofiltration membranes in aqueous ethanol, *J. Membr. Sci.* 237 (2004) 61–69. doi:10.1016/j.memsci.2004.02.026.
- [221] P. Marchetti, A. Butté, A.G. Livingston, NF in organic solvent/water mixtures: Role of preferential solvation, *J. Membr. Sci.* 444 (2013) 101–115. doi:10.1016/j.memsci.2013.04.069.
- [222] N. Morlière, C. Vallières, L. Perrin, D. Roizard, Impact of thermal ageing on sorption and diffusion properties of PTMSP, *J. Membr. Sci.* 270 (2006) 123–131. doi:10.1016/j.memsci.2005.06.048.
- [223] J.L.C. Santos, A.M. Hidalgo, R. Oliveira, S. Velizarov, J.G. Crespo, Analysis of solvent flux through nanofiltration membranes by mechanistic, chemometric and hybrid modelling, *J. Membr. Sci.* 300 (2007) 191–204. doi:10.1016/j.memsci.2007.05.024.
- [224] R. Shukla, M. Cheryan, Performance of ultrafiltration membranes in ethanol–water solutions: effect of membrane conditioning, *J. Membr. Sci.* 198 (2002) 75–85. doi:10.1016/S0376-7388(01)00638-X.
- [225] J. Labanda, J. Llorens, Permeation of organic molecules in water and ethanol-water solutions by reverse osmosis., *Proc. Eur. Congr. Chem. Eng. ECCE-6 Cph.* (2007).
- [226] H. Al Jawad, Etude de l'influence de l'éthanol sur les mécanismes de transfert des protéines. Application à l'ultrafiltration du lysozyme dans des mélanges hydro-alcooliques, Thèse de l'université de Rennes 1, 2018.
- [227] F. Peng, X. Huang, A. Jawor, E.M.V. Hoek, Transport, structural, and interfacial properties of poly(vinyl alcohol)–polysulfone composite nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 353 (2010) 169–176. doi:10.1016/j.memsci.2010.02.044.
- [228] Z.V.P. Murthy, S.K. Gupta, Estimation of mass transfer coefficient using a combined nonlinear membrane transport and film theory model, *Desalination.* 109 (1997) 39–49. doi:10.1016/S0011-9164(97)00051-9.
- [229] S. Jain, S.K. Gupta, Analysis of modified surface force pore flow model with concentration polarization and comparison with Spiegler–Kedem model in reverse osmosis systems, *J. Membr. Sci.* 232 (2004) 45–62. doi:10.1016/j.memsci.2003.11.021.
- [230] S. Wadley, C.J. Brouckaert, L.A.D. Baddock, C.A. Buckley, Modelling of nanofiltration applied to the recovery of salt from waste brine at a sugar decolourisation plant, *J. Membr. Sci.* 102 (1995) 163–175. doi:10.1016/0376-7388(94)00284-6.
- [231] H. Al-Zoubi, N. Hilal, N.A. Darwish, A.W. Mohammad, Rejection and modelling of sulphate and potassium salts by nanofiltration membranes: neural network and Spiegler–Kedem model, *Desalination.* 206 (2007) 42–60. doi:10.1016/j.desal.2006.02.060.
- [232] Z.V.P. Murthy, L.B. Chaudhari, Separation of binary heavy metals from aqueous solutions by nanofiltration and characterization of the membrane using Spiegler–Kedem model, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 181–187. doi:10.1016/j.cej.2008.12.023.
- [233] C. COMBE, Estimation de la selectivité en nanofiltration à partir des propriétés du matériau membranaire. Modèles de transport, Thèse de l'université Paul Sabatier, 1996.
- [234] K.V. Plakas, A.J. Karabelas, Removal of pesticides from water by NF and RO membranes — A review, *Desalination.* 287 (2012) 255–265. doi:10.1016/j.desal.2011.08.003.

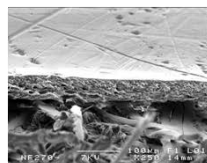
Chapitre 2

Matériels et méthodes

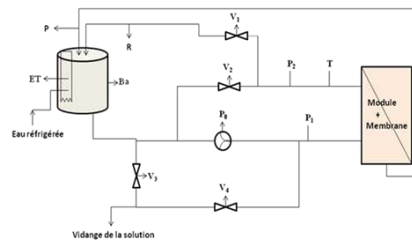
Résumé graphique

Matériels et méthode

Membrane & Soluté filtrés

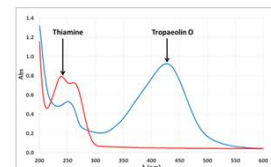
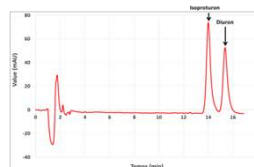


Pilotes de nanofiltration



Méthodes de caractérisation et d'analyse

HPLC, UV-visible, DCO, COT...



I. Membrane

La couche active de la membrane NF 270 est en polypipérazineamide, la couche intermédiaire est en polysulfone et elle repose sur un support non tissé en polyester qui lui assure sa stabilité mécanique. La couche active de ce type de membranes est obtenue par polymérisation interfaciale par réaction entre le chlorure de trimésyle (TMC) et la pipérazine (PIP) (**Figure 2-1**) [1–3]. L'image au microscope électronique à balayage de la membrane NF 270 est présenté dans la **Figure 2-2**. La présence de groupements fonctionnels amides et carboxyliques libres donne un caractère hydrophile à la NF 270 [1]. A pH neutre, la membrane est chargée négativement [4–6]. Elle est également très réticulée [2]. La valeur calculée du paramètre de Hilderbrand de la pipérazineamide est de $26.2 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ selon la méthode de Fedors [7] qui est la plus utilisée. Selon cette méthode, les paramètres de solubilité pour les grandes molécules (polymères) et les petites molécules (solutés et solvants) sont estimés en tenant compte des contributions de chaque groupe fonctionnel et de chaque fragment de structure à l'énergie de cohésion (E_{coh_i}) et au volume molaire (V_{m_i}). Cette méthode est également appelée méthode de contribution de groupe :

$$\delta = \left(\frac{\sum E_{coh_i}}{\sum V_{m_i}} \right)^{1/2} \quad (\text{eq. 2-1})$$

Pour les petites molécules, l'énergie de cohésion et le volume molaire des différents groupes sont fournies par Fedors [7]. Pour les polymères, ces informations sont fournies par Krevelen [8].

Quelques grandeurs caractérisent la membrane NF 270 sont présentés dans le **Tableau 2-1**.

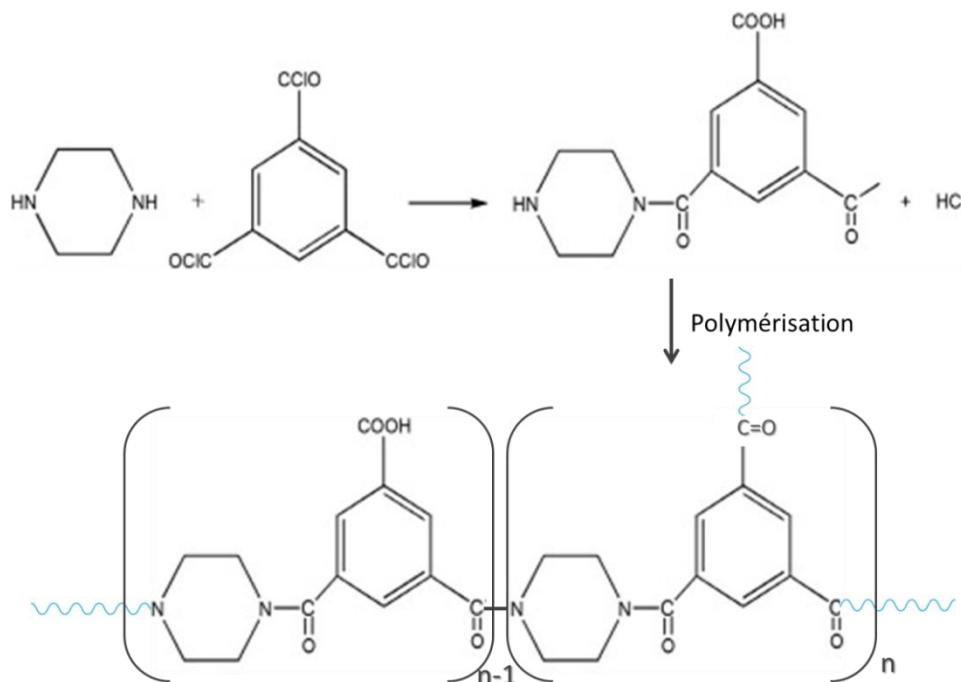


Figure 2-1 : Réaction de polymérisation entre la pipérazine et le chlorure de trimésyle

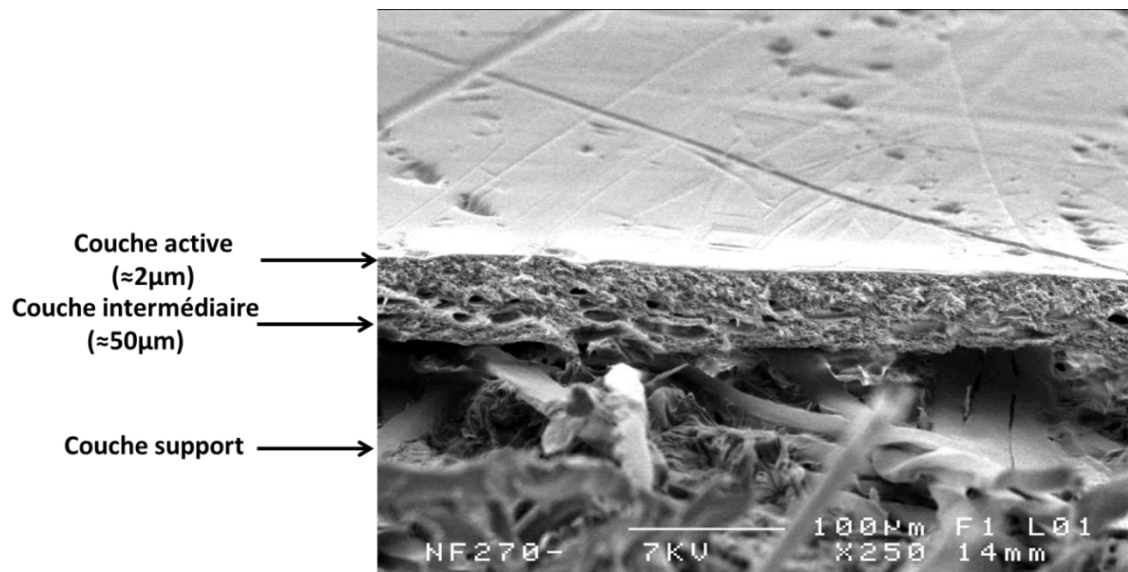


Figure 2-2 : Cliché au microscope électronique à balayage de la membrane NF 270

Tableau 2 - 1 : Caractéristiques de la membrane NF 270

(L_p perméabilité à l'eau, r_p rayon de pore, pie point isoélectrique, P_{max} pression maximale d'application, T_{max} température maximale d'application)

L_p ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)	r_p (nm)	MWCO (Da)	pie	Contact angle (°)	P_{max} (bar)	T_{max} (°C)
12-13 [9]	0.37 [10]	150 [9]	3.4 [10]	35.0 ± 3.5 [13]	41 [9]	45 [12]
13.5 [10]	0.38 [11]	180 [11]	3.3 [12]			
16.2 [11]	0.43 [6,14]	180 ± 20 [15]	3.6 [15]			
13.3 [12]	0.258 [13]	220 ± 10 [13]	5.2 [16,17]			
14.74 ± 0.32 [13]			3.5 [18]			
			3.5 [6]			
			4.1-4.4 [14]			
			2.70 ± 1.50 [13]			

II. Essai de filtration

II.1. Produits utilisés

Dans ce travail, différents produits ont été utilisés pour la nanofiltration :

- alcools : méthanol, éthanol, isopropanol
- sels inorganiques : chlorure de sodium (NaCl), chlorure de calcium (CaCl₂)
- solutés neutres : glycol, glucose, polyéthylène glycol 200 (PEG200), polyéthylène glycol 400 (PEG400)
- pesticides : diuron, isoproturon
- solutés organiques chargés : tropaeoline O, thiamine

Les fournisseurs et la qualité des produits utilisés sont donnés dans le **Tableau 2-2**.

Tableau 2-2 : Caractéristiques des solutés utilisés

	Solutés	Fabricants	Formule brute	M (g.mol ⁻¹)	Pureté (%)
Alcools	Méthanol	Sigma-Aldrich	CH ₄ O	32.04	99.6 (v/v)
	Ethanol	VWR	C ₂ H ₆ O	46.07	96 (v/v)
	Isopropanol	Sigma-Aldrich	C ₃ H ₈ O	60.01	99.5 (v/v)
Sels	Chlorure de sodium	Fisher Scientific	NaCl	58.44	99.74
	Chlorure de calcium	Merck	CaCl ₂ .2H ₂ O	147.02	≈ 100
Solutés neutres	Glycol	Acros Organics	C ₂ H ₆ O ₂	62.06	99.97
	Glucose	Merck	C ₆ H ₁₂ O ₆	180.16	pa
	PEG200	Fisher Scientifique	C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1} (n ≈ 4)	200	pa
	PEG400	Fisher Scientifique	C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1} (n ≈ 9)	400	pa
Solutés organiques neutres	Diuron	Sigma-Aldrich	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233.09	pa
	Isoproturon	Sigma-Aldrich	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	206.28	pa
Solutés organiques chargés	Tropaeoline O	Sigma-Aldrich	C ₁₂ H ₉ N ₂ NaO ₅ S	316.27	≥99% (HPLC)
	Thiamine	Sigma-Aldrich	C ₁₂ H ₁₇ ClN ₄ OS	337.27	≥99% (HPLC)

(pa : pour analyse)

II.1.1. Alcools

Quelques propriétés physico-chimiques des alcools (méthanol, éthanol, isopropanol) purs sont présentées dans le **Tableau 2-3** : rayon de Stokes r_s , viscosité η , constante diélectrique relative ϵ_r , paramètre de solubilité de Hildebrand δ , moment dipolaire μ , coefficient de partage octanol/eau $\log K_{ow}$, volume molaire V_m , tension surface γ .

Tableau 2-3 : Propriétés des solvants purs

Solvant	Eau	Méthanol	Ethanol	Isopropanol
r_s (nm)	0.17	0.26 [19]	0.31 [19]	0.40 [19]
η (mPa.s)-20°C	1.005 [20]	0.585 [21]	1.189 [20]	2.414 [22]
ϵ_r -20°C	80.37 [23]	32.25 [23]	24.95 [23]	18.62 [23]
δ (J.cm ⁻³) ^{1/2}	47.8 [24]	29.6 [24,25]	26.5 [24,25]	23.5 [24]
μ (D)	1.85 [26,27]	1.6 [28] 1.7 [27,29]	1.7 [28] 1.69 [27,29] 1.68 [30]	1.8 [28] 1.58 [27,29]
$\log K_{ow}$		-0.63 [31]	-0.14 [31]	-0.28 [31]
V_m (10 ⁻⁵ .m ³ .mol ⁻¹)	1.8 [25,32]	4.1 [25,32]	5.9 [25,32]	7.6*
γ_L (mN.m ⁻¹)	72.7 [32]	22.6 [32] 22.9 [33]	22.7 [32] 22.8 [33]	21.7 [33]

* : valeur calculé $V_m = M/\rho$

II.1.2. Sels

Quelques propriétés physico-chimiques des sels inorganiques utilisés, NaCl et CaCl₂, sont présentées dans le **Tableau 2-4** : rayon de Stokes $r_{water,ion}$, rayon de cavité $r_{water,cavity}$, coefficient de diffusion $D_{water,ion}$, mobilité électrophorétique $\mu_{electro}$, rayon ionique r_{ion} , énergie d'hydratation $E_{hydratation}$.

Tableau 2-4: Propriétés des ions de sels inorganique utilisés

Ion	Na ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻
$r_{water,ion}$ (nm) [34]	0.184	0.310	0.121
$r_{water,cavity}$ (nm) [35]	0.168	0.186	0.194
$D_{water,ion}$ (10 ⁻⁹ .m ² .s ⁻¹) * [36]	1.334	0.792	2.032
$\mu_{electro}$ (10 ⁻⁸ .m ² .s ⁻¹ .V ⁻¹) ** à 20°C	5.2	6.17	7.9
r_{ion} (nm) [11]	0.095	0.099	0.181
$E_{hydratation}$ (kcal.mol ⁻¹) [11]	-89.7	-359.4	684.2

*à dilution infini

** calcul selon l'équation (1-75)

II.1.3. Solutés neutres

La structure des solutés neutres, glycol, glucose, PEG200 et PEG400, sont présentées à suivre (**Figure 2-3**) :

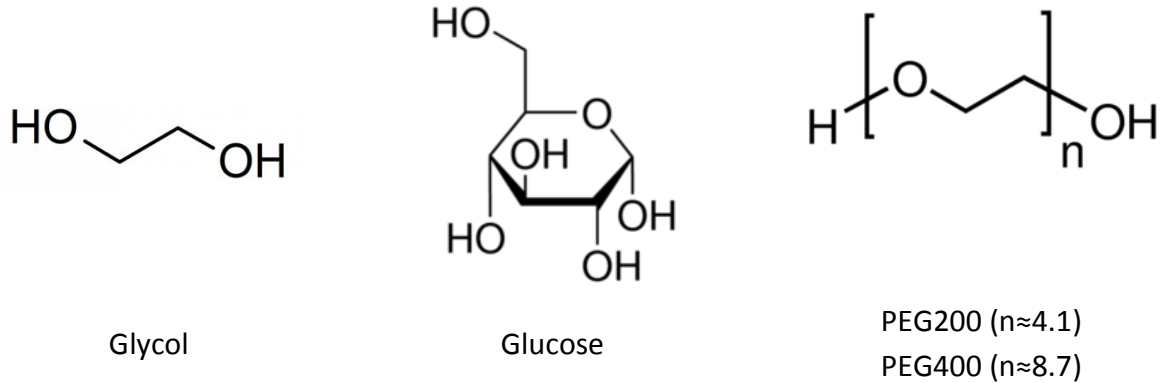


Figure 2-3 : Structure des solutés neutres (glycol, glucose, PEG200 et PEG400)

Quelques propriétés physico-chimiques des solutés neutres sont également présentées dans le **Tableau 2-5** : rayon de Stokes r_s , coefficient de diffusion $D_{water,solute}$, moment dipolaire μ , volume molaire V_m et pKa.

Tableau 2-5 : Propriété physico-chimique des solutés neutres (glycol, glucose, PEG200, PEG400)

Soluté	Glycol	Glucose	PEG200	PEG400
r_s ($10^{-10}.m$)	0.20* [31,37]	0.36 [38]		
		0.365 [39]	0.34* [42]	0.49* [42]
		0.363 [40]	0.43 [43]	0.70 [43]
		0.32* [31,37]	0.41 [44,45]	0.45* [31,37]
		0.36* [41]	0.33* [31,37]	
$D_{water,solute}$ ($10^{-10}.m^2.s^{-1}$) à 20°C		6.9 [38]		
		6.76 [46]		
		6.73 [39]		
		6.75 [40]		
μ (D)	2.28 [26]	3.5-3.9 [48]		
		110.8 [49]		
V_m à 20°C ($cm^3.mol^{-1}$)		111.3 [50]		
		112.7 [51]		
		111.8 (25°C) [52]	167 [53]	334 [53]
		112.9 (35°C) [52]		
		114.4 (55°C) [52]		
pKa		12.43 [39]		

(*) Valeur calculé à partir des corrélations dans le **chapitre 1**

II.1.4. Solutés organiques neutres

Diuron et isoproturon sont des phényl-urées. Le diuron est utilisé pour contrôler une grande variété d'adventices. Ces molécules sont utilisées dans cette étude comme modèle de petites molécules organiques.

Leur structure chimique est la suivante:

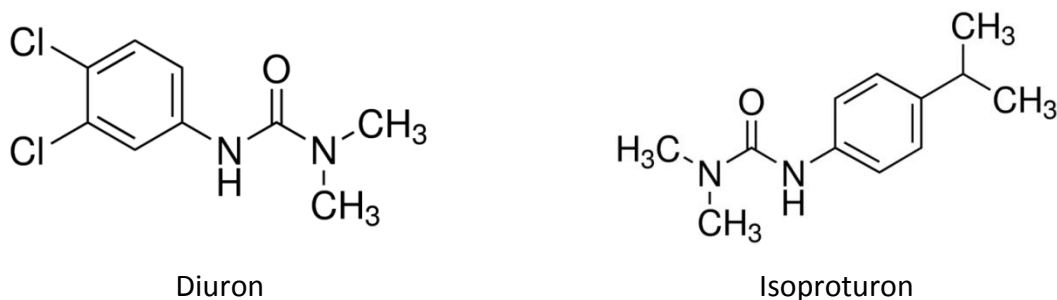


Figure 2-4: Structure des pesticides (diuron et isoproturon)

Quelques propriétés physico-chimiques de ces molécules sont présentées dans le **Tableau 2-6** : solubilité dans l'eau, rayon de Stokes r_s , coefficient de diffusion $D_{water,pesticide}$, moment dipolaire μ , pKa, coefficient de partage octanol/eau $\log K_{ow}$ et paramètre de solubilité Hildebrand δ

Tableau 2-6 : Propriété physico-chimique de diuron et isoproturon

Propriétés	Diuron	Isoproturon
Solubilité dans l'eau à 20°C (mg.L ⁻¹)	42 [54]	55 [54]
r_s (nm)	0.39 [54]	0.40 [54]
$D_{water,pesticide}$ (10 ⁻¹⁰ .m ² .s ⁻¹)	5.34 [47]	
μ (D)	5.87 [55]	3.31 [55]
	7.55 [56]	3.46 [57]
pKa	13.7 [58]	No dissociation [57]
$\log K_{ow}$	2.78 [55]	2.32 [55]
		2.18 [57]
δ (J.cm ⁻³) ^{1/2}	24.7 [7]	21.0 [7]

II.1.5. Solutés organiques chargés

La tropaeoline O et la thiamine ont été choisies comme modèle de molécules organiques chargées.

- **La tropaeoline O**

La tropaeoline O, encore appelée acide orange 6 ou résorcinol jaune, est soluble dans l'eau. A pH naturel sa solution (pH≈7), elle est chargée négativement. Sa formule et ses pKa sont donnés **Figure 2-5**.

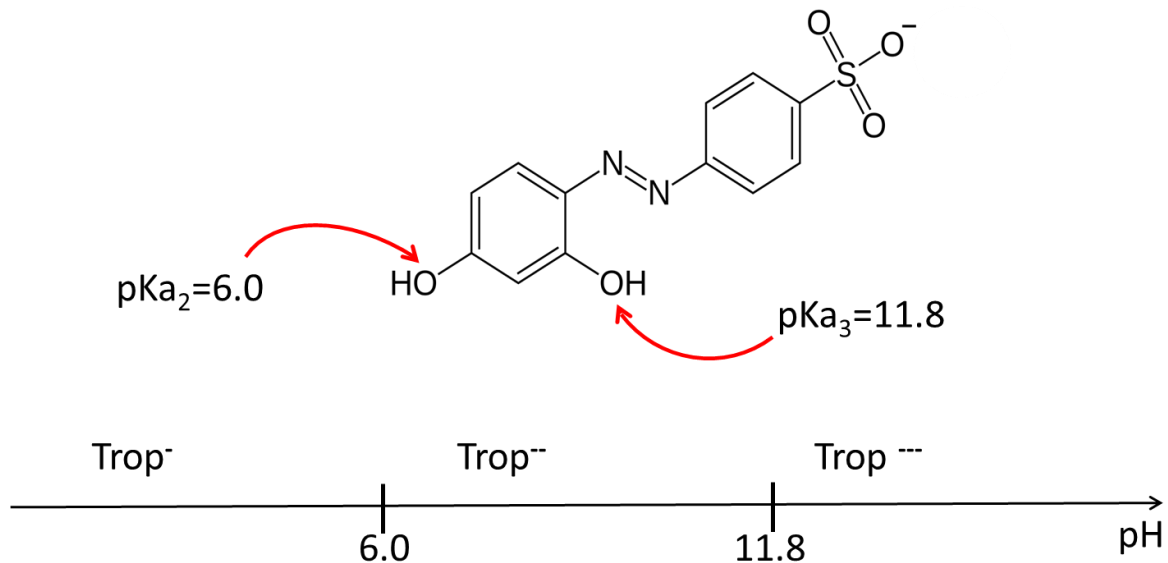


Figure 2-5 : Formule et pKa de la tropaeoline O

- **La thiamine**

La thiamine, plus connue sous le nom de vitamine B1, est contenu dans presque tous les aliments. L'hydrochlorure de thiamine est soluble dans l'eau. Son pH naturel en solution est de 3.8 et, dans ces condtions, elle présente deux charges positives. En solution, elle est instable à température ambiante à pH=7 et, à température plus élevée, à partir de pH=5 [59].

La charge de la thiamine évolue en fonction du pH. La formule et les pKa sont donnés **Figure 2-6 [59]** :

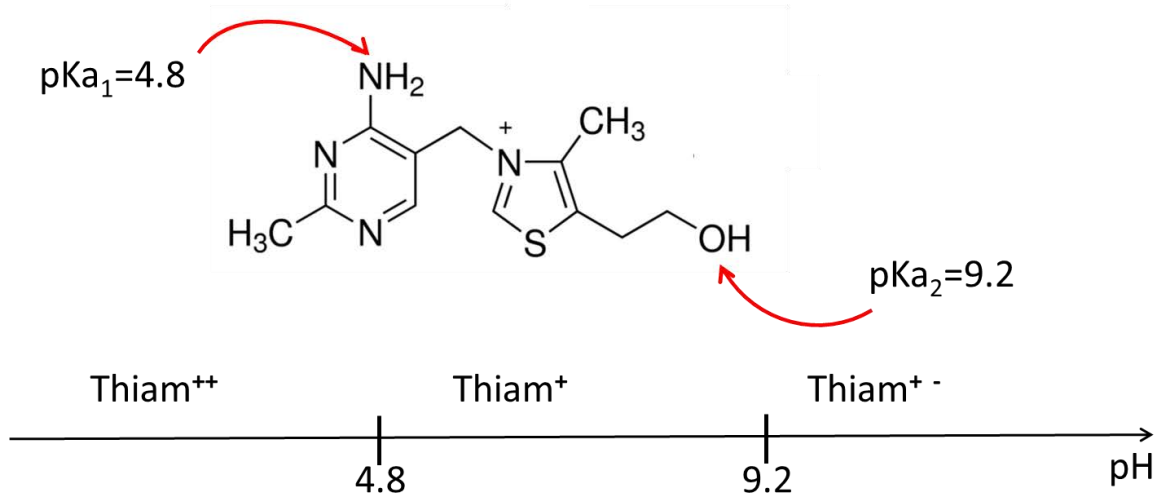


Figure 2-6 : Formule et pKa de la thiamine

II.2. Solutions filtrées

Les mélanges de solvant sont filtrés seuls dans un premier temps puis en présence des sels ou des molécules organiques.

II.2.1. Mélange binaire de solvant : eau/alcool

Dans la littérature, les données caractéristiques (viscosité, constante diélectrique, volume molaire,...) des mélanges eau/alcool sont présentées en fonction de la fraction molaire, de la fraction volumique ou de la concentration en alcool ou en eau. Les relations permettant de calculer la fraction volumique et la concentration en alcool à partir de la fraction molaire ou inversement sont indiquées à suivre :

$$vol\%_{alcohol} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{mol\%_{alcohol}} - 1 \right) \times \frac{\rho_{alcohol}}{\rho_{water}} \times \frac{M_{water}}{M_{alcohol}}} \quad (\text{eq. 2-2})$$

$$[alcohol] = \frac{\rho_{mix} \times mol\%_{alcohol}}{M_{mix}} \quad (\text{eq. 2-3})$$

$$\rho_{mix} = \rho_{alcohol} \times vol\%_{alcohol} + \rho_{water} \times (1 - vol\%_{alcohol}) \quad (\text{eq. 2-4})$$

$$M_{mix} = M_{alcohol} \times mol\%_{alcohol} + M_{water} \times (1 - mol\%_{alcohol}) \quad (\text{eq. 2-5})$$

Avec :

M : masse molaire

ρ : masse volumique

La **Figure 2-7** représente la concentration en alcool en fonction du % volumique d'alcool. La droite de régression linéaire pour chaque mélange permet de retrouver facilement la concentration à partir de la fraction volumique ou inversement.

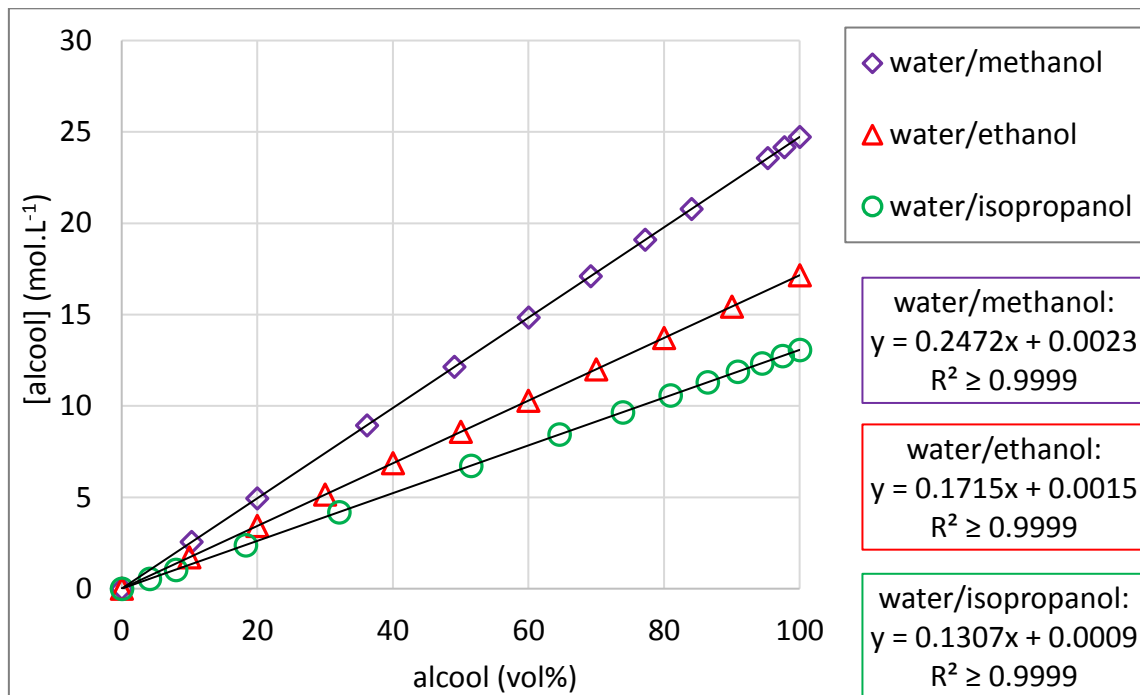


Figure 2-7 : Concentration en alcool en fonction du pourcentage volumique d'alcool

Différentes propriétés du mélange eau/alcool varient en fonction du % et de la nature de l'alcool :

- **Variation de la viscosité du solvant**

Le mélange eau/alcool est un mélange non idéal. Ainsi la variation de sa viscosité n'est pas une relation linéaire avec sa fraction molaire d'alcool. La viscosité des mélanges eau/alcool en fonction de la fraction molaire est représentée **Figure 2-8 [20–22]**.

Les **Figures 2-9 et 2-10** représentent la viscosité en fonction de la fraction volumique en alcool, jusqu'à 100 vol% d'alcool et 30 vol% (gamme choisie dans cette étude) respectivement.

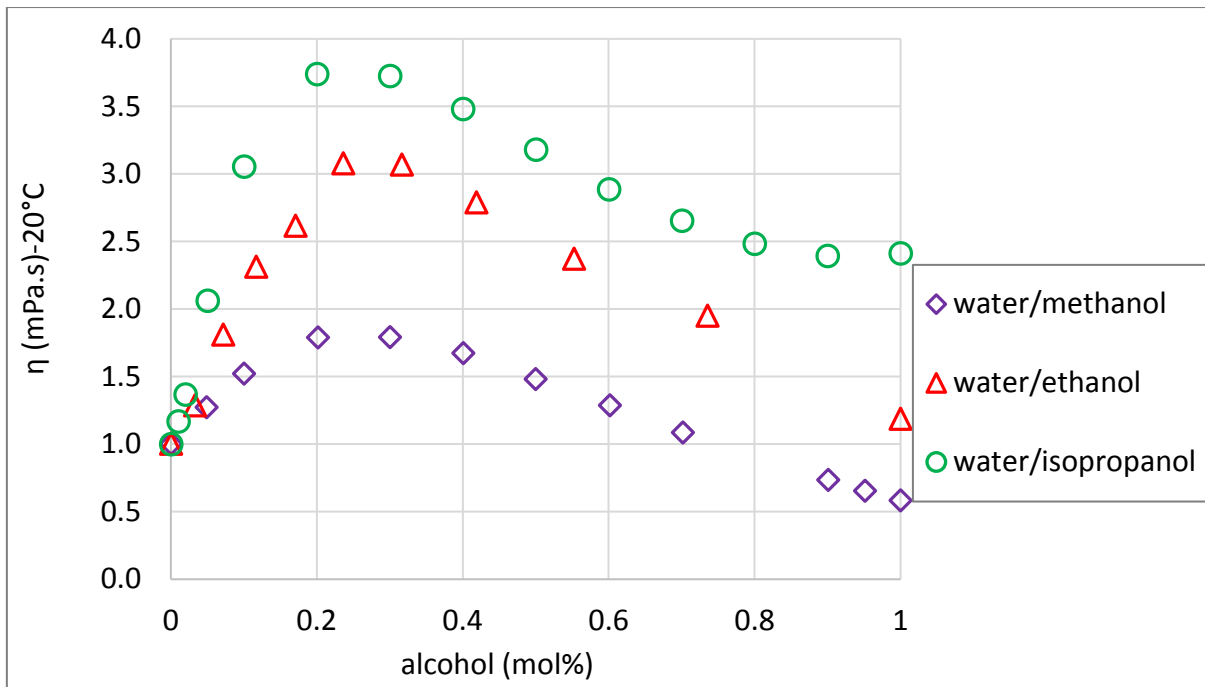


Figure 2-8 : Viscosité du solvant en fonction de la fraction molaire d'alcool [20–22]

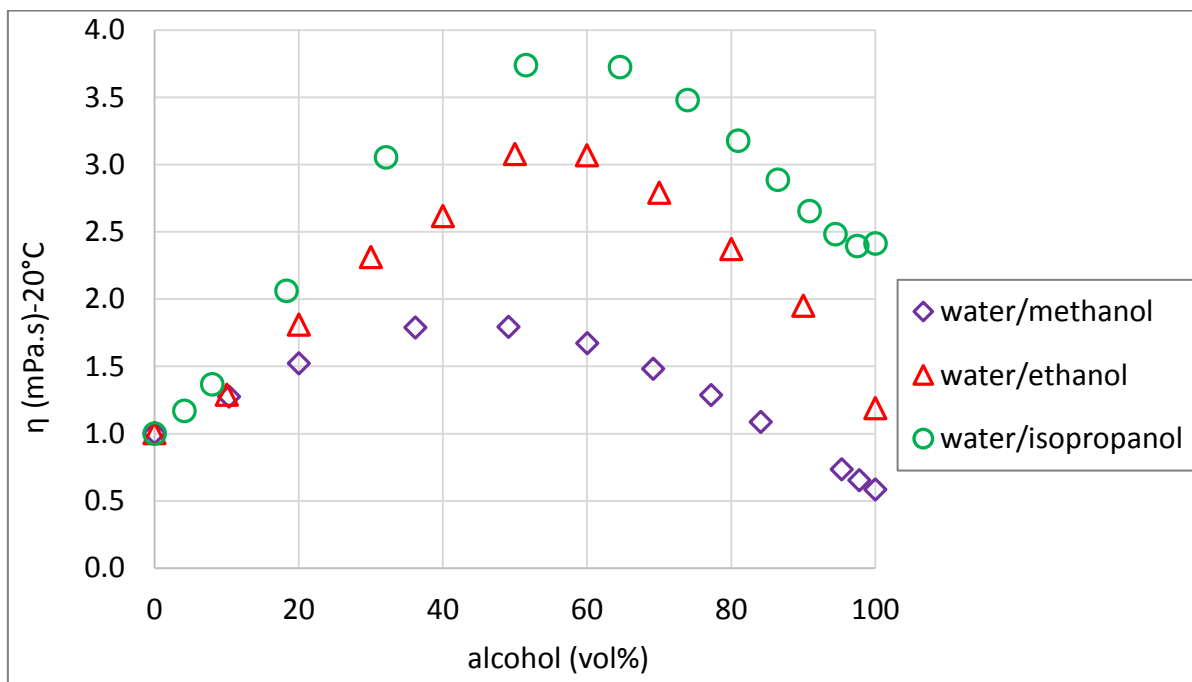


Figure 2-9 : Viscosité en fonction du pourcentage volumique d'alcool [20–22]

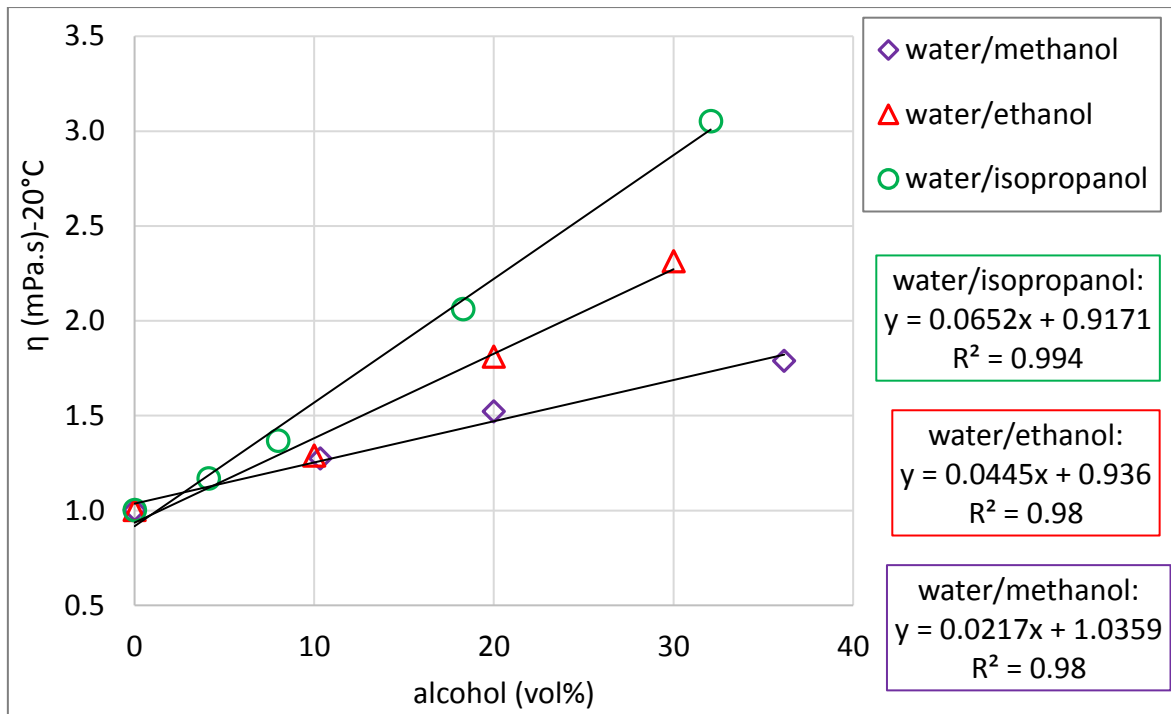


Figure 2-10 : Viscosité en fonction du pourcentage volumique d'alcool [20–22]

Pour des teneurs comprises entre 0 et 30% en alcool environ, la viscosité augmente linéairement avec la teneur en alcool.

La viscosité dépend de la température. Les variations de viscosité des différents mélanges eau/alcool étudiés en fonction de la température sont présentées dans les **Figures 2 – 11, 2-12 et 2-13**:

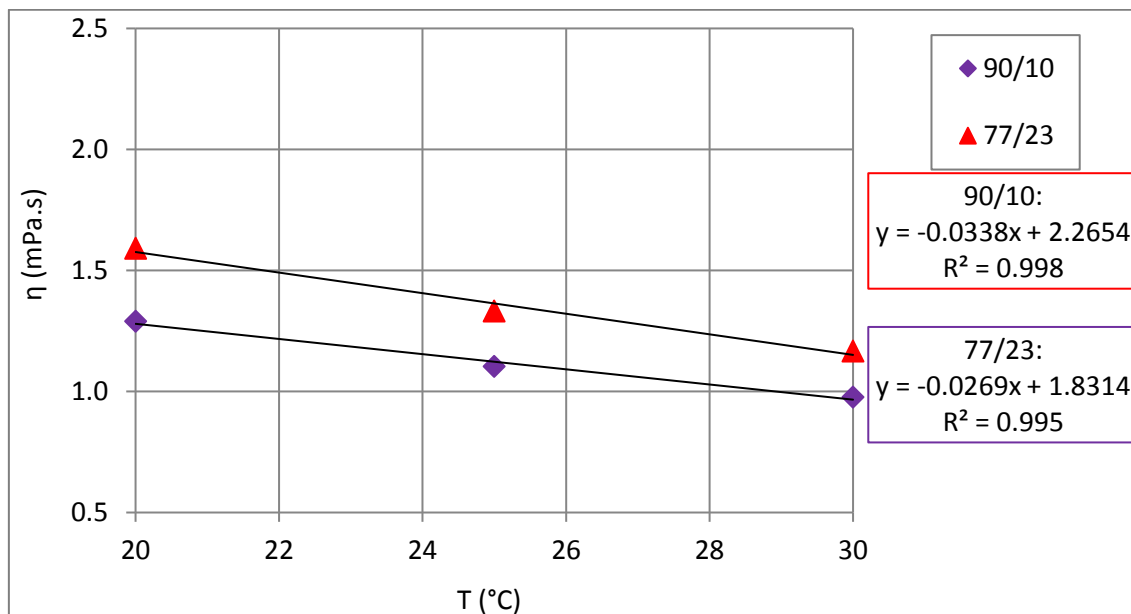


Figure 2-11 : Variation de la viscosité des mélanges eau/méthanol en fonction de la température [21]

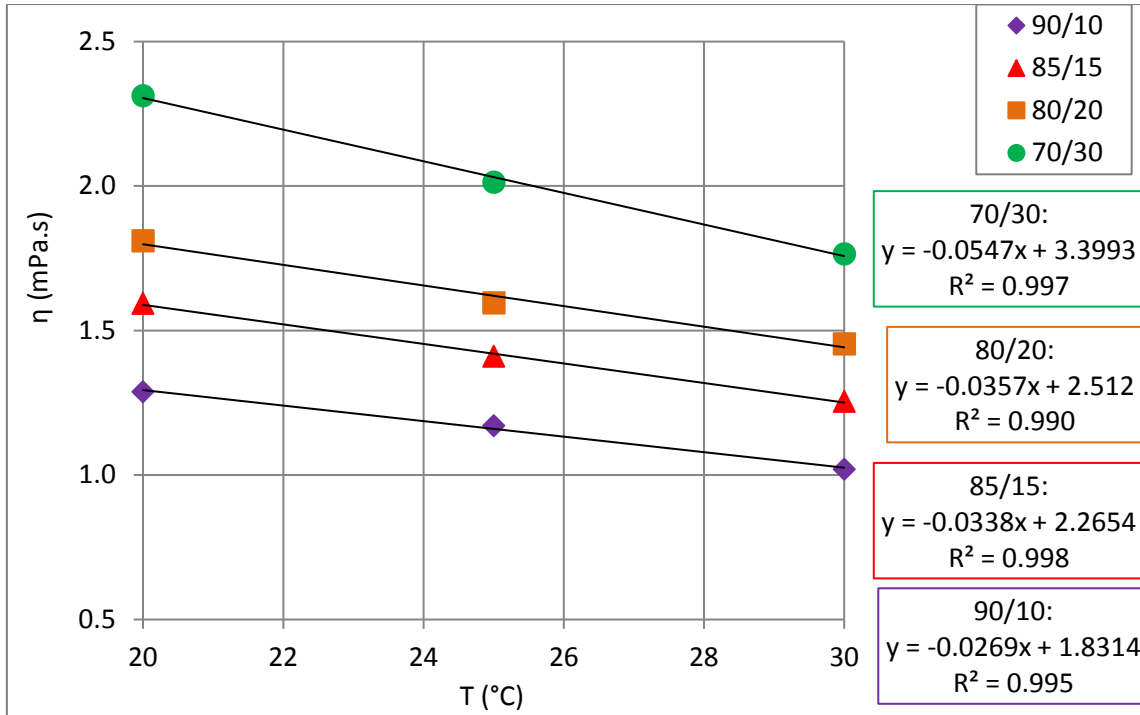


Figure 2-12 : Variation de la viscosité des mélanges eau/éthanol en fonction de la température [20]

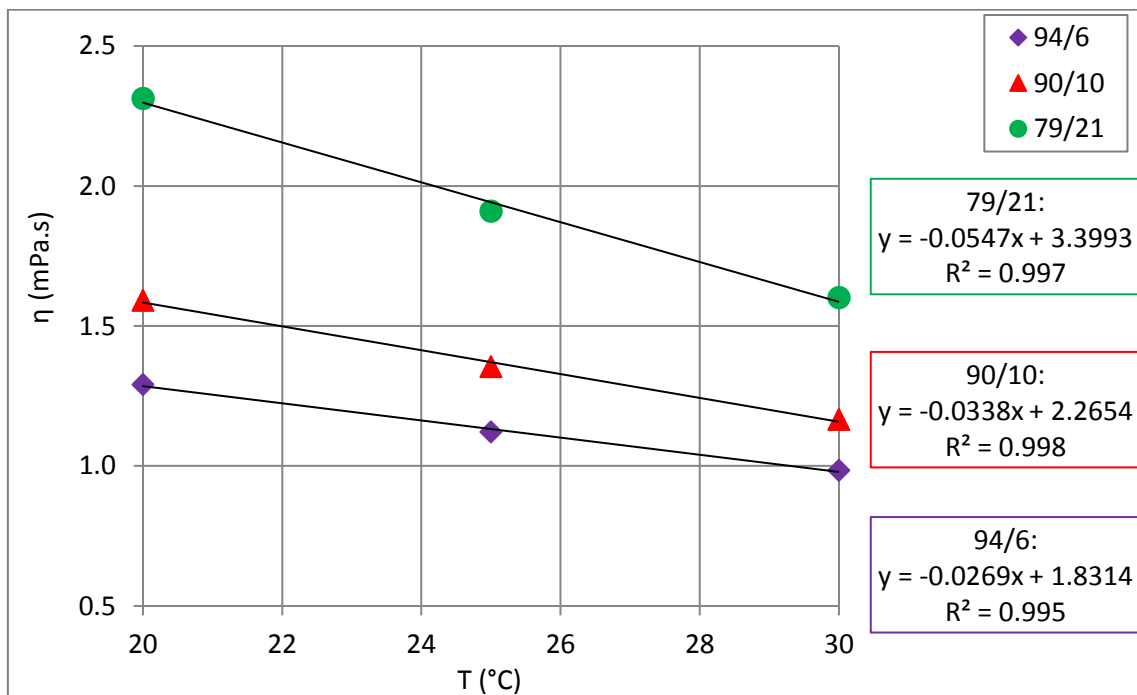


Figure 2-13 : Variation de la viscosité des mélanges eau/isopropanol en fonction de la température [22]

- Variation de la tension surface du solvant

Les valeurs de tension surface des différents mélanges eau/alcool sont présentées **Figures 2-14 et 2-15**:

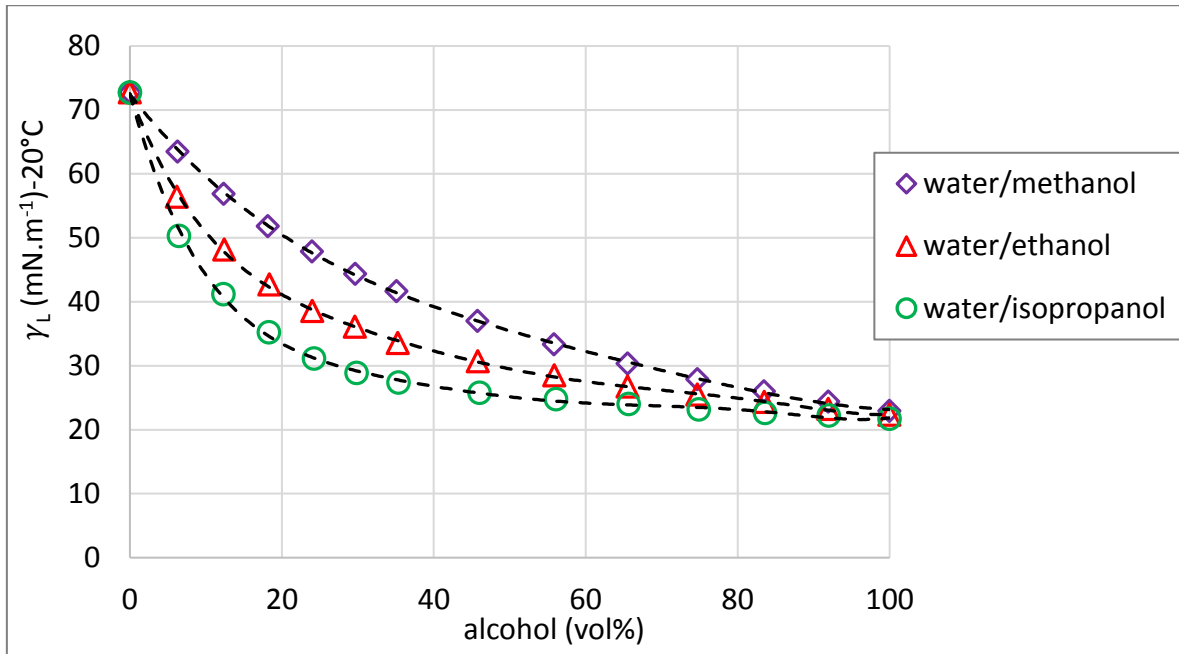


Figure 2-14 : Tension surface en fonction du pourcentage volumique d'alcool [33]

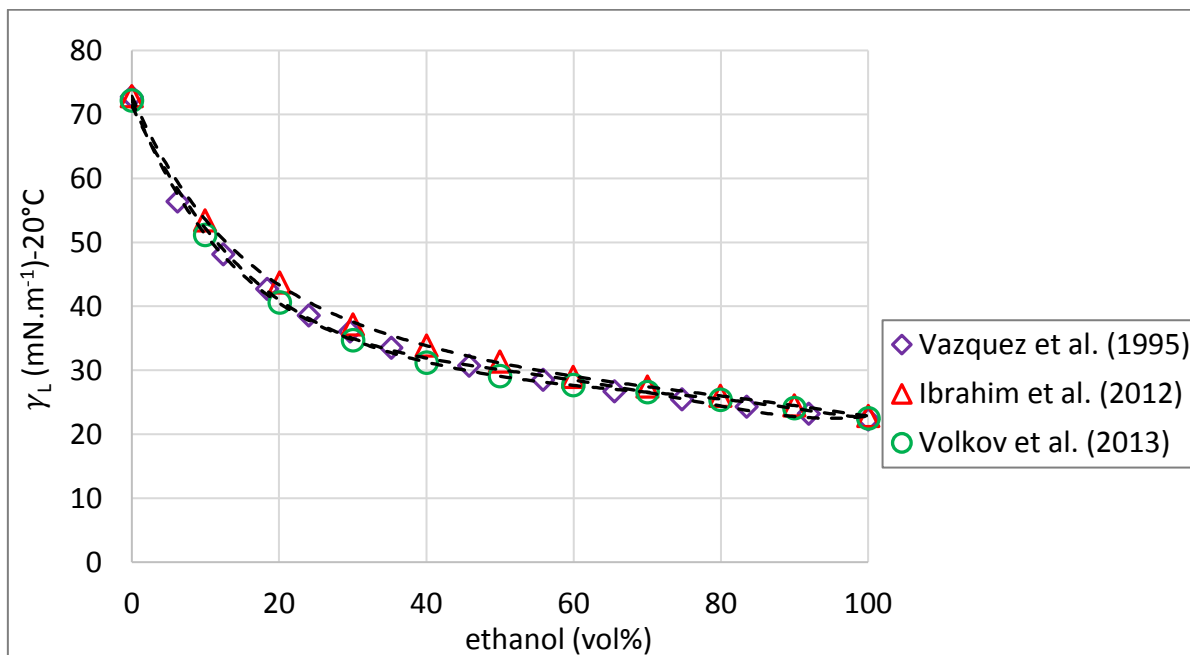


Figure 2-15 : Tension de surface des mélanges eau/éthanol en fonction du %vol en alcool selon différents auteurs [20,33,60]

- Variation du volume molaire du solvant

Le volume molaire du mélange de solvant est calculé avec l'équation (2-6) en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$V_m = x_{\text{water}}V_{m,\text{water}} + x_{\text{ethanol}}V_{m,\text{ethanol}} \quad (\text{eq. 2-6})$$

Les valeurs de V_m obtenues sont présentées Figures 2 - 16 et 2 - 17.

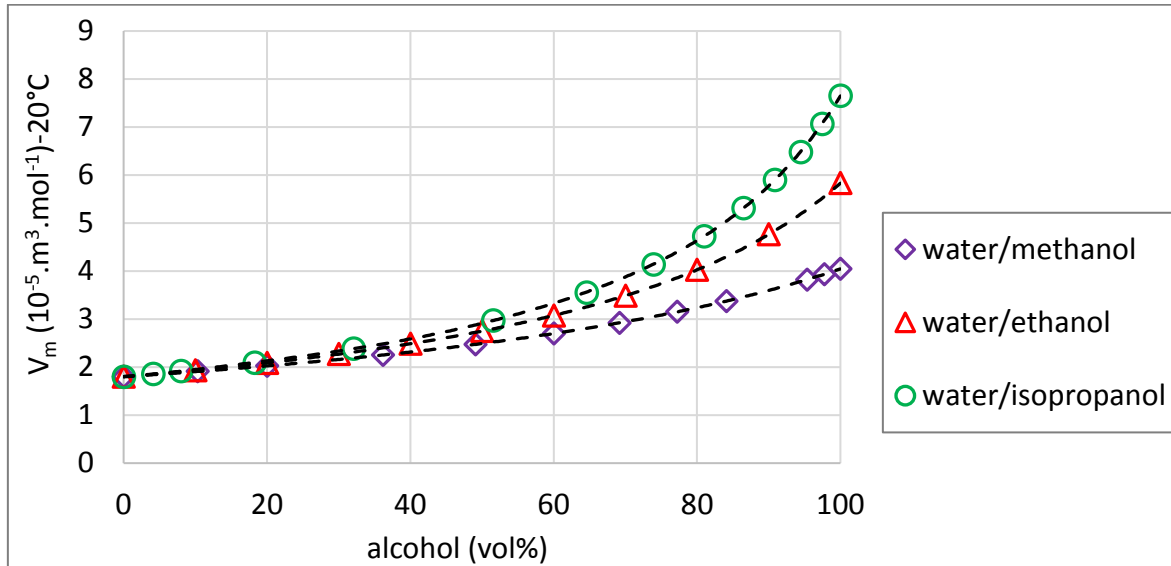


Figure 2-16 : Volume molaire calculé selon l'équation (2-6) en fonction de pourcentage volumique en alcool

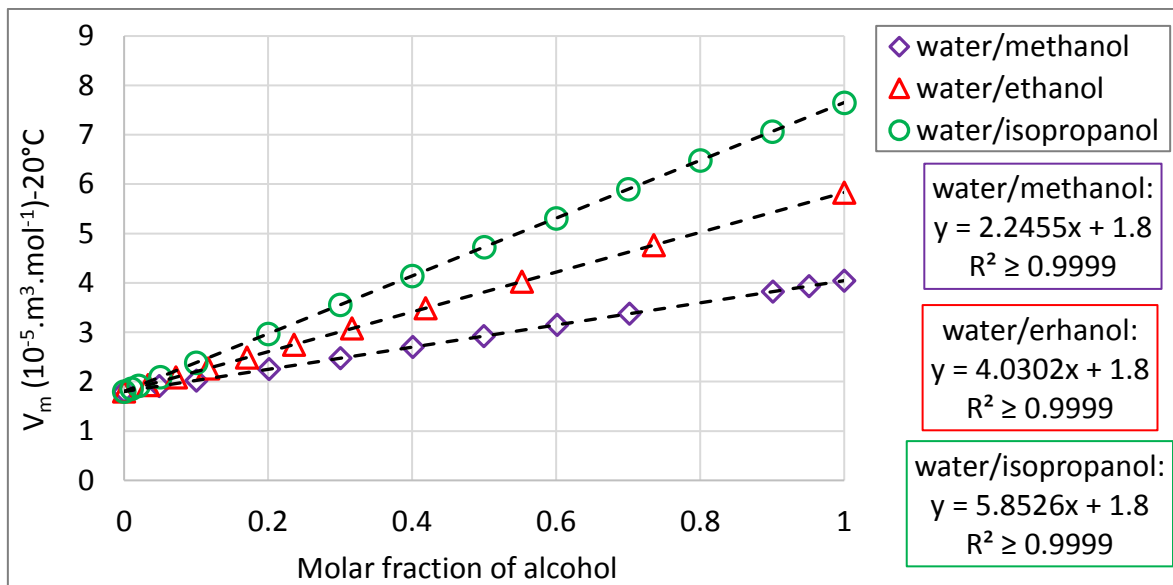


Figure 2-17 : Volume molaire calculé selon l'équation (2-6) en fonction de la fraction molaire en alcool

- Variation de paramètre Hilderbrand

L'équation proposée par Vandezande [61] a été utilisé par Soroko *et al.* (2011) et Miyagi *et al.* (2012) [62,63] pour déterminer le δ des mélanges eau/éthanol. Les valeurs obtenues pour les mélanges

eau/éthanol coïncident avec les valeurs mesurées expérimentalement par Romero [64]. Ainsi, dans notre étude, pour les mélanges eau/méthanol et eau/isopropanol, nous utiliserons la même équation pour calculer δ .

$$\delta_{water/alcohol} = \frac{x_{water} \times V_{m,water} \times \delta_{water} + x_{alcohol} \times V_{m,alcohol} \times \delta_{alcohol}}{x_{water} \times V_{m,water} + x_{alcohol} \times V_{m,alcohol}} \quad (\text{eq. 2-7})$$

Avec :

x_{water} et $x_{alcohol}$: fractions molaires en eau et en alcool, respectivement.

$V_{m,water}$ et $V_{m,alcohol}$: volumes molaires de l'eau et de l'éthanol, respectivement.

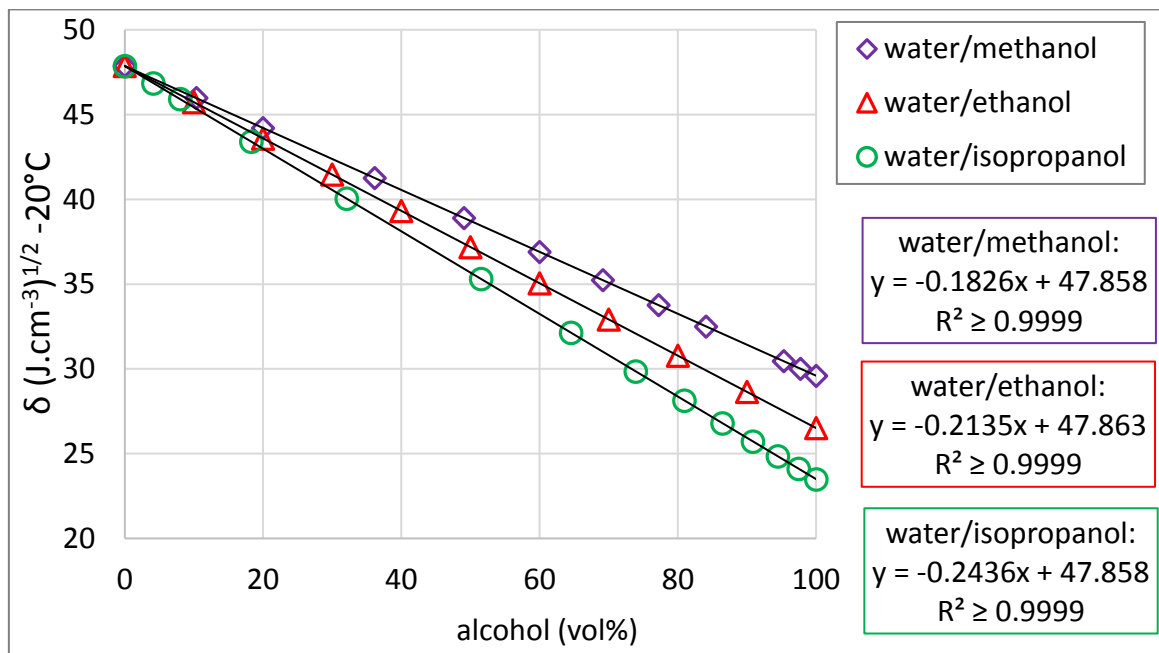


Figure 2-18 : Paramètre de Hildebrand calculé selon l'équation (2-7) en fonction du pourcentage volumique en alcool

- **Variation des constantes diélectriques relatives**

Les valeurs des constantes diélectriques relatives [23] en fonction du %vol et de la nature de l'alcool sont reportés sur la **Figure 2-19** :

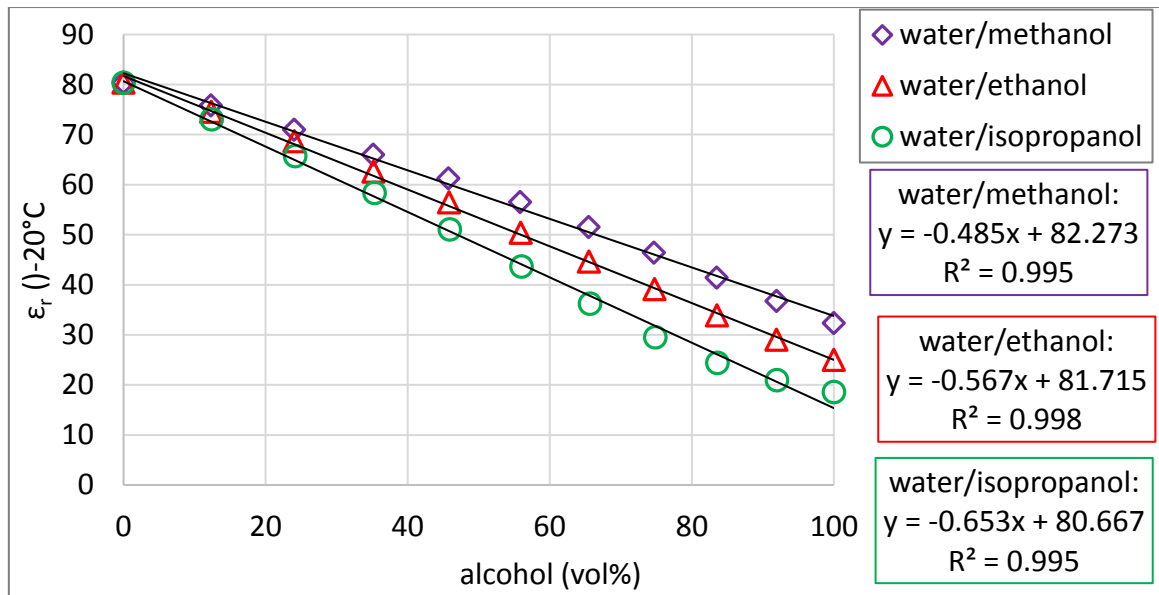


Figure 2-19 : Constantes diélectriques relatives en fonction du pourcentage volumique d'alcool [23]

L'étude préliminaire sur le transfert de solvants a été réalisée avec des mélanges eau/alcool à pH naturel ($\text{pH}=5.7\pm 0.1$) :

- eau/méthanol v/v = 100/0, 90/10, 77/23
- eau/éthanol v/v = 100/0, 90/10, 85/15, 80/20, 70/30
- eau/isopropanol v/v = 100/0, 94/6, 90/10, 79/21

Les propriétés des mélanges eau/alcool utilisés : viscosité η , constant diélectrique relative ϵ_r , paramètre de solubilité de Hildebrand δ , volume molaire V_m , tension surface γ_L sont données dans le **Tableau 2-7**.

Tableau 2-7 : Propriétés des mélanges eau/alcool

Eau/alcool v/v	[alcool] (mol.L ⁻¹)	η (mPa.s) - 20 °C	ϵ_r - 20°C	δ (J.cm ⁻³) ^{1/2}	V_m (10 ⁻⁵ .m ³ .mol ⁻¹)	γ_L (10 ⁻³ .N.mol ⁻¹)	
Eau/ methanol	90/10	2.55	1.289	77.28	45.98	1.91	59.51
	77/23	5.71	1.593	71.07	43.64	2.06	48.10
Eau/ ethanol	90/10	1.72	1.289	76.05	45.73	1.93	54.40
	85/15	2.57	1.593	73.21	44.66	2.01	47.76
	80/20	3.43	1.811	70.38	43.59	2.09	42.73
	70/30	5.15	2.313	64.71	41.46	2.27	37.52
Eau/ isopropanol	94/6	0.75	1.289	76.94	46.47	1.89	53.76
	90/10	1.35	1.593	73.94	45.35	1.95	44.74
	79/21	2.78	2.313	66.76	42.67	2.14	32.29

II.2.2. Sels inorganiques

NaCl et CaCl₂ ont été choisis pour étudier l'effet de l'interaction électrostatique. Pour comparer le transfert de ces deux sels, certaines filtrations ont été réalisées à même force ionique I qui est l'un des principaux facteurs influençant l'activité des ions en solution aqueuse. La force ionique est calculée selon l'équation 2-8 :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (\text{eq. 2-8})$$

Où C_i représente la concentration molaire de l'ion i et z_i sa valence

Les essais de filtrations ont été réalisés au pH naturel des solutions (pH=5.7±0.1). Les concentrations en NaCl choisies sont 1.7, 8.6, 17.1, 100 et 1000 mM. Les concentrations en CaCl₂ choisies sont 2.9 et 33 mM ; elles correspondent à une force ionique de 8.6 et 100 mM. Les filtrations ont été réalisées dans l'eau, l'eau/éthanol (v/v = 90/10, 80/20, 70/30) et l'eau/isopropanol (v/v = 79/21) (Tableau 2-8).

Tableau 2-8 : Essais filtrations avec sels inorganiques (NaCl, CaCl₂)

Sel		NaCl					CaCl ₂	
[sel] (mM)		1.7	8.6	17.1	100	1000	2.9	33
Force ionique I (mM)		1.7	8.6	17.1	100	1000	8.6	100
Eau	100/0	X	X	X	X	X	X	X
	90/10	pe	X	pe	pe	X	X	pe
Eau/éthanol	80/20	pe	X	pe	pe	X	X	pe
	70/30	X	X	X	X	X	X	X
Eau/isopropanol	79/21	pe	X	pe	pe	X	X	pe

pe = pas d'essais de filtrations

II.2.3. Solutés neutres

Pour étudier l'effet stérique, des solutés neutres (glycol, glucose, PEG200, PEG400) ont été étudiés à 5 mM dans l'eau et dans l'eau/éthanol 70/30, au pH naturel des solutions (pH=5.7±0.1).

La solution de glucose à 5 mM a été mise en solution avec NaCl ou CaCl₂ à deux forces ioniques I=8.6 et 100 mM dans l'eau/éthanol v/v 100/0, 90/10 et 70/30. La filtration a aussi été réalisée au pH naturel des solutions (pH=5.7±0.1).

II.2.4. Solutés organiques neutres

Deux pesticides ont été utilisés : le diuron et l'isoproturon. Ils ont la même masse molaire et une structure proche. Les essais de filtration ont été réalisés avec un pesticide seul à 0.02 mM ou un

mélange des deux à 0.02 mM chacun, dans l'eau, dans l'eau/éthanol 70/30 et dans l'eau/isopropanol 79/21, en présence ou non de sels (NaCl, CaCl₂) et au pH naturel des solutions (pH=5.7±0.1) (**Tableau 2-9**).

Tableau 2-9 : Essais filtrations avec pesticides

Solvant	Sans sels			Avec NaCl (I=8.6 mM)			Avec CaCl ₂ (I=8.6 mM)		
	100/0	70/30	79/21	100/0	70/30	79/21	100/0	70/30	79/21
Diuron	X	X	pe	X	X	pe	X	X	pe
Isoproturon	X	X	pe	X	X	pe	X	X	pe
Mélange	X	X	X	X	X	X	X	X	X

pe = pas d'essais de filtrations

II.2.5. Solutés organiques chargés

A pH naturel, la tropaeoline O est chargée négativement et la thiamine positivement. Les essais de filtration ont été menés pour une concentration de 1mM chacune dans l'eau, l'eau/éthanol 70/30, à pH naturel ou ajusté avec HCl ou NaOH (**Tableau 2-10**).

Tableau 2-10 : Essais filtrations avec les solutés organiques chargées

Milieu	100/0	70/30
Thia++, pH Nat =3.8	X	X
Thia+, pH Ajust =7	X	X
Trop-- PUR, pH Nat=7	X	X
Trop- PUR, pH Ajust=3.8	X	X

III. Nanofiltration

III.1. Pilote

Le pilote de filtration tangentielle utilisé dans ce travail résulte de l'assemblage d'un appareil Millipore Proscale et d'un module plan de filtration SEPA CF II (Osmonics). Ce pilote est constitué de :

- un réservoir d'une capacité de 12 L.
- une pompe
- un capteur de température.

- deux capteurs de pressions placés à l'entrée et à la sortie du module de filtration permettant de mesurer la pression transmembranaire.
- deux vannes de contre-pression.
- deux vannes de purges permettant d'évacuer la solution d'alimentation.
- une pompe volumétrique
- un échangeur thermique.
- un module plan avec une surface efficace de membrane de 138 cm² avec :
 - côté rétentat : deux cales de 2 mil et 10 mil
 - côté perméat : deux espaceurs de 3 mil

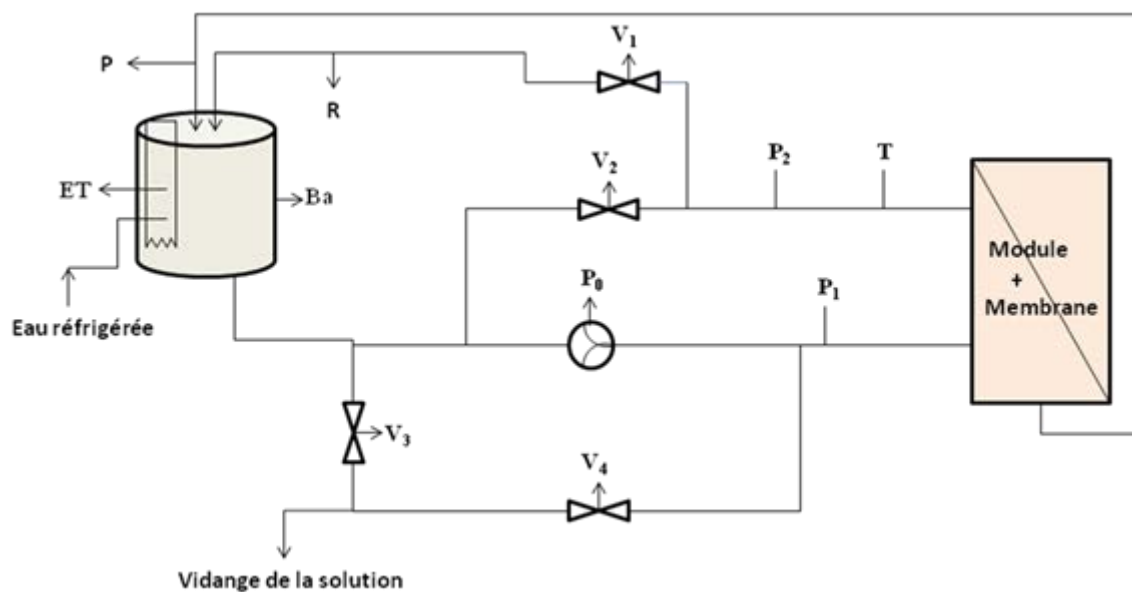


Figure 2-20 : Représentation schématique du pilote de filtration

(Ba : bac d'alimentation, R : rétentat, P : perméat, V3, V4: vanne de purge, V2 : vanne contre-pression, V1 : vanne de régulation de la pression, P1, P2: capteurs de pressions, T : capteur de température, P0 : pompe, ET : échangeur thermique)

Il fonctionne dans cette étude en mode batch avec un retour total du perméat vers le bac d'alimentation pour simuler une alimentation continue de la membrane.

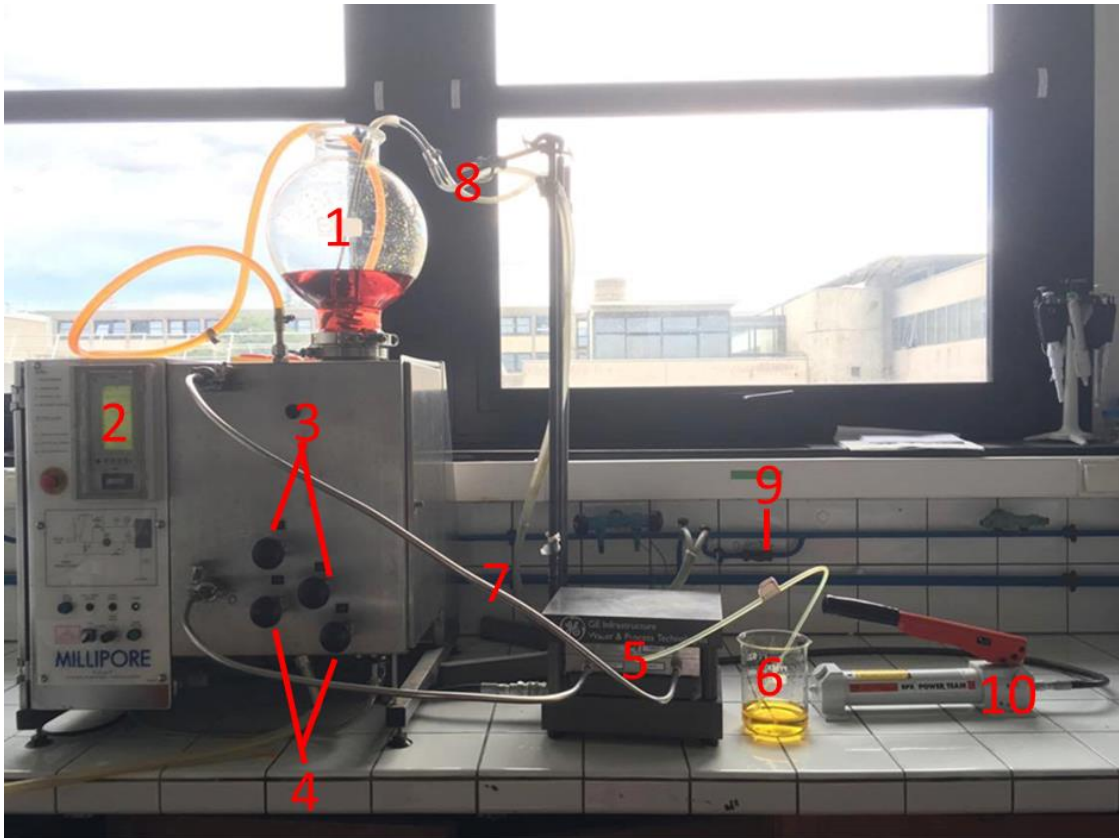


Figure 2-21 : Pilote Millipore équipé d'un module plan Osmonics

(1. Bac d'alimentation, 2. Afficheur de température et de pression, 3. Vannes de contre-pression, 4. Vannes d'évacuation, 5. Module plan, 6. Sortie de perméat, 7. Sortie de rétentat, 8. Echangeur thermique, 9. Alimentation en eau réfrigérée, 10. Pompe hydraulique manuelle).

La membrane est insérée dans le module plan (**Figure 2-22**). La température est réglée manuellement en variant le débit d'eau réfrigérée ($T = 14^{\circ}\text{C}$) du réseau universitaire qui circule dans un serpentin situé dans le bac d'alimentation.

Les espaceurs et le promoteur de turbulence (de référence GE Osmonics) sont placés de part et d'autre de la membrane pour améliorer le transfert et permettre une collecte uniforme côté perméat (**Figure 2-24**). La présence de l'espaceur dans le canal réduit le volume de vide et le diamètre hydraulique et donc augmente la vitesse de circulation effective [65]. Les propriétés de l'espaceur sont présentées dans la **Figure 2-24** et le **Tableau 2-11**.

Tableau 2-11: Propriétés de l'espaceur

Épaisseur de l'espaceur h_{SP} (mm)	1.2
Épaisseur du filament d_F (mm)	0.7
Longueur de maille l_m (mm)	3
Porosité ϵ	0.75
Surface spécifique de l'espaceur S_{VSP} (mm^{-1})	5.71

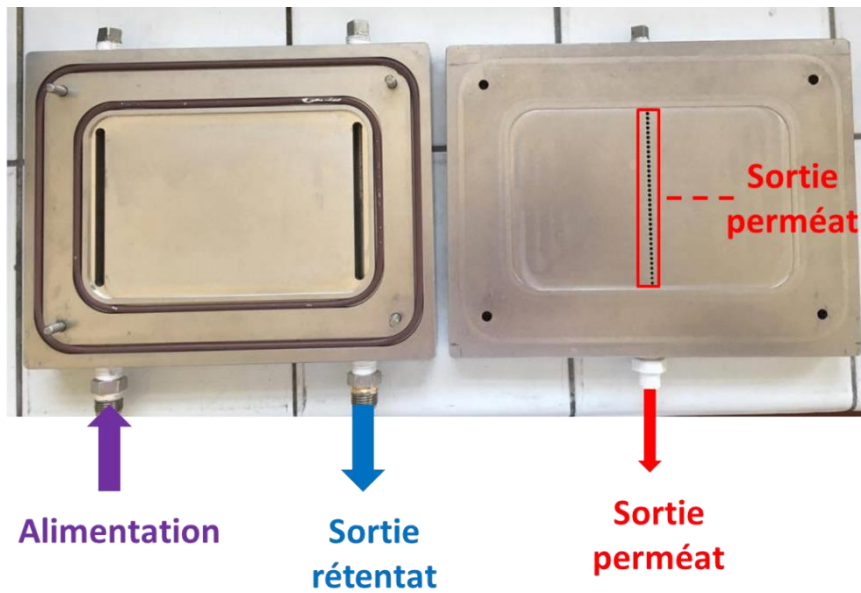


Figure 2-22: Module plan Osmonics

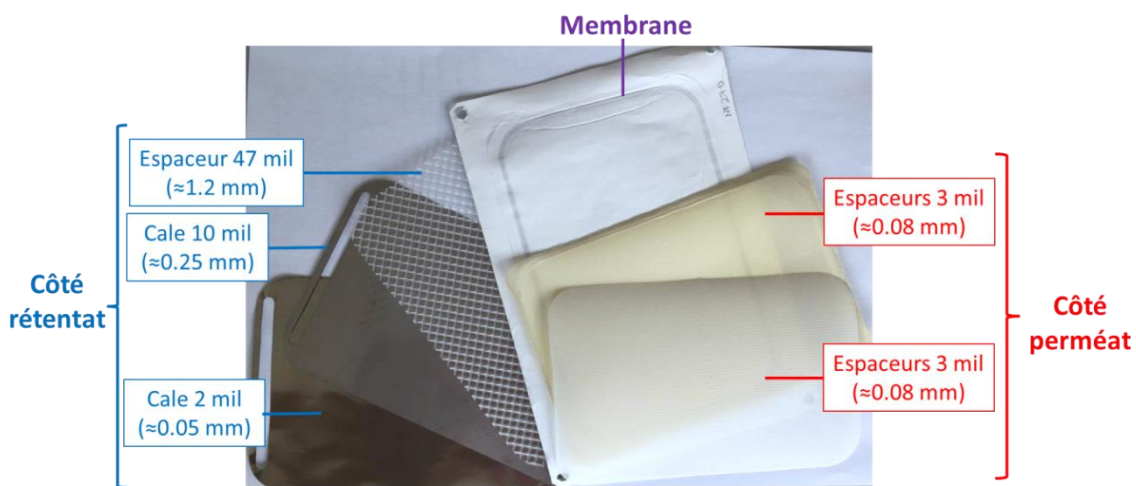


Figure 2-23 : Espaceurs et promoteur de turbulence dans le module SEPA CF II (Osmonics)

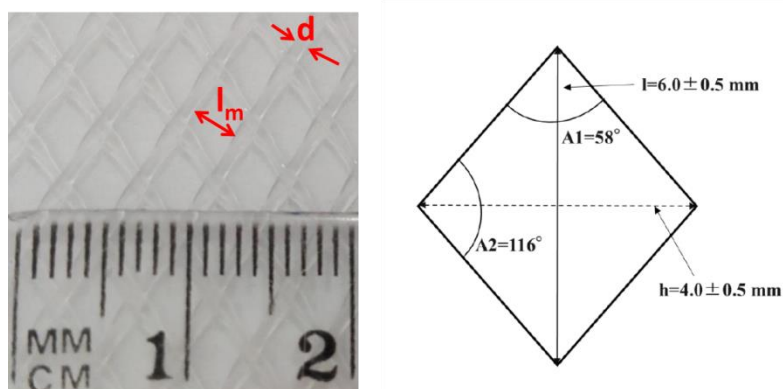


Figure 2-24 : Caractéristiques géométriques d'un espaceur [65,67]

En général, la pression transmembranaire est égale à la pression dans le rétentat moins la pression dans le perméat **(eq. 2-9)**.

$$TMP = P_{retentate} - P_{permeate} \quad \text{(eq. 2-9)}$$

Les pressions dans le rétentat et perméat peuvent être exprimées en fonction de la pression atmosphérique **(eq. 2-10)**

$$TMP = (P_{retentate}^{relative} + P_{atm}) - (P_{permeate}^{relative} + P_{atm}) \quad \text{(eq. 2-10)}$$

Dans le cas de ce pilote et aussi dans la plupart des cas de filtration membranaire, la pression relative du perméat est nulle car le perméat est ouvert à l'air libre. Par conséquent, la TMP est égale à la pression relative dans le rétentat et à la moyenne entre la pression entrée et sortie du rétentat.

$$TMP = \frac{P_{rétentat}^{entrée} + P_{rétentat}^{sortie}}{2} = \frac{P_1 + P_2}{2} \quad \text{(eq. 2-11)}$$

Avec :

P_1 : pression à l'entrée du module plan

P_2 : pression à la sortie du module plan.

III.2. Hydrodynamique

Les conditions hydrodynamiques influencent les performances de filtration [68,69]. Le nombre de Reynolds (Re) est un paramètre représentatif des conditions hydrodynamiques. Le nombre de Reynolds est un paramètre simple et couramment utilisé pour comparer l'hydrodynamique.

$$Re = \frac{\rho \times v \times d_H}{\eta} \quad \text{(eq. 2-12)}$$

Avec :

ρ : masse volumique de solution filtrée (kg.m^{-3})

v : vitesse d'écoulement du liquide en veine libre (m.s^{-1})

d_H : diamètre hydraulique (m)

η : viscosité (Pa.s)

Dans cette étude, les filtrations se font dans l'eau et différents mélanges eau/alcool. Ce sont donc la viscosité et la masse volumique du solvant correspondant qui sont utilisés dans le calcul **(eq. 2-12)**.

Le diamètre hydraulique peut être calculé selon l'équation **(2-13)** qui est valable pour un canal plat avec espaceur [66,70] :

$$d_H = \frac{4 \times \varepsilon}{\frac{2}{h} + (1 - \varepsilon) \times S_{VSP}} \quad (\text{eq. 2-13})$$

Avec :

ε : porosité

S_{VSP} : surface spécifique de l'espaceur (m^{-1})

Ainsi, dans les conditions de cette étude, d_H est de 0.97 mm.

La vitesse d'écoulement tangentiel à la membrane v dépend du débit de rétentat Q et de la géométrie de la cellule mais aussi du type d'espaceur utilisé. Elle a ici été déterminée avec l'équation (2-14) :

$$v = \frac{Q}{S} = \frac{Q}{L \times V} \quad (\text{eq. 2-14})$$

Avec :

Q : débit volumique (L.h^{-1})

S : section d'écoulement tangentielle de la veine liquide (m^2)

L : largeur de la veine liquide ($L=0.095 \text{ m}$)

V : épaisseur de la veine liquide ($V=0.0019 \text{ m}$)

Pour toutes les expériences de filtration, le débit volumique d'alimentation est ajusté à $300 \pm 10 \text{ L.h}^{-1}$ et est calculé selon :

$$Q = \frac{m}{\Delta t \times \rho} \quad (\text{eq. 2-15})$$

Avec :

ρ : masse volumique (g.L^{-1})

Δt : temps (s) nécessaire pour récupérer une masse m de solvant dans le côté perméat (g).

Comme le débit Q est fixée, la vitesse d'écoulement tangentiel v est constante et égale à $0.50 \pm 0.01 \text{ m.s}^{-1}$ pour les différentes filtrations.

Les nombres de Reynolds obtenus pour les différentes filtrations sont indiqués dans le **Tableau 2-12**

Dans les canaux vides et lisses, le flux est laminaire pour les nombres de Reynolds allant jusqu'à 2000 [71]. Cependant, le débit dans les canaux étroits obstrués devient instable à des nombres de Reynolds beaucoup plus petits, de l'ordre de la centaine plutôt que du millier milliers [72–75]. Donc, dans le cadre de cette étude, c'est un régime turbulent qui est en place.

Tableau 2-12 : Nombre de Reynolds pour les différents solvants

Eau/alcool v/v		Re
eau	100/0	482
eau/methanol	90/10	377
	77/23	300
eau/ethanol	90/10	345
	85/15	293
	80/20	254
	70/30	200
eau/isopropanol	94/6	371
	90/10	298
	79/21	201

III.3. Protocole de filtration

Quelque soit la filtration, le même protocole est appliqué. Toutes les expériences ont été réalisées à une température de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ dans une gamme de TMP entre 2 et 28 bar. Les différentes étapes expérimentales sont présentées **Figure 2-25**.

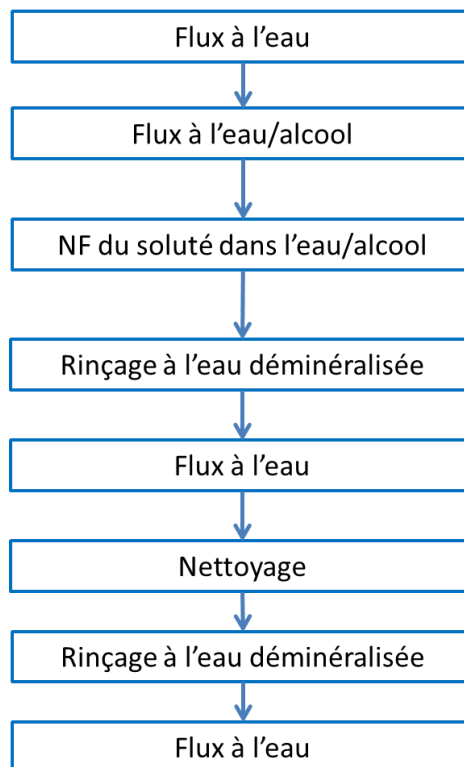


Figure 2-25 : Etapes de filtration

III.3.1. Conditionnement de la membrane

La membrane neuve est découpée aux dimensions de la cellule. Elle est rincée ensuite à l'eau déminéralisée pour éliminer en partie le produit de conservation sur la membrane. La membrane est ensuite compactée de 2 bar à 28 bar dans l'eau pour stabiliser le matériau. Le flux est mesuré régulièrement pendant le conditionnement. Lorsqu'il devient stable, le conditionnement préalable à la filtration peut être validé.

III.3.2. Flux au solvant

Dans un premier temps, l'eau déminéralisée circule au moins 30 minutes sous pression (à 4 bar) jusqu'à stabilisation du flux. Le flux à l'eau est mesuré (J_{water}) avant filtration des solutés. Ce flux va servir de référence. La précision sur ces mesures de flux est de 2%.

Au cours de nos filtrations, la température T peut varier de ± 1 °C par rapport à la température voulue (20°C). Quand le flux de perméat est mesuré à la température T, il est ensuite corrigé et ramené à la température de 20°C avec l'équation (2-16) :

$$J_T \times \eta_T = J_{20^\circ\text{C}} \times \eta_{20^\circ\text{C}} \quad (\text{eq. 2-16})$$

La correction de température est faite pour tous les mesures de flux.

Lors d'une filtration de solutés dans un mélange eau/alcool, le flux dans le mélange eau/alcool seul sera d'abord effectué pour obtenir $J_{\text{water/alcool}}$.

III.3.3. Filtration

Le montage est vidé (hormis le volume mort, 250 mL). 4 L de solution d'alimentation de concentration C0 (concentration initiale voulue pour la filtration) sont introduits dans le bac d'alimentation. La solution est ensuite mise en recirculation dans le pilote 5 min avant d'appliquer la pression afin d'homogénéiser sa composition (très légère dilution compte tenu du volume mort du pilote, de chasser les bulles d'air présentes dans le circuit et d'atteindre la concentration initiale dans le rétentat R0. Des échantillons de C0 et de R0 sont prélevés pour analyse afin de s'assurer de la concentration de la solution.

Ensuite, le système est mis sous pression. La solution filtrée recircule environ une heure à la première pression fixée. A chaque pression d'étude, après stabilisation des flux de perméat (30 minutes), ce dernier (J_p) et le débit de recirculation sont mesurés manuellement. Des échantillons de perméat et de rétentat sont prélevés (volume d'un échantillon est environ 30 mL). L'analyse de ces échantillons permet de déterminer la concentration et ainsi la rétention observée des solutés filtrés. Le pH des échantillons perméat et rétentat est également déterminé.

III.3.4. Rinçages, nettoyages et conservation la membrane

Après chaque expérience, la membrane est rincée rapidement 3 fois à l'eau déminéralisée (15 L). Ensuite, elle est rincée à l'eau déminéralisée pendant 20 min à 2.5 bar afin d'éliminer le colmatage réversible. La mesure du flux à l'eau est finalement effectuée pour vérifier la perméabilité de la membrane après ce rinçage.

En fonction des solutés utilisés, la méthode de nettoyage pourra être différente. Les caractéristiques des produits de nettoyage utilisés sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau 2-13 : Produits de nettoyage utilisés lors des essais de filtration.

Solutions	Fabricants	M (mol.L ⁻¹)	Pureté (%)
HCl	Fisher Scientific	36,46	37
NaOH (en pastilles)	Fisher Scientific	40	99,5 (pa)
P3-Ultrasil 10	Ecolab	-	-

Si la solution filtrée est un sel inorganique à force ionique élevé (100 ou 1000 mM), le nettoyage est nécessaire après le rinçage à l'eau déminéralisée. La procédure suivie est la suivante :

- Nettoyage à la soude à pH=10, à 3 bar pendant 20 min
- Rinçage rapide à l'eau déminéralisée (2x15 L)
- Nettoyage à l'acide chlorhydrique à pH=2, à 3 bar pendant 20 min
- Rinçage rapide à l'eau déminéralisée (3x15 L)
- Rinçage à l'eau déminéralisée jusqu'à obtention de la conductivité de l'eau déminéralisée côté rétentat et perméat (environ 20 min)

Si la solution filtrée contient des pesticides. La procédure de nettoyage est la suivante :

- Nettoyage avec de l'éthanol 30% (environ 4 L), à 3-4 bar pendant 30 min
- Rinçage rapide à l'eau déminéralisée (3x15 L)
- Rinçage à l'eau déminéralisée afin d'éliminer tous traces d'éthanol (environ 30 min)

Si la solution filtrée contient de tropaeoline O et de la thiamine. La procédure de nettoyage est la suivante :

- Nettoyage à l'Ultrasil 10 (environ 20 L) à 0.4 g.L⁻¹ à pH=11.4, à 18 bar pendant 30 min
- Rinçage rapide à l'eau déminéralisée (3x15 L)
- Rinçage à l'eau déminéralisée effectué jusqu'à l'obtention d'un pH neutre côté rétentat et perméat (environ 90 min)

Pour finir, un flux à l'eau (final) est mesuré afin de le comparer au flux initial et s'assurer que la membrane maintienne ses performances après la filtration de solutés.

A la fin de chaque expérience, la membrane reste dans le pilote, dans de l'eau déminéralisée, si son stockage de cette manière n'excède pas une nuit. Sinon, elle est retirée du pilote et conservée dans une solution de métabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) à 5 g.L^{-1} (**Tableau 2-14**) ou dans 30% éthanol afin d'éviter le développement de bactérien. Dans un premier temps, la membrane a été conservée dans métabisulfite, très utilisé pour conservé les membranes organiques. Néanmoins, malgré un rinçage à l'eau minutieux, la perméabilité des membranes ainsi conservées diminue toujours un peu (entre 5 et 10%).

Tableau 2-14 : Propriétés du produit de conservation des membranes

Solutions	Fabricants	Masse moléculaire (mol.L^{-1})	Pureté (%)
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	Acros organics	190,10	97

C'est pourquoi les membranes ont été conservées dans un mélange eau/éthanol 70/30. La membrane NF 270 étant plus réticules par rapport à d'autres membranes organiques, la conservation dans 30% éthanol n'a pas modifié sa structure (pas de gonflement). La conservation dans l'eau/éthanol 70/30 permet de retrouver rapidement la perméabilité de la membrane. Cette perméabilité diminue néanmoins avec l'usage, mais cette diminution est bien plus lente que lorsqu'on utilise le métabisulfite de sodium.

L'intégrité des membranes est régulièrement contrôlée au cours des essais de filtration en comparant leur perméabilité à l'eau à celle mesurée lors de leur première mise en service.

IV. Méthodes de caractérisation et d'analyse

Plusieurs méthodes d'analyse sont mises en œuvre afin de déterminer les concentrations des espèces dans les perméats et les rétentats des solutions d'étude (**Tableau 2-15**).

Tableau 2-15 : Les méthodes d'analyse utilisée

Filtration		Méthode analyse
Soluté	Solvant	
Alcool (méthanol, éthanol, isopropanol)	Eau/alcool	HPLC
Sels (NaCl, CaCl ₂)	Eau ou eau/alcool	Conductimètre
Solutés neutres (glycol, glucose, PEG200, PEG400) (force ionique I=0 ou 8.6 mM)	Eau	COT
	Eau/éthanol	Evaporation +HPLC
Solutés neutres (glycol, glucose, PEG200, PEG400) (force ionique I=100 mM)	Eau	Kit DCO
	Eau/éthanol	Evaporation + Kit DCO
Pesticide seule (diuron ou isoproturon)	Eau ou eau/alcool	UV
Pesticides en mélange (diuron et isoproturon)	Eau ou eau/alcool	HPLC
Molécules organique chargées (tropaeolin O ou thiamine)	Eau ou eau/éthanol	UV

IV.1. Spectre UV-visible

Les spectres UV-visible ont été réalisés avec un spectrophotomètre JASCO-V360. L'analyse UV a été réalisée pour les pesticides seuls (diuron, isoproturon) et les solutés neutres chargés (tropaeoline O, thiamine).

La relation entre la concentration (C) en solution et l'absorbance (Abs) suit la loi de Beer-Lambert (eq. 2-17).

$$Abs = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon_{molaire} \times l \times C \quad (\text{eq. 2-17})$$

Avec :

$\varepsilon_{molaire}$: coefficient d'extinction molaire

l : longueur du trajet optique

Les analyses ont été réalisées à la longueur d'onde du maximum de bande d'absorbance (**Tableau 2-16**). Les courbes d'étalonnage de Abs=f(concentration de soluté) pour les différents solutés sont présentées sur les **Figures 2 – 26, 2 – 27, 2 – 28 et 2 - 29**. Pour le diuron et l'isoproturon, la valeur de λ_{max} est constante. Pour la tropaeoline O et la thiamine, la valeur de λ_{max} évolue légèrement avec le solvant et la concentration de soluté. Elle varie beaucoup entre pH=7 (λ_{max} =417-427) et pH=3.8

(λ_{\max} =385-390) pour la tropaeoline O (Figure 2-30). Pour la thiamine, λ_{\max} est quasiment constante lorsque la concentration de thiamine varie. A pH=7, λ_{\max} varie entre 235 et 237 nm. A pH=3.8, λ_{\max} varie entre 233 et 235 nm.

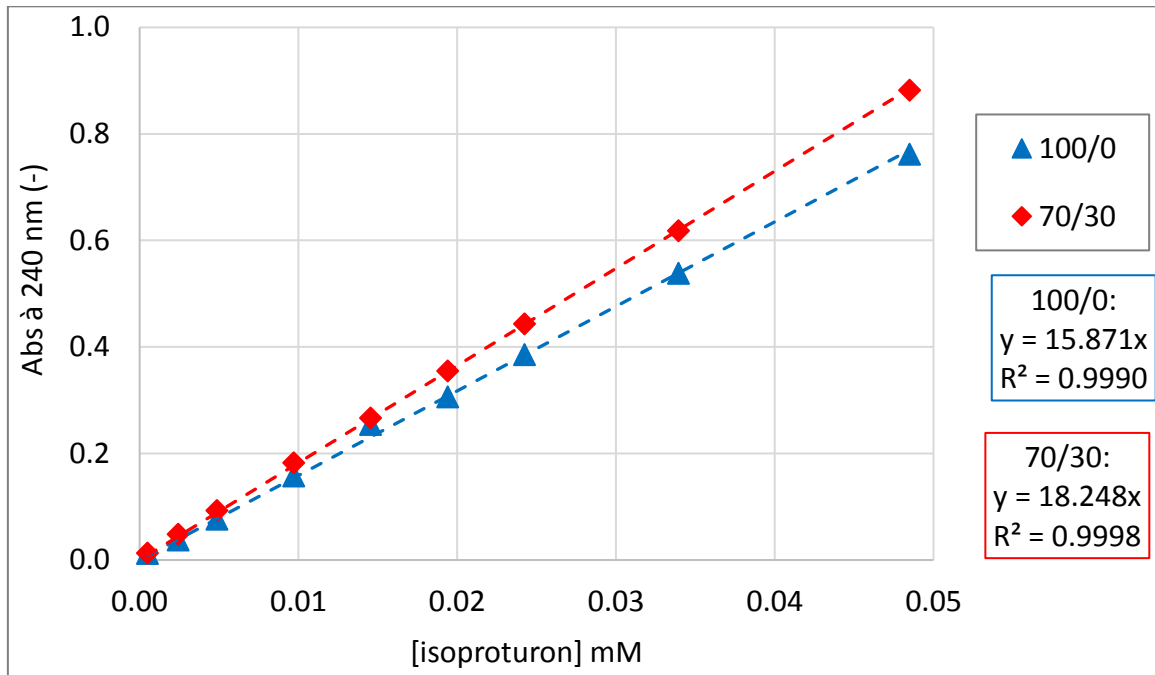


Figure 2-26 : Courbe d'étalonnage de l'isoproturon dans l'eau et dans l'eau/éthanol 70/30 en UV à 240 nm - ligne de base entre 520 et 700 nm

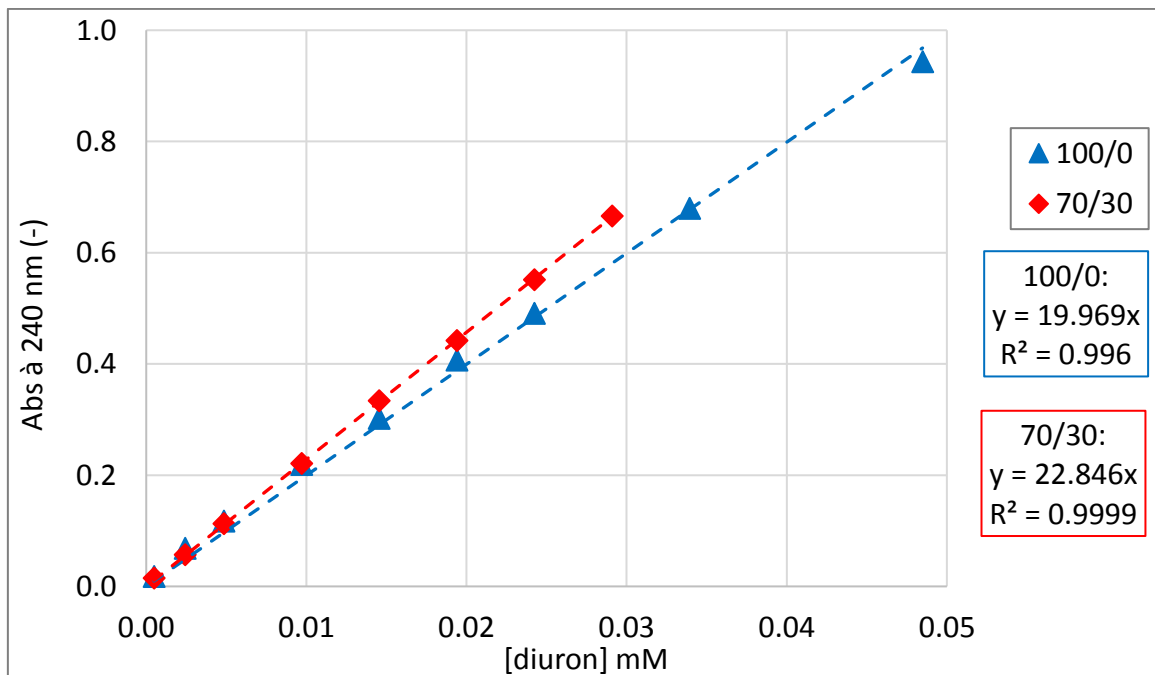


Figure 2-27 : Courbe d'étalonnage du diuron dans l'eau et dans l'eau/éthanol 70/30 en UV à 240 nm - ligne de base entre 520 et 700 nm

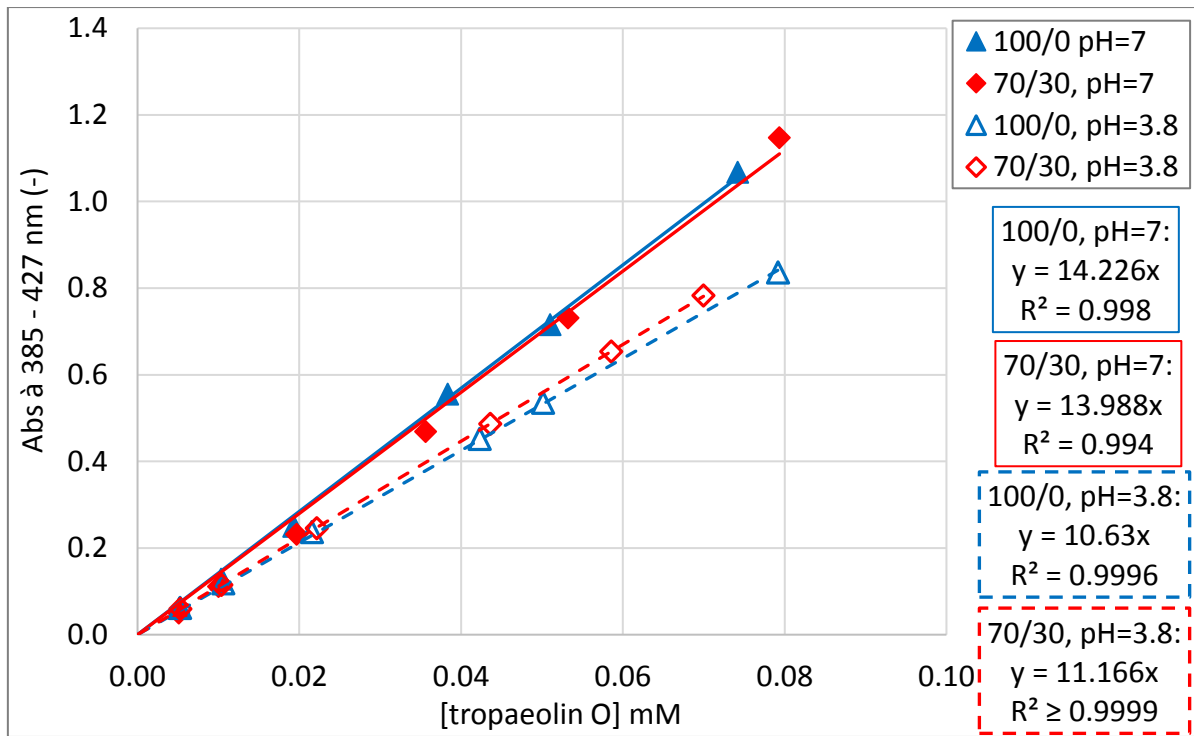


Figure 2-28 : Courbe d'étalonnage de la tropaeoline O dans l'eau et dans l'eau/éthanol 70/30 en UV à 385-427 nm - ligne de base entre 700 et 800 nm

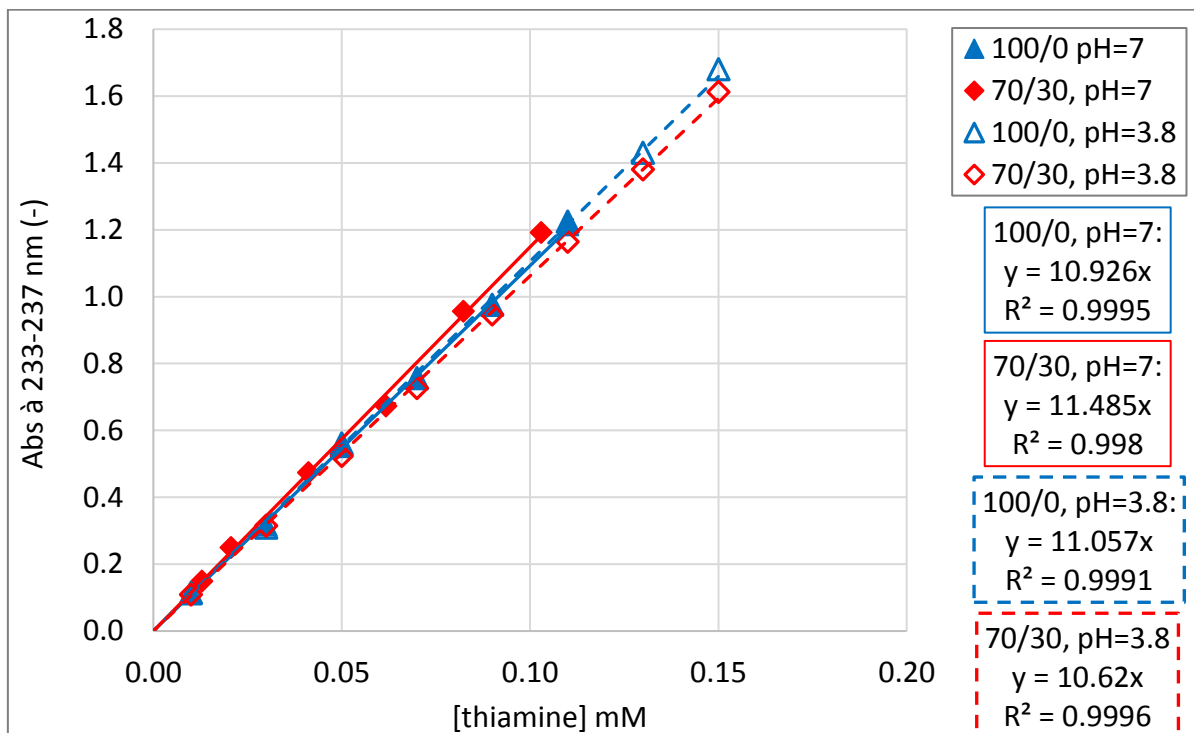


Figure 2-29 : Courbe d'étalonnage de la thiamine dans l'eau et dans l'eau/éthanol 70/30 en UV à 233-237 nm - ligne de base entre 700 et 800 nm

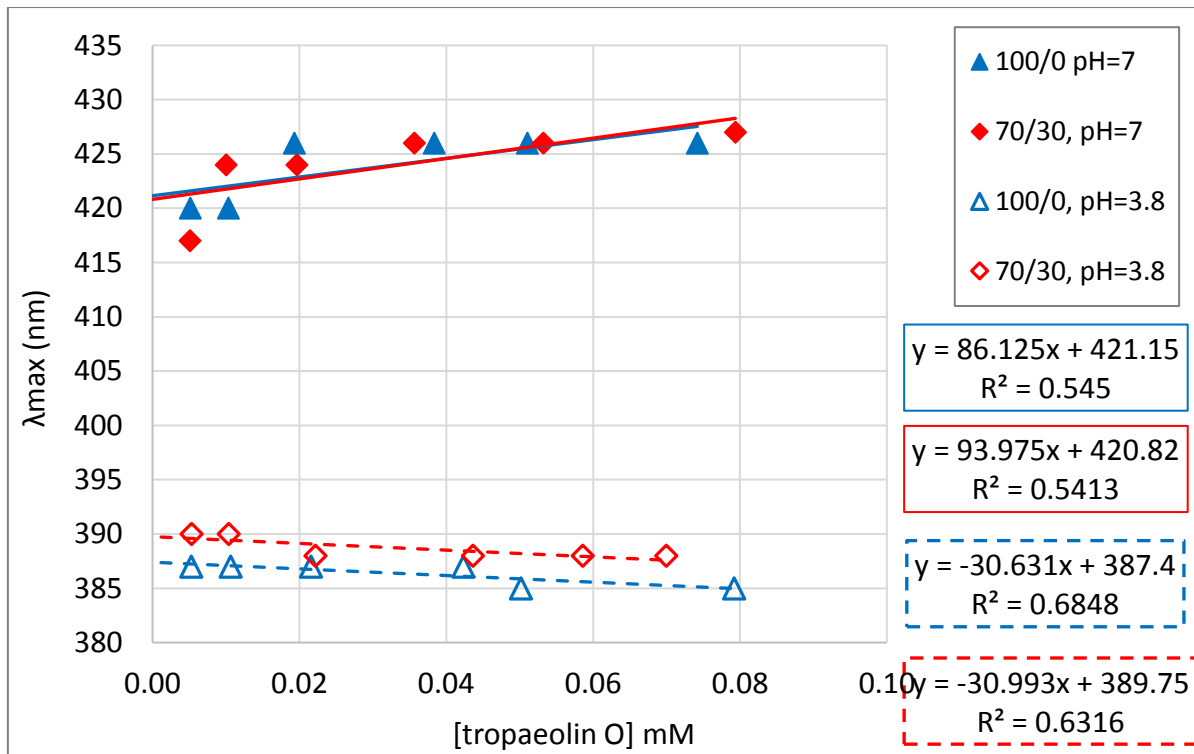


Figure 2-30 : Evolution de valeur du λ_{max} de la tropaeoline O dans l'eau et dans l'eau/éthanol 70/30 en UV à pH=7 et pH=3.8

L'allure des spectres obtenus pour le diuron, l'isoproturon, la tropaeoline O et thiamine sont présentés sur les Figures 2 – 31, 2 – 32, 2 - 33 et 2 - 34, respectivement. La précision des analyses est de $\pm 5\%$.

Tableau 2-16 : Analyse UV des différents solutés (diuron, isoproturon, tropaeoline O, thiamine)

Soluté	Longueur d'onde de travail (nm)	Ligne de base (nm)
Tropaéoline O	385-390 ou 417-427	700-800
Thiamine	233-237	700-800
Diuron	248	520-700
Isoproturon	240	520-700

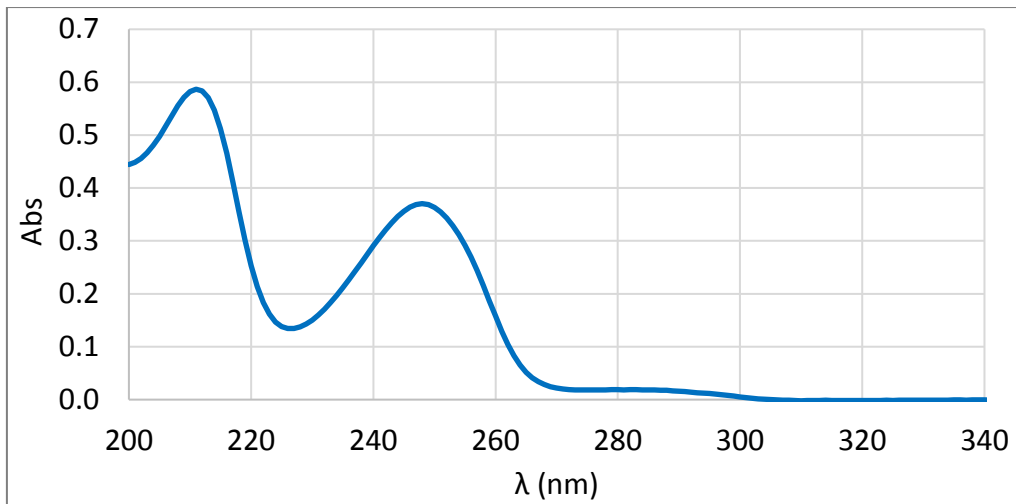


Figure 2-31 : Spectre UV du diuron

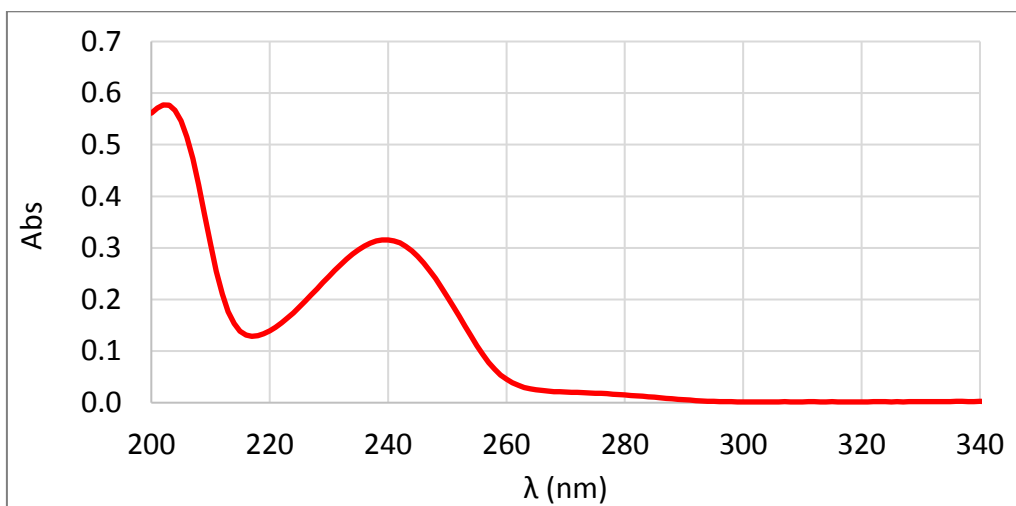


Figure 2-32 : Spectre UV de l'isoproturon

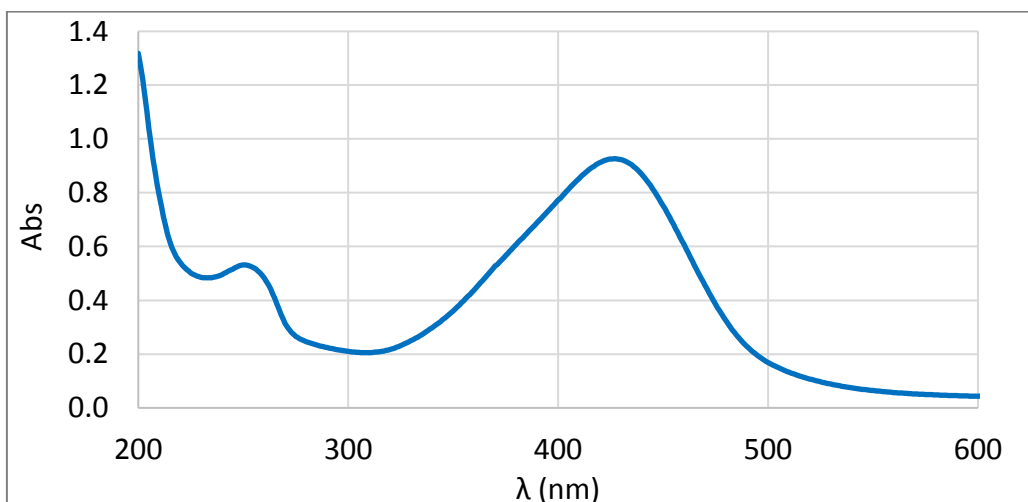


Figure 2-33 : Spectre UV de la tropaeoline O

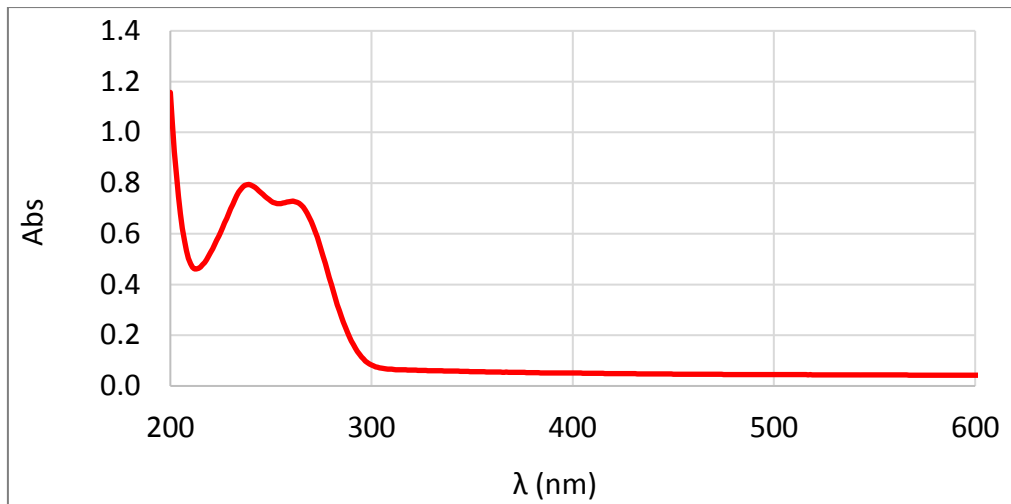


Figure 2-34 : Spectre l'UV de la thiamine

IV.2. Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC-UV, HPLC-RI)

Lorsque les pesticides sont en mélange, il est nécessaire de les séparer par HPLC pour les quantifier. Cette séparation est réalisée sur une chaîne Thermo spectra équipée d'une colonne BDS HYPERSIL C18 de granulométrie 5µM, diamètre 4.6 mm et de longueur 250 mm, avec laquelle les composés polaires seront élués en premier. Le détecteur UV (UV6000LP) est réglé à $\lambda=240$ nm. L'éluant est un mélange eau/méthanol 50/50 v/v et le débit est fixé 1.3 mL.min⁻¹. Les courbes d'étalonnages sont présentées sur les **Figures 2-35 et 2-36**. Le chromatogramme obtenu est présenté sur la **Figures 2-37**.

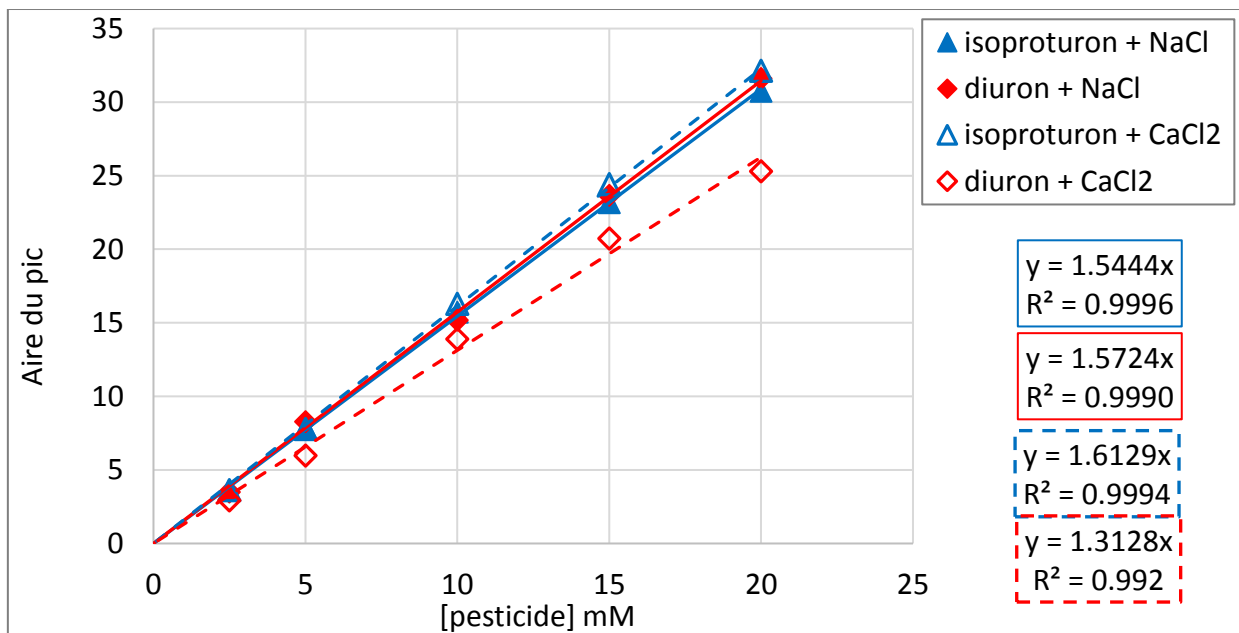


Figure 2-35 : Etalonnage des pesticides dans l'eau en présence de NaCl, CaCl₂ (colonne BDS HYPERSIL C18, éluant : eau/méthanol 50/50 v/v, débit : 1.3 mL.min⁻¹, température ambiante, détecteur UV6000LP réglé à $\lambda=240$ nm)

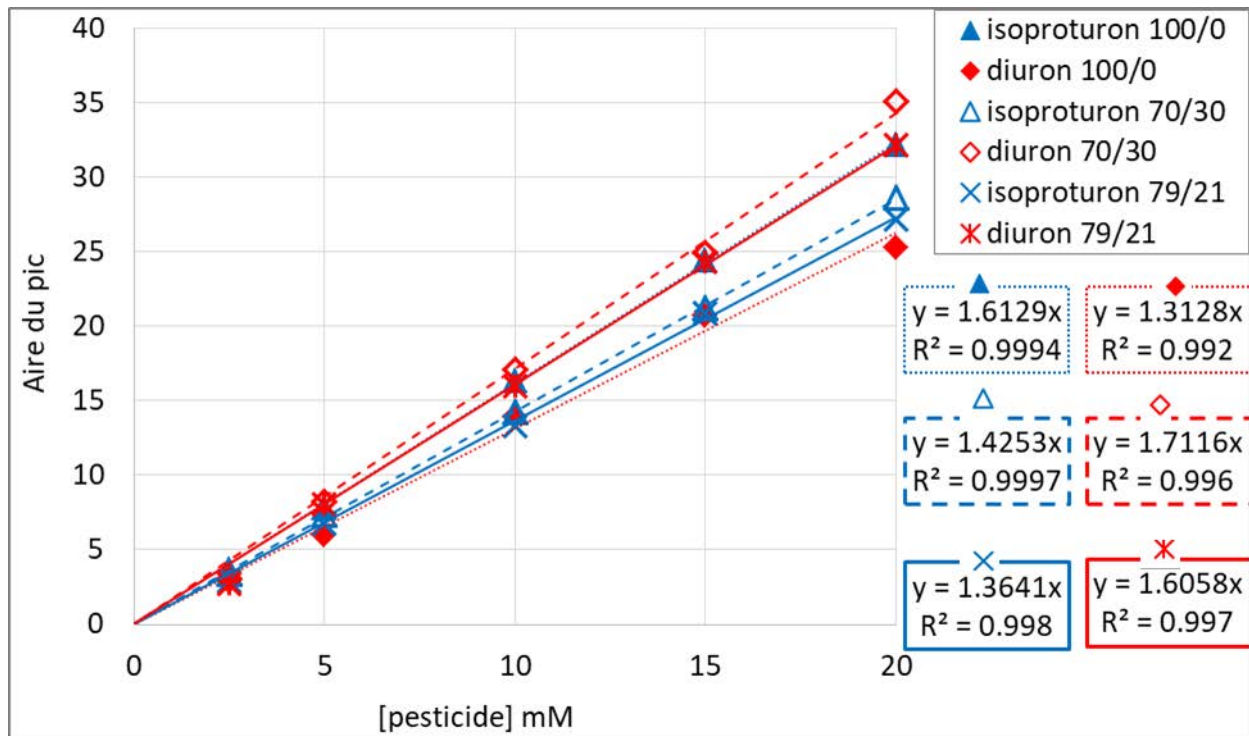


Figure 2-36 : Etalonnage des pesticides dans l'eau, l'eau/ethanol 70/30, l'eau/isopropanol 79/21 avec CaCl₂ 2.9 mM (colonne BDS HYPERSIL C18, éluant : eau/méthanol 50/50 v/v, débit : 1.3 mL.min⁻¹, température ambiante, détecteur UV6000LP réglé à λ=240 nm)

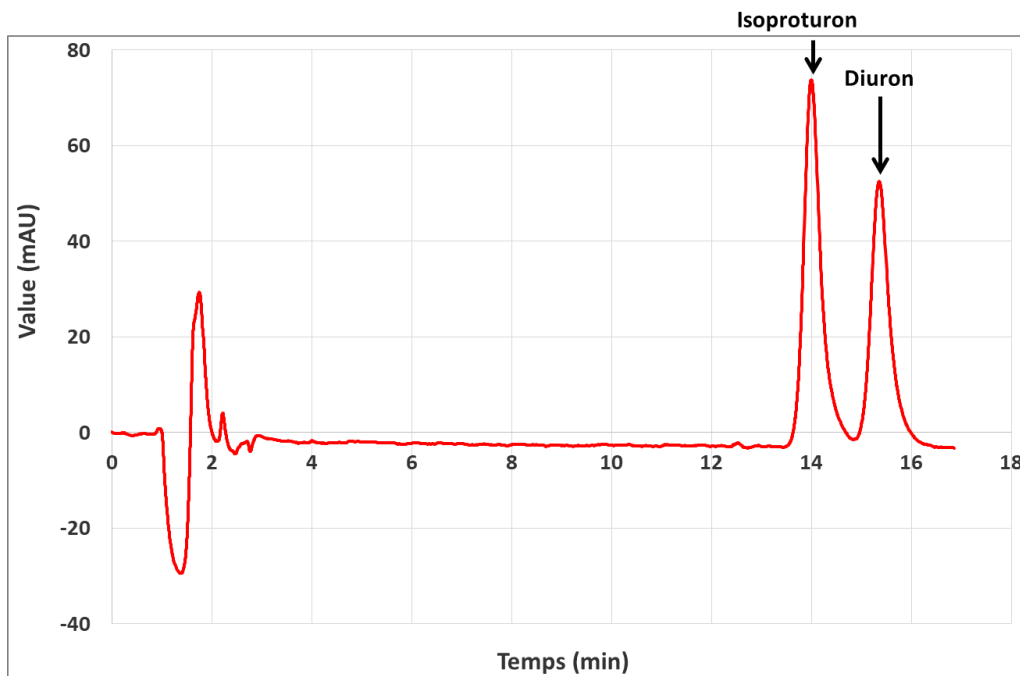


Figure 2-37 : Chromatogramme du mélange diuron/isotroturon (colonne BDS HYPERSIL C18, éluant : eau/méthanol 50/50 v/v, débit : 1.3 mL.min⁻¹, température ambiante, détecteur UV6000LP réglé à λ=240 nm)

Les alcools (méthanol, éthanol, isopropanol) et les solutés neutres (glycol, glucose, PEG200, PEG400) ont été analysés en utilisant une colonne SUGAR SC1011 (Shodex). C'est une colonne échangeuse de ligands à base de polymère (gel de polystyrène sulfoné) avec contre-ions Ca^{2+} qui peut donc fonctionner également en mode échange d'ions. L'échange de ligands se produit entre le contre-ion de support et les groupes hydroxyles des saccharides.

Le diamètre de la colonne utilisée est 8x300 mm. Un réfractomètre différentiel (ERC-7510) a été utilisé comme détecteur. Quelques soient solutés, l'éluant utilisé est de l'eau ultra pure (EUP) à 65°C. Le débit appliqué est 1 mL.min⁻¹ pour les solutés neutres et 1.3 mL.min⁻¹ pour les alcools (**Tableau 2-17**). Les courbes d'étalonnage des solutés sont présentées dans les **Figures 2 – 38, 2 – 39, 2-40 et 2-41**. L'allure des chromatogrammes obtenus pour les alcools et les solutés neutres est présentée dans les **Figures 2 – 42 et 2 -43**, respectivement.

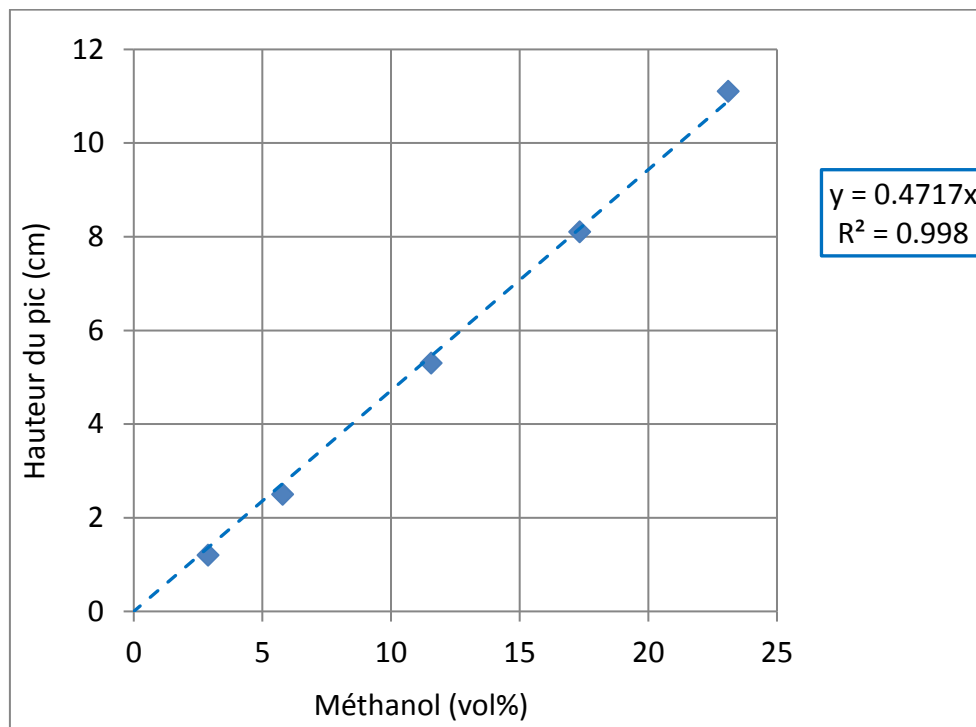


Figure 2-38 : Droite d'étalonnage du méthanol (colonne SUGAR SC1011, éluant : EUP, débit : 1.3 mL.min⁻¹, 65°C)

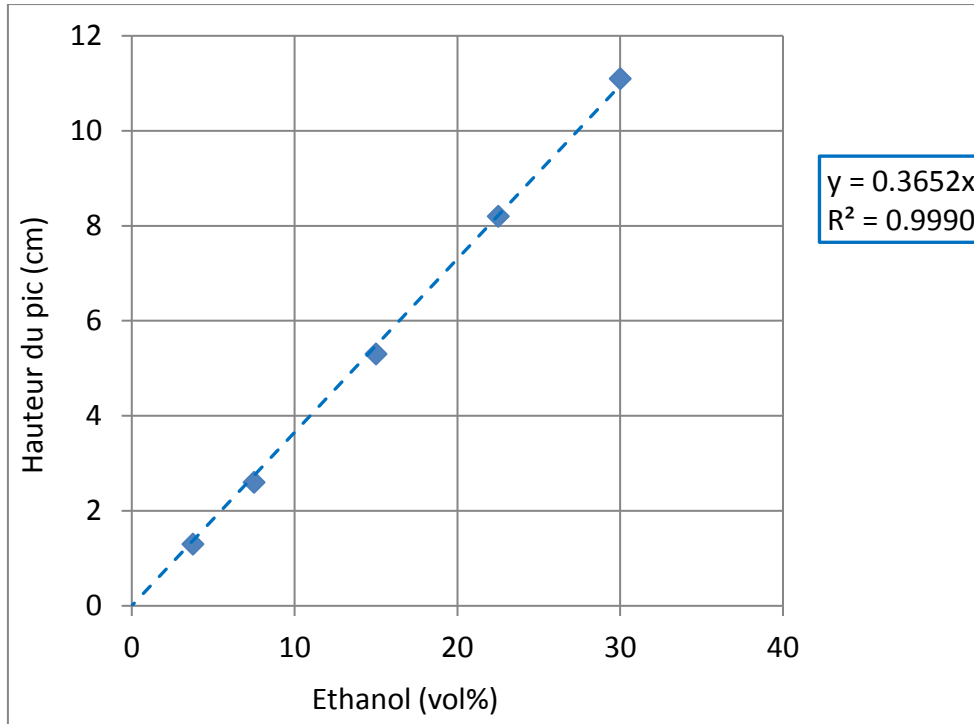


Figure 2-39 : Etalonnage de l'éthanol (colonne SUGAR SC1011, éluant : EUP, débit : 1.3 mL.min⁻¹, 65°C)

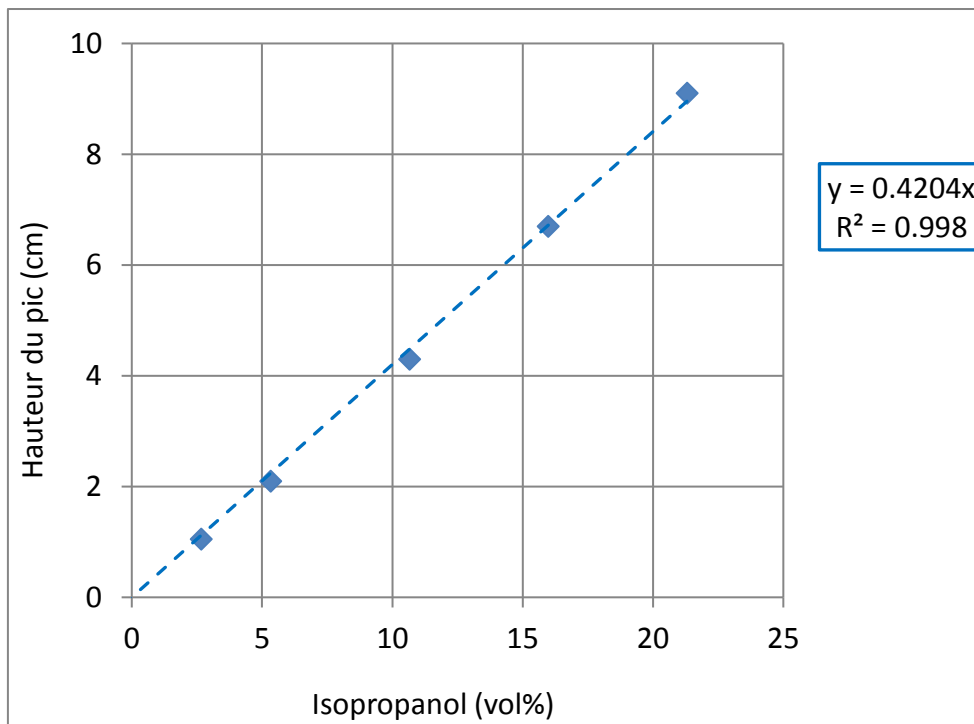


Figure 2-40 : Etalonnage de l'isopropanol (colonne SUGAR SC1011, éluant : EUP, débit : 1.3 mL.min⁻¹, 65°C)

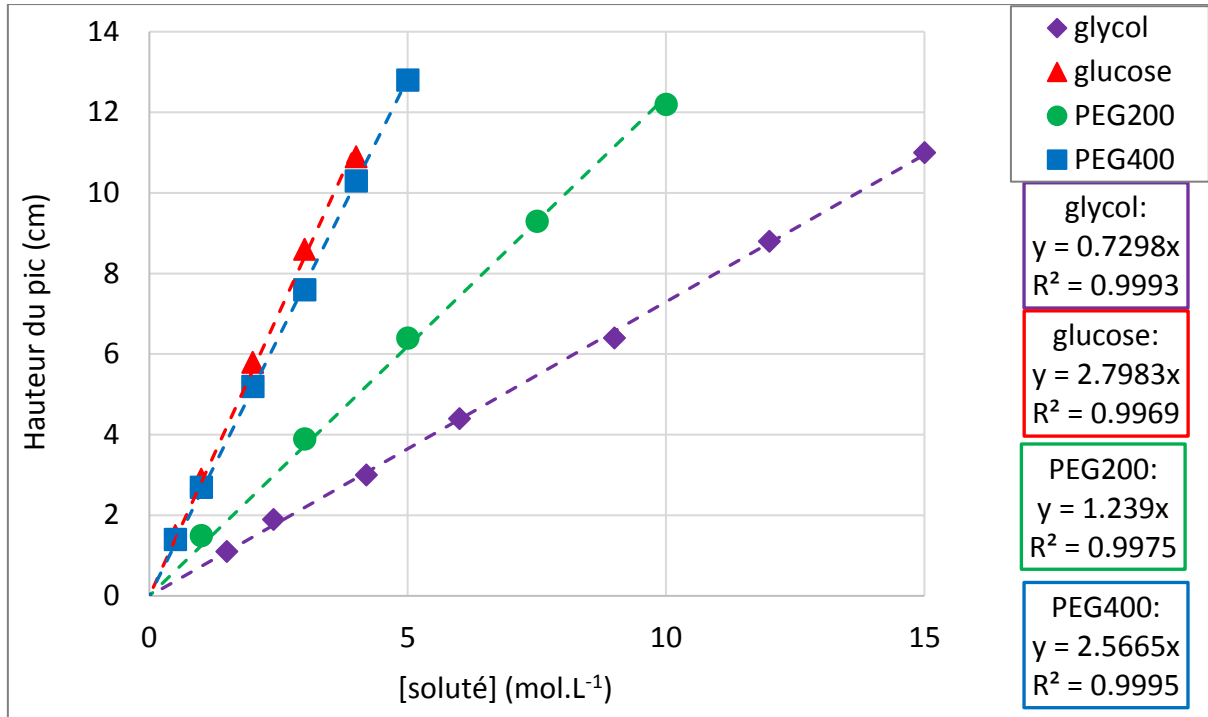


Figure 2-41 : Etalonnage des solutés neutres en HPLC (colonne SUGAR SC1011, éluant : EUP, débit : 1 mL.min⁻¹, 65°C)

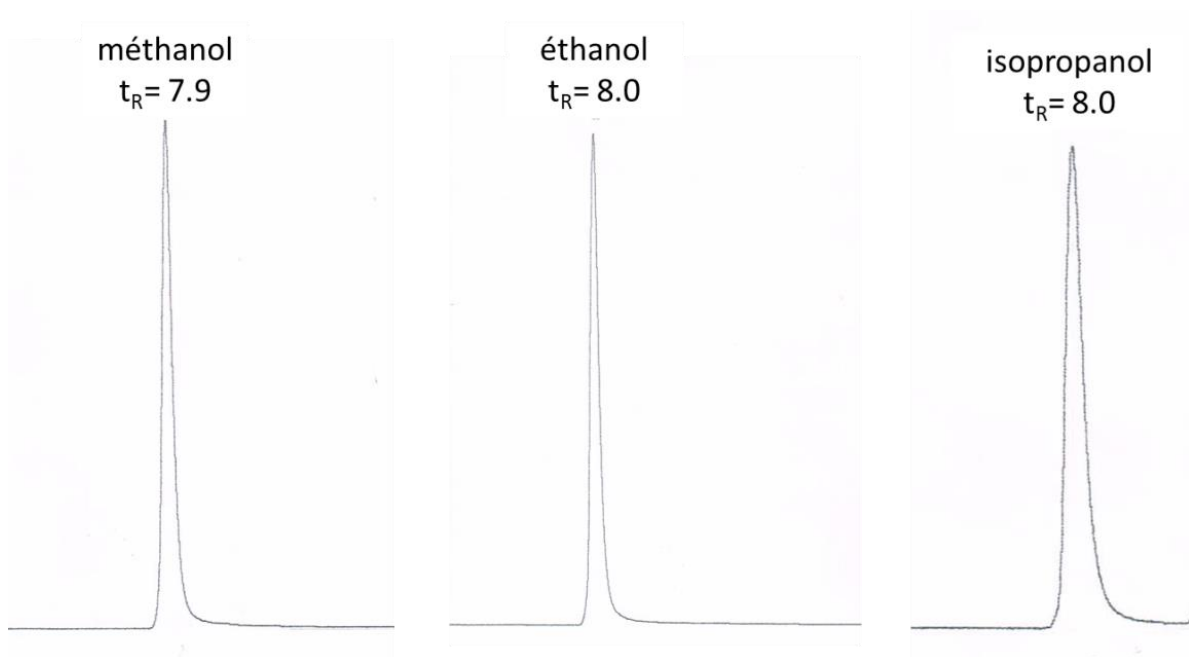


Figure 2-42 : Chromatogramme et temps de rétention t_R (min) des alcools

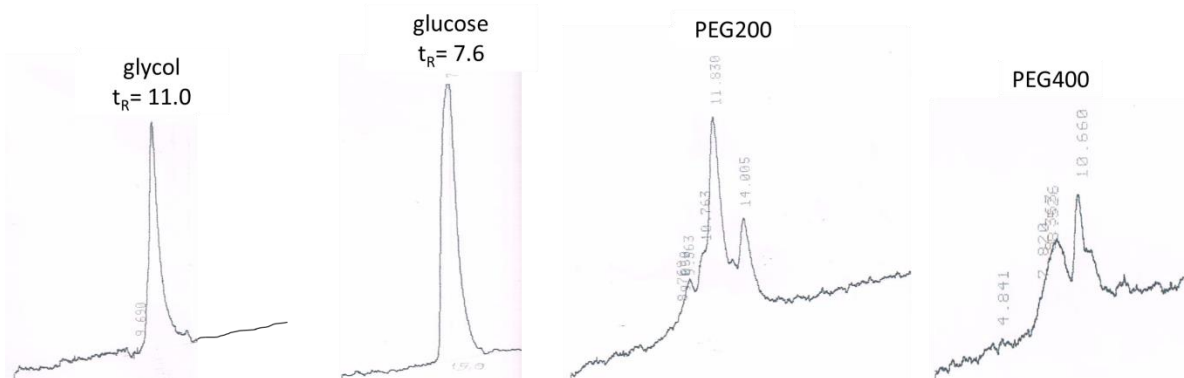


Figure 2-43 : Chromatogramme et temps de rétention t_R (min) de solutés neutres (glycol, glucose, PEG200, PEG400)

Tableau 2-17 : Conditions d'analyse des solutés neutres et des alcools

Soluté analysé	Eluant	Débit (mL.min ⁻¹)	T (°C)
Soluté neutre (glycol, glucose, PEG200, PEG400)	EUP	1.0	65
Alcool (méthanol, éthanol, isopropanol)	EUP	1.3	65

Pour les solutés neutres, les spectres obtenus ne sont pas parfaitement symétriques. En effet, pour un soluté, il peut exister plusieurs conformations tridimensionnelle qui dépendent de la position du groupe hydroxyle. Le mode échange de ligand sépare les molécules en utilisant cette différence de configuration du complexe formé entre les groupes hydroxyle des saccharides et les ions métalliques. Pour le glucose, par exemple, le groupe hydroxyle sur le première carbone peut prendre une position soit axiale soit équatoriale, pour donner la structure de α -D-glucose et β -D-glucose. Comme le montre la **Figure 2-44**, le α -D-glucose peut former deux liaisons avec l'ion métallique (configuration axial-equatorial). Or le β -D-glucose peut former une seule liaison avec l'ion métallique (configuration équatoriale). Le complexe formé entre α -D-glucose et l'ion métallique est donc plus fort que celui formé entre β -D-glucose et l'ion métallique. Par conséquent, le α -D-glucose va sortir de la colonne après le β -D-glucose.

L'analyse HPLC des solutés neutres ne fonctionne que pour les essais à faible force ionique ($I=0$ et 8.6 mM) dans l'eau. Lorsqu'on analyse les solutés neutres (glucose) à force ionique élevée ($I=100$ mM) en HPLC, le sel donne un pic très important sur le chromatogramme qui va couvrir celui du soluté neutre. Dans ces conditions, les kits de DCO ont été utilisés pour doser le glucose (**voir IV.3.4**).

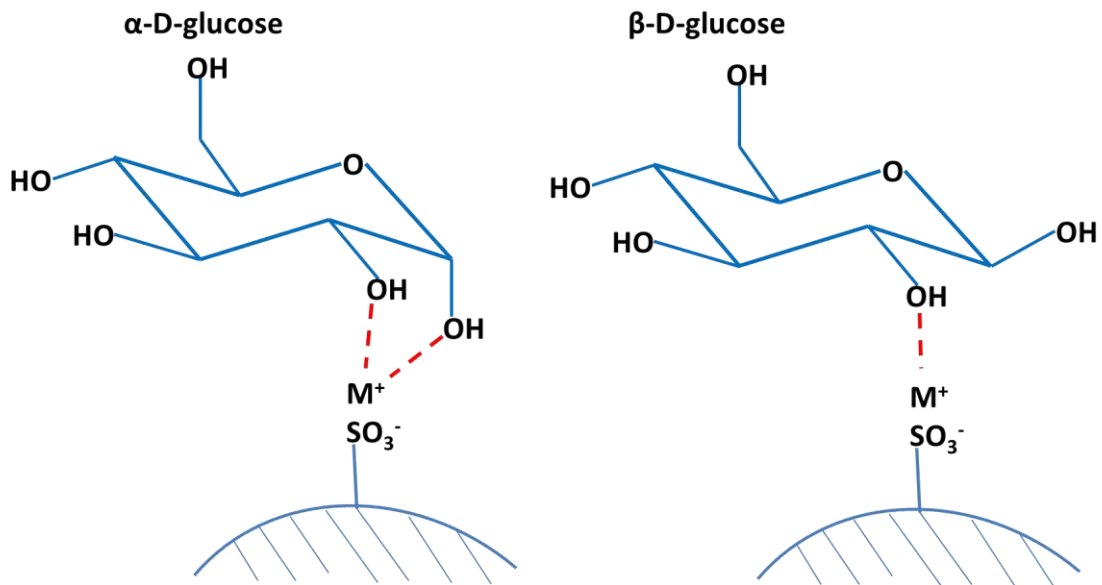


Figure 2-44 : Séparation α -D-glucose et β -D-glucose par mécanisme d'échange de ligands

Lorsqu'on analyse les solutés neutres dans 10% ou 30% vol d'éthanol (soit [éthanol] = 1.72 M ou 5.15 M \gg [soluté neutre] = 0.005 M), la concentration élevée en éthanol donne un pic très large sur le chromatogramme de HPLC. De plus, le temps de rétention de l'éthanol est proche de celui des solutés neutres. Le pic d'éthanol couvre donc celui du soluté. Par conséquent, ces échantillons ne peuvent pas directement être analysés en HPLC, dans nos conditions. Il s'avère indispensable d'éliminer l'éthanol dans les échantillons avant de les analyser par HPLC. Cette étape est réalisée avec un évaporateur rotatif (Heidolph). La procédure d'évaporation est la suivante :

- Prélever 20 mL de l'échantillon et le mettre à l'évaporateur rotatif jusqu'à évaporer la quasi-totalité du liquide (environ 10 min)
- Ajouter de l'eau ultra pure dans le ballon pour avoir 20mL (correspondant à 20g, la masse d'eau ajoutée étant contrôlée à la balance de précision) et évaporer l'eau et l'alcool résiduel (environ 12 min). L'intérêt de cette étape est d'éliminer plus l'acool qui était restant après l'étape précédente.
- Ajouter de l'eau ultra pure dans le ballon (environ 20mL dans l'échantillon de rétentat, 5 mL dans l'échantillon de perméat). La masse finale du liquide dans le ballon est notée précisément pour calculer le facteur de dilution ou concentration des échantillons.

Température du bain thermostaté fixée à: 35°C, vitesse de rotation du ballon fixée à 140 rpm (tours par minute).

Des essais préliminaires montrent que les solutés neutres ne sont pas éliminés et détériorés par l'évaporation. Le mélange eau/éthanol est azéotropique, ce qui veut dire qu'on ne peut pas éliminer tout l'éthanol. Néanmoins, la quantité restante d'éthanol (après évaporation) n'est pas significative et est négligeable sur le chromatogramme. La précision des analyses est, dans ces conditions, de $\pm 5\%$.

IV.3. Autres techniques analyses

IV.3.1. Mesure de pH

Les mesures de pH des solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre CRISON GLP 21 équipé d'une électrode Blue line Schott Instruments. La précision des mesures de pH est de ± 0.05 unité pH.

IV.3.2. Mesure de conductivité

Les mesures de conductivité des solutions ont été réalisées à l'aide d'un conductimètre CRISON GLP 31 muni d'une électrode en verre avec une plaque de platine. L'étalonnage de l'électrode est réalisé avec des étalons de $1413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $12.88 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. La précision des mesures est meilleure que $\pm 1\%$.

IV.3.3. Mesure du Carbone Organique Total (COT)

Pour l'analyse des solutés neutres (glycol, glucose, PEG200 et PEG400) dans l'eau, une autre méthode a été utilisée au début de l'étude (avant le développement d'une méthode HPLC). Les analyses ont été réalisées avec un appareil « Total Organic Carbon Analyzer » TOC-V_{CPH/CPN} a été utilisé pour déterminer le carbone organique total (COT). La précision des analyses est de $\pm 5\%$.

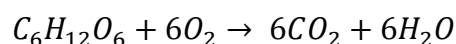
Pour un soluté de type $C_xH_yO_z$, le COT est calculé selon l'équation (2 -18) :

$$COT (g.L^{-1}) = M_{Carbone} \times x \times [soluté] (mol.L^{-1}) \quad (\text{eq. 2-18})$$

Avec $M_{Carbone} = 12 g.mol^{-1}$

IV.3.4. Détermination photométrique de la demande chimique en oxygène (DCO)

Les échantillons des essais avec le glucose à force ionique élevée ($I = 100 \text{ mM}$) ne peuvent pas être analysés par HPLC. Le kit pour la mesure de la Demande Chimique en Oxygène DCO (NANOCOLOR® COD LR 150 de gamme $3 - 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{O}_2$) a alors été utilisé afin d'accéder à la concentration en glucose (Figure 2-45). Cette méthode fonctionne si la teneur en chlorure ne dépasse pas $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La grandeur mesurée étant la DCO, il faut donc au préalable éliminer l'alcool (évaporation/rotavap) dans tous les échantillons. Ensuite, les échantillons doivent être dilués pour que la valeur de DCO et la concentration de Cl^- soient dans la gamme de DCO d'analyse. Les échantillons de rétentat ont été dilués environ 20 fois avec l'eau ultra pure. Les échantillons de perméat ont été dilués 1, 2 ou 3 fois. 2 mL de l'échantillon est ajouté dans le tube test. La réaction d'oxydation catalysée à l'argent avec du dichromate de potassium/acide sulfurique se fait à 150°C à l'aide de l'appareil NANOCOLOR® R-8 pendant une période de deux heures. Ensuite, le tube test est analysé par le photomètre NANOCOLOR® 300 D qui donne la valeur de la DCO. La précision des analyses est de $\pm 5\%$.



$$[glucose](mol.L^{-1}) = \frac{DCO (g.L^{-1})}{6.M_{O_2}} \quad (\text{eq. 2-19})$$

Avec $M_{O_2} = 32 \text{ g.mol}^{-1}$



Figure 2-45 : Tube test DCO

IV.4. Méthode de modélisation

Pour modéliser les résultats expérimentaux avec les modèles existants dans la littérature, le « Solver » et le MATLAB ont été utilisés.

Le « Solver » est un complément Microsoft Excel qui permet de trouver une valeur optimale (maximale ou minimale) pour une formule dans une seule cellule en fonction des cellules de contraintes et de plusieurs cellules variables. Le « Solver » affine les valeurs des cellules variables pour satisfaire aux limites appliquées aux cellules de contraintes et atteindre le résultat souhaité pour la cellule objectif.

Pour préciser, dans notre étude, le « Solver » sert à faire varier certains paramètres (selon le modèle utilisé) jusqu'à ce que la somme des carrés des écarts entre par exemple la rétention observée expérimentale et la rétention observée théorique soit minimale (tende vers 0).

Pour faire des modélisations avec des calculs plus complexes, on a utilisé le MATLAB qui est un langage de programmation.

V. Conclusion

Dans cette étude, toutes des filtrations ont été réalisées avec une membrane NF 270 sur un pilote Millipore Proscale équipé d'une cellule SEPA CF II (Osmonics), à 20°C et une vitesse de circulation tangentielle de $0.50 \pm 0.01 \text{ m.s}^{-1}$. Il est donc facile de comparer les résultats entre les différents essais.

Parfois, pour un même soluté, différentes méthodes d'analyses ont été utilisées. Ceci peut être une difficulté pour comparer les résultats, l'incertitude étant parfois différente. Parfois, plusieurs étapes préalables (dilution, évaporation) sont nécessaires avant analyse. Ces étapes augmentent l'incertitude sur les résultats.

Référence

- [1] M. Jahanshahi, A. Rahimpour, M. Peyravi, Developing thin film composite poly(piperazine-amide) and poly(vinyl-alcohol) nanofiltration membranes, *Desalination*. 257 (2010) 129–136. doi:10.1016/j.desal.2010.02.034.
- [2] C.Y. Tang, Y.-N. Kwon, J.O. Leckie, Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes, *Desalination*. 242 (2009) 149–167. doi:10.1016/j.desal.2008.04.003.
- [3] V.T. Do, C.Y. Tang, M. Reinhard, J.O. Leckie, Degradation of Polyamide Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes by Hypochlorite, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 852–859. doi:10.1021/es203090y.
- [4] B.A.M. Al-Rashdi, D.J. Johnson, N. Hilal, Removal of heavy metal ions by nanofiltration, *Desalination*. 315 (2013) 2–17. doi:10.1016/j.desal.2012.05.022.
- [5] C. Hobbs, J. Taylor, S. Hong, Effect of surface roughness on fouling of RO and NF membranes during filtration of a high organic surficial groundwater, *J. Water Supply Res. Technol.* 55 (2006) 559. doi:10.2166/aqua.2006.038.
- [6] Y.-L. Lin, P.-C. Chiang, E.-E. Chang, Removal of small trihalomethane precursors from aqueous solution by nanofiltration, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 20–29. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.11.050.
- [7] R.F. Fedors, A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids, *Polym. Eng. Sci.* 14 (1974) 147–154. doi:10.1002/pen.760140211.
- [8] D.W.V. Krevelen, *Cohesive Properties and Solubility, Properties of Polymers*, 4th Edn Elsevier Amst. (2008) 189–227.
- [9] J. Luo, L. Ding, X. Chen, Y. Wan, Desalination of soy sauce by nanofiltration, *Sep. Purif. Technol.* 66 (2009) 429–437. doi:10.1016/j.seppur.2009.02.015.
- [10] E. Idil Mouhoumed, *Études des propriétés de charge et de transport de membranes de nanofiltration*, Thèse de l'université de Rennes 1, 2016.
- [11] L.A. Richards, *The removal of inorganic contaminants using nanofiltration and reverse osmosis*, Thèse de l'université de Heriot-Watt, 2012.
- [12] J. Tanninen, M. Mänttari, M. Nyström, Effect of salt mixture concentration on fractionation with NF membranes, *J. Membr. Sci.* 283 (2006) 57–64. doi:10.1016/j.memsci.2006.06.012.
- [13] A. Azaïs, J. Mendret, S. Gassara, E. Petit, A. Deratani, S. Brosillon, Nanofiltration for wastewater reuse: Counteractive effects of fouling and matrice on the rejection of pharmaceutical active compounds, *Sep. Purif. Technol.* 133 (2014) 313–327. doi:10.1016/j.seppur.2014.07.007.
- [14] D.L. Oatley, L. Llenas, R. Pérez, P.M. Williams, X. Martínez-Lladó, M. Rovira, Review of the dielectric properties of nanofiltration membranes and verification of the single oriented layer approximation, *Adv. Colloid Interface Sci.* 173 (2012) 1–11. doi:10.1016/j.cis.2012.02.001.
- [15] A.J.C. Semião, A.I. Schäfer, Estrogenic micropollutant adsorption dynamics onto nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 381 (2011) 132–141. doi:10.1016/j.memsci.2011.07.031.
- [16] M. Mänttari, A. Pihlajamäki, M. Nyström, Effect of pH on hydrophilicity and charge and their effect on the filtration efficiency of NF membranes at different pH, *J. Membr. Sci.* 280 (2006) 311–320. doi:10.1016/j.memsci.2006.01.034.
- [17] B. Qi, J. Luo, X. Chen, X. Hang, Y. Wan, Separation of furfural from monosaccharides by nanofiltration, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 7111–7118. doi:10.1016/j.biortech.2011.04.041.

- [18] L.D. Nghiem, A.I. Schäfer, M. Elimelech, Pharmaceutical Retention Mechanisms by Nanofiltration Membranes, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 7698–7705. doi:10.1021/es0507665.
- [19] B. Van der Bruggen, J. Schaep, D. Wilms, C. Vandecasteele, Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 156 (1999) 29–41. doi:10.1016/S0376-7388(98)00326-3.
- [20] I.S. Khattab, F. Bandarkar, M.A.A. Fakhree, A. Jouyban, Density, viscosity, and surface tension of water+ethanol mixtures from 293 to 323K, *Korean J. Chem. Eng.* 29 (2012) 812–817. doi:10.1007/s11814-011-0239-6.
- [21] B. González, N. Calvar, E. Gómez, Á. Domínguez, Density, dynamic viscosity, and derived properties of binary mixtures of methanol or ethanol with water, ethyl acetate, and methyl acetate at T=(293.15, 298.15, and 303.15)K, *J. Chem. Thermodyn.* 39 (2007) 1578–1588. doi:10.1016/j.jct.2007.05.004.
- [22] F.-M. Pang, C.-E. Seng, T.-T. Teng, M.H. Ibrahim, Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 293.15 K to 333.15 K, *J. Mol. Liq.* 136 (2007) 71–78. doi:10.1016/j.molliq.2007.01.003.
- [23] G. Akerlof, Dielectric constants of some organic solvent-water mixtures at various temperatures., *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 4125–4139.
- [24] A. Buekenhoudt, F. Bisignano, G. De Luca, P. Vandezande, M. Wouters, K. Verhulst, Unravelling the solvent flux behaviour of ceramic nanofiltration and ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 439 (2013) 36–47. doi:10.1016/j.memsci.2013.03.032.
- [25] D. Bhanushali, S. Kloos, C. Kurth, D. Bhattacharyya, Performance of solvent-resistant membranes for non-aqueous systems: solvent permeation results and modeling, *J. Membr. Sci.* 189 (2001) 1–21. doi:10.1016/S0376-7388(01)00356-8.
- [26] O.G. Nik, A. Moheb, T. Mohammadi, Separation of Ethylene Glycol/Water Mixtures using NaA Zeolite Membranes, *Chem. Eng. Technol.* 29 (2006) 1340–1346. doi:10.1002/ceat.200500276.
- [27] D. Shah, K. Kissick, A. Ghorpade, R. Hannah, D. Bhattacharyya, Pervaporation of alcohol–water and dimethylformamide–water mixtures using hydrophilic zeolite NaA membranes: mechanisms and experimental results, *J. Membr. Sci.* 179 (2000) 185–205. doi:10.1016/S0376-7388(00)00515-9.
- [28] B. Van Der Bruggen, J. Schaep, D. Wilms, C. Vandecasteele, A Comparison of Models to Describe the Maximal Retention of Organic Molecules in Nanofiltration, *Sep. Sci. Technol.* 35 (2000) 169–182. doi:10.1081/SS-100100150.
- [29] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 77th ed., CRC Press, New York, 1996.
- [30] P. Petong, R. Pottel, U. Kaatze, Dielectric Relaxation of H-Bonded Liquids. Mixtures of Ethanol and *n*-Hexanol at Different Compositions and Temperatures, *J. Phys. Chem. A.* 103 (1999) 6114–6121. doi:10.1021/jp991046l.
- [31] B. Van der Bruggen, L. Braeken, C. Vandecasteele, Flux decline in nanofiltration due to adsorption of organic compounds, *Sep. Purif. Technol.* 29 (2002) 23–31. doi:10.1016/S1383-5866(01)00199-X.
- [32] D.R. Machado, D. Hasson, R. Semiat, Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes. Part I: investigation of parameters affecting solvent flux, *J. Membr. Sci.* 163 (1999) 93–102. doi:10.1016/S0376-7388(99)00158-1.
- [33] G. Vazquez, E. Alvarez, J.M. Navaza, Vazquez, G., Alvarez, E. and Navaza, J.M., 1995. Surface tension of alcohol water+ water from 20 to 50. degree. C. *Journal of chemical and engineering data*, 40(3), pp.611-614., *J. Chem. Eng. Data.* 40(3) (1995).

- [34] S. Bason, V. Freger, Phenomenological analysis of transport of mono- and divalent ions in nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 360 (2010) 389–396. doi:10.1016/j.memsci.2010.05.037.
- [35] A.A. Rashin, H. Barry, Reevaluation of the Born model of ion hydration, *J Phys Chem.* 89 (1985) 5588–5593.
- [36] R.A. Robinson, R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Second Revis. Ed. Dover Publ. Mineola NY. (2002).
- [37] J. Shirley, S. Mandale, V. Kochkodan, Influence of solute concentration and dipole moment on the retention of uncharged molecules with nanofiltration, *Desalination.* 344 (2014) 116–122. doi:10.1016/j.desal.2014.03.024.
- [38] S.-I. Nakao, S. Kimura, Analysis of solutes rejection in ultrafiltration., *J. Chem. Eng. Jpn.* 14 (1981) 32–37. doi:10.1252/jcej.14.32.
- [39] E. Sjomán, M. Manttari, M. Nystrom, H. Koivikko, H. Heikkilä, Separation of xylose from glucose by nanofiltration from concentrated monosaccharide solutions, *J. Membr. Sci.* 292 (2007) 106–115. doi:10.1016/j.memsci.2007.01.019.
- [40] N. Mogi, E. Sugai, Y. Fuse, T. Funazukuri, Infinite Dilution Binary Diffusion Coefficients for Six Sugars at 0.1 MPa and Temperatures from (273.2 to 353.2) K, *J. Chem. Eng. Data.* 52 (2007) 40–43. doi:10.1021/je0601816.
- [41] W.R. Bowen, A.W. Mohammad, Characterization and Prediction of Nanofiltration Membrane Performance—A General Assessment, *Chem. Eng. Res. Des.* 76 (1998) 885–893. doi:10.1205/026387698525685.
- [42] C.M. Tam, A.Y. Tremblay, Membrane pore characterization—comparison between single and multicomponent solute probe techniques, *J. Membr. Sci.* 57 (1991) 271–287. doi:10.1016/S0376-7388(00)80683-3.
- [43] P.G. Merzlyak, L.N. Yuldasheva, C.G. Rodrigues, C.M.M. Carneiro, O.V. Krasilnikov, S.M. Bezrukov, Polymeric Nonelectrolytes to Probe Pore Geometry: Application to the α -Toxin Transmembrane Channel, *Biophys. J.* 77 (1999) 3023–3033. doi:10.1016/S0006-3495(99)77133-X.
- [44] M.P.J. Dohmen, A.M. Pereira, J.M.K. Timmer, N.E. Benes, J.T.F. Keurentjes, Hydrodynamic Radii of Polyethylene Glycols in Different Solvents Determined from Viscosity Measurements, *J. Chem. Eng. Data.* 53 (2008) 63–65. doi:10.1021/je700355n.
- [45] N. García-Martín, V. Silva, F.J. Carmona, L. Palacio, A. Hernández, P. Prádanos, Pore size analysis from retention of neutral solutes through nanofiltration membranes. The contribution of concentration–polarization, *Desalination.* 344 (2014) 1–11. doi:10.1016/j.desal.2014.02.038.
- [46] T. Shibusawa, Relation between molecular size and diffusivity for acid dyes, disperse dyes and their model compounds in aqueous solution., *Seni Gakkaishi.* 43 (1987) 401–415. doi:10.2115/fiber.43.8_401.
- [47] I. Musbah, D. Cicéron, A. Saboni, S. Alexandrova, Characterization of nanofiltration membranes :pore radius estimation using two models, *J. Chem. Technol. Metall.* 49(5) (2014) 435–441.
- [48] K. Fuchs, U. Kaatze, Molecular Dynamics of Carbohydrate Aqueous Solutions. Dielectric Relaxation as a Function of Glucose and Fructose Concentration, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 2036–2042. doi:10.1021/jp0030084.
- [49] S. Shamil, G.G. Birch, S. Njoroge, Intrinsic viscosities and other solution properties of sugars and their possible relation to sweetness, *Chem. Senses.* 13 (1988) 457–461. doi:10.1093/chemse/13.3.457.
- [50] J.L. Neal, D.A.I. Goring, Volume-temperature relations of hydrophobic and hydrophilic nonelectrolytes in water, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 658–664. doi:10.1021/j100698a030.

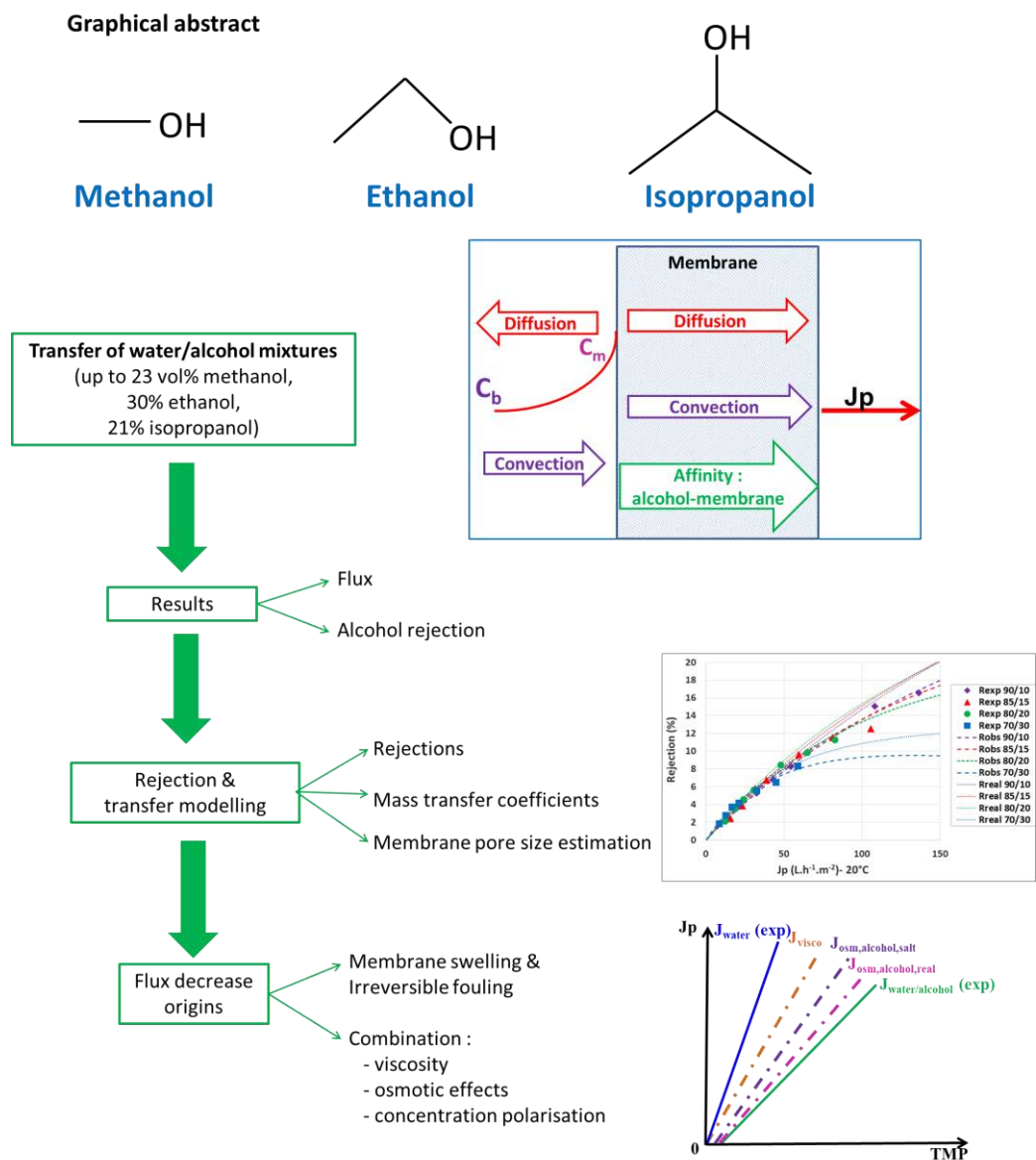
- [51] S.E. Kemp, G.G. Birch, M.O. Portmann, M. Mathlouthi, Intrinsic viscosities and apparent specific volumes of amino acids and sugars. 'Effective size' and taste of sapid molecules, *J. Sci. Food Agric.* 51 (1990) 97–107. doi:10.1002/jsfa.2740510110.
- [52] A.M. Peres, E.A. Macedo, Phase equilibria of d-glucose and sucrose in mixed solvent mixtures: Comparison of UNIQUAC 1-based models, *Carbohydr. Res.* 303 (1997) 135–151. doi:10.1016/S0008-6215(97)00163-8.
- [53] K. Chitumbo, W. Brown, The separation of oligosaccharides on cellulose gels, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* 36 (2007) 279–292. doi:10.1002/polc.5070360120.
- [54] B. Van der Bruggen, J. Schaep, W. Maes, D. Wilms, C. Vandecasteele, Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters, *Desalination.* 117 (1998) 139–147. doi:10.1016/S0011-9164(98)00081-2.
- [55] F.J. Benitez, J.L. Acero, F.J. Real, C. Garcia, Removal of phenyl-urea herbicides in ultrapure water by ultrafiltration and nanofiltration processes, *Water Res.* 43 (2009) 267–276. doi:10.1016/j.watres.2008.09.033.
- [56] M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, L.M. Pastrana-Martínez, C. Moreno-Castilla, Kinetics of diuron and amitrole adsorption from aqueous solution on activated carbons, *J. Hazard. Mater.* 156 (2008) 472–477. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.12.043.
- [57] K.V. Plakas, A.J. Karabelas, Membrane retention of herbicides from single and multi-solute media: The effect of ionic environment, *J. Membr. Sci.* 320 (2008) 325–334. doi:10.1016/j.memsci.2008.04.016.
- [58] Y. Wang, L. Shu, V. Jegatheesan, B. Gao, Removal and adsorption of diuron through nanofiltration membrane: The effects of ionic environment and operating pressures, *Sep. Purif. Technol.* 74 (2010) 236–241. doi:10.1016/j.seppur.2010.06.011.
- [59] R.M.C. Dawson, D.C. Elliot, W.H. Elliot, K.M. Jones, *Data for biochemical research*, 3rd ed., Clarendon Press Oxford, 1987.
- [60] A. Volkov, A. Yushkin, A. Grekhov, A. Shutova, S. Bazhenov, S. Tsarkov, V. Khotimsky, T.J.H. Vlugt, V. Volkov, Liquid permeation through PTMSP: One polymer for two different membrane applications, *J. Membr. Sci.* 440 (2013) 98–107. doi:10.1016/j.memsci.2013.03.067.
- [61] P. Vandezande, X. Li, L.E.M. Gevers, I.F.J. Vankelecom, High throughput study of phase inversion parameters for polyimide-based SRNF membranes, *J. Membr. Sci.* 330 (2009) 307–318. doi:10.1016/j.memsci.2008.12.068.
- [62] I. Soroko, M.P. Lopes, A. Livingston, The effect of membrane formation parameters on performance of polyimide membranes for organic solvent nanofiltration (OSN): Part A. Effect of polymer/solvent/non-solvent system choice, *J. Membr. Sci.* 381 (2011) 152–162. doi:10.1016/j.memsci.2011.07.027.
- [63] A. Miyagi, H. Nabetani, M. Nakajima, Analysis of transport mechanism of binary organic solvent system through a PDMS-based dense membrane using a regular solution model combined with a solution-diffusion model, *Sep. Purif. Technol.* 88 (2012) 216–226. doi:10.1016/j.seppur.2011.12.005.
- [64] S. Romero, Solubility behavior of polymorphs I and II of mefenamic acid in solvent mixtures, *Int. J. Pharm.* 178 (1999) 193–202. doi:10.1016/S0378-5173(98)00375-5.
- [65] C.M. Salgado, L. Palacio, P. Prádanos, A. Hernández, C. González-Huerta, S. Pérez-Magariño, Comparative study of red grape must nanofiltration: Laboratory and pilot plant scales, *Food Bioprod. Process.* 94 (2015) 610–620. doi:10.1016/j.fbp.2014.08.007.
- [66] A. Le Jeune, Nanofiltration organique appliquée à l'hydroformylation des oléfines dans le toluène. Etude expérimentale, conception et simulations de cascades, Thèse de l'université de Rennes 1, 2017.

- [67] M. Rabiller-Baudry, N.W. Diagne, D. Lebordais, How the experimental knowledge of the irreversible fouling distribution can contribute to understand the fluid circulation in a spiral ultrafiltration membrane, *Sep. Purif. Technol.* 136 (2014) 157–167. doi:10.1016/j.seppur.2014.08.040.
- [68] D. Delaunay, M. Rabiller-Baudry, J.M. Gozávez-Zafrilla, B. Balannec, M. Frappart, L. Paugam, Mapping of protein fouling by FTIR-ATR as experimental tool to study membrane fouling and fluid velocity profile in various geometries and validation by CFD simulation, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 47 (2008) 1106–1117. doi:10.1016/j.cep.2007.12.008.
- [69] G. Schock, A. Miquel, Mass transfer and pressure loss in spiral wound modules, *Desalination.* 64 (1987) 339–352. doi:10.1016/0011-9164(87)90107-X.
- [70] J. Schwinge, D.E. Wiley, D.F. Fletcher, Simulation of the Flow around Spacer Filaments between Narrow Channel Walls. 1. Hydrodynamics, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 2977–2987. doi:10.1021/ie010588y.
- [71] H. Schlichting, *Boundary layer theory*, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 1960.
- [72] C.P. Koutsou, S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas, Direct numerical simulation of flow in spacer-filled channels: Effect of spacer geometrical characteristics, *J. Membr. Sci.* 291 (2007) 53–69. doi:10.1016/j.memsci.2006.12.032.
- [73] B.E. Eaton, Analysis of laminar vortex shedding behind a circular cylinder by computer-aided flow visualization, *J. Fluid Mech.* 180 (1987) 117. doi:10.1017/S0022112087001757.
- [74] G.E. Karniadakis, B.B. Mikic, A.T. Patera, Minimum-dissipation transport enhancement by flow destabilization: Reynolds' analogy revisited, *J. Fluid Mech.* 192 (1988) 365. doi:10.1017/S0022112088001909.
- [75] A.J. Karabelas, M. Kostoglou, C.P. Koutsou, Modeling of spiral wound membrane desalination modules and plants – review and research priorities, *Desalination.* 356 (2015) 165–186. doi:10.1016/j.desal.2014.10.002.

Chapitre 3

Study of transfer of inorganic salts during nanofiltration in water and water/alcohol mixtures

Part I: background solvent: water/alcohol (methanol, ethanol, isopropanol)



I. Introduction

Nowadays, to develop the extraction of bio-molecules, from renewable resources such as plants, seaweed but also from co-products of agro-food industries, is an increasing demand to fulfil the green chemistry recommendations [1]. The industrial major interest is in the fields of biotechnology, cosmetology and pharmacy [2].

Because, water as extraction solvent is often not efficient enough, the use of organic solvents, either pure or in mixture, is generally required. Bio-industry is more and more interested in using ethanol that can be itself bio-sourced and thus allows having more sustainable processes together with a better quality of the final product.

To obtain high added-value extracts from raw materials, additional purification and concentration steps are generally required to enrich the medium with the target molecules. Nanofiltration (NF) is a *de-facto* separation technique for such operations because it is clean, sober and safe as all membrane processes. Moreover, performed at room temperature limiting energy consumption, NF could simultaneously avoid the degradation of thermosensitive molecules [3]. As a result, NF becomes an appropriate alternative to conventional processes such as chromatography, evaporation, crystallization and distillation [4].

In aqueous medium, NF has, for many decades, a lot of applications in environment, desalination, food industry, etc. [5]. Mastering at large industrial scale is thus a reality and roughly, it can be considered that the level of fundamental understanding of separations is good even if simulation of performances is not available especially for complexes media. The irreversible thermodynamic approach has often been used to model transfer of neutral solutes in aqueous NF. However, the extended Nernst-Planck equation is often used to describe the transfer of charged molecule in aqueous medium by considering convection, diffusion and electro-migration inside the membrane pores [6,7].

The organic solvent nanofiltration (OSN) is an emerging process and has far less applications. Today, OSN can be used in solvent recovery, solute enrichment, pharmaceutical purifications, etc. [8]. Nowadays, several researches were reported dealing with the purification of active pharmaceutical ingredients (APIs), as such as common classes of genotoxic impurities, using membranes [5]. Lot of them also focus on the concentration of high added-value molecules in the extraction medium by OSN [9–11]. For example, Tsui and Cheryan [12] purified alcoholic corn extracts in the production of xanthophylls with polypiperazine amide membrane (NF 45, Dow FilmTec), polyamide membranes (TFC SR1, Koch and DK, GE-Osmonics); Peshev *et al.* [13] concentrated antioxidant extracts of rosemary in ethanol by using a polyimide membrane: DuraMem 200 (Membrane Extraction Technology Ltd., UK). Mastering at large industrial scale is more difficult than for aqueous applications because of (1) safety requirements and (2) of the level of fundamental understanding of separations far from being sufficient enough. Moreover, depending on the organic solvent there are only few efficient membranes of highly chemical resistance that are commercially available, generally made of hydrophobic polydimethylsiloxane (PDMS) or more hydrophilic polyimide. The solution

diffusion model initially introduced for aqueous reverse osmosis (RO) is often used to model transfer in OSN.

To minimize the organic solvent consumption together with to increase the efficiency, extraction by water/alcohol mixtures can be developed. It allows to better recover polar organic compounds (polyphenols, flavonoids, etc.) together with more hydrophilic molecules (as vitamins). For instance, Mello *et al.* [3] concentrated propolis extracts using the water/ethanol mixtures (0 - 90 vol% of ethanol) as solvents with the polyamide NF 90 membrane (Dow FilmTec). Tylkowski *et al.* [14] extracted the biologically active compounds from propolis with an ethanol/water mixture and concentration of the extract was studied with two membranes: Starmem™ 122 (polyimide) and Duramem™ 200 (modified polyimide). Finally, there is clearly a need to use NF in water/ethanol achieved in limited amount of ethanol moreover allowing the use of membranes commonly involved in aqueous applications. Nevertheless, the transfer of molecules, either neutral or charged, across NF membranes in such mixture of solvents is only sparsely documented. Together with the impact of ethanol presence on the overall viscosity of the filtered media decreasing all transport velocities by convection and diffusion, the modification of the solvent dielectric constant might have an impact on the electrostatic interactions and the dissociation of ion pairs. Moreover, solvation of solutes and membranes might be modified in presence of ethanol when compared to pure water inducing solute size variation and membrane swelling. If this diagnostic is easy to do, the effective impact is not easy to imagine and simulate. Thus, there is clearly a need of experimental data and especially a need of a better understanding of membranes and molecules behavior in such medium. Indeed, modulation of transport and transfer mechanisms due to ethanol presence could have an impact on both flux and selectivity. To be proactive on new industrial applications, the behavior of the membrane and the interactions which predominate in this new system should previously be understood.

Few studies have reported on transfer in hydro-organic media. They concern (i) the transfer of hydro-organic binary mixtures through dense polymer membranes or porous ceramic ones [15–17], (ii) the permeation flux and rejection of various organic solutes in water/ethanol mixtures with organic membranes [18–20]. Tsui [20] attributed the permeate flux behavior of 12 polymer membranes to the variation of the viscosity of the water/ethanol mixture up to 100 vol% ethanol but did not provide a detailed analysis. Geens *et al.* [18] discussed the impact of water/ethanol mixture in the overall range of composition during filtration with hydrophobic and hydrophilic polymer membranes. They showed an existing selectivity between the two solvents and explained it by the difference in the membrane/solvent affinity. Moreover they evidenced the variation of the raffinose (neutral solute) rejection with respect to the solvent mixture and to the membrane hydrophobicity. They finally suggested that these rejection variations were due to the combination of two varying parameters: the membrane swelling and the raffinose solvation. Labanda *et al.* [19] focused on the permeation of organic solutes in presence of 7, 10 and 25 mmol.L⁻¹ NaCl by a polypiperazine amide / polyamide (UTC-70UB) composite membrane in water/ethanol mixture but only up to 13 vol% in ethanol. Compared with pure water, rejection of organics decreased with ethanol increase. The authors suggested that it could be an impact of the membrane swelling and either the dielectric constant or the solvent polarity decrease. Their results were fitted thanks to the irreversible thermodynamic

model in a nice way. However, the results did not focus on detailed explanation about the transfer mechanisms in water/ethanol mixtures.

Despite these previous works, to date, the transport/transfer mechanisms are not comprehensively understood in water/alcohol mixtures. Particularly, the transfer of charged solutes, such as inorganic salts, through an organic membrane has not been yet systematically studied. Could the Extended Nernst-Planck equation also be used as in aqueous medium? In what extend the expected effects of the viscosity and the dielectric constant changes would be significant? In an effort to fulfil this gap knowledge, this study aims at a systematic study of the nanofiltration of two inorganic salts, namely NaCl and CaCl₂ at the same ionic strength in water/ethanol. The selected polypiperazine amide membrane, NF 270 provided by Dow Filmtec, was chosen because it is a highly cross-linked one, thus limiting the swelling possibility and allowing to depict other effects. As a first attempt, the ethanol amount was voluntary limited to 30 vol% inducing both a significant viscosity increase (twice that of water) and a dielectric constant decrease (by 20% compared to that of water).

This work is reported in two parts for sake of clarity. A preliminary, but detailed, study of the flux variation in water/ethanol binary mixtures was required before being able to take into account the salt behavior. Thus, firstly, in order to de-couple the role of the viscosity and that of the dielectric constant, NF of water/alcohol binary systems of same or different viscosity was attempted using ethanol, methanol and isopropanol are reported in the present paper. The obtained results dealing specifically with the additional impact of the inorganic salts on flux but also discussion of rejections are presented in a second linked paper entitled: Comparison of transfer of inorganic salts during nanofiltration in water and water/alcohol mixtures - Part II: inorganic salts (NaCl, CaCl₂) submitted in parallel [21].

II. Experimental

Nanofiltration experiments were achieved in classical conditions commonly encountered for aqueous applications. To be able to perform NF in safe conditions on a pilot initially designed for aqueous filtration the ethanol amount was voluntary limited to 30 vol%.

II.1. Pilot and membrane

A cross-flow filtration pilot was used in this study. It is an assembly of a Millipore Proscale pilot and a plate and frame filtration cell (SEPA CF II, Osmonics, USA) (**Fig 3-1**).

The membrane used was a NF 270 (polypiperazine amide, MWCO 180 g.mol⁻¹, 140 cm² filtering area) from Dow FilmTec (USA).

Standard conditions of filtration were set at a temperature of 20 ± 1 °C with a range of transmembrane pressures (TMP) between 4 and 28 bar.

A spacer (Osmonics) of 47 mil type was inserted in the liquid channel on the retentate/feed side to create local turbulences in order to be as close as possible to hydrodynamic conditions commonly encountered in a spiral module (**Table 3-1**). The recirculation feed flow rate was set at 325 ± 5 L.h⁻¹ inducing an estimated cross-flow velocity in the free liquid channel of 0.50 ± 0.01 m.s⁻¹ (taking into account the spacer in the hydraulic diameter (d_H) calculation).

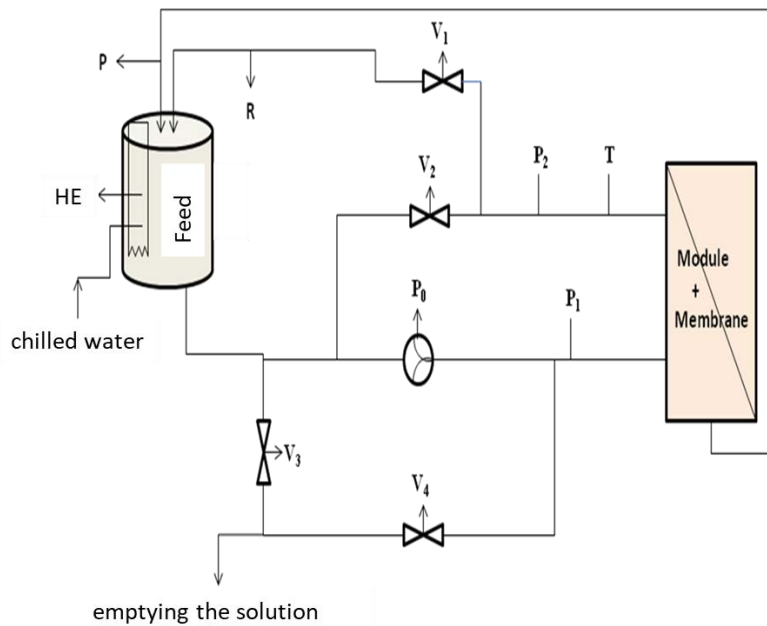


Fig 3-1: Schematic diagram of the nanofiltration pilot [22] (R: retentate; P: permeate; V1, V2: pressure control valves; V3, V4: purge valves; P1, P2: pressure sensors; T: temperature sensor; P0: pump; HE: heat exchanger)

Table 3-1: Property of 47 mil retentate spacer

spacer thickness h_{SP} (mm)	1.2
filament thickness d_F (mm)	0.7
mesh length (mm)	3.0
porosity ϵ	0.75
specific surface of the spacer S_{VSP} (mm ⁻¹)	5.71

II.2. Water/alcohol filtered solutions

NF was carried out in water, water/methanol (90/10, 77/23 v/v), water/ethanol (90/10, 85/15, 80/20, 70/30 v/v) and water/isopropanol (94/6, 90/10, 79/21 v/v) prepared by mixing water previously demineralized and 1 μm filtered and the corresponding alcohol. The quality of the solvents is given in **Table 3-2**. The properties of pure solvents are given in **Table 3-3**.

Table 3-2: Quality of alcohols

Solvent	Provider	Molecular weight (g.mol ⁻¹)	Purity* (vol%)
Methanol	Sigma-Aldrich	32.04	99.6
Ethanol	VWR	46.07	96.0
Isopropanol	Sigma-Aldrich	60.01	99.5

*Solvent content small amount of water

Table 3-3: Properties of pure solvents (Stokes radius (r_s) viscosity η , reduced dielectric constant ϵ_r , density ρ , Hildebrand solubility parameter δ , molar volume V_m and surface tension γ) at 20°C.

Compound	r_s (nm) [23]	η (mPa.s) [24–26]	ϵ_r [27]	ρ (g.cm ⁻³) [24–26]	δ (J.cm ⁻³) ^{1/2} [16]	V_m (10 ⁻⁵ .m ³ .mol ⁻¹) [28]	γ_L (10 ⁻³ .N.mol ⁻¹) [28,29]
Water	0.17	1.005	80.37	0.999	47.8	1.8	72.7
Methanol	0.26	0.585	32.25	0.792	29.6	4.1	22.6
Ethanol	0.31	1.189	24.95	0.791	26.5	5.9	22.7
Isopropanol	0.40	2.414	18.62	0.785	23.5	7.6*	21.7

*calculated value V_m =molecular mass/density

The properties of water/alcohol mixtures are given in **Table 3-4**. They have been calculated from data of **Table 3-3** by considering an ideal mixing of the two solvents as it is classically done in literature.

The diffusion coefficient of alcohol (D) was calculated by the mean of the Stokes equation at infinite dilution:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_s} \tag{eq. 3-1}$$

With:

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}, \text{ Boltzmann constant}$$

T : temperature

η : viscosity of the solvent mixture taken as the same as in the bulk. This assumption was justified *a posteriori* by the low intensity of the polarization phenomenon.

r_s : Stokes radius of alcohol (**Table 3-3**)

The density ρ of the solvent mixtures was calculated according to:

$$\rho_{water/alcohol} = \frac{(vol\%_{water} \times \rho_{water} + vol\%_{alcohol} \times \rho_{alcohol})}{100} \quad (\text{eq. 3-2})$$

With:

ρ_i and $vol\%_i$: the density and volume percentage of solvent 'i', respectively

Values of density of pure solvent were taken from the literature [24–26].

The Hansen-Hildebrand solubility parameters, δ , of the solvent mixtures were calculated by (eq. 3-3) as proposed by Vandezande *et al.* [30] and also used by Soroko *et al.* [31]. The obtained values for the water/ethanol mixtures (**Table 3-4**) were similar to those calculated by Romero [32].

$$\delta_{water/alcohol} = \frac{x_{water} \times V_{m,water} \times \delta_{water} + x_{alcohol} \times V_{m,alcohol} \times \delta_{alcohol}}{x_{water} \times V_{m,water} + x_{alcohol} \times V_{m,alcohol}} \quad (\text{eq. 3-3})$$

With:

x_i and $V_{m,i}$ the molar fraction and the molar volume of solvent 'i', respectively.

Values of molar volume of pure solvent were taken from the literature [28,33].

Similarly, the equivalent molar volume of the water/alcohol mixture was calculated according to:

$$V_{m,water/alcohol} = x_{water} \times V_{m,water} + x_{alcohol} \times V_{m,alcohol} \quad (\text{eq. 3-4})$$

For the water/methanol and water/isopropanol mixtures, the same equations were used to calculate $\delta_{water/alcohol}$ and $V_{m,water/alcohol}$. It is noticeable that different water/alcohol mixtures exhibited the same viscosity at 1.593 mPa.s and 1.289 mPa.s that could be used for further comparisons (see below).

Table 3-4: Properties of water/alcohol mixtures : viscosity $\eta_{\text{water/alcohol}}$, reduced dielectric constant ϵ_r , diffusion coefficient of alcohol in the polarization layer D_{alcohol} , density $\rho_{\text{water/alcohol}}$, Hansen-Hildebrand solubility parameter $\delta_{\text{water/alcohol}}$ and equivalent molar volume V_m of the solvent mixture, calculated according to (eq. 3-1), (eq. 3-2), (eq. 3-3) et (eq. 3-4).

	water/alcohol v/v	[alcohol] (mol.L ⁻¹)	$\eta_{\text{water/alcohol}}$ (mPa.s) - 20 °C	ϵ_r - 20°C	D_{alcohol} (10 ⁻¹⁰ .m ² . s ⁻¹) - 20°C	$\rho_{\text{water/alcohol}}$ (g.cm ⁻³) - 20°C	$\delta_{\text{water/alcohol}}$ (J.cm ⁻³) ^{1/2}	V_m (10 ⁻⁵ .m ³ .mol ⁻¹)
water/ methanol	90/10	2.55	1.289	77.28	6.53	0.979	45.98	1.91
	77/23	5.71	1.593	71.07	5.28	0.952	43.64	2.06
water/ ethanol	90/10	1.72	1.289	76.05	5.37	0.979	45.73	1.93
	85/15	2.57	1.593	73.21	4.34	0.968	44.66	2.01
	80/20	3.43	1.811	70.38	3.82	0.958	43.59	2.09
	70/30	5.15	2.313	64.71	2.99	0.937	41.46	2.27
water/ isopropan ol	94/6	0.75	1.289	76.94	4.21	0.988	46.47	1.89
	90/10	1.35	1.593	73.94	3.41	0.978	45.35	1.95
	79/21	2.78	2.313	66.76	2.35	0.954	42.67	2.14

II.3. Analyses and rejection calculation

Alcohols were quantified by HPLC with an accuracy better than 5% using a column made of a sulfonated polystyrene ligand exchanger gel bearing Ca²⁺ counter-ions (SUGAR SC1011, 8.0 mm x 300 mm i.d. x L, Shodex). The isocratic elution was achieved by ultra-pure water at 65°C and 1.3 mL.min⁻¹. 20 µL sample volumes of 0.45 µm filtered retentate or permeate were injected (in this condition, there is no evaporation of alcohol during the analysis). Detection was achieved by a RI detector.

These analyses allowed to determine the experimental alcohol rejection (Ret_{exp}) with an accuracy better than 10% by the following relation:

$$Ret_{\text{exp}} = 100 \times \left(1 - \frac{C_p}{C_r}\right) \quad \text{(eq. 3-5)}$$

With:

C_p and C_r the alcohol concentration in the permeate and in the retentate, respectively.

II.4. Calculations for modelling of the rejections

Regardless of the membrane structure the rejection is partly controlled by the driving forces in the concentration polarization layer and the driving forces acting inside the membrane structure (convection and/or diffusion, etc.). Depending on the membrane structure, either dense or porous, different models might be used to explain the alcohol rejection.

The transport in the concentration polarization (CP) layer was assumed to be based on (convection + diffusion) and was described with respect to the film theory that must further be coupled with a model applied to describe the transfer in the membrane structure.

For this last one, we have voluntarily chosen to *a priori* test two transfer models that are revealed below for sake of clarity. The choice was initially driven by the common use to describe transfer in OSN (solution diffusion requiring a behavior similar to that of a dense membrane, knowing that we don't know how to consider the NF 270 membrane in water/alcohol mixtures even if it is often described as a porous membrane in aqueous NF) and by the irreversible thermodynamic requiring no assumption on the membrane structure.

II.4.1. Film model to describe the transport in the polarisation layer

The existence of concentration polarization, if any, will increase the concentration of alcohol at the membrane wall, changing the concentration in bulk (C_b) for a greater value (C_m) that was calculated by using the film theory:

$$C_m = (C_b - C_p) \times \exp\left(\frac{J_{water/alcohol}}{k_F}\right) + C_p \quad (\text{eq. 3-6})$$

With:

C_m : concentration of alcohol at the membrane wall

$J_{water/alcohol}$: permeate flux

C_p : concentration in the permeate

C_b : concentration in the retentate

k_F : mass transfer coefficient in the concentration polarisation layer according to the film model:

$$k_F = D/\delta_{CP} \quad (\text{eq. 3-7})$$

With:

D : diffusion coefficient of the neutral solute

δ_{CP} : the thickness of the polarization layer

Consequently, the following equation expressed the observed (or experimental) rejection (Ret_{obs}) as a function of the real rejection (Ret_{real}):

$$Ret_{obs} = \frac{Ret_{real}}{(1 - Ret_{real}) \times \exp\left(\frac{J_{water/alcohol}}{k_F}\right) + Ret_{real}} \quad (\text{eq. 3-8})$$

With:

$$Ret_{real} = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (\text{eq. 3-9})$$

When k_F increases, the concentration polarization decreases. Consequently, the gap between the real rejection and the observed rejection decreases. It can be noted that the observed rejection dropped sooner when k_F is low.

II.4.2. Transfer according to the Solution Diffusion (SD) model

Such model was initially proposed to describe transfer through dense membranes of aqueous RO [34]. Consequently, dealing with our experiments, in this part the NF membrane was supposed to behave as a dense one. In others words, no convection was supposed to enter in the transfer mechanism or at least the convection was significantly negligible compared to diffusion. This assumption will be discussed below. The driving force is the gradient in solute concentration between membrane wall in the feed side and the permeate. Accordingly, the real rejection was calculated by the following equation. The real rejection tends to 1 when the flux tends to infinite.

$$Ret_{real,SD} = \frac{J_{water/alcohol}}{J_{pwater/alcohol} + P_{SD}} \quad (\text{eq. 3-10})$$

With:

$Ret_{real,SD}$: real rejection (see eq. 3-9 for definition) deduced from the SD model (eq. 3-10)

P_{SD} : transfer coefficient in the membrane obtained via the SD model

In presence of concentration polarisation, the real rejection ($Ret_{real,SD-F}$) was calculated by combination of equations of SD and film model. The fitting parameters (k_{SD-F} , P_{SD-F} , Table 3-5) were adjusted to ensure that the calculated observed rejections (R_{obs} , obtained by the film model eq. 3-8) in which the used real rejection was those obtained from the SD model (eq. 3-10) fitted as close as possible to the experimental rejections (Ret_{exp}) via the following equation [35] :

$$\frac{1 - Ret_{obs}}{Ret_{obs}} == \frac{P_{SD-F}}{J_{water/alcohol}} \times \exp\left(\frac{J_{water/alcohol}}{k_{SD-F}}\right) \quad (\text{eq. 3-11})$$

Thanks to the "Solver" function of Excel, the two parameters k_{SD-F} and P_{SD-F} were adjusted to fit the Ret_{exp} vs $J_{water/alcohol}$ plot obtained from the experimental data at different pressures. On a practical point of view, the solver adjusted the target values so that the sum of squares of deviations between calculated observed rejection values and experimental rejection ones tended to zero.

The final expression of $Ret_{real,SD-F}$ is given by eq. 3-10 in which $Ret_{real,SD}$ and P_{SD} were substituted by $Ret_{real,SD-F}$ and P_{SD-F} .

Table 3-5: Parameters required for calculations and deduced by the different models

Models	Entry		Fitting parameters (Excel solver)	Other obtained parameters
	literature data	experimental data		
SD-F*	-	$Ret_{exp},$ $J_{water/alcohol}$	k_{SD-F}, P_{SD-F}	$Ret_{real,SD-F}$ $Ret_{obs,SD-F}$
SK-F** + SHP***	r_s	$Ret_{exp},$ $J_{water/alcohol}$	$k_{SK-F}, P_{SK-F}, \sigma$	$Ret_{real,SK-F},$ $Ret_{obs,SK-F}$ $r_p, \frac{\Delta x}{A_k}$

*Solution Diffusion + Film , **Spiegler & Kedem + Film, *** Steric Hindrance pore

II.4.3. Transfer according to the Spiegler & Kedem (SK) model

The Spiegler & Kedem (SK) model was previously developed on the basis of the irreversible thermodynamic to describe transfer in aqueous RO. In this model, the membrane is considered as a black box. This means that neither parameter describing the membrane structure was required nor detailed transfer mechanism inside the membrane. This allowed then users to apply this model either (1) to dense membrane as in RO in which only diffusion is expected to be involved in the membrane or (2) to slightly porous membrane in which a combination of at least convection + diffusion but also others physico-chemical interactions could play a role. The SK equation has often been used in literature to describe the transfer of neutral solutes in aqueous solution in NF by a combination of convection and diffusion.

According to the SK-model, the real rejection was calculated by the following equation:

$$Ret_{real,SK} = \sigma_{SK} \times \frac{1 - \exp\left[\left(\sigma_{SK} + 1\right) \times \frac{J_{water/alcohol}}{P_{SK}}\right]}{1 - \sigma_{SK} \times \exp\left[-\left(1 - \sigma_{SK}\right) \times \frac{J_{water/alcohol}}{P_{SK}}\right]} \quad (\text{eq. 3-12})$$

With:

σ : reflection coefficient of the solute by the membrane.

P_{SK} : solute permeability in the membrane.

According to **eq. 3-12**, the real rejection ($Ret_{real,SK}$) is maximum and equal to σ when the flux tends to infinite.

To give a physical meaning and interpret σ and P , several models were previously proposed. It is the case of the steric-hindrance pore (SHP) model providing a description for a porous membrane [36] and that was used in the present study.

SHP model considers that during the transport, a neutral solute has certain steric hindrance and interactions with the pore wall. Whereas, a solute with the same size as the pore size would be

completely rejected, a solute smaller than the pore would be partially retained due to these effects. The reflection coefficient, σ_{SHP} , was then calculated by **eq. 3-13** allowing the determination of the membrane pore radius (knowing that of the solute).

$$\sigma_{SHP} = 1 - \left(1 + \frac{16r_s^2}{9r_p^2}\right) \times \left(1 - \frac{r_s}{r_p}\right)^2 \times \left[2 - \left(1 - \frac{r_s}{r_p}\right)^2\right] \quad (\text{eq. 3-13})$$

With:

r_p : average membrane pore radius

r_s : neutral solute radius, here that of alcohol (**Table 3-3**).

In presence of concentration polarisation, the real rejection ($Ret_{real,SK-F}$) was calculated by combination of the equations of SK and film models. The fitting parameters (k_{SK-F} , P_{SK-F} , σ , **Table 3-5**) were adjusted to ensure that the calculated observed rejections (obtained by the film model equation, **eq. 3-8**) in which the used real rejection was those obtained from the SK equation (**eq. 3-12**) fitted as close as possible to the experimental rejections (**Table 3-5**). The final expression of $Ret_{real,SK-F}$ is given by **eq. 3-12** in which $Ret_{real,SK}$ and P_{SK} were substituted by $Ret_{real,SK-F}$ and P_{SK-F} , respectively.

II.4.4. Polarisation layer

The thickness of the polarization layer (δ_{CP}) can be calculated using different approaches either based on experimental data or on analogy from dimensionless numbers.

The first approach consisted in the use of experimental data thanks to the Ret_{exp} vs J plot. Accordingly, the thickness of the polarization layer (δ_{CP}) can be calculated by **eq. 3-14**, as a function of the solute diffusion coefficient in the polarization layer and the mass transfer coefficient.

$$\delta_{CP} = \frac{D_{CP,alcohol}}{k_F} \quad (\text{eq. 3-14})$$

With:

$D_{CP,alcohol}$: diffusion coefficient of alcohol in the polarization layer, further taken equal to that at infinite dilution (**Table 3-4**).

When considering the transfer inside the membrane, which was obtained by using the method of Murthy *et al.* [35] coupling SD and film then δ_{SD-F} was calculated by **eq. 3-14** substituting k_F by k_{SD-F} . When considering that the transfer inside the membrane was given by coupling SK and film, δ_{SK-F} was calculated by **eq. 3-14** substituting k_F by k_{SK-F} .

The thickness of the polarization layer (further called $\delta_{S\&M}$) can be also estimated from the Sherwood & Michel relation using the Chilton & Colburn analogy (**eq. 3-15**) and based on the Sherwood (Sh), Reynolds (Re) and Schmidt (Sc) dimensionless numbers **[37,38]**.

$$Sh = 0.023 \times Re^{0.875} \times Sc^{0.25} \quad (\text{eq. 3-15})$$

$$Sh = \frac{k_{S\&M} \cdot d_H}{D} = \frac{d_H}{\delta_{S\&M}} \quad (\text{eq. 3-16})$$

$$Re = \frac{\rho \times v \times d_H}{\eta} \quad (\text{eq. 3-17})$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho \times D} \quad (\text{eq. 3-18})$$

With:

$k_{S\&M} = \frac{D}{\delta_{S\&M}}$: value of the mass transfer coefficient calculated according to **eq. 3-16** that will be compared to k_{SD-F} and k_{SK-F} in the following.

ρ : the density of the solvent mixture (**Table 3-4**)

v : the cross-flow velocity in the liquid channel calculated from d_H

d_H : the hydraulic diameter of the liquid channel taking into account the presence of the retentate spacer (**Table 3-1**) was calculated by the following equation **[37]**:

$$d_H = \frac{4 \times \varepsilon}{\frac{2}{h_{SP}} + (1 - \varepsilon) \times S_{VSP}} \quad (\text{eq. 3-19})$$

II.5. Calculation method of decomposition of flux decrease origins

The permeate fluxes were measured with an accuracy of 2%. In the following is described the decomposition of the possible origins of flux decrease.

II.5.1. Analysis of flux

A theoretical scheme of the experimental flux in water/alcohol mixture ($J_{\text{water/alcohol}}$) with respect to the water flux (J_{water}) is depicted in **Fig 3-2**.

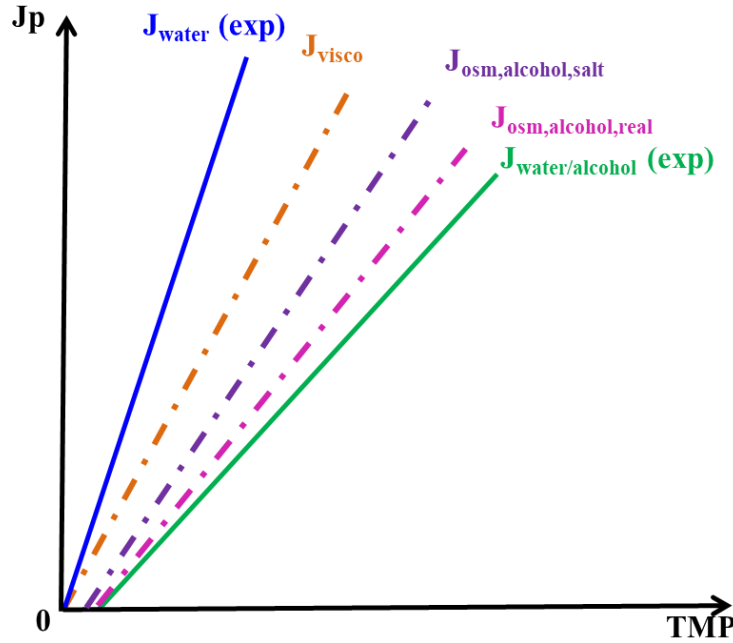


Fig. 3-2: General approach detailing the decomposition of the experimental flux decrease into different contributions in the case of water/alcohol mixture filtration with the assumption of R_m = constant.

In order to analyze the mass transfer, it was necessary to determine the level of influence of the viscosity, the membrane structure (eventually) and other classical effects limiting mass transfer: membrane resistance, irreversible fouling, concentration polarization, difference of alcohol osmotic pressure between retentate and permeate, irreversible fouling.

In the following paragraph, the required equations are introduced in the case of a constant hydraulic resistance of the membrane (R_m) regardless of the water/alcohol mixture. This assumption will be discussed in the result part.

II.5.1.1. Impact of viscosity increase

The flux to water can classically be explained by the Darcy law:

$$J_{water} = \frac{TMP}{\eta_{water} \times R_m} \quad (\text{eq. 3-20})$$

With:

J_{water} : permeate flux in water ($m.s^{-1}$)

TMP : transmembrane pressure (Pa)

R_m : membrane hydraulic resistance (m^{-1})

η_{water} : water viscosity (Pa.s)

Considering a correction only due to a viscosity variation, the flux (J_{visco}) could be simply calculated according to (eq. 3-21). As a general trend, J_{visco} remained higher than the experimental flux (Fig. 3-2).

$$J_{visco} = J_{water} \times \frac{\eta_{water}}{\eta_{water/ethanol}} \quad (\text{eq. 3-21})$$

II.5.1.2. Additional impact of the osmotic pressure without concentration polarisation

In the case of rejection of alcohol, the concentration difference on the both side of the membrane generated a difference in the osmotic pressure originated by alcohol ($\Delta\pi_{alcohol}$).

In absence of concentration polarisation, the osmotic pressure difference ($\Delta\pi_{alcohol}$) was firstly calculated by the mean of the Van't Hoff equation, commonly used for dilute solutions:

$$\Delta\pi_{alcohol} = (C_b - C_p) \times R \times T \quad (\text{eq. 3-22})$$

With:

C_b and C_p : the concentration of alcohol in the bulk of the feed solution and in the permeate, respectively.

Taking into account the viscosity effect and this osmotic effect due to alcohol, a new flux can be calculated ($J_{osm,alcohol}$) according to:

$$J_{osm,alcohol} = J_{visco} \times \frac{TMP - \Delta\pi_{alcohol}}{TMP} \quad (\text{eq. 3-23})$$

The obtained straight line was parallel to that describing J_{visco} on the J vs TMP plot, but the ordinate at origin was no more zero. If $J_{osm,alcohol}$ remained higher than the experimental flux value, this could mean that the difference in osmotic pressure could have been under-estimated by considering the alcohol concentration in the bulk of the feed solution that was different from that at the membrane wall.

II.5.1.3. Impact of concentration polarization on the real osmotic pressure difference

The existence of concentration polarization, if any, will increase the concentration of alcohol at the membrane wall, changing C_b for a greater value (C_m) according to the film model. Consequently the effective osmotic pressure difference due to alcohol will be increased from $\Delta\pi_{alcohol}$ to $\Delta\pi_{alcohol,real}$ that

can be calculated by (eq. 3-22) in which C_b was substituted by C_m . In the scope of this paper, C_m can be calculated according to different approaches, depending on the transfer model chosen to describe transfer inside the membrane (see above).

Finally, considering the viscosity effect, the concentration polarization of alcohol and its impact on the osmotic pressure difference, (eq. 3-23) evolved to allow the calculation of $J_{osm,alcohol,real}$ according to:

$$J_{osm,alcohol,real} = J_{visco} \times \frac{TMP - \Delta\pi_{alcohol,real}}{TMP} \quad (\text{eq. 3-24})$$

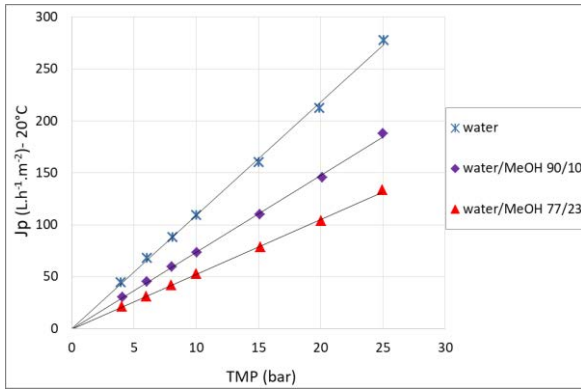
If the so-defined value of the flux was always greater than the experimental value of $J_{water/alcohol}$ it can be drawn that irreversible fouling had also to be taken into account (Fig. 3-2). This could be done by the well-known resistance in series model, for instance.

III. Results

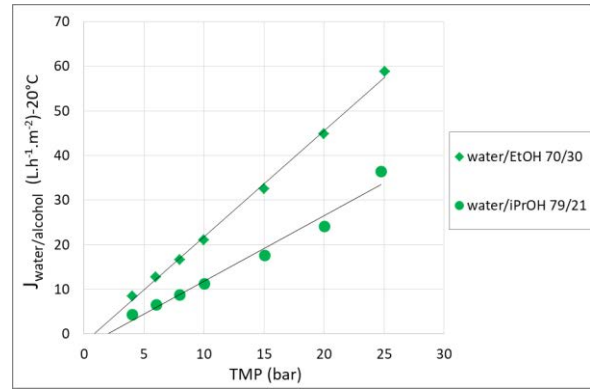
In this section, the experimental results are given, either the fluxes or the experimental rejections. NF of all mixtures shown in Table 3-4 was achieved in standard conditions. Nevertheless, results and discussion were mainly focused on water/alcohol mixtures of selected viscosities: $\eta = 1.289$ mPa.s, 1.593 mPa.s and 2.313 mPa.s. Thus, for sake of comparison, the content of methanol and isopropanol were chosen to make the water/methanol and water/isopropanol mixtures have the same viscosity as a water/ethanol mixture, because ethanol is a target alcohol as explained in introduction.

III.1. Fluxes

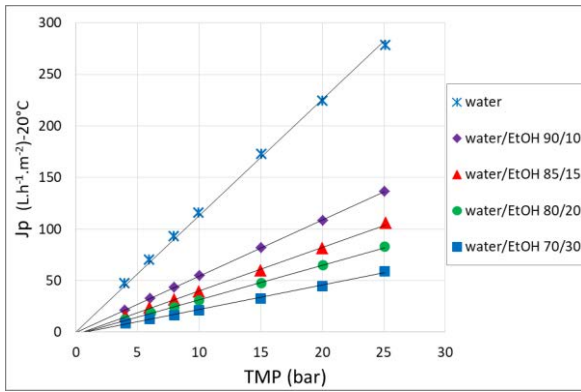
Fig 3-3a, 3-3b, 3-3c show the permeate flux of the water/alcohol mixtures as a function of transmembrane pressure (TMP) for each alcohol. For a given alcohol, the permeate flux ($J_{exp} = J_{water/alcohol}$) decreased as the alcohol content increased. However, for a given viscosity, fluxes depended on the filtered alcohol as depicted Fig. 3-3d, 3-3e and 3-3f.



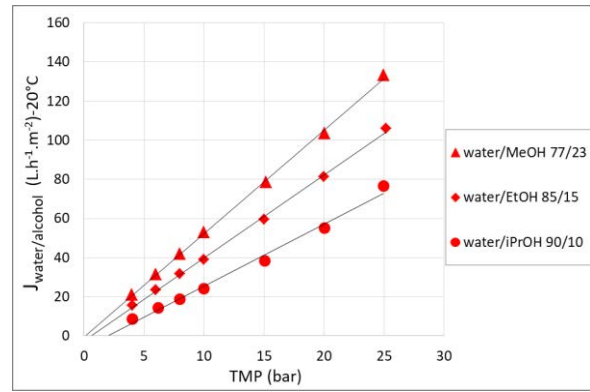
(a) water/methanol



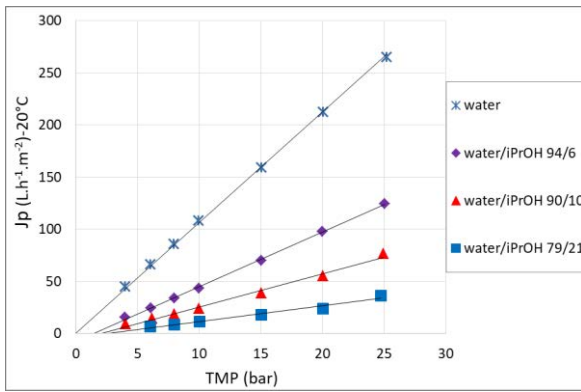
(d) water/alcohol at 2.313 mPa.s



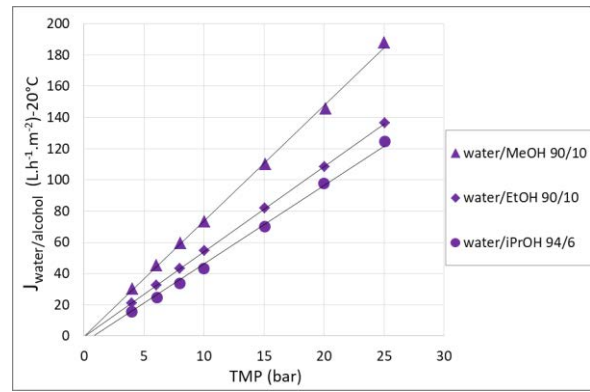
(b) water/ethanol



(e) water/alcohol at 1.593 mPa.s



(c) water/isopropanol



(f) water/alcohol at 1.286 mPa.s

Fig. 3-3: Experimental flux ($J_{\text{water/alcohol}}$) of water/alcohol mixtures during NF in standard condition

III.2. Rejections

Fig. 3-4 depicts that experimental rejection (R_{exp}) of methanol, ethanol and isopropanol increased with flux during NF of the different water/alcohol mixtures. In the 20-200 L.h⁻¹.m⁻² flux range, methanol rejection remained lower than 8% (**Fig. 3-4a**), whereas that of ethanol was lower than 18% (**Fig. 3-4b**) and that of isopropanol lower than 50% (**Fig. 3-4c**).

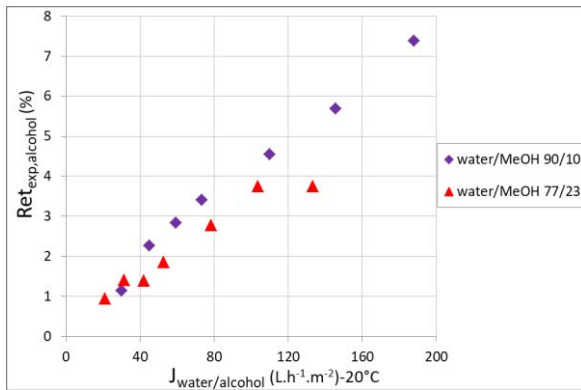
At first sight, whatever the flux, the rejection of a given alcohol was roughly independent of the viscosity of the filtered mixtures in the selected ranges (**Fig. 3-4e**)

For fluxes up to 100 L.h⁻¹.m⁻², R_{exp} increased roughly linearly with the permeate flux, but the slope strongly depended on the alcohol (**Fig. 3-4e, Table 3-6**).

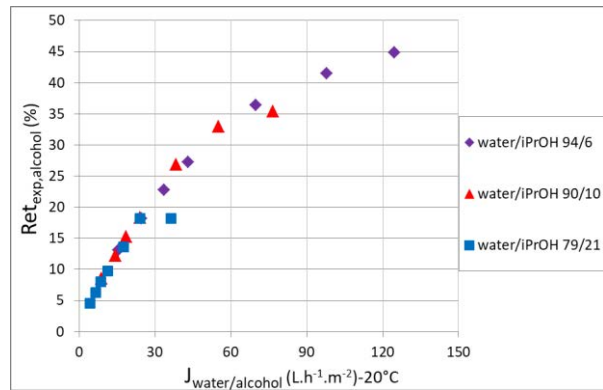
Unambiguously the rejection order was in good agreement with the alcohol relative size: the smaller is the alcohol, the lower was its rejection (**Table 3-3**).

It is noticeable that the alcohol rejection decreased with its Hansen-Hildebrand solubility parameter: the lower is $\delta_{alcohol}$ (**Table 3-3**) the higher was its rejection.

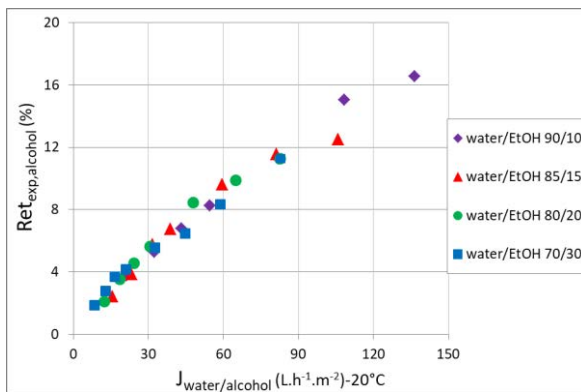
Moreover, the higher is the affinity between alcohol and membrane the lower is the difference between their respective Hansen-Hildebrand parameters (**Table 3-6**). Attempt of correlation between the average slope of R_{exp} vs J (**Fig. 3-4e, Table 3-6**) and either the Hansen-Hildebrand parameters of alcohol or its difference with that of the membrane is given **Fig. 3-5**. Thus a general trend was obtained but it did not provide a fully comprehensive explanation of the role of solute-membrane affinity in the rejection.



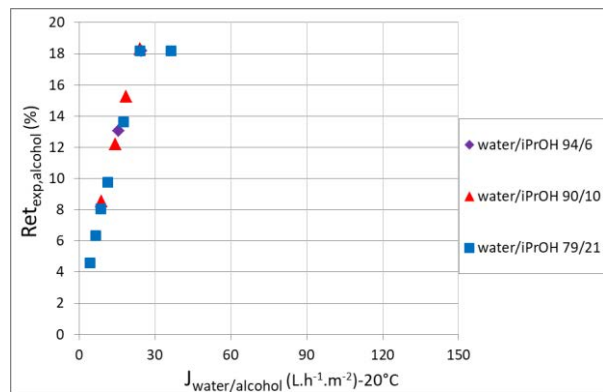
(a) water/methanol



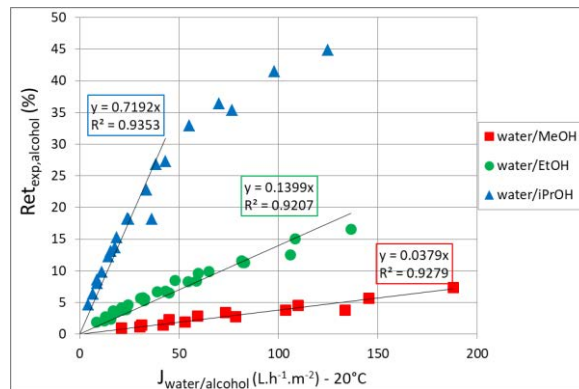
(c) water/isopropanol (entire)



(b) water/ethanol



(d) water/isopropanol (zoom)



(e) all experiments superimposed

Fig 3-4: Experimental Rejections (Ret_{exp}) of alcohol during NF of water/alcohol mixtures in standard conditions

Table 3-6: Hansen-Hildebrand parameters of alcohol (δ_{alcohol}) and membrane (δ_{mb}) and average slope of Ret_{exp} vs J.

	Average $\text{Ret}_{\text{exp}}/J^*$ $(10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{L}^{-1})$	δ_{alcohol} $(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$	$\delta_{\text{mb}} - \delta_{\text{alcohol}}$ $(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$
membrane			
26.2**			
alcohol			
methanol	0.0379	29.6	-3.4
ethanol	0.1399	26.5	-0.3
isopropanol	0.7192	23.5	2.7

*regardless of the water/alcohol viscosity –see Fig. 3-4e

** The Hansen-Hildebrand solubility parameter of the membrane was determined by the Fedors method [39]. For this purpose, the unit block of the polypiperazine amide polymer was “cut” into its functional groups and structural fragments. Each group has a cohesion energy (E_{coh_i}) and a molar volume (V_{m_i}) which were found in a referent table [39,40]. The solubility parameter δ of the molecule was then calculated by the following

$$\text{equation: } \delta = \left(\frac{\sum E_{coh_i}}{\sum V_{m_i}} \right)^{1/2} .$$

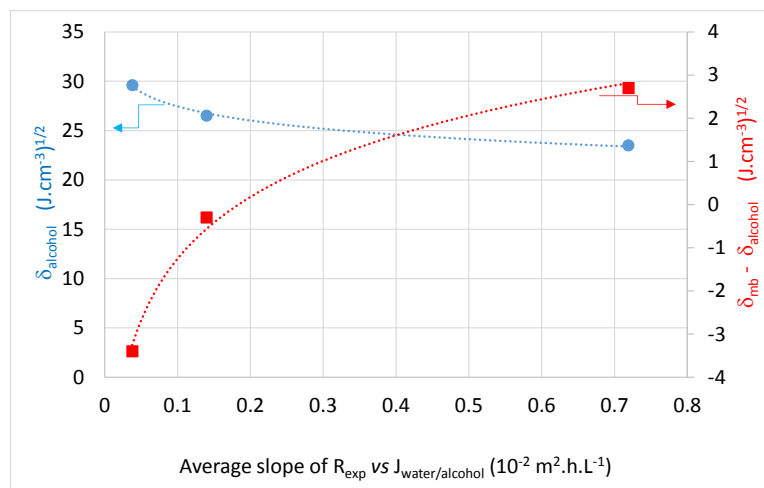


Fig 3-5: Attempt of correlation between experimental rejections and Hansen-Hildebrand parameters of alcohol and membrane.

IV. Discussion

In this section the modelling of rejection and of mass transfer coefficients are discussed as well as the flux decrease origins.

IV.1. Rejection and transfer modelling

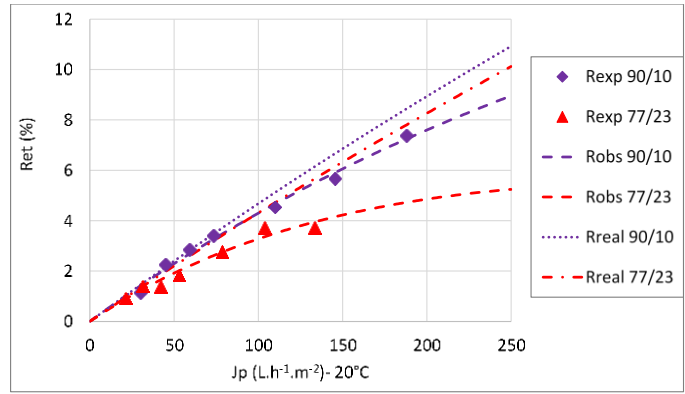
Discussion of the quality of the modelling of both rejections and mass transfer coefficients cannot be distinguished.

IV.1.1. Rejections

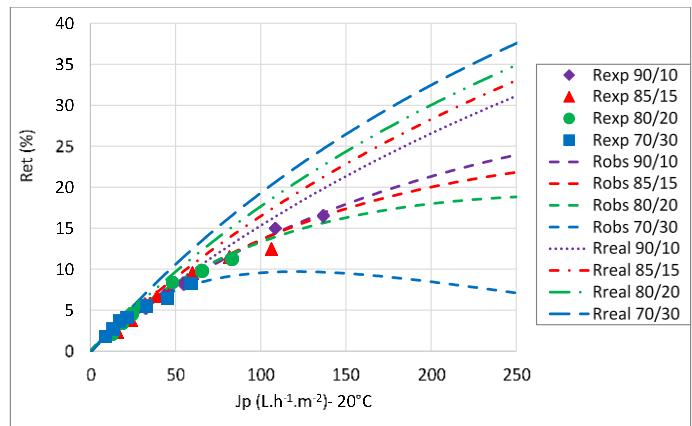
Fig. 3-6 shows the results of the modelling of the experimental rejections with respect to the SD-F approach. At first sight, when only considering the fit quality, the modelling appeared quite nice, especially at lower fluxes where lot of data were available.

Similarly, **Fig. 3-7** depicts the results of modelling of the experimental rejections with respect to the SK-F approach and once again at first sight they seemed to be fitted in a correct way.

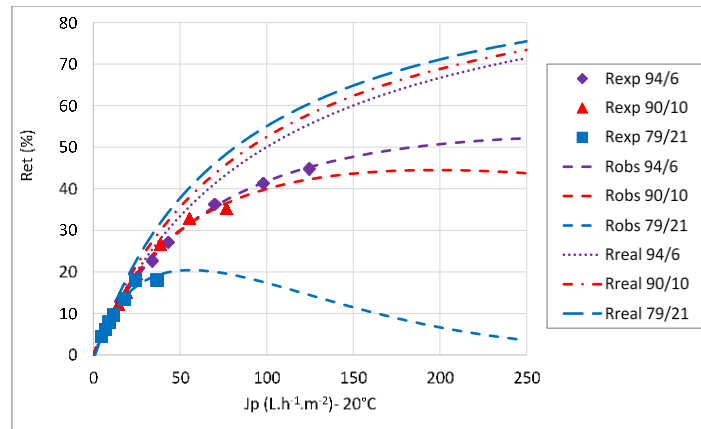
To appreciate the real quality of the modelling required to have a look on the fitted parameters (**Table 3-8, Table 3-9**) and on their physical meaning that will be discussed in the following paragraphs.



(a) methanol

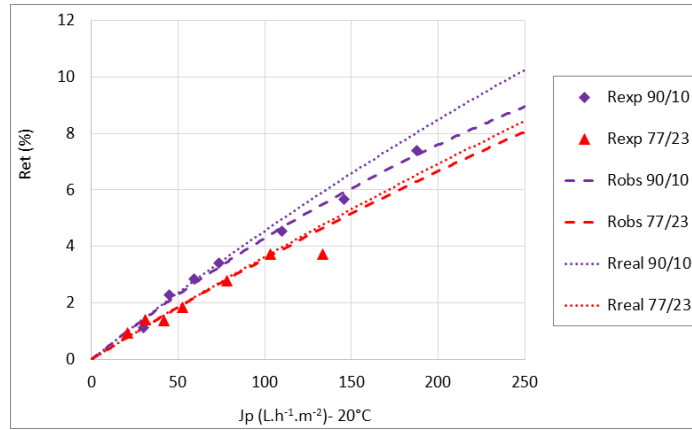


(b) ethanol

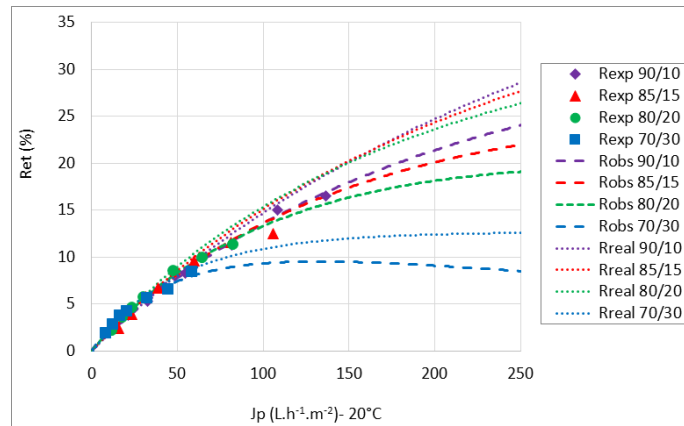


(c) isopropanol

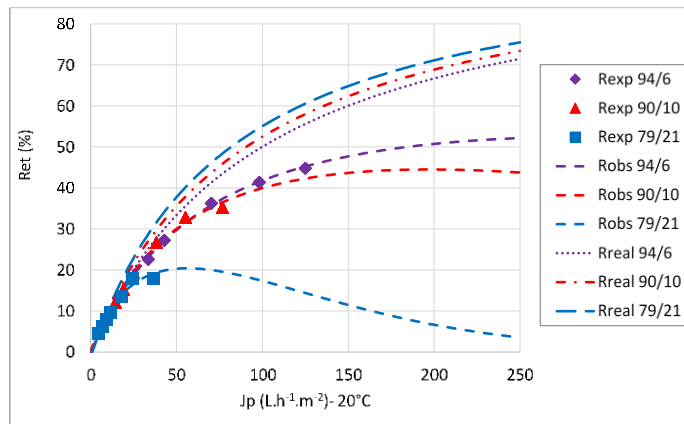
Fig. 3-6: Modelling of alcohol rejection in water/alcohol mixtures according to the approach coupling solution diffusion and film equations.



(a) methanol



(b) ethanol



(c) isopropanol

Fig. 3-7: Modelling of alcohol rejection in water/alcohol mixtures according to the approach coupling Spiegler & Kedem and film equations.

IV.1.2. Mass transfer coefficients

The mass transfer coefficients were determined for the 3 approaches: S& M, SD-F and SK-F for sake of comparison.

Table 3-7 depicts the calculated dimensionless numbers and the mass transfer coefficient and polarization layer thickness deduced from the Sherwood & Michel relation. The Reynolds number decreased when the alcohol content increased. It means that the turbulence was decreased when the alcohol content increased, in good accordance with viscosity increase. In empty and smooth channels, the flux is laminar for Reynolds numbers up to 2000 [41]. However, in the narrow channels, the flux becomes unstable at much smaller Reynolds numbers (order of one hundred) [42–45]. Therefore, in this study, the turbulent regime has been established, even without accounting the local turbulences due to the added retentate spacer. So, it can be guessed that the effect of concentration polarization could be more noticeable for a filtration with more alcohol content. This is in good accordance with the increase of the polarization layer thickness (**Table 3-7**).

Table 3-8 depicts the calculated transfer coefficients and polarization layer thickness deduced from the Solution Diffusion and film combination. The k_{SD-F} values of about 10^{-5} m.s^{-1} has an acceptable physical meaning, thus it can be drawn that it was also the case for δ_{SD-F} . According to the SD model, the P_{SD-F} represents the solute diffusion in the membrane where no (or fully negligible) convection occurred. The P_{SD-F} values were of 10^{-5} m.s^{-1} order. The k_{SD-F} to P_{SD-F} ratio was calculated to easily compare the relative intensity of transfer in the polarization layer and inside the membrane. It seems quite surprising that this ratio could be lower than 1, meaning that the transfer would be easier in the membrane. At first sight it can be drawn that P_{SD-F} values order has no physical meaning, and suggests that even if flux behavior were modelled in a satisfying way by SD-F combination it was no more the case when dealing with alcohol rejection.

Table 3-7: Re, Sc, Sh and parameters of the S&M model

water/alcohol v/v	Re	Sc	Sh	$k_{S\&M}$ ($10^{-5} \cdot \text{m.s}^{-1}$)	$\delta_{S\&M}$ (μm)	
water/ methanol	90/10	377	$20 \cdot 10^5$	155	10	6
	77/23	300	$31 \cdot 10^5$	141	8	7
water/ ethanol	90/10	344	$26 \cdot 10^5$	153	8	6
	85/15	293	$38 \cdot 10^5$	146	7	7
	80/20	254	$50 \cdot 10^5$	138	5	7
water/ isopropanol	70/30	200	$81 \cdot 10^5$	126	4	8
	94/6	371	$31 \cdot 10^5$	171	7	6
	90/10	298	$48 \cdot 10^5$	157	6	6
	79/21	201	$103 \cdot 10^5$	135	3	7

Table 3-8: Value of mass transfer coefficients obtained by SD-F model

water/alcohol v/v		k_{SD-F} ($10^{-5}.m.s^{-1}$)	P_{SD-F} ($10^{-5}.m.s^{-1}$)	k_{SD-F}/P_{SD-F}	δ_{SD-F} (μm)
water/ methanol	90/10	31	57	0.6	2
	77/23	10	62	0.2	5
water/ ethanol	90/10	19	15	1.2	3
	85/15	12	14	0.9	4
	80/20	8	13	0.6	5
water/ isopropanol	70/30	3	12	0.3	9
	94/6	8	3	3.0	5
	90/10	5	3	2.2	6
	79/21	2	2	0.7	7

Table 3-9 depicts the calculated transfer coefficients and polarization layer thickness deduced from the Spiegler & Kedem and film combination. The k_{SK-F} values of about $10^{-5} m.s^{-1}$ has an acceptable physical meaning, thus it can be drawn that it was also the case for δ_{SK-F} . According to the SK model, P_{SK-F} represents the solute transfer in the membrane where convection and diffusion could occur. The P_{SK-F} values were of $10^{-5} m.s^{-1}$ order as for P_{SD-F} just before. But the k_{SK-F} to P_{SK-F} ratio remained higher than 1, in good accordance with an easier transfer in the polarization layer than in the membrane.

Table 3-9: Value of mass transfer coefficients obtained by SK-F model

water/alcohol v/v		k_{SK-F} ($10^{-5}.m.s^{-1}$)	P_{SK-F} ($10^{-5}.m.s^{-1}$)	k_{SK-F}/P_{SK-F}	σ	δ_{SK-F} (μm)
water/ methanol	90/10	46	26	2	0.46	1
	77/23	36	32	1	0.40	1
water/ ethanol	90/10	30	10	3	0.64	2
	85/15	23	7	3	0.48	2
	80/20	17	5	3	0.38	2
water/ isopropanol	70/30	16	1	12	0.13	2
	94/6	25	2	13	0.68	2
	90/10	22	1	19	0.51	2
	79/21	22	1	24	0.44	1

Such results suggested that the solution Diffusion model cannot be a satisfying approach contrary to the Spiegler & Kedem one to describe transfer inside the membrane, even if modelling of rejection could appeared first as correct.

What about the transport in the polarization layer?

Fig. 3-8 compares the mass transfer coefficient in the polarisation layer deduced from the 3 calculations. $k_{S\&M}$, k_{SD-F} and k_{SK-F} exhibited the same trends with respect to the alcohol content: k

decreased with alcohol increase. All the 3 values were of the same order, but generally k_{SD-F} and $k_{S\&M}$ were closer than k_{SK-F} and $k_{S\&M}$.

Accordingly, the three calculation methods gave values of the polarization layer thickness in the same order of magnitude but those obtained from SK-F were lower than the two others (**Fig. 3-9**).

At the same convection, the diffusion of alcohol decreased when the alcohol content increased, so there was more accumulation of the solute at the membrane wall.

Taking into account the previous remarks on the physical meaning of P_{SD-F} and P_{SK-F} , it can be drawn that k_{SK-F} would better model the transport in CP than the 2 others values and at least that the polarization layers were about 1-2 μm thickness, regardless of the alcohol.

Finally, the C_m values deduced from SK-F were determined (**Fig. 3-10**). The polarization appeared thus really low, whatever the alcohol.

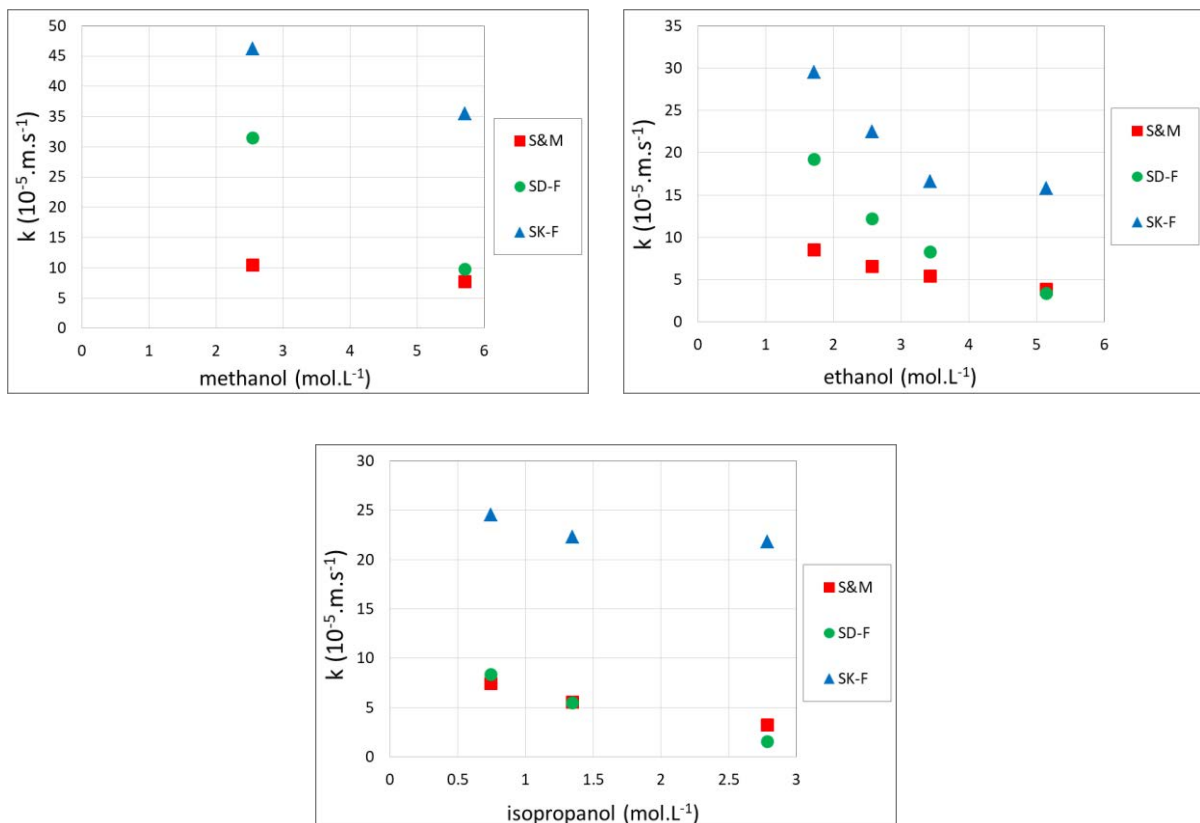


Fig. 3-8: Mass transfer coefficients of alcohol in the polarization layer (k) during NF of water/alcohol mixtures as calculated according three different approaches: from analogy using dimensionless numbers (S&M), combination of solution diffusion and film (SD-F) and combination of Spiegler & Kedem and film (SK-F).

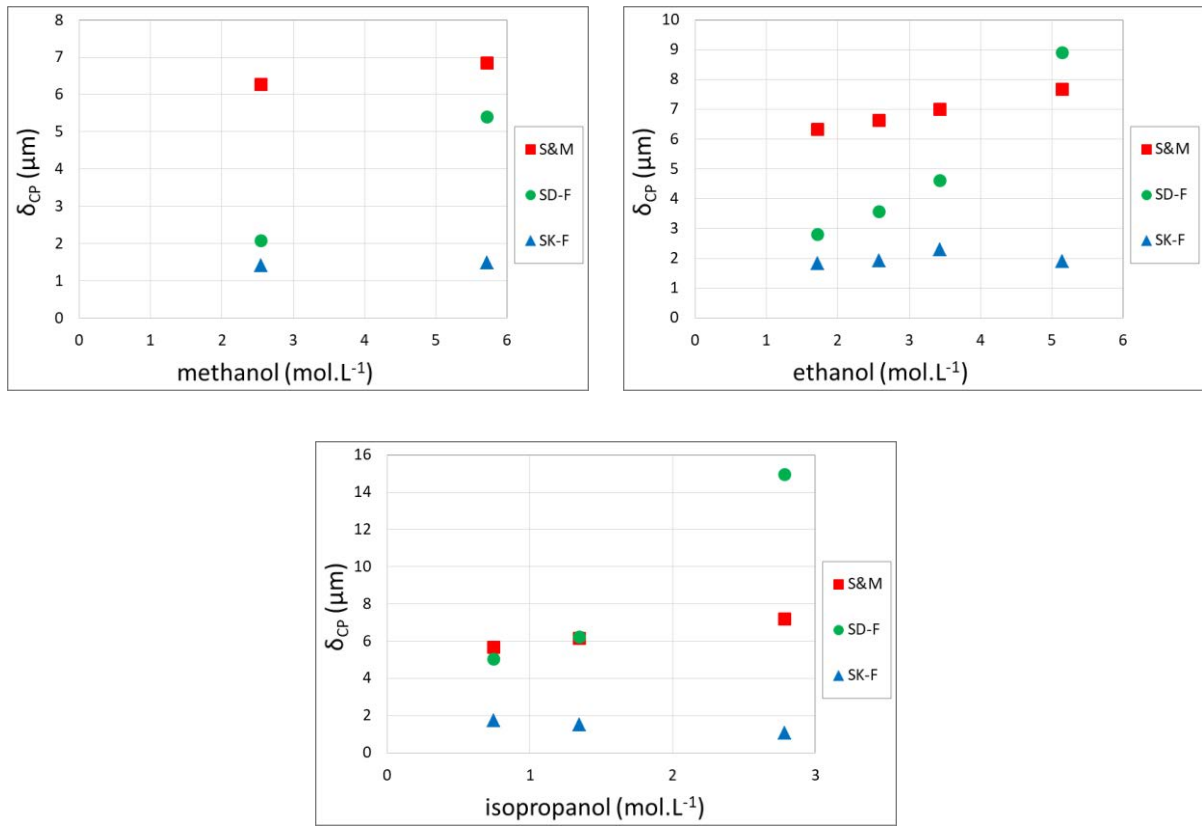


Fig. 3-9: Thickness of the polarization layer δ_{CP} during NF of water/alcohol mixtures as calculated according three different approaches: from analogy using dimensionless numbers (S&M), combination of solution diffusion and film (SD-F) and combination of Spiegler & Kedem and film (SK-F).

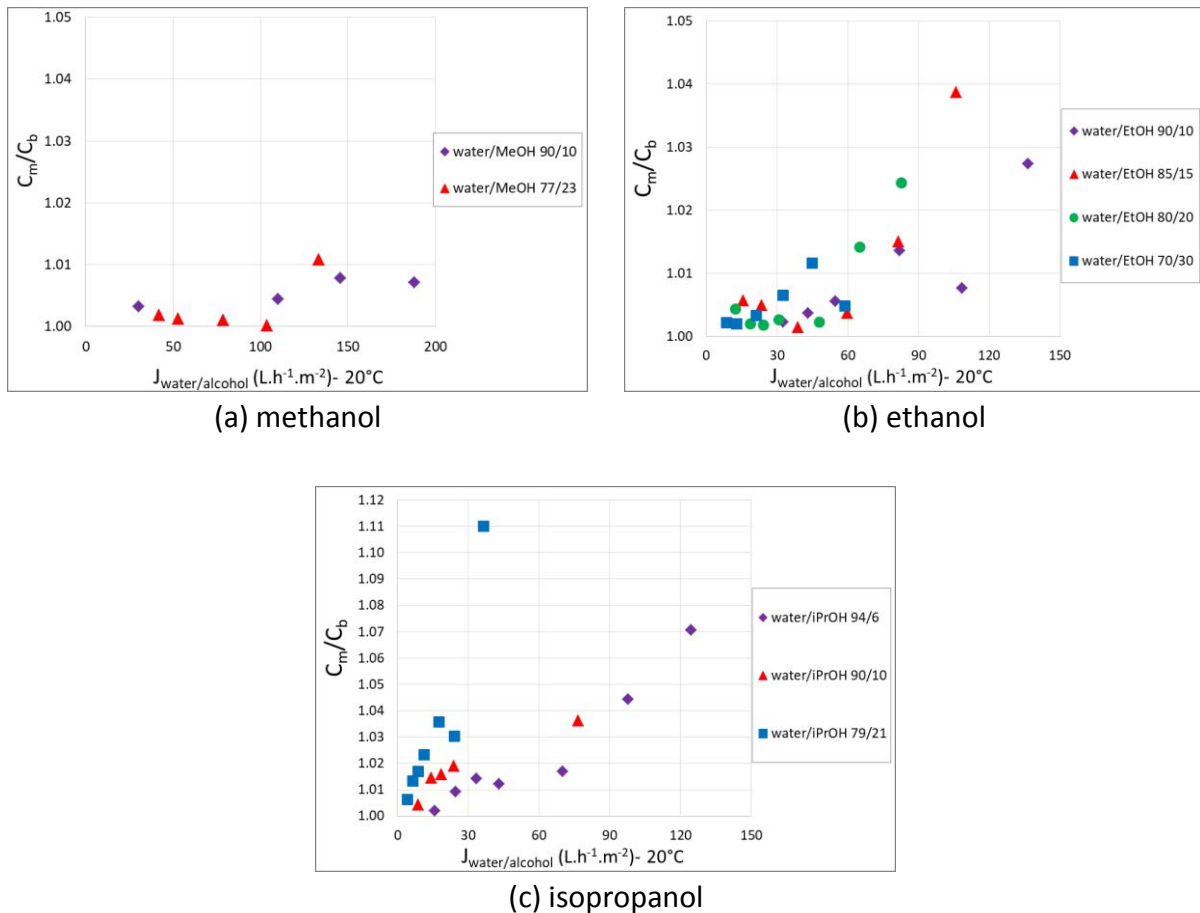


Fig. 3-10: C_m/C_b polarization coefficient during NF of water/alcohol mixtures as calculated according to combination of Spiegler & Kedem and film (SK-F).

IV.1.3. Membrane pore size estimation

With respect to the previous conclusion and the validation of the SK-F approach, the membrane pore sizes were determined for each water/alcohol mixtures by coupling SK-F and SHP models. **Table 3-10** summarizes the obtained values when using the Stokes radii of alcohols given in **Table 3-3**. As a general trend, for a given alcohol, the pore radius slightly increased with the alcohol content. In 90/10 water/ethanol and water/methanol the estimated pore radius was about 0.45 nm. This value matched well with those we have determined in water by the mean of glucose NF in the same filtration conditions, for which we have obtained, $r_{p,water} = 0.37$ nm ($r_{glucose} = 0.365$ nm) in good accordance with current literature data for NF 270 giving 0.37 nm or 0.43 nm [22,46].

Fig. 3-11 shows attempts of correlation between physico-chemical parameters of the water/alcohol mixtures (**Table 3-4**) and the pore radius of **Table 3-10** suggesting both the impact of viscosity and of solvent-membrane affinity. **Table 3-11** depicts the pore radius values deduced by applying the same equations to water/alcohol mixtures of same viscosity taking thus into account the rejection of at least two alcohols to fit the membrane structure parameters.

What can be the consequence on fluxes? This will be discussed in the next paragraph.

Table 3-10: Estimation of pore radius from single alcohol rejection according to SK-F + SHP

water/alcohol v/v		$r_{p, SK-F}$ (nm)
water/methanol	90/10	0.45
	77/23	0.49
water/ethanol	90/10	0.46
	85/15	0.54
	80/20	0.61
	70/30	1.12
water/ isopropanol	94/6	0.57
	90/10	0.66
	79/21	0.72

Table 3-11: Estimation of pore radius from at least two alcohols rejection according to SK-F + SHP

Viscosity of water/alcohol mixture (mPa.s)	$r_{p, SK-F}$ (nm)
1.289	0.55
1.589	0.59
1.811	0.61
2.313	0.79

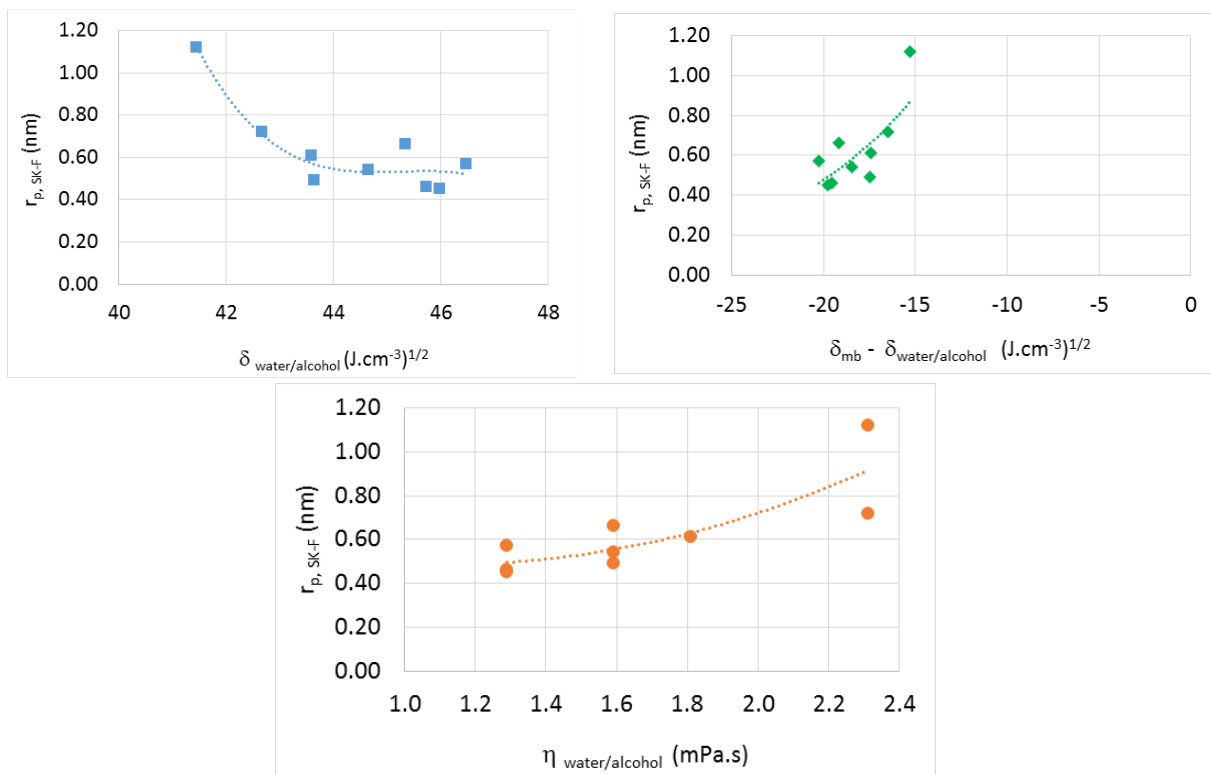


Fig. 3-11: Attempt of correlation between physico-chemical parameters of the water/alcohol mixtures (Table 3-4) and the pore radius (Table 3-10).

IV.2. Flux decrease origins

Despite the rejection of alcohols, it was checked that the permeate viscosity did not varied significantly when compared to that of the retentate. However, it was taken into account for the viscosity correction of flux in the following (J_{visco}).

The following discussion required first to appreciate the impact of the membrane swelling suggested by the pore size increase mentioned just above. Moreover, it must be clearly evidenced if some irreversible fouling occurred or not.

IV.2.1. Membrane swelling and irreversible fouling

It has been previously published that the dissolution, deformation or swelling of organic NF membranes significantly affects their performances [47]. For instance, Tarleton *et al.* [48] showed the influence of membrane's structure on flux. Indeed, the movement of polymer chains (closer or farer) could change the free volume which affects the solvent transfer [48]. Furthermore, the intrinsic resistance of the membrane (R_m) depends on its structure which itself depends on the solvent-membrane affinity. Alcohols have better affinity towards the polypiperazineamide membrane than water as evidenced from the difference of their Hansen-Hildebrand parameters (Table 3-6, [49]). Of course, one consequence would be the possible swelling of the NF 270 membrane in the water/alcohol mixtures and the main question at start remained its limitation with respect to the cross-linking degree.

The swelling can result in an increase in the pore size in the water/alcohol mixture as already suggested in the previous paragraph. Considering a porous membrane, the Hagen-Poiseuille equation shows the relation between R_m and the $\Delta x/r_p^4$ ratio:

$$R_m = \frac{8 \times \eta \times S}{\pi \times n_p} \times \frac{\Delta x}{r_p^4} \quad (\text{eq. 3-25})$$

With:

S , and n_p : the area and number of membrane pores, respectively.

From the above equation, the size of the membrane pores is not the single factor that determines the variation of R_m . Thus, a significant swelling might lead to an increase of pore radius but also to an increase of the membrane thickness (Δx). So the question was: in what extend the swelling can be evidenced by the variation of R_m in the selected water/alcohol mixtures?

Several consecutive cycles of NF were then achieved either with pure water or with water/alcohol. When filtering water/alcohol mixtures the experimental flux systematically and instantaneously decreased when compared to that measured in pure water. Moreover, after a short water rinsing, the permeate flux to water was instantaneously fully recovered, regardless of the alcohol and of its content.

Two hypotheses could be proposed to explain such results. First, the membrane did not swell; indeed the kinetic of de-swelling is normally longer so the membrane needs time to return to its initial structure [48]. The swelling phenomena could be perceived from transient fluxes as the equilibration might be progressive after changing the solvent. For instance, we have observed a very low de-swelling kinetic with a UF PES/PVP not cross-linked membrane (HFK-131, MWCO = 5-10 kg.mol⁻¹, Koch, USA) for which several hours of water rinsing were needed to de-swell and to recover the initial water flux after immersion in water/ethanol 70/30 v/v contrary to the instantaneous variation in the same mixture for the NF 270 membrane. Second, the membrane swelled but has some other evolutions of its structure, however the $\Delta x/r_p^4$ ratio was not changed..

Finally, it was drawn that regardless of the alcohol, (1) no irreversible fouling was evidenced and (2) the membrane swelling was not measurable from an R_m point of view.

IV.2.2. Combination of viscosity, osmotic effects and concentration polarisation

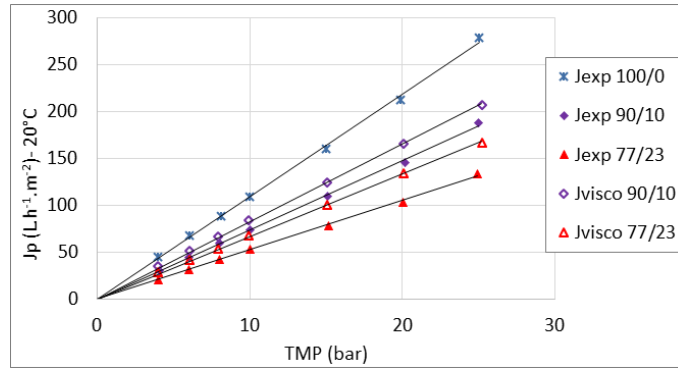
Following the approach presented in the experimental part, J_{visco} was calculated for all water/alcohol filtered mixtures. Without any surprise, **Fig. 3-12** shows that J_{visco} remained always higher than the experimental values of flux.

Experimental results have shown that methanol, ethanol and isopropanol were partially retained by the membrane, which means that the difference of osmotic pressure between retentate and permeate had to be taken into account. This is in agreement with the $J_{water/alcohol}$ vs TMP plots (**Fig. 3-3**) that did not pass through the origin.

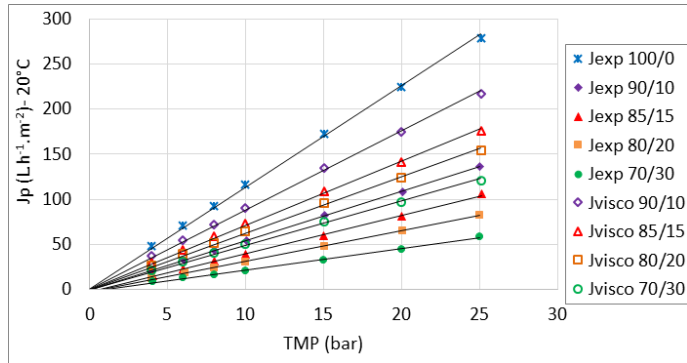
The effect of the osmotic pressure difference was firstly taking into account by neglecting the polarization concentration that was previously evidenced to be low. $J_{osm,alcohol}$ was calculated by **eq. 3-23** but a gap remained with $J_{water/alcohol}$ (**Fig. 3-13, Fig. 3-14, Fig. 3-15**). Finally considering the additional impact of the concentration polarization allowed to model in a satisfying way the experimental flux as $J_{osm,alcohol,real}$ (**eq. 3-24**) was superimposed to $J_{water/alcohol}$ (**Fig. 3-13, Fig. 3-14, Fig. 3-15**).

However, the pore size increase could appear in contradiction with the suggested constant value of R_m . Perhaps analyse of flux might be done by considering a more accurate way to calculate the osmotic effect. Because time was lacking, we have not tested this second idea.

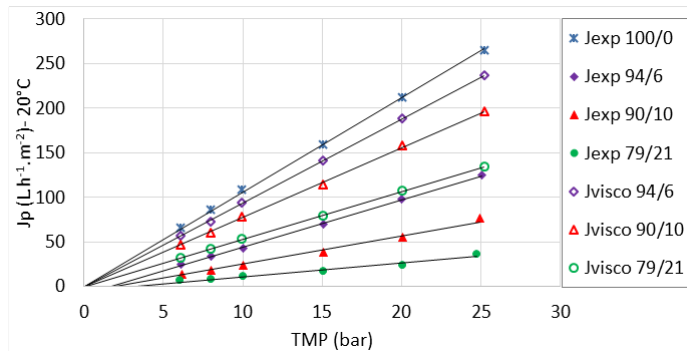
For sake of complement, several filtrations were achieved in which the cross-flow velocity was varied from 0.16 m.s⁻¹ to 0.57 m.s⁻¹ for three different mixtures (water/methanol 77/23, water/ethanol 70/30 and water/isopropanol 90/10). Results (not presented here) with or without spacer inserted in the liquid stream showed no significant impact on the flux variation, in good agreement with a low polarization over the studied velocity range.



(a) water/methanol mixtures

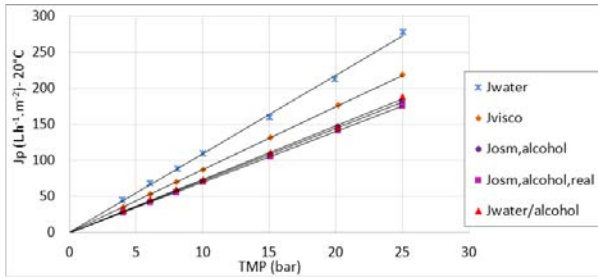


(b) water/ethanol mixtures

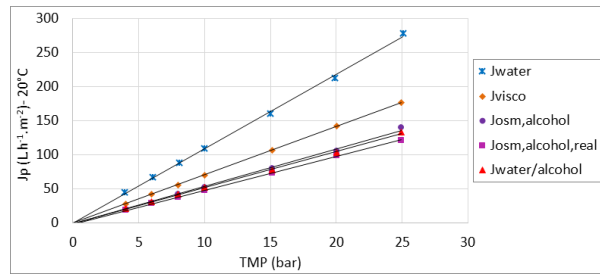


(c) water/ isopropanol mixtures

Fig. 3-12: Experimental flux in water/alcohol mixtures during NF in standard conditions and J_{visco} accounting for viscosity correction as calculated according to eq. 3-21.

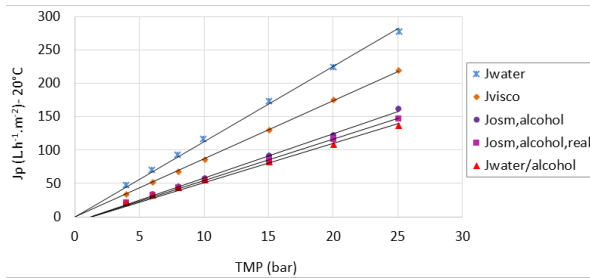


(a) water/methanol 90/10

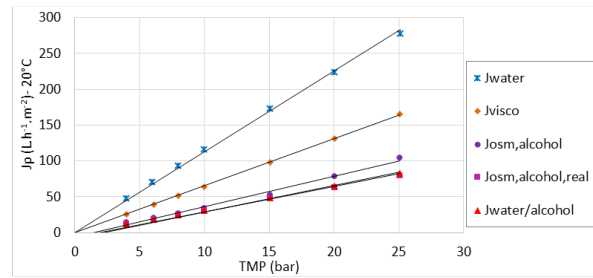


(b) water/methanol 77/23

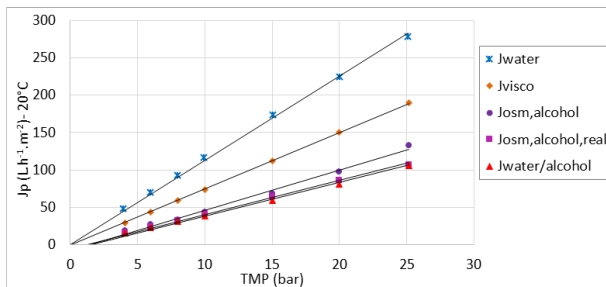
Fig. 3-13: Experimental flux in water/methanol mixtures during NF in standard conditions and corrected flux accounting for viscosity correction and osmotic effects and considering ($J_{osc,alcohol,real}$, eq. 3-24) or not ($J_{osc,alcohol}$), eq. 3-23) the concentration polarisation effect.



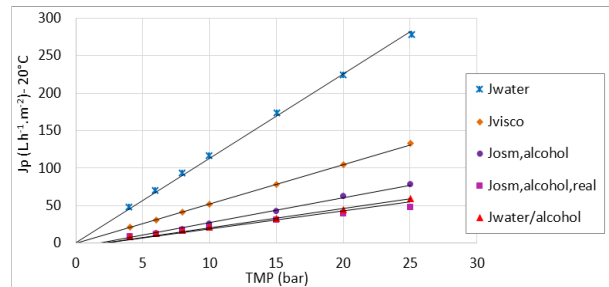
(a) water/ethanol 90/10



(c) water/ethanol 80/20

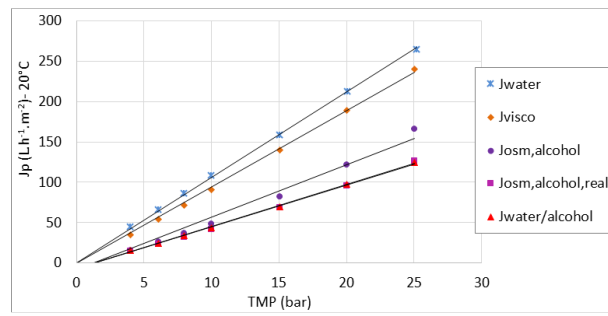


(b) water/ethanol 85/15

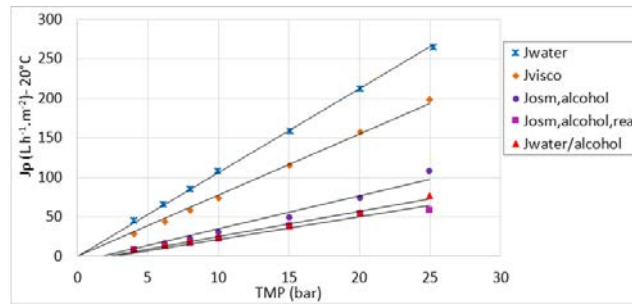


(d) water/ethanol 70/30

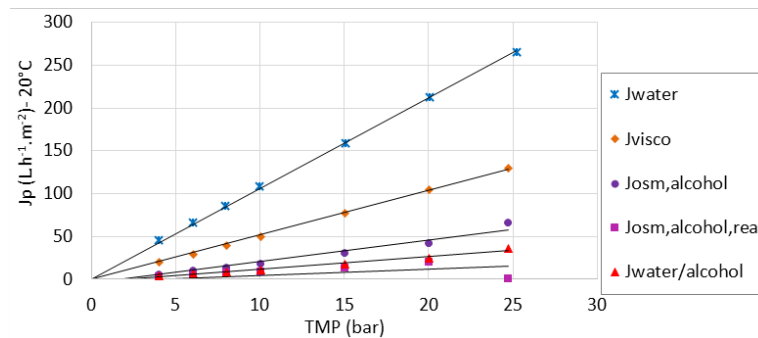
Fig. 3-14: Experimental flux in water/ethanol mixtures during NF in standard conditions and corrected flux accounting for viscosity correction and osmotic effects and considering ($J_{osc,alcohol,real}$, eq. 3-24) or not ($J_{osc,alcohol}$), eq. 3-23) the concentration polarisation effect.



(a) water/isopropanol 94/6



(b) water/isopropanol 90/10



(c) water/isopropanol 79/21

Fig. 3-15: Experimental flux in water/isopropanol mixtures during NF in standard conditions and corrected flux accounting for viscosity correction and osmotic effects and considering ($J_{osm,alcohol,real}$, eq. 3-24) or not ($J_{osm,alcohol}$), eq. 3-23) the concentration polarisation effect.

V. Conclusion

The three selected alcohols of these study, methanol, ethanol and isopropanol, exhibit different physico-chemical characteristics among which are: size, hydrophobicity, Hansen-Hildebrand solubility parameters. NF with NF 270 membrane (Dow Filmtech) was achieved for several water/alcohol compositions allowing a significant variation of the viscosity up to about twice that of water with respect to alcohol contents. Regardless of the alcohols, that was shown to be partly retained by the membrane, the flux in water/alcohol significantly decreased when compared to that in water. The pore radius was estimated by coupling Spiegler & Kedem and film equations together with the Steric Hindrance Pore model and applied to the alcohols considered as acting as (1) neutral solutes and (2) as modifier of the background solvent (viscosity). Even if the membrane swelling was evidenced with respect to the pore radius increase, the flux behavior was fairly good modelled by considering a constant hydraulic resistance of the membrane and the combination of 3 effects: (1) the viscosity increase, (2) concentration polarization and (3) the osmotic pressure difference. However, the pore size increase could appear in contradiction with the suggested constant value of R_m . Perhaps analyse of flux might be done by considering a more accurate way to calculate the osmotic effect in the future. Contrary to solution diffusion, by using the Spiegler & Kedem approach coupled with the Film Theory the experimental rejections were modelled in a satisfying way. However the transfer coefficients either in the bulk or in the membrane were determined. Using these characterizations of the background solvents made of water/alcohol mixtures, the transfer of inorganic salts (NaCl, CaCl₂) was investigated at different ionic strengths in water, and water/alcohol mixtures, the results of which are reported in part II of this paper.

References

- [1] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
- [2] C.G. Lopresto, S. Darvishmanesh, A. Ehsanzadeh, A. Amelio, S. Mazinani, R. Ramazani, V. Calabrò, B. Van der Bruggen, Application of organic solvent nanofiltration for microalgae extract concentration: Solvent separation by nanofiltration, *Biofuels, Bioproducts Biorefining*. 11 (2017) 307–324. doi:10.1002/bbb.1738.
- [3] B.C.B.S. Mello, J.C.C. Petrus, M.D. Hubinger, Concentration of flavonoids and phenolic compounds in aqueous and ethanolic propolis extracts through nanofiltration, *J. Food Eng.* 96 (2010) 533–539. doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.08.040.
- [4] F. Salehi, Current and future applications for nanofiltration technology in the food processing, *Food Bioproducts Process.* 92 (2014) 161–177. doi:10.1016/j.fbp.2013.09.005.
- [5] A.W. Mohammad, Y.H. Teow, W.L. Ang, Y.T. Chung, D.L. Oatley-Radcliffe, N. Hilal, Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects, *Desalination*. 356 (2015) 226–254. doi:10.1016/j.desal.2014.10.043.
- [6] W.R. Bowen, A.W. Mohammad, N. Hilal, Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes ? use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy, *J. Membrane Sci.* 126 (1997) 91–105. doi:10.1016/S0376-7388(96)00276-1.
- [7] T. Tsuru, S. Nakao, S. Kimura, Calculation of ion rejection by extended Nernst-Planck equation with charged reverse osmosis membranes for single and mixed electrolyte solutions., *J. Chem. Eng. Japan*. 24 (1991) 511–517. doi:10.1252/jcej.24.511.
- [8] P. Marchetti, M.F. Jimenez Solomon, G. Szekely, A.G. Livingston, Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review, *Chem. Rev.* 114 (2014) 10735–10806. doi:10.1021/cr500006j.
- [9] M. Cissé, F. Vaillant, D. Pallet, M. Dornier, Selecting ultrafiltration and nanofiltration membranes to concentrate anthocyanins from roselle extract (*Hibiscus sabdariffa* L.), *Food Res. Inter.* 44 (2011) 2607–2614. doi:10.1016/j.foodres.2011.04.046.
- [10] A. Giacobbo, A.M. Bernardes, M.N. de Pinho, Nanofiltration for the Recovery of Low Molecular Weight Polysaccharides and Polyphenols from Winery Effluents, *Sep. Sci. Technol.* 48 (2013) 2524–2530. doi:10.1080/01496395.2013.809762.
- [11] I.H. Tsibranska, B. Tylkowski, Concentration of ethanolic extracts from *Sideritis* ssp. L. by nanofiltration: Comparison of dead-end and cross-flow modes, *Food Bioproducts Process.* 91 (2013) 169–174. doi:10.1016/j.fbp.2012.09.004.
- [12] E.M. Tsui, M. Cheryan, Membrane processing of xanthophylls in ethanol extracts of corn, *J. Food Eng.* 83 (2007) 590–595. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.03.041.
- [13] D. Peshev, L.G. Peeva, G. Peev, I.I.R. Baptista, A.T. Boam, Application of organic solvent nanofiltration for concentration of antioxidant extracts of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.), *Chem. Eng. Res. Design.* 89 (2011) 318–327. doi:10.1016/j.cherd.2010.07.002.

- [14] B. Tylkowski, B. Trusheva, V. Bankova, M. Giamberini, G. Peev, A. Nikolova, Extraction of biologically active compounds from propolis and concentration of extract by nanofiltration, *J. Membrane Sci.* 348 (2010) 124–130. doi:10.1016/j.memsci.2009.10.049.
- [15] P. Marchetti, A. Butté, A.G. Livingston, An improved phenomenological model for prediction of solvent permeation through ceramic NF and UF membranes, *J. Membrane Sci.* 415–416 (2012) 444–458. doi:10.1016/j.memsci.2012.05.030.
- [16] A. Buekenhoudt, F. Bisignano, G. De Luca, P. Vandezande, M. Wouters, K. Verhulst, Unravelling the solvent flux behaviour of ceramic nanofiltration and ultrafiltration membranes, *J. Membrane Sci.* 439 (2013) 36–47. doi:10.1016/j.memsci.2013.03.032.
- [17] A. Volkov, A. Yushkin, A. Grekhov, A. Shutova, S. Bazhenov, S. Tsarkov, V. Khotimsky, T.J.H. Vlught, V. Volkov, Liquid permeation through PTMSP: One polymer for two different membrane applications, *J. Membrane Sci.* 440 (2013) 98–107. doi:10.1016/j.memsci.2013.03.067.
- [18] J. Geens, K. Peeters, B. Vanderbruggen, C. Vandecasteele, Polymeric nanofiltration of binary water–alcohol mixtures: Influence of feed composition and membrane properties on permeability and rejection, *J. Membrane Sci.* 255 (2005) 255–264. doi:10.1016/j.memsci.2005.01.039.
- [19] J. Labanda, J. Sabaté, J. Llorens, Permeation of organic solutes in water–ethanol mixtures with nanofiltration membranes, *Desalination.* 315 (2013) 83–90. doi:10.1016/j.desal.2012.10.007.
- [20] E. Tsui, Characteristics of nanofiltration membranes in aqueous ethanol, *J. Membrane Sci.* 237 (2004) 61–69. doi:10.1016/j.memsci.2004.02.026.
- [21] T.V.N. Nguyen, L. Paugam, M. Rabiller-Baudry, Comparison of transfer of inorganic salts during nanofiltration in water and water/alcohol mixtures - Part II: inorganic salts (NaCl, CaCl₂), Submitted to *J. Membrane Sci.* (2018).
- [22] E. Idil Mouhoumed, Études des propriétés de charge et de transport de membranes de nanofiltration, PhD report, Thèse de l'université de Rennes 1, France, 2016.
- [23] B. Van der Bruggen, J. Schaep, D. Wilms, C. Vandecasteele, Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration, *J. Membrane Sci.* 156 (1999) 29–41. doi:10.1016/S0376-7388(98)00326-3.
- [24] B. González, N. Calvar, E. Gómez, Á. Domínguez, Density, dynamic viscosity, and derived properties of binary mixtures of methanol or ethanol with water, ethyl acetate, and methyl acetate at T=(293.15, 298.15, and 303.15)K, *J. Chem. Thermo.* 39 (2007) 1578–1588. doi:10.1016/j.jct.2007.05.004.
- [25] F.-M. Pang, C.-E. Seng, T.-T. Teng, M.H. Ibrahim, Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 293.15 K to 333.15 K, *J. Mol. Liq.* 136 (2007) 71–78. doi:10.1016/j.molliq.2007.01.003.
- [26] I.S. Khattab, F. Bandarkar, M.A.A. Fakhree, A. Jouyban, Density, viscosity, and surface tension of water+ethanol mixtures from 293 to 323K, *Korean J. Chem. Eng.* 29 (2012) 812–817. doi:10.1007/s11814-011-0239-6.
- [27] G. Akerlof, Dielectric constants of some organic solvent-water mixtures at various temperatures., *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 4125–4139.

- [28] D.R. Machado, D. Hasson, R. Semiat, Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes. Part I: investigation of parameters affecting solvent flux, *J. Membrane Sci.* 163 (1999) 93–102. doi:10.1016/S0376-7388(99)00158-1.
- [29] G. Vazquez, E. Alvarez, J.M. Navaza, Vazquez, G., Alvarez, E. and Navaza, J.M., Surface tension of alcohol water+ water from 20 to 50. degree. *C. J. Chem. Eng. data*, 40(3) (1995) 611-614.
- [30] P. Vandezande, X. Li, L.E.M. Gevers, I.F.J. Vankelecom, High throughput study of phase inversion parameters for polyimide-based SRNF membranes, *J. Membrane Sci.* 330 (2009) 307–318. doi:10.1016/j.memsci.2008.12.068.
- [31] I. Soroko, M.P. Lopes, A. Livingston, The effect of membrane formation parameters on performance of polyimide membranes for organic solvent nanofiltration (OSN): Part A. Effect of polymer/solvent/non-solvent system choice, *J. Membrane Sci.* 381 (2011) 152–162. doi:10.1016/j.memsci.2011.07.027.
- [32] S. Romero, Solubility behavior of polymorphs I and II of mefenamic acid in solvent mixtures, *Inter. J. Pharma.* 178 (1999) 193–202. doi:10.1016/S0378-5173(98)00375-5.
- [33] D. Bhanushali, S. Kloos, C. Kurth, D. Bhattacharyya, Performance of solvent-resistant membranes for non-aqueous systems: solvent permeation results and modeling, *J. Membrane Sci.* 189 (2001) 1–21. doi:10.1016/S0376-7388(01)00356-8.
- [34] J.G. Wijmans, R.W. Baker, The solution-diffusion model: a review, *J. Membrane Sci.* 107 (1995) 1–21. doi:10.1016/0376-7388(95)00102-1.
- [35] Z.V.P. Murthy, S.K. Gupta, Estimation of mass transfer coefficient using a combined nonlinear membrane transport and film theory model, *Desalination.* 109 (1997) 39–49. doi:10.1016/S0011-9164(97)00051-9.
- [36] S.-I. Nakao, S. Kimura, Models of membrane transport phenomena and their applications for ultrafiltration data., *J. Chem. Eng. Japan.* 15 (1982) 200–205. doi:10.1252/jcej.15.200.
- [37] G. Schock, A. Miquel, Mass transfer and pressure loss in spiral wound modules, *Desalination.* 64 (1987) 339–352. doi:10.1016/0011-9164(87)90107-X.
- [38] A. Bouchoux, H. Roux-de Balman, F. Lutin, Nanofiltration of glucose and sodium lactate solutions : variations of retention between single- and mixed-solute solutions, *J. Membrane Sci.* 258 (2005) 123–132. doi:10.1016/j.memsci.2005.03.002.
- [39] R.F. Fedors, A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids, *Polym. Eng. Sci.* 14 (1974) 147–154. doi:10.1002/pen.760140211.
- [40] D.W.V. Krevelen, *Cohesive Properties and Solubility, Properties of Polymers*, 4th Edn., Elsevier, Amsterdam. (2008) 189–227, NL.
- [41] H. Schlichting, *Boundary layer theory*, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, (1960), USA.
- [42] C.P. Koutsou, S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas, Direct numerical simulation of flow in spacer-filled channels: Effect of spacer geometrical characteristics, *J. Membrane Sci.* 291 (2007) 53–69. doi:10.1016/j.memsci.2006.12.032.
- [43] B.E. Eaton, Analysis of laminar vortex shedding behind a circular cylinder by computer-aided flow visualization, *J. Fluid Mech.* 180 (1987) 117. doi:10.1017/S0022112087001757.

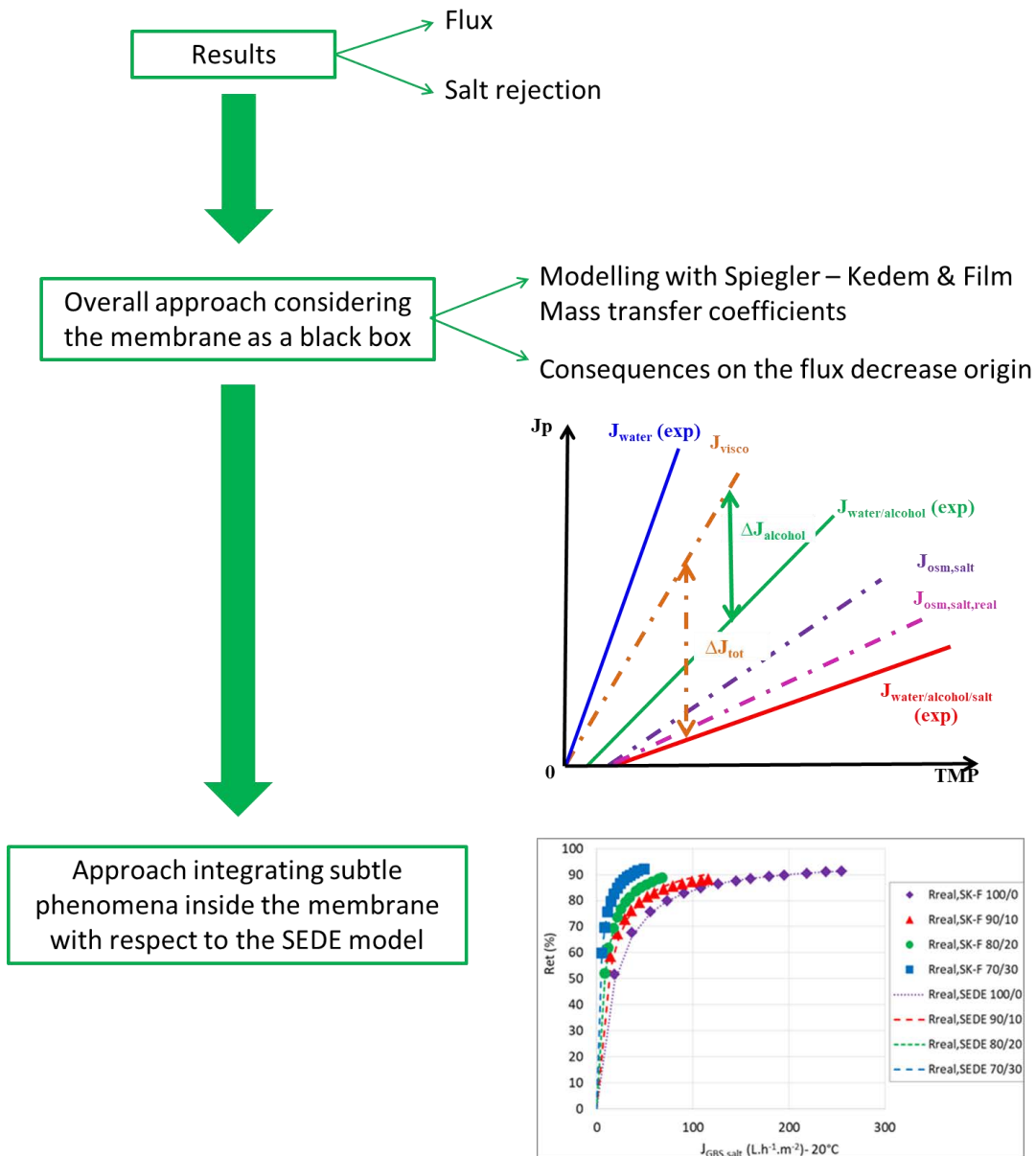
- [44] G.E. Karniadakis, B.B. Mikic, A.T. Patera, Minimum-dissipation transport enhancement by flow destabilization: Reynolds' analogy revisited, *J. Fluid Mech.* 192 (1988) 365. doi:10.1017/S0022112088001909.
- [45] A.J. Karabelas, M. Kostoglou, C.P. Koutsou, Modeling of spiral wound membrane desalination modules and plants – review and research priorities, *Desalination.* 356 (2015) 165–186. doi:10.1016/j.desal.2014.10.002.
- [46] J. Luo, Y. Wan, Effects of pH and salt on nanofiltration—a critical review, *J. Membrane Sci.* 438 (2013) 18–28. doi:10.1016/j.memsci.2013.03.029.
- [47] M. Amirilargani, M. Sadrzadeh, E.J.R. Sudhölter, L.C.P.M. de Smet, Surface modification methods of organic solvent nanofiltration membranes, *Chem. Eng. J.* 289 (2016) 562–582. doi:10.1016/j.cej.2015.12.062.
- [48] E.S. Tarleton, J.P. Robinson, M. Salman, Solvent-induced swelling of membranes — Measurements and influence in nanofiltration, *J. Membrane Sci.* 280 (2006) 442–451. doi:10.1016/j.memsci.2006.01.050.
- [49] S. Postel, G. Spalding, M. Chirnside, M. Wessling, On negative retentions in organic solvent nanofiltration, *J. Membrane Sci.* 447 (2013) 57–65. doi:10.1016/j.memsci.2013.06.009.

Chapitre 4

Study of transfer of inorganic salts during nanofiltration in water and water/alcohol mixtures

Part II: inorganic salts (NaCl, CaCl₂) transfer in ethanol and isopropanol

Graphical abstract



I.	Introduction	Erreur ! Signet non défini.
II.	Experimental	Erreur ! Signet non défini.
II.1.	Pilot and membrane	Erreur ! Signet non défini.
II.2.	Filtered solutions	Erreur ! Signet non défini.
II.3.	Analyses and rejection calculations	Erreur ! Signet non défini.
II.3.1.	Alcohol and salts	Erreur ! Signet non défini.
II.3.2.	Streaming potential of the membrane	Erreur ! Signet non défini.
II.4.	Calculations for modelling of the rejections	Erreur ! Signet non défini.
II.4.1.	Film model to describe the salt transport in the polarisation layer	Erreur ! Signet non défini.
II.4.2.	Transfer according to the Spiegler & Kedem (SK) model	Erreur ! Signet non défini.
II.4.3.	Transfer including electrostatic interactions and dielectric exclusion : SEDE	Erreur ! Signet non défini.
II.5.	Calculation method of decomposition of flux decrease origins	Erreur ! Signet non défini.
II.5.1.	Flux reduction due to the BGS	Erreur ! Signet non défini.
II.5.2.	Additional flux reduction due to salt	Erreur ! Signet non défini.
III.	Results	Erreur ! Signet non défini.
III.1.	NF of single salts in water/alcohol at $\text{pH}_{\text{apparent}} = 5.5 \pm 0.4$	Erreur ! Signet non défini.
III.1.1.	Fluxes	Erreur ! Signet non défini.
III.1.2.	Experimental rejections	Erreur ! Signet non défini.
IV.	Discussion	Erreur ! Signet non défini.
IV.1.	Overall approach considering the membrane as a black box	Erreur ! Signet non défini.
IV.1.1.	Validation of the modelling with respect to Spiegler & Kedem and Film (SK-F) ..	Erreur ! Signet non défini.
IV.1.2.	Consequences on the concentration of salt at the membrane wall	Erreur ! Signet non défini.
IV.1.3.	Consequences on the flux decrease origin	Erreur ! Signet non défini.
IV.2.	Approach integrating subtle phenomena inside the membrane ..	Erreur ! Signet non défini.
IV.2.1.	Modelling the salt real rejection by the complementary approach based on SK-F, SHP and SEDE models	Erreur ! Signet non défini.

IV.2.1.1. Determination of $\varepsilon_{BGS,pore}$ and X for membrane filled by NaCl solution **Erreur ! Signet non défini.**

IV.2.1.2. Determination of $\varepsilon_{BGS,pore}$ and X for membrane filled by CaCl₂ solution **Erreur ! Signet non défini.**

IV.2.2. Modelling of the negative rejection of proton during CaCl₂ filtration **Erreur ! Signet non défini.**

V. Conclusion..... **Erreur ! Signet non défini.**

Appendices..... **Erreur ! Signet non défini.**

Appendix 1: Mass transfer coefficients according to Sherwood and Michel using the Chilton and Colburn analogy **Erreur ! Signet non défini.**

Appendix 2: Analysis of transfer according to solution-diffusion + film equations **Erreur ! Signet non défini.**

A2.1. Transfer according to the Solution – Diffusion & Film (SK-F) model **Erreur ! Signet non défini.**

A2.2. Rejection modelling according to SD - F model. **Erreur ! Signet non défini.**

A2.3. Mass transfer coefficients..... **Erreur ! Signet non défini.**

Appendix 3: Intermediate data for SEDE: Hydrodynamic factors **Erreur ! Signet non défini.**

Appendix 4: Intermediate data for SEDE: use of $\varepsilon_{BGS,pore}$ obtained with CaCl₂ for NF of NaCl **Erreur ! Signet non défini.**

References **Erreur ! Signet non défini.**

I. Introduction

Nowadays, in the fields of biotechnology, cosmetology and pharmacy [1], to develop the extraction of bio-molecules, from renewable resources is an increasing demand to fulfil the green chemistry recommendations [2].

However, to achieve extraction of valuable compounds, the use of organic solvents, either pure or in mixture, is generally required. On one hand, bio-industries are more and more interested in using ethanol that can be itself bio-sourced and thus allows having more sustainable processes. On the other hand, the use of water/ethanol mixtures can be sometimes more adapted to increase the extract quality [3,4].

Of course, additional purification and concentration steps are generally required to enrich the medium with the target molecules. Nanofiltration (NF) is an appropriate alternative to conventional separation processes such as chromatography, evaporation, crystallization and distillation [4] because it is a sustainable process requiring low energy consumption. Moreover, generally achieved at room temperature, NF could simultaneously avoid the degradation of thermosensitive molecules [3].

NF in hydro-organic media is sparsely documented when dealing with transfer mechanisms, especially in the case of charged solutes. *A priori*, depending on the water to alcohol ratio the mechanisms could be that currently known in water, or in Organic Solvent Nanofiltration (OSN) or intermediate ones.

In aqueous medium, NF has, for many decades, a lot of applications in environment, desalination, food industry, etc. [5]. The irreversible thermodynamic approach, considering the membrane as a black box, has often been used to model transfer of neutral solutes in aqueous NF thanks to the Spiegler & Kedem (SK) equation [6]. However, the extended Nernst-Planck equation is generally used to describe the transfer of charged molecule in aqueous medium by considering convection, diffusion and electro-migration inside the membrane pores [7,8]. A well-known particularity of the NF mechanisms is the ability of one type ion of a complexed filtered mixture to cross the membrane in a preferential way leading to its negative rejection. Several adaptations have been made since the first papers at the end of 80s' but the general philosophy remained the same.

The current explanation of the negative rejection is given by the Donnan exclusion phenomenon. For electrolyte mixtures, the rejection of the co-ion with the lowest permeability is increased with respect to its value in a single-salt solution to the detriment of the other co-ions for which transfer is facilitated. This phenomenon ensures charge balance and can lead in some cases to negative ion rejection. In an attempt of improvement of the comprehension of phenomenon involved inside a homogeneously charged membrane, the SEDE model (Steric Electric and Dielectric Exclusion) described the dielectric exclusion in terms of both Born dielectric effect and image force contribution [9]. Some experimental works suggested that the skin layers of polyamide NF membranes are inhomogeneously charged and built of a negatively charged outer region sitting on top of an inner region possessing a positive charge density [10,11]. Based on this description, recent theoretical studies were achieved to integrate the impact of bipolar pores on the ion transfer [12–14].

OSN is an emerging process and has far less applications than aqueous NF. Today, OSN can be used in solvent recovery, solute enrichment, pharmaceutical purifications, catalysts recycling, etc. [15–23]. Nowadays, only few polymer membranes of sufficient chemical resistance are commercially available. They are generally prone to be dense and made of hydrophobic polydimethylsiloxane (PDMS) or more hydrophilic polyimide. The solution diffusion (SD) model initially introduced for aqueous reverse osmosis (RO, [24]) is actually often used to model transfer in OSN as it is also the case for the Spiegler & Kedem approach. Discussions remained controversial, dealing with the existence, or not, of few convection inside the membrane. This possibility must be linked to the membrane material-solvent interactions generating or not 'pseudo'-pores in the swelled membrane, each system being a unique one. The complexity of the role of physico-chemical interactions in the solvent-solute-membrane system is studied by the mean of the Hansen-Hildebrand solubility parameters [25–36]. Finally, negative rejections have also been evidenced in OSN, but it can concerned filtration of single uncharged solute that is a significant- difference with aqueous NF and no requirements exist when dealing with charges on the negatively rejected solute [33].

Few studies have reported on the NF of salts in water/organic solvent mixtures.

Labanda *et al.* [37] studied the permeate flux in water/ethanol mixtures (up to 13 vol% in ethanol) at fixed NaCl concentration ($7\text{--}25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) with two different membranes (polypiperazine amide/polyamide UTC-70UB membrane provided by Toray, Japan and polyamide Desal-5 DK membrane from GE Osmosics, USA). The experimental data were correlated by the extended Spiegler–Kedem model. However, the authors focused on the rejection of the organics and not on the salt transfer mechanisms in water/ethanol.

Marchetti *et al.* [38] reported on the permeation of single inorganic salts (NaCl, KCl, LiCl, NaI, NaF) in water and water/polar organic solvent mixtures (ethanol, methanol, acetonitrile, acetone, dimethylformamide and dimethylsulfoxide) through hydrophilic and porous ceramic membranes made of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Inopor® Nano, Germany). The authors observed that the effects of charge on the ion retention were less significant in the presence of organic solvents than in water.

Despite these previous works, to date, the transport/transfer mechanisms are not comprehensively understood in water/alcohol mixtures. Particularly, the transfer of charged solutes, such as inorganic salts, through an organic membrane has not been yet systematically studied. Could the Extended Nernst-Planck equation also be used as in aqueous medium? In what extend the expected effects of the viscosity and the dielectric constant changes would be significant?

This study aims at a systematic study of the NF of two inorganic salts, namely NaCl and CaCl_2 at the same ionic strength in water/ethanol. The selected polypiperazine amide membrane, NF 270 provided by Dow Filmtec, was chosen because it is a highly cross-linked one, thus limiting the swelling possibility and allowing to depict other effects. As a first attempt, the ethanol amount was voluntary limited to 30 vol% inducing both a significant viscosity increase (twice that of water) and a dielectric constant decrease (by 20% compared to that of water).

This work is reported in two parts for sake of clarity.

A preliminary, but detailed, study of the flux variation in water/ethanol binary mixtures was required before being able to take into account the salt behaviour. Thus, firstly, in order to de-couple the role of

the viscosity and that of the dielectric constant, NF of water/alcohol binary systems of same or different viscosity was attempted using ethanol, methanol and isopropanol. They were reported in a first linked paper [39]. In few words, results can be summarized as follows. In presence of alcohol, the experimental flux decrease can be fully explained by taking into account the combination of viscosity, osmotic pressure and concentration polarisation due to the alcohol. Even if the membrane swelling was evidenced by the increase of the pore size, no impact can be seen on the membrane hydraulic resistance. Moreover, it was shown that coupling the Spiegler & Kedem equation to that of the film theory allowed to explain alcohol rejections contrary to the second tested approach using a combination of Solution-Diffusion & Film equations. In the following those findings will be used as those describing the background solvent (BGS). In the present paper, the influence of alcohol on the inorganic salt NF was experimentally studied before proposing a modelling of both the flux decrease and the rejections by several models: Spiegler & Kedem + Film, SEDE + Film and finally we propose a discussion of the bipolar pore assumption.

II. Experimental

Nanofiltration experiments were achieved in classical conditions commonly encountered for aqueous applications. To be able to perform NF in safe conditions on a pilot initially designed for aqueous filtration the ethanol amount was voluntary limited to 30 vol%. The isopropanol amount was selected to obtain a water/isopropanol mixture with the same viscosity as that of water/ethanol 70/30.

II.1. Pilot and membrane

The membrane used was a NF 270 (polypiperazine amide, MWCO = 180 g.mol⁻¹, 140 cm² filtering area, **Fig. 4-1**) provided by Dow Filmtec (USA).

The cross-flow filtration pilot used is an assembly of a Millipore Proscale pilot and a plate and frame filtration cell (SEPA CF II, Osmonics, USA) has already described [40].

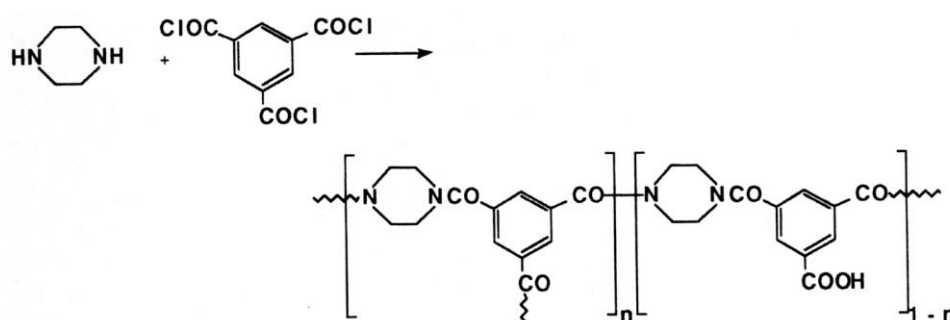


Fig. 4-1: Polypiperazine amide synthesis: the active layer is generally obtained by interfacial polymerization by deposition on the support of (1) the amine solution and (2) the acid chloride solution explaining the possible polarization of the pore charge exhibiting negative charge at the surface in contact with the feed and positive charge inside the membrane, even if the overall charge of the membrane remained negative at neutral pH.

Standard conditions of filtration were as follows: temperature $T = 20 \pm 1$ °C and transmembrane pressures (TMP) ranging from 4 to 28 bar. A spacer (Osmonics) of 47 mil type was inserted in the liquid channel on the retentate/feed side to create local turbulences in order to be as close as possible to hydrodynamic conditions commonly encountered in a spiral module (**Table 4-1**). The recirculation feed flow rate was set at $Q_{\text{feed}} = 325 \pm 5$ L.h⁻¹ inducing an estimated cross-flow velocity in the free liquid channel of $v_{\text{cross-flow}} = 0.50 \pm 0.01$ m.s⁻¹ (taking into account the spacer in the hydraulic diameter (d_H) calculation).

Table 4-1: Property of 47 mil retentate spacer

spacer thickness h_{SP} (mm)	1.2
filament thickness d_F (mm)	0.7
mesh length (mm)	3.0
porosity ϵ	0.75
specific surface of the spacer S_{VSP} (mm ⁻¹)	5.71

II.2. Filtered solutions

In the following NF was carried out in water, in water/ethanol (90/10, 80/20, 70/30 v/v) and in water/isopropanol (79/21 v/v) prepared by mixing water that was previously demineralized and 1 μm filtered and the corresponding alcohol in the appropriate amount. The quality of the solvents is given in **Table 4-2**. The properties of pure solvents are given in **Table 4-3**. Those of water/alcohol mixtures, further called background solvent (BGS) are shown in **Table 4-4**.

Table 4-2: Quality of alcohols and salts

Compound	Provider	Molecular weight (g.mol ⁻¹)	Purity
Ethanol	VWR	46.07	96.0 vol%*
Isopropanol	Sigma-Aldrich	60.01	99.6 vol%*
NaCl	Fisher Scientific	58.44	99.74 wt%
CaCl ₂ .2H ₂ O	Merck	147.02	> 99.99 wt%

*Solvent content small amount of water

Table 4-3: Properties of pure solvents (Stokes radius (r_s), viscosity (η), relative dielectric constant ϵ_r , density ρ , Hildebrand solubility parameter δ , molar volume V_m and surface tension γ) at 20°C.

Compound	r_s (nm) [41]	η (mPa.s) [42–44]	ϵ_r [45]	ρ (g.cm ⁻³) [42–44]	δ (J.cm ⁻³) ^{1/2} [46]	V_m (10 ⁻⁵ .m ³ .mol ⁻¹) [47]	γ_L (10 ⁻³ .N.mol ⁻¹) [47,48]
Water	0.17	1.005	80.37	0.999	47.8	1.8	72.7
Ethanol	0.31	1.189	24.95	0.791	26.5	5.9	22.7
Isopropanol	0.40	2.414	18.62	0.785	23.5	7.6*	21.7

*calculated value V_m = molecular mass/density

Table 4-4: Properties of water/alcohol mixtures (BGS, Background solvent) at 20°C: viscosity η_{BGS} , relative dielectric constant $\epsilon_{r,BGS}$, density ρ_{BGS} , Hansen-Hildebrand solubility parameter δ_{BGS} , details of calculations were reported in [39]

BGS composition water/alcohol v/v	[alcohol] (mol.L ⁻¹)	η_{BGS} (mPa.s)	$\epsilon_{r,BGS}$ (-)	ρ_{BGS} (g.cm ⁻³)	δ_{BGS} (J.cm ⁻³) ^{1/2}
water/ ethanol	90/10	1.72	1.289	76.05	45.73
	80/20	3.43	1.811	70.38	43.59
	70/30	5.15	2.313	64.71	41.46
water/ isopropanol	79/21	2.78	2.313	66.76	42.67

NF of inorganic salts was carried out with NaCl (0-1000x10⁻³ mol.L⁻¹) or CaCl₂ (0-33x10⁻³ mol.L⁻¹) in water and in water/alcohol. Salts were of analytical grade (**Table 4-2**). The properties of ions and salts are given in **Table 4-5** and **Table 4-6**.

The diffusion coefficients of single ions in BGS were estimated by the mean of the Stokes equation at infinite dilution:

$$D_{BGS,ion} = \frac{k_B T}{6 \pi \eta_{BGS} r_{BGS,ion}} \quad (\text{eq. 4-1})$$

With:

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}, \text{ Boltzmann constant}$$

T : temperature

η_{BGS} : viscosity of the water/alcohol mixture taken as the same as in the bulk (**Table 4-4**). This assumption was justified by the low intensity of the polarisation of alcohol [39].

$r_{BGS,ion}$: radius of ion in the BGS assumed to be similar to the stokes radius in water taking into account a part of its hydration sphere (**Table 4-5**). This assumption has not been validated by experimental measurements and the assumption of a solvation sphere by the BGS similar to the hydration sphere could

be a weakness of further calculations. Nevertheless, we assume that the needed correction could be only a little because of the low molar percentage of alcohol in the BGSs.

When dealing with dielectric exclusion in water, the use of the crystal ionic radius ($r_{\text{crystal,ion}}$) has been initially proposed in the Born model, but Rashin and Honig [49] showed that the cavity radius of the ion must be preferred. The cavity radius of an ion is specific of the solvent. It can be defined as the distance from the center of an ion and the point where the dielectric constant is different than that of the vacuum and becomes that of the background solvent [49]. Roughly in water this radius ($r_{\text{water,cavity}}$) can be estimated from the crystal ionic radius for an anion and from the covalent radius for a cation, but more subtle corrections have to be made for a better accuracy. Rashin and Honig [49] showed that a fair approximation of the cavity radius of inorganic cations and anions can be obtained by increasing by 7% their covalent radius and ionic radius, respectively. Even if the cavity radius of a given ion in water must be different than in pure ethanol, Rashin and Honig [49] suggested that the difference would be low with respect to the relative dielectric constants of these two media. Accordingly, we assumed that in water/ethanol 70/30 v/v that was the BGS with the higher amount of ethanol tested in this study, $r_{\text{water,cavity}}$ might correctly approximate $r_{\text{BGS,cavity}}$.

Table 4-5: Properties of inorganic ions: Stokes radius ($r_{\text{water,ion}}$), cavity radius in water ($r_{\text{water,cavity}}$), diffusion coefficients in water ($D_{\text{water,ion}}$) and in BGS ($D_{\text{BGS,ion}}$) at 20°C

Ion	Na ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	
$r_{\text{water,ion}}$ (nm) [50]	0.184	0.310	0.121	
$r_{\text{water,cavity}}$ (nm) [49]	0.168	0.186	0.194	
$D_{\text{water,ion}}$ ($10^{-9} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) * [51]	1.334	0.792	2.032	
	water/ethanol 90/10 v/v	1.040	0.618	1.584
$D_{\text{BGS,ion}}$ ($10^{-9} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) *, **	water/ethanol 80/20 v/v	0.740	0.440	1.128
	water/ethanol 70/30 v/v	0.580	0.344	0.883
	water/isopropanol 79/21 v/v	0.580	0.344	0.883

*at infinite dilution, ** according to assumptions of eq. 4-1

The diffusion coefficient $D_{\text{BGS,salt}}$ of salt in BGS can be calculated according to the following equation commonly used in water and adapted here to the BGS:

$$D_{\text{BGS,salt}} = \frac{(|z_1| + |z_2|) \times D_{\text{BGS,ion1}} \times D_{\text{BGS,ion2}}}{|z_1| \times D_{\text{BGS,ion1}} + |z_2| \times D_{\text{BGS,ion2}}} \quad (\text{eq. 4-2})$$

With:

z_1 and z_2 the net charge of ion 1 and ion 2 of the salt, respectively

$D_{BGS,ion1}$ and $D_{BGS,ion2}$ the diffusion coefficient at infinite dilution of ion 1 and ion 2 of the salt in BGS, respectively (Table 4-5)

Table 4-6: Properties of inorganic salts: diffusion coefficients in water ($D_{water,salt}$) and in BGS ($D_{BGS,salt}$) at 20°C

Ion	BGS	NaCl	CaCl ₂
$D_{water,salt}$ ($10^{-9} \cdot m^2 \cdot s^{-1}$) *	water	1.611	1.335
	water/ethanol 90/10 v/v	1.256	1.041
$D_{BGS,salt}$ ($10^{-9} \cdot m^2 \cdot s^{-1}$) *	water/ethanol 80/20 v/v	0.894	0.741
	water/ethanol 70/30 v/v	0.700	0.580
	water/isopropanol 79/21 v/v	0.700	0.580

*calculated by eq. 4-2

II.3. Analyses and rejection calculations

II.3.1. Alcohol and salts

Alcohols were quantified by HPLC with an accuracy better than 5%, allowing to determine their rejection with an accuracy better than 10% [39].

Inorganic salts were quantified by the mean of a conductimeter with an accuracy of 1%. The experimental salt rejection (Ret_{exp}) was then determined with an accuracy of 2% by the following relation:

$$Ret_{exp} = 100 \times \left(1 - \frac{C_p}{C_r}\right) \quad (\text{eq. 4-3})$$

With:

C_p and C_r the salt concentration in the permeate and in the retentate, respectively.

II.3.2. Streaming potential of the membrane

Streaming potential of the membrane was achieved with a SurPASS electrokinetic analyzer (Surpass 3, Anton Paar GmbH, Austria). Rectangular membrane coupons (2 cm x 1 cm) were fixed on sample holders using double-sided adhesive tape. The streaming potential (SP) resulting from pressure ramps of 400 mbar was measured with a pair of reversible Ag/AgCl electrodes. After soaking overnight samples of the NF 270 membrane in the measuring solution ($2.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ either in water or in water/ethanol 70/30 v/v), SP was measured at the natural pH of the solutions, at room temperature ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) and under a controlled atmosphere (nitrogen gas).

The zeta potential of the membrane surface was calculated from the slope of the streaming potential plotted as a function of pressure, by using the Helmholtz-Smoluchowski equation:

$$\frac{dVs}{dP} = \frac{\epsilon_0 \times \epsilon_r \times \zeta}{\eta \times \chi_0} \quad \text{(eq. 4-4)}$$

With:

$\frac{dVs}{dP}$: slope of the flow potential (Vs) plotted as a function of pressure (P)

ϵ_0 : permittivity of the vacuum

ϵ_r : relative dielectric constant of the solvent, either water or BGS

ζ : zeta potential of the membrane surface

η : viscosity of solvent, either water or BGS

χ_0 : conductivity of the CaCl₂ solution, either in water or BGS

II.4. Calculations for modelling of the rejections

Regardless of the membrane structure the rejection is partly controlled by the driving forces in the concentration polarization layer and the driving forces acting at the membrane wall and inside the membrane structure: convection and/or diffusion, electrostatic interactions, dielectric exclusion, etc.

The transport in the concentration polarization (CP) layer was assumed to be based on (convection + diffusion) and was described with respect to the film theory that must further be coupled with a model applied to describe the transfer in the membrane structure.

For this last one, we have voluntarily chosen to *a priori* test different transfer models that are repeated below for sake of clarity. The choice was initially driven by the common use to describe transfer in (1) OSN and (2) aqueous NF.

The solution diffusion (SD) model commonly used in OSN assumed that the membrane behave as a dense one. From the first part of this study devoted to BGS of different compositions, we have drawn that this assumption was not validated in the case of the NF 270 membrane in water/alcohol mixtures used in this study. The irreversible thermodynamic approach requiring no assumption on the membrane structure can be used *a priori* either for charged or neutral solutes and was evidenced to be adapted to model the transfer of alcohol of the BGS. Naturally it was also tested to model the salts transfer. But of course models accounting for a more subtle description inside the membrane were also chosen, such as SEDE already mentioned above.

II.4.1. Film model to describe the salt transport in the polarisation layer

The existence of few concentration polarisation was already evidenced for the alcohol present in the studied BGSs of this study, but explanation of flux decrease required to take it into account. The same phenomenon can reasonably be expected for salts. If any polarisation existed, the concentration of salts

at the membrane wall increased from the concentration in bulk to a greater value that was calculated by using the film theory:

$$C_{m,salt} = (C_{b,salt} - C_{p,salt}) \times \exp\left(\frac{J_{BGS,salt}}{k_{F,salt}}\right) + C_{p,salt} \quad (\text{eq. 4-5})$$

With:

$C_{m,salt}$: concentration of salt at the membrane wall

$J_{BGS,salt}$: permeate flux in the solution of salt in BGS

$C_{p,salt}$: concentration of the salt in the permeate

$C_{b,salt}$: concentration of the salt in the retentate

$k_{F,salt}$: mass transfer coefficient in the concentration polarisation layer.

Consequently, the observed (or experimental) rejection ($Ret_{obs,salt}$) can be expressed as a function of the real rejection ($Ret_{real,salt}$):

$$Ret_{obs,salt} = \frac{Ret_{real,salt}}{(1 - Ret_{real,salt}) \times \exp\left(\frac{J_p}{k_F}\right) + Ret_{real,salt}} \quad (\text{eq. 4-6})$$

With:

$$Ret_{real,salt} = 1 - \frac{C_{p,salt}}{C_{m,salt}} \quad (\text{eq. 4-7})$$

When $k_{F,salt}$ increased, the concentration polarisation decreased. Consequently, the gap between the real rejection and the observed rejection decreases.

The thickness of the polarization layer of the salt species ($\delta_{CP,salt}$) can be calculated according to the film theory by the following equation:

$$\delta_{CP,salt} = D_{BGS,salt} / k_{F,salt} \quad (\text{eq. 4-8})$$

With:

$\delta_{CP,salt}$: the thickness of the polarization layer of the salt (that can be different than that of the alcohol of the BGS).

$D_{BGS,salt}$: diffusion coefficient of the salt in BGS (**Table 4-6**).

II.4.2. Transfer according to the Spiegler & Kedem (SK) model

In the Spiegler & Kedem (SK) model, the membrane is considered as a black box. This means that neither parameter describing the membrane structure was required nor detailed transfer mechanism inside the membrane. This allowed then users to apply this model to slightly porous membrane in which a combination of at least convection + diffusion but also others physico-chemical interactions could play a role. According to the SK-model, the real rejection was calculated by the following equation:

$$Ret_{real,salt,SK} = \sigma_{SK} \times \frac{1 - \exp\left[(\sigma_{SK} + 1) \times \frac{J_{water/alcohol}}{P_{SK}}\right]}{1 - \sigma_{SK} \times \exp\left[-(1 - \sigma_{SK}) \times \frac{J_{water/alcohol}}{P_{SK}}\right]} \quad (\text{eq. 4-9})$$

With:

$\sigma_{salt,SK}$: reflection coefficient of the salt by the membrane.

$P_{salt,SK}$: salt permeability in the membrane.

According to **eq. 4-9**, the real rejection ($Ret_{real,salt,SK}$) is maximum and equal to $\sigma_{salt,SK}$ when the flux tends to infinite.

In presence of concentration polarisation, the real rejection ($Ret_{real,salt,SK-F}$) was calculated by combination of the equations of SK and film models. The fitting parameters ($k_{salt,SK-F}$, $P_{salt,SK-F}$, $\sigma_{salt,SK-F}$, **Table 4-8**) were adjusted to ensure that the calculated observed rejections (obtained by the film model equation, **eq. 4-6** in which the used real rejection was those obtained from the SK equation **eq. 4-9**) were as close as possible to the experimental rejections (**Table 4-8**).

Moreover, when considering the transfer inside the membrane, which was obtained by coupling SK and film then $\delta_{salt,SK-F}$ was calculated by **eq. 4-8** substituting $k_{F,salt,F}$ by $k_{salt,SK-F}$.

II.4.3. Transfer including electrostatic interactions and dielectric exclusion : SEDE

The Extended Nernst-Planck equation (ENP) has been often used to describe the transport of charged solutes in NF membrane pores that included the contribution of convection, diffusion and electromigration. Classically, the term of convection was corrected by a hydrodynamic coefficient ($K_{i,c}$) accounting for the effect of the finite pore size. Moreover, the diffusion coefficient used was that in the bulk that overestimates the diffusion in the membrane. Thus it was modified by the mean of a second hydrodynamic coefficient: $K_{i,d}$. The modified ENP equation for a 'i' ion is given by the following equations:

$$J_i = J_{BGS} \times C_{p,i} \quad (\text{eq. 4-10})$$

$$J_i = K_{i,c} \times c_i \times J_{BGS} - K_{i,d} \times D_{BGS,i} \times \frac{dc_i}{dx} - \frac{z_i \times F \times D_{BGS,i}}{R \times T} K_{i,d} \times c_i \times \frac{d\Psi}{dx} \quad (\text{eq. 4-11})$$

With:

J_i : flux of ion 'i'

$C_{p,i}$: concentration of ion 'i' in the permeate

z_i : valence of ion 'i'

$D_{BGS,i}$: diffusion coefficient of ion 'i' at infinite dilution in the BGS filling the membrane pores

c_i : concentration of ion 'i' in the membrane

F : Faraday constant $F = 96,485 \text{ C.mol}^{-1}$

R : ideal gas constant $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Ψ : electric potential in the membrane

$K_{i,c}$: hindrance factor for convection of ion 'i' inside the membrane

$K_{i,d}$: hindrance factor for diffusion of solute I inside the membrane

The hindrance factors were calculated according to the classical Bungay and Brenner relations established for smooth and straight canalizations [52]:

$$K_{i,c} = \frac{(2 - \Phi_i)K_{i,s}}{2K_{i,t}} \quad (\text{eq. 4-12})$$

$$K_{i,d} = \frac{6\pi}{K_{i,t}} \quad (\text{eq. 4-13})$$

$$K_{i,s} = \frac{9}{4}\pi^2\sqrt{2}(1 - \lambda_i)^{-5/2} \left[1 + \sum_{n=1}^2 b_n(1 - \lambda_i)^n \right] + \sum_{n=0}^4 b_{n+3}\lambda_i^n \quad (\text{eq. 4-14})$$

$$K_{i,t} = \frac{9}{4}\pi^2\sqrt{2}(1 - \lambda_i)^{-5/2} \left[1 + \sum_{n=1}^2 a_n(1 - \lambda_i)^n \right] + \sum_{n=0}^4 a_{n+3}\lambda_i^n \quad (\text{eq. 4-15})$$

$$\Phi_i = (1 - \lambda_i)^2 \quad (\text{eq. 4-16})$$

$$\lambda_i = \frac{r_{BGS,i}}{r_p} \quad (\text{eq. 4-17})$$

With:

$a_1 = -73/60, a_2 = 77.293/50.400, a_3 = -22.5083, a_4 = -5.6117, a_5 = -0.3363, a_6 = -1.216, a_7 = 1.647, b_1 = 7/60, b_2 = -2.227/50.400, b_3 = 4.0180, b_4 = -3.9788, b_5 = -1.9215, b_6 = 4.392, b_7 = 5.006$

Inside the membrane, the overall electroneutrality condition is given by:

$$\sum_i z_i c_{m,i} = -X \quad (\text{eq. 4-18})$$

With:

$c_{m,i}$: the concentration of ion 'i' inside the membrane

However, accordingly the electroneutrality is implicitly fulfilled everywhere inside the pores:

$$\sum_i z_i c_i(x) + X(x) = 0 \quad (\text{eq. 4-19})$$

With:

x : position in the pore

$X(x)$: membrane volume charge density at the x position

If the distribution of fixed charge is homogeneous, the value of X is independent of the x position. If the distribution of the fixed charge is inhomogeneous, the value of X depends on the x position. For example, Zhu *et al.* [14] proposed to represent the bipolar fixed charge distribution of a polyamide membrane by the following equation, in which coefficients were more or less arbitrary chosen. However, they were chosen to describe a negative overall membrane charge resulting from a negative charge at the pore inlet, a zero charge in the middle of the pore and a positive charge at the pore outlet:

$$X(x) = -20 \times \left(\frac{1.1}{\exp(-30 \times (-x + 1)) + 0.8} - 0.5 \right) - 40 \times \left(\frac{2.4}{\exp(9 \times x) + 1} - 0.5 \right) \quad (\text{eq. 4-20})$$

The dielectric exclusion take into account two distinct physical phenomena commonly referred to as exclusion via (1) the image charges that in our case take into account the screening of the dielectric interaction by both the membrane fixed charge and the ionic atmosphere in water confined in the membrane pore and (2) the Born effect that take into account the change in the dielectric constant of the solution when its enters the membrane pores (confinement effect). None of them are taken into account in the classical description of transfer mechanism (i.e. size and Donnan exclusion) with respect to the ENP equation.

The Born model [53] stated that the work required to transfer a mole of ion 'i' from the bulk of a medium '1' of a given dielectric constant ($\epsilon_{r,1}$) into a medium '2' having another dielectric constant ($\epsilon_{r,2}$) can be written as:

$$\Delta W_{i,Born} = \frac{N_A \times (z_i \times e)^2}{8\pi \times \epsilon_0 \times r_{crystal,ion}} \times \left(\frac{1}{\epsilon_{r,2}} - \frac{1}{\epsilon_{r,1}} \right) \quad (\text{eq. 4-21})$$

This equation can be adapted in the case of the transfer from the bulk to the membrane pores, according to the following equation:

$$\Delta W_{i,Born} = \frac{N_A \times (z_i \times e)^2}{8\pi \times \epsilon_0 \times r_{crystal,ion}} \times \left(\frac{1}{\epsilon_{r,BGS,pore}} - \frac{1}{\epsilon_{r,BGS,bulk}} \right) \quad (\text{eq. 4-22})$$

With:

N_A : Avogadro number

$\epsilon_{r,BGS,pore}$: relative dielectric constant in the membrane pore filled of BGS

$\epsilon_{r,BGS,bulk}$: relative dielectric constant in the bulk of BGS

$r_{crystal,ion}$: ion radius in a ionic crystal

Taking into account the re-evaluation of the Born model due to Rashin and Honig [49], Szymczyk and Fievet [9] in the Steric Electric and Dielectric Exclusion (SEDE) model developed in 2005 slightly modified **eq. 4-22** into **eq. 4-23** in which the crystal ionic radius was replaced by the ion cavity radius (see above for explanation about definition):

$$\Delta W'_{i,Born} = \frac{(z_i \times e)^2}{8\pi \times \epsilon_0 \times k_B \times T \times r_{BGS,cavity}} \times \left(\frac{1}{\epsilon_{r,BGS,pore}} - \frac{1}{\epsilon_{r,BGS,bulk}} \right) \quad (\text{eq. 4-23})$$

With:

k_B : Boltzmann constant (= 1.38.10⁻²³ J.K⁻¹)

T: temperature

$r_{BGE,cavity}$: the ion cavity radius in the BGS

In 2000, Yaroshchuk [54] has extensively reviewed the topic of image charges forces and proposed a set of approximate expressions to describe the excess of hydration energy of ion 'i' ($\Delta W_{i,images}$) due to image charges.

Finally, to take into account dielectric exclusion without modifying the transport equation (ENP) can be easily achieved thanks to a rewriting of the electroneutrality condition inside the membrane, as proposed in the SEDE model. Accordingly, **eq. 4-19** evolved in the following one in the SEDE model:

$$\sum_i [z_i c_{b,i} \Phi_i \frac{Y_{bulk,i}}{Y_{pore,i}} \exp(-z_i \Delta\Psi - \Delta W_{i,images} - \Delta W_{i,Born})] = -X \quad (\text{eq. 4-24})$$

With:

$Y_{pore,i}$: activity coefficient of ion 'i' in the pore

$Y_{bulk,i}$: activity coefficient of ion 'i' in the bulk solution, corresponding in this study to the BGS

$c_{b,i}$: concentration of ion 'i' in the bulk solution

$\Delta\Psi$: the normalized Donnan potential at the membrane/feed interface. It corresponds to the Donnan potential multiplied by F/RT in order to obtain a dimensionless number.

The effects of image charges were neglected in the present study ($\Delta W_{i,images} = 0$) as it is the case in numerous other studies contrary to the Born effects that were taken into account. However, image charges might have an important impact when considering the significant difference between the dielectric constant of water (or BGS) and that of the polymer membrane (out of the scope of this study).

Finally, four fitting parameters remained in the SEDE model. Two of them are structural parameters of the membrane: the pore radius (r_p) and the thickness to porosity ratio of the membrane ($\frac{\Delta x}{A_k}$). The two others are the membrane charge (X) and the dielectric constant of the BGS ($\epsilon_{BGS,pore}$) filling the membrane pores.

In the current study, the two first parameters were obtained from the NF data of the BGS filtration without any salt in the solution. Rejections of alcohol were used for that purpose. Thus, by coupling SK-F and SHP, r_p was obtained for each BGS (**Table 4-7**). The $\frac{\Delta x}{A_k}$ ratio was then calculated by the Hagen-Poiseuille equation (**eq. 4-25**) (**Table 4-7**). These two parameters were further injected in the SEDE model.

$$\frac{\Delta x}{A_k} = \frac{r_p^2}{8 \times \eta_{BGS} \times L_p} \quad \text{(eq. 4-25)}$$

With:

$L_p = J_{BGS}/TMP$: the membrane permeance during NF of BGS.

Table 4-7: Values of r_p and $\frac{\Delta x}{A_k}$ parameters used for SEDE calculation [39]

Viscosity of BGS (mPa.s)	Composition of BGS (v/v)		r_p (nm)	$\frac{\Delta x}{A_k}$ (μm) ³
1.005	water		0.37 ¹	0.53
1.289	water/ethanol	90/10	0.55 ²	1.63
1.811	water/ethanol	80/20	0.61 ²	2.75
2.313	water/ethanol	70/30	0.79 ²	5.35
2.313	water/isopropanol	79/21	0.79 ²	8.22

¹calculated by coupling SK-F + SHP and applied to the glucose NF in water - ²calculated by coupling SK-F + SHP and applied to the alcohol of BGS considered as neutral solute - ³calculated by Hagen-Poiseuille equation

Considering directly the fitting of the two last parameters, there was an infinity of ($X, \epsilon_{BGS,pore}$) couples that can be solution of the model. To discriminate the better value, the procedure was applied in two consecutive steps. First the model was applied, in each BGS, to a set of experimental data in which the membrane charge X can be assumed to be close to zero (for instance NF in NaCl at 1 mol.L⁻¹ or in CaCl₂ at 33x10⁻³ mol.L⁻¹ in water and in water/ethanol 70/30 v/v, respectively). For a given BGS, the only unknown parameter was then $\epsilon_{BGS,pore}$ that can be obtained by fitting experimental and calculated real rejections. Then, for all others NF, in which X was not null, the previously calculated $\epsilon_{BGS,pore}$ was used and X was deduced.

For sake of clarity, **Table 4-8** sums up the different achieved calculations.

Table 4-8: Parameters required for calculations and deduced by the different models

Models / filtered fluid	Entry		Fitting parameters	Other obtained parameters
	literature data	experimental data		
Excel solver				
SK-F ¹ + SHP ² / BGS	$r_{water,alcohol}$	$Ret_{exp,alcohol},$ J_{BGS}	$k_{alcohol,SK-F},$ $P_{alcohol,SK-F},$ $\sigma_{alcohol,SK-F}$	$r_p, \frac{\Delta x}{A_k}$
SK-F / BGS + salt		$Ret_{exp,salt},$ $J_{BGS,salt}$	$k_{salt,SK-F},$ $P_{salt,SK-F},$ $\sigma_{salt,SK-F}$	$Ret_{real,salt,SK-F},$ $Ret_{obs,salt,SK-F},$ $\delta_{SK-F, salt}$
SEDE software ³				
SEDE / BGS + salt	$r_p, \frac{\Delta x}{A_k}$ ⁴ , $\eta_{BGS},$ $\epsilon_{BGS,bulk},$ $Z_{ion},$ $D_{BGS,ion}$ $r_{water,cavity}$	$Ret_{real,ion,SK-F}$ ⁴ , $J_{BGS,salt},$ C_{ion}	$\epsilon_{BGS,pore},$ X	$Ret_{real,ion,SEDE}$

¹Spiegler & Kedem + Film, ²Steric Hindrance pore, ³ with the courtesy of the SEDE authors, ⁴ parameters were first calculated by the mean of SK-F + SHP model then reinjected in SEDE

II.5. Calculation method of decomposition of flux decrease origins

The permeate fluxes were measured with an accuracy of 2%.

Fig. 4-2 shows the typical decrease of flux in BGS in presence of salt when compared to water. In the following is described the decomposition of the possible origins of flux decrease. This was achieved in two times: (1) the decrease due to BGS when compared to the flux in pure water and (2) the additional decrease due to salt dissolved in BGS.

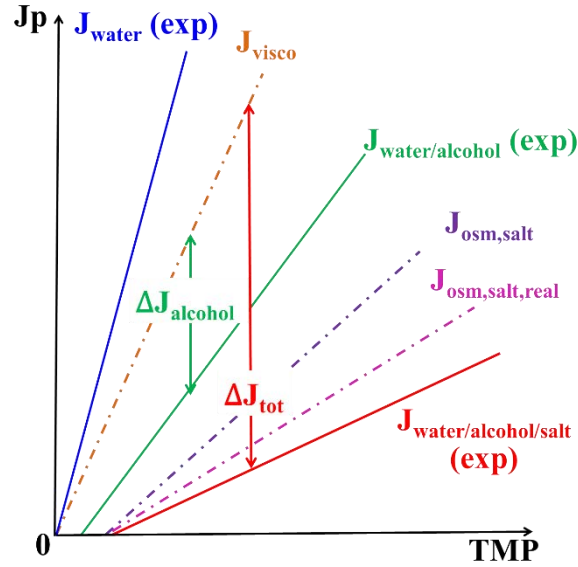


Fig. 4-2: Details of the decomposition of the experimental flux into different contributions in case of filtration of salts in water/alcohol (BGS) mixture (assumption $R_m = \text{constant}$). $\Delta J_{alcohol} = J_{visco} - J_{BGS}$, $\Delta J_{tot} = J_{visco} - J_{BGS,salt}$

II.5.1. Flux reduction due to the BGS

The experimental flux in BGS (J_{BGS}) can be calculated according to the following equation (Details are given in [39]):

$$J_{BGS} = J_{water} \times \frac{\eta_{water}}{\eta_{BGS}} \times \frac{TMP - \Delta\pi_{alcohol,real}}{TMP} \quad (\text{eq. 4-26})$$

With:

TMP : transmembrane pressure (Pa)

η_{water} : water viscosity (Pa.s)

η_{BGS} : BGS viscosity (Pa.s)

$\Delta\pi_{alcohol,real}$: osmotic pressure difference taking into account the concentration polarisation of the alcohol

J_{water} : permeate flux in water ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), classically given by the Darcy law:

$$J_{water} = \frac{TMP}{\eta_{water} \times R_m} \quad (\text{eq. 4-27})$$

With:

R_m : hydraulic resistance of the membrane, previously shown to be constant regardless of the BGS [39].

$\Delta\pi_{alcohol,real}$ was obtained by the Van't Hoff equation:

$$\Delta\pi_{alcohol,real} = (C_{m,alcohol} - C_{p,alcohol}) \times R \times T \quad (\text{eq. 4-28})$$

With:

$C_{m,alcohol}$: concentration of alcohol at membrane wall obtained by coupling Spiegler & Kedem and film equations

$C_{p,alcohol}$: concentration of alcohol in the permeate.

However, a more accurate way might be used to calculate the osmotic effect due to alcohol (see Chapter 3). Because time was lacking, we have not tested this second idea.

For sake of simplicity, in the following, the correction only due to viscosity increase was further called J_{visco} :

$$J_{visco} = J_{water} \times \frac{\eta_{water}}{\eta_{BGS}} \quad (\text{eq. 4-29})$$

The overall decrease of flux independently of the viscosity effect is given by:

$$\Delta J_{tot} = J_{visco} - J_{BGS,salt} \quad (\text{eq. 4-30})$$

The overall decrease of flux due to alcohol is:

$$\Delta J_{alcohol} * = J_{water} - J_{BGS} \quad (\text{eq. 4-31})$$

Whereas the decrease only due to alcohol (independently to the viscosity effect) is given by:

$$\Delta J_{alcohol} = J_{visco} - J_{BGS} \quad (\text{eq. 4-32})$$

ΔJ_{tot} and $\Delta J_{alcohol}$ were defined in order to compare the impacts of both alcohol and salt once the viscosity effect was deduced (see below).

II.5.2. Additional flux reduction due to salt

Following the same way for salts than that previously used for alcohol, during NF of salt in BGS, the effect of the osmotic pressure only due to the salt $J_{osm,salt}$ was first calculated without accounting for concentration polarisation, by the following equation:

$$J_{osm,salt} = J_{BGS} \times \frac{TMP - \Delta\pi_{salt}}{TMP} \quad (\text{eq. 4-33})$$

The calculation of the osmotic pressure difference ($\Delta\pi_{salt}$) was classically achieved by the mean of the Van't Hoff equation that is of course a good way of calculation considering diluted salt:

$$\Delta\pi_{salt} = \sum_i \Delta\pi_{ion} \quad (\text{eq. 4-34})$$

$$\Delta\pi_{ion} = (C_{b,ion} - C_{p,ion}) \times R \times T \quad (\text{eq. 4-35})$$

With:

$C_{b,ion}$ and $C_{p,ion}$: the concentration of ion type in the bulk of the feed solution and in the permeate, respectively. Accordingly:

$$- \text{ for NaCl: } \quad \Delta\pi_{NaCl} = 2 \times (C_{b,salt} - C_{p,salt}) \times R \times T$$

$$- \text{ for CaCl}_2: \quad \Delta\pi_{CaCl_2} = 3 \times (C_{b,salt} - C_{p,salt}) \times R \times T$$

Then the additional effect of the concentration polarisation was taken into account in $J_{osm,salt,real}$:

$$J_{osm,salt,real} = J_{BGS} \times \frac{TMP - \Delta\pi_{salt,real}}{TMP} \quad \text{(eq. 4-36)}$$

The real osmotic pressure difference ($\Delta\pi_{salt,real}$) was calculated by **eq. 4-34** and **eq. 4-35** by changing the concentration of the ion in the bulk ($C_{b,ion}$) by its concentration at the membrane wall ($C_{m,ion}$) obtained by the SK-F combination.

In the case of NF of salt in water, it was easier as $J_{water} = J_{visco} = J_{BGS}$ in previous equations.

III. Results

In this section, the experimental results of NF of inorganic salts filtered in water/alcohol mixtures were depicted. It must be underlined that the apparent pHs of solutions were not significantly modified by the presence of alcohol. In the following, except specific comment, NF was achieved at the natural pH of the solutions that was $pH_{apparent} = 5.5 \pm 0.4$.

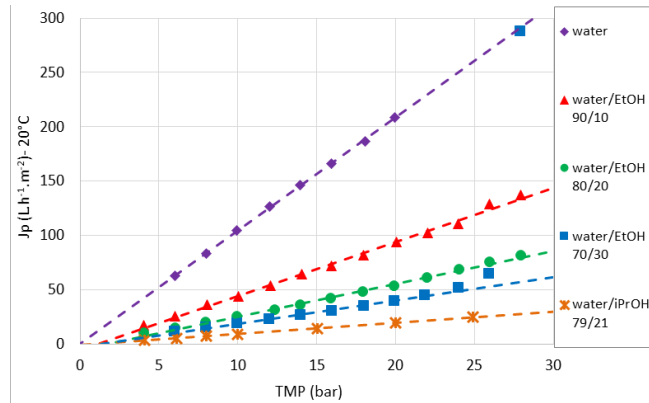
III.1. NF of single salts in water/alcohol at $pH_{apparent} = 5.5 \pm 0.4$

NaCl, a symmetric 1-1 electrolyte, as well as CaCl₂, an asymmetric 2-1 electrolyte, were filtered at selected ionic strengths in water and water/alcohol in standard NF conditions

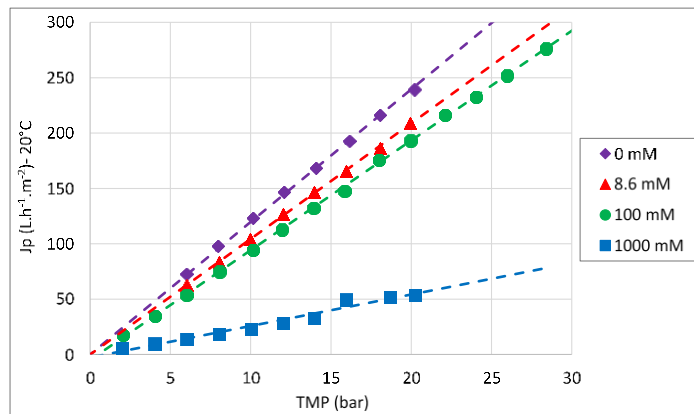
III.1.1. Fluxes

Fig. 4-3 shows the flux decrease during NF of NaCl in different BGSs. At $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, the flux decreased with the ethanol increase in water/ethanol mixture (**Fig. 4-3a**). The flux was lower in water/isopropanol 79/21 than in water/ethanol 70/30, even if the two BGSs had the same viscosity. For a given BGS composition either water (**Fig. 4-3b**) or water/ethanol 70/30 (**Fig. 4-3c**) the flux decreased with the ionic strength increase.

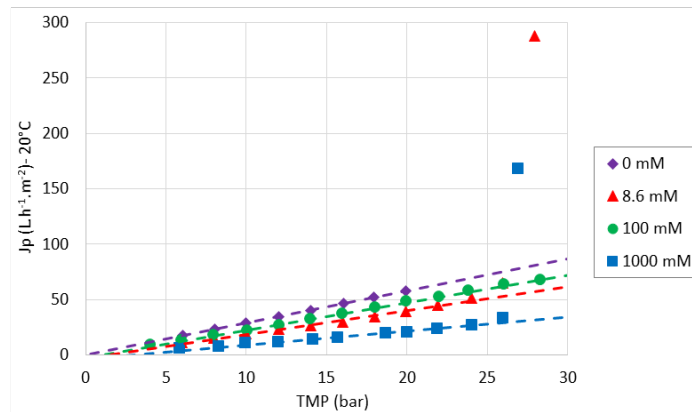
Fig. 4-4 shows roughly similar behaviour for CaCl₂.



(a) NaCl: $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in various water/alcohol BGS

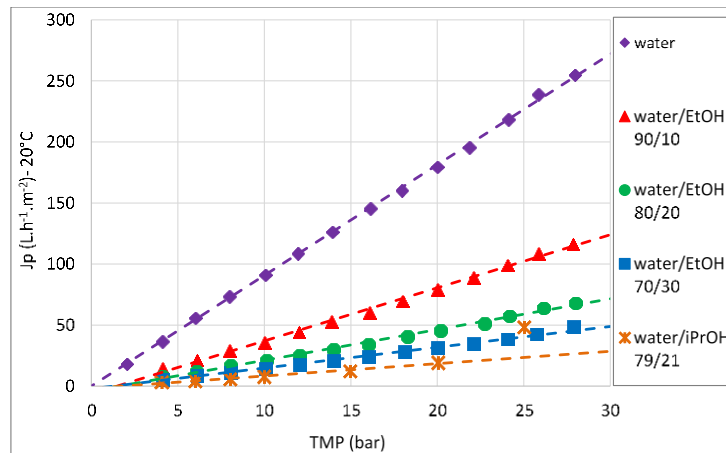


(b) NaCl: I variable in water

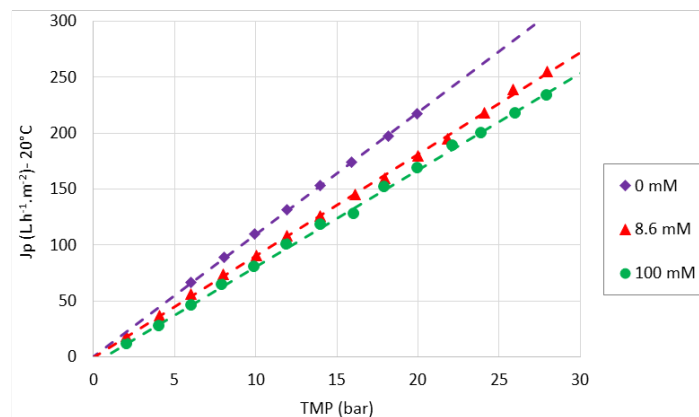


(c) NaCl: I variable in water/ethanol 70/30 v/v

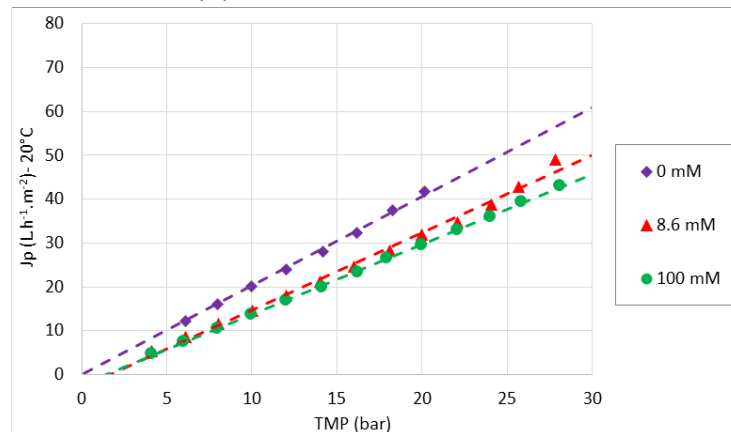
Fig. 4-3: Experimental flux ($J_p = J_{BGS,salt}$) at different ionic strengths (I) due to NaCl in BGS of various compositions during NF in standard conditions



(a) CaCl_2 : $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in various water/alcohol BGSs



(b) CaCl_2 : I variable in water



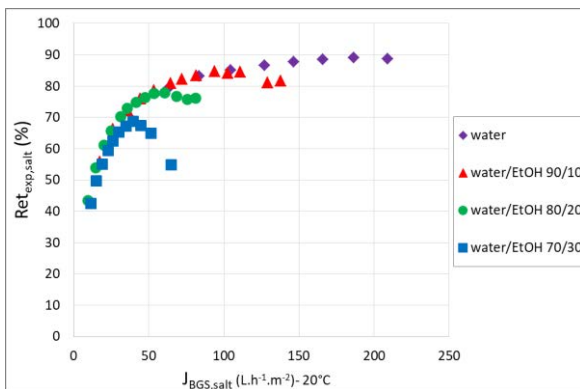
(c) CaCl_2 : I variable in water/ethanol 70/30 v/v

Fig. 4-4: Experimental flux ($J_p = J_{\text{BGS,salt}}$) at different ionic strengths (I) due to CaCl_2 in BGS of various compositions during NF in standard conditions

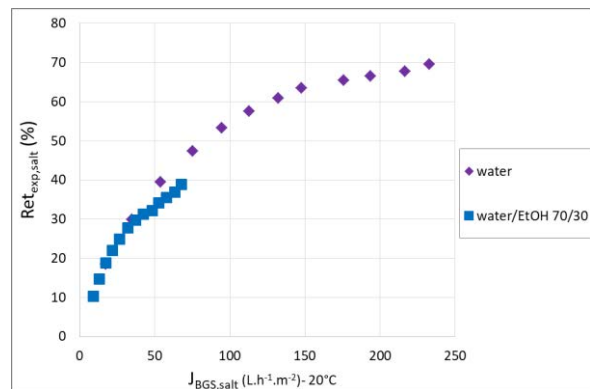
III.1.2. Experimental rejections

NaCl and CaCl₂ were partially retained by the NF 270 membrane.

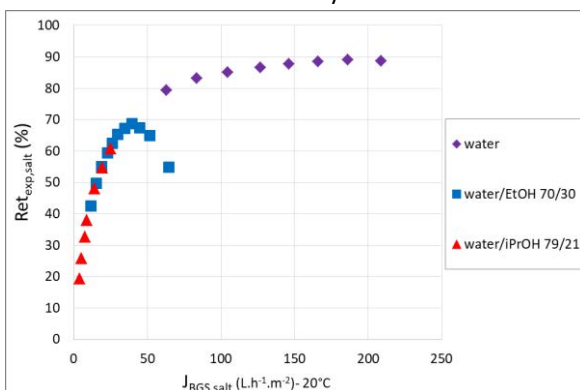
Fig. 4-5 depicts the experimental rejections of NaCl versus the permeate flux. As a general rule, for a given ionic strength and a given flux, rejection was higher in water than in water/alcohol, regardless of the BGS composition. At $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, the $Ret_{exp,salt}$ vs $J_{BGS,salt}$ plot exhibited a plateau value at high fluxes in water as commonly reported in literature. At flux lower than $50 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, no significant impact of the ethanol content was observed on rejection. But the plots in water/ethanol had a reversed-U shape, highlighting a maximum rejection value (**Fig. 4-5a**) contrary to NF in pure water. This maximum value depended on the alcohol content and was obtained for a flux that decreased when the ethanol content increased. When increasing the ionic strength, it was not possible to sufficiently increase the flux (because of the NF pilot limitation) to evidence if the maximum values of rejection existed (**Fig. 4-5c**, **Fig. 4-5d**). The reversed U shape indicates a change in the main force controlling the transfer mechanisms. The convection became predominant at high pressure. The rejection of NaCl was the same in water/ethanol 70/30 and in water/isopropanol 79/21.



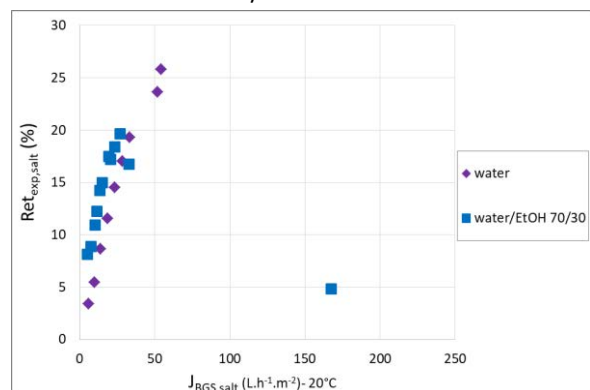
(a) $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol BGSs of variable viscosity



(c) $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water and in water/ethanol 70/30 mixture



(b) $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water and in water/alcohol BGS of same viscosity $\eta_{BGS} = 2.313 \text{ mPa.s}$



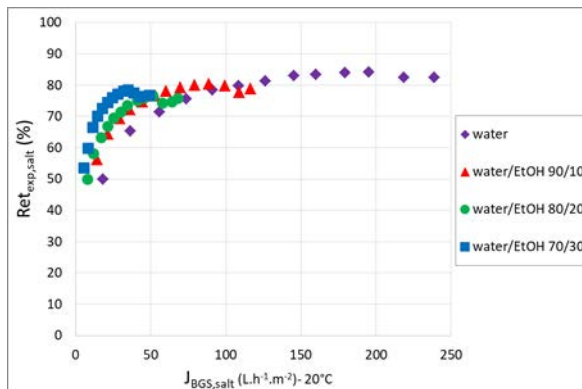
(d) $I = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ in water and in water/ethanol 70/30 mixture

Fig. 4-5: Experimental rejection of NaCl ($Ret_{exp,salt}$) during NF in standard conditions

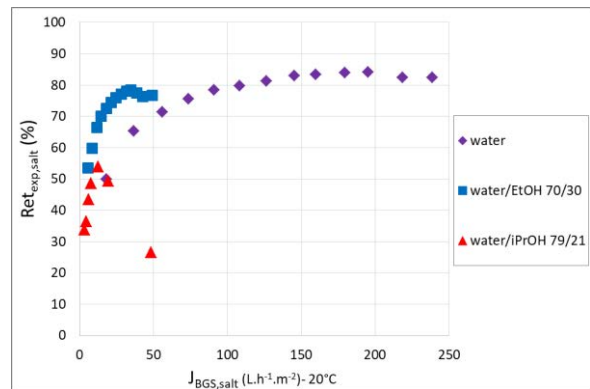
Fig. 4-6 depicts the experimental rejections of CaCl_2 versus the permeate flux. The rejection in water/isopropanol 79/21 was slightly lower than in water/ethanol 70/30 and slightly higher than in water. Two main differences were thus evidenced when compared with the NaCl behaviour. Firstly, the rejection in water was no more systematically higher than that in water/alcohol BGSs. Secondly, the reversed-U shape of the plot was only suggested.

Generally, regardless of the BGS, as the concentration of NaCl increased its rejection decreased (Fig. 4-5). This behaviour was in good accordance with the progressive screening of electrostatic interactions at high concentration of salt that is well known in water. Because the rejection of NaCl was lower in water/ethanol 70/30 than in water, it was drawn that electrostatic interactions had less impact in the water/ethanol mixture.

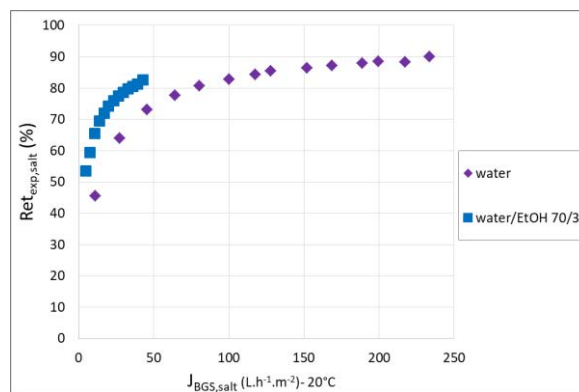
More surprisingly, the rejection of CaCl_2 was the same at $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ and $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (Fig. 4-6). Moreover, at $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, the selectivity of the membrane changed in presence of ethanol: in water, the rejection of NaCl was slightly higher than that of CaCl_2 whereas the order of rejection was reversed in water/ethanol 70/30 (Fig. 4-7)



(a) $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol BGSs of variable viscosity



(b) $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water and in water/ethanol BGS of same viscosity $\eta_{\text{BGS}} = 2.313 \text{ mPa.s}$



(c) $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water and in water/ethanol 70/30 mixture

Fig. 4-6: Experimental rejection of CaCl_2 ($\text{Ret}_{\text{exp,salt}}$) during NF in standard conditions

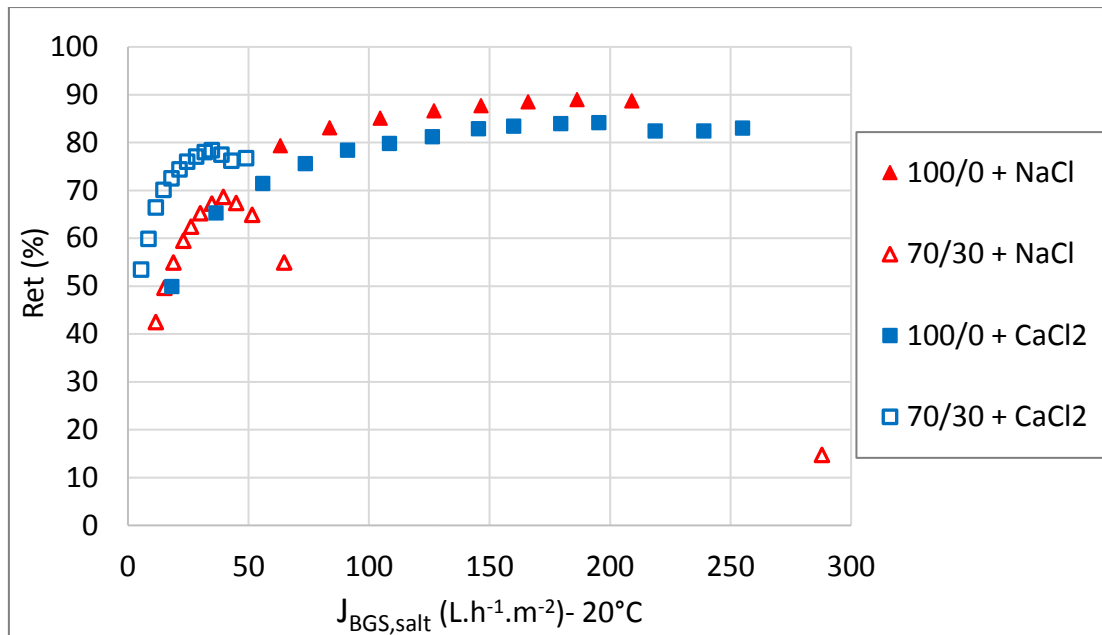


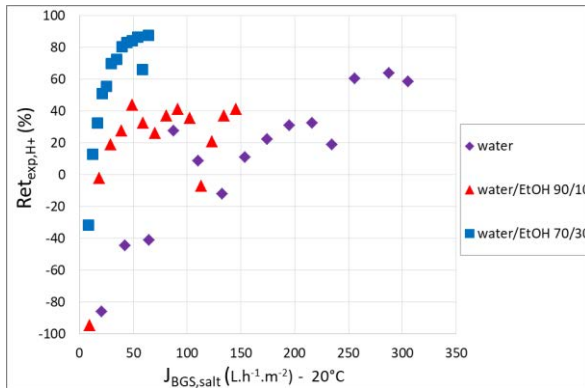
Fig. 4-7: Inversion of salt's rejection at $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

The pH of the retentate and the permeate were systematically recorded during NF of all solutions. Regardless of the salt and the BGS, the retentate pH remained stable and similar to that of the initial feed. However the permeate acidification was sometimes observed. In these cases, the pH difference between the permeate and the retentate was of about one pH unit which resulted in a negative rejection of protons (Fig. 4-8). The negative rejection of protons was not systematically observed with NaCl solutions on the contrary to CaCl₂ solutions. For the two CaCl₂ concentrations ($I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ and $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), the negative rejection of protons increased with the ethanol content increase. According to the Donnan exclusion mechanism, this result suggested that the membrane surface initially negatively charged would be now positively charged in these cases.

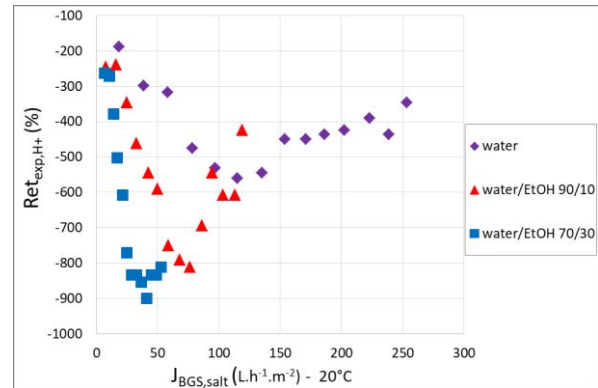
To check the validity of this assumption, the zeta potential of the membrane was determined in CaCl₂ in water/ethanol 70/30 v/v (Table 4-9). In an indifferent electrolyte such as NaCl, the NF 270 membrane is known to be negatively charged at neutral pH in water [55]. One can guess that either carboxylates and/or amines groups of the membrane could create complexes with divalent cations such as calcium that are not indifferent ions. If it is right the negative charge of the membrane might decrease, became zero and finally charge reversal might be observed in presence of a sufficient amount of the divalent cation. In the conditions of the present study, the membrane remained negatively charged in water/ethanol. However, the calcium complexation cannot be excluded nor confirmed without any doubt (we have already checked that the zeta potential value can be significantly modified from one sample to another depending on the sample location in the pristine membrane). Nevertheless, the negative charge of the membrane surface remained unambiguously negative underlining that the Donnan exclusion at the membrane wall cannot explain the ion transfer mechanism. This will be discussed in the following section.

Table 4-9: Zeta potential of the NF 270 membrane deduced from the streaming potential measurement achieved in CaCl₂ at I= 8.6x10⁻³ mol.L⁻¹ either in water or in water/ethanol 70/30 v/v

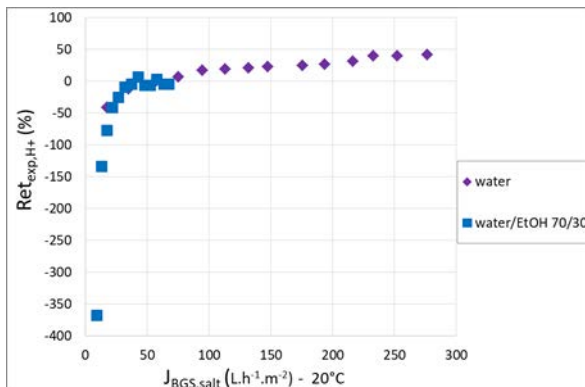
water/ethanol v/v	pH	χ_0 ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	dVs/dP (V.Pa ⁻¹)	ζ (mV)
100/0	5.50	662	-2.7E-07	-25.3
70/30	5.24	359	-5.0E-08	-7.3



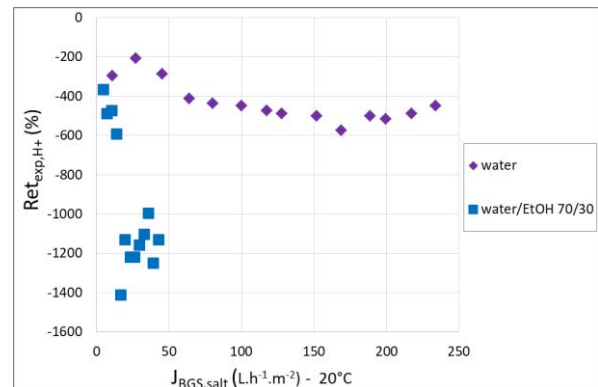
(a) In NaCl at I = 8.6x10⁻³ mol.L⁻¹ in water and water/ethanol 70/30 v/v



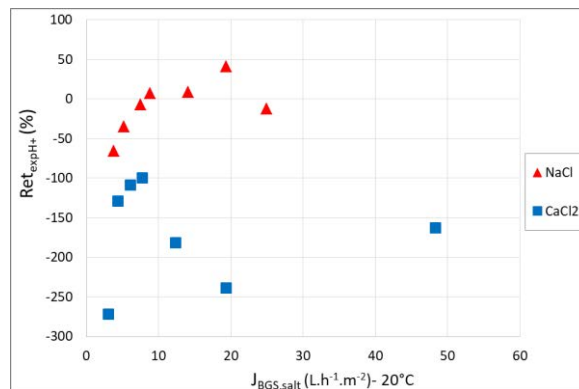
(c) In CaCl₂ at I = 8.6x10⁻³ mol.L⁻¹ in water and water/ethanol BGSs



(b) In NaCl at I = 100x10⁻³ mol.L⁻¹ in water and water/ethanol 70/30 v/v



(d) In CaCl₂ at I = 100x10⁻³ mol.L⁻¹ in water and water/ethanol BGSs



(e) In NaCl and CaCl₂ at I = 8.6x10⁻³ mol.L⁻¹ in water/isopropanol 79/21 v/v

Fig. 4-8: Rejection of the proton during NF of NaCl or CaCl₂ at I = 8.6x10⁻³ mol.L⁻¹ and I = 100x10⁻³ mol.L⁻¹ during NF in standard conditions

A complementary study was carried out for filtration of CaCl_2 in water/isopropanol mixture 79/21 v/v at pH = 5.9 and 4.2 (**Fig. 4-9**). At pH = 5.9, the CaCl_2 rejection increased up to 54% and after a maximum value decreased at high flux. At pH = 4.2, the CaCl_2 rejection was more or less constant at 54%. The different behaviours when changing the pH suggested a change in the membrane volume charge density. However no measurements were achieved to determine the zeta potential in water/isopropanol.

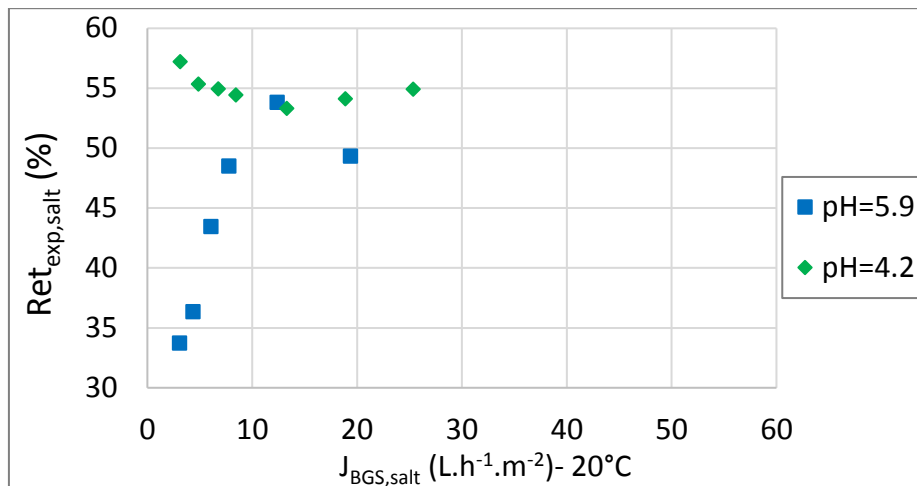


Fig. 4-9: Rejection of CaCl_2 at $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in water/isopropanol mixture 79/21 v/v at pH = 5.9 and 4.2

IV. Discussion

IV.1. Overall approach considering the membrane as a black box

IV.1.1. Validation of the modelling with respect to Spiegler & Kedem and Film (SK-F)

Fig. 4-10 depicts the results of the rejections modelling of both NaCl and CaCl_2 with respect to the approach coupling the Spiegler & Kedem and film equations. Obviously, the modelling was quite nice.

However, to appreciate the real quality of the modelling required to have a look on the fitted parameters which are given in **Table 4-10**, **Table 4-11** and **Table 4-12**. Either for NaCl or CaCl_2 , at $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, the mass transfert coefficient in the polarisation layer ($k_{\text{SK-F}}$) decreased with the ethanol increase whereas the mass transfert coefficient in the membrane ($P_{\text{SK-F}}$) was roughly constant. The $k_{\text{SK-F,salt}}/P_{\text{SK-F,salt}}$ ratio remained greater than 1 that was satisfying on a physical point of view. Simultaneously the thickness of the polarisation layer ($\delta_{\text{SK-F}}$) increased with the ethanol increase.

For sake of comparison the mass transfer coefficients were determined according to Sherwood and Michel using the Chilton and Colburn analogy. They are shown in **Appendix 1**. As the results did not depend on the salt concentration, this approach was less interesting and informative than the SK-F approach.

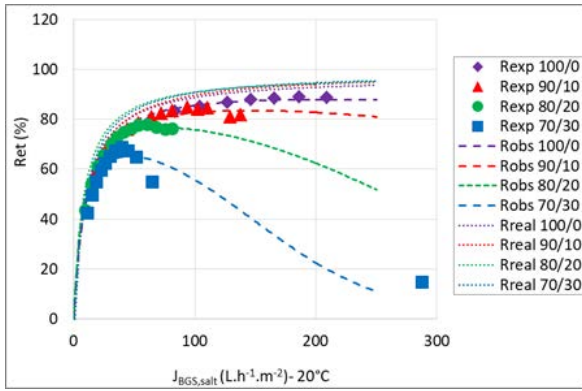
Always for sake of comparison, the mass transfer coefficients were determined by coupling the Solution-Diffusion and Film equations (**Appendix 2**). The results could appear correct at first sight as the order of magnitude of k_{SD-F} and P_{SD-F} were not crazy. Nevertheless, taking into account the first part of this study, it has been demonstrated that the NF 270 membrane cannot be considered as a dense membrane in water/alcohol mixtures studied in the present paper. This conclusion justifies that we have to refuse the SD-F modelling also for salts. But this also underlines that if the preliminary analysis of fluxes has not been achieved, some misleading conclusions could have been drawn here. Nevertheless, the confusion possibly induced by SD-F application could be in good agreement with a membrane in which convection would be low. This last remark will appeared as consistent with the following part dealing with a more accurate modelling inside the membrane no more considered as a black box (see below).

Table 4-10: Value of mass transfer coefficients obtained by SK-F model for $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

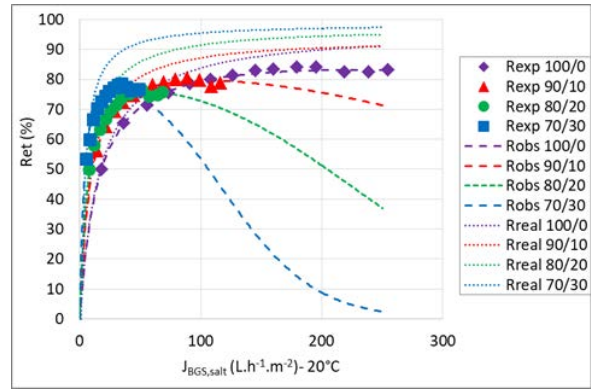
	NaCl					CaCl ₂				
water/ethanol	100/0	90/10	80/20	70/30	-	100/0	90/10	80/20	70/30	-
water/isopropanol	-	-	-	-	79/21	-	-	-	-	79/21
$k_{SK-F,salt}$ ($10^{-6} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	96	47	24	14	20	93	49	20	10	4
$P_{SK-F,salt}$ ($10^{-6} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	3	3	2	2	4	4	2	2	1	1
$k_{SK-F,salt}/P_{SK-F,salt}$	36	16	11	5	6	21	20	10	10	3
$\sigma_{SK-F,salt}$	0.96	0.98	0.97	0.98	0.99	0.95	0.92	0.96	0.98	0.98
$\delta_{SK-F,salt}$ (μm)	17	27	37	52	34	14	21	37	61	141

Table 4-11: Value of mass transfer coefficients obtained by SK-F model for $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

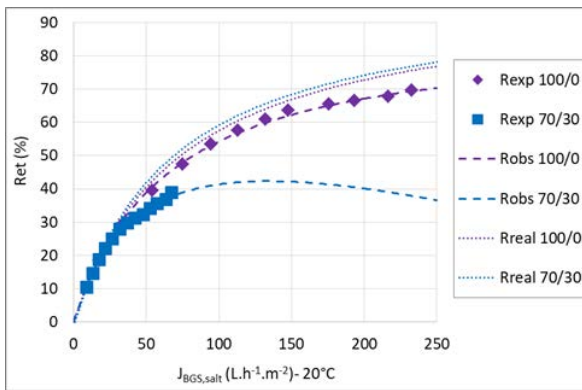
	NaCl		CaCl ₂	
water/ethanol	100/0	70/30	100/0	70/30
$k_{SK-F,salt}$ ($10^{-6} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	206	38	82	12
$P_{SK-F,salt}$ ($10^{-6} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	20	18	3	1
$k_{SK-F,salt}/P_{SK-F,salt}$	10	2	24	11
$\sigma_{SK-F,salt}$	0.98	0.98	0.97	0.98
$\delta_{SK-F,salt}$ (μm)	8	18	16	50



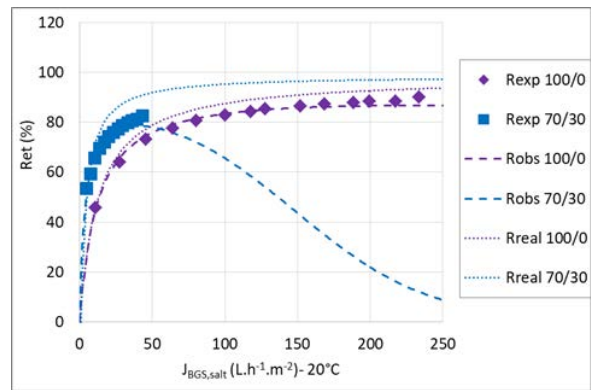
(a) NaCl, $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



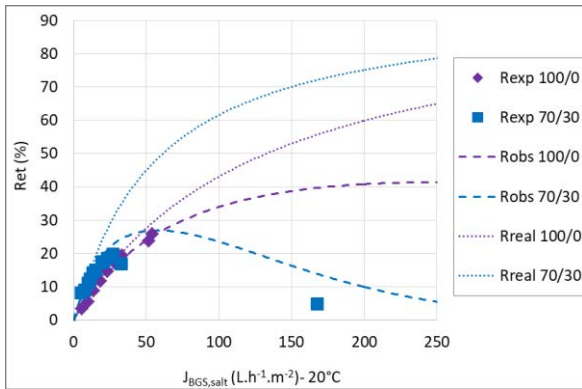
(d) CaCl_2 , $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



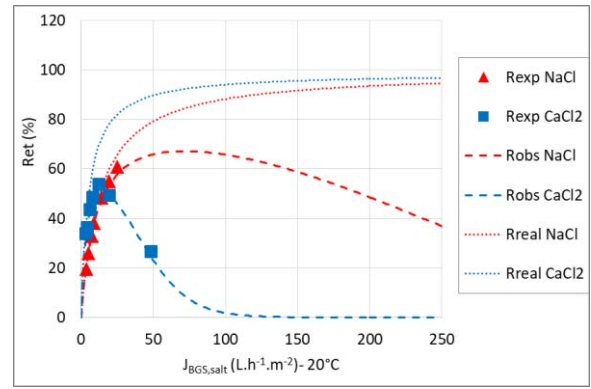
(b) NaCl, $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(d) CaCl_2 , $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(c) NaCl, $I = 1000 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(f) NaCl and CaCl_2 , $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/isopropanol 79/21

Fig. 4-10: Modelling of salt rejection according to the approach coupling Spiegler & Kedem and Film equations.

Table 4-12: Value of mass transfer coefficients obtained by SK-F model for $I = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

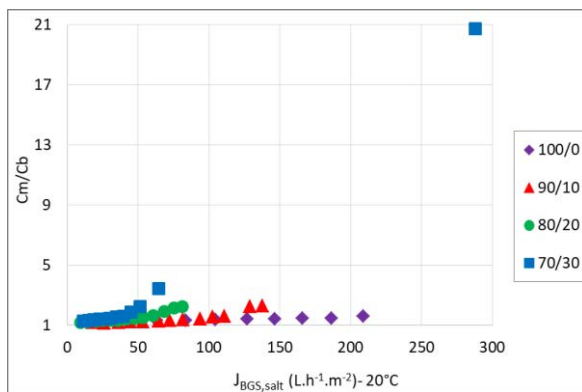
water/ethanol	NaCl	
	100/0	70/30
$k_{SK-F,salt}$ ($10^{-6} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	72	17
$P_{SK-F,salt}$ ($10^{-6} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	35	15
$k_{SK-F,salt}/P_{SK-F,salt}$	2	1
$\sigma_{SK-F,salt}$	0.96	0.93
$\delta_{SK-F,salt}$ (μm)	22	42

IV.1.2. Consequences on the concentration of salt at the membrane wall

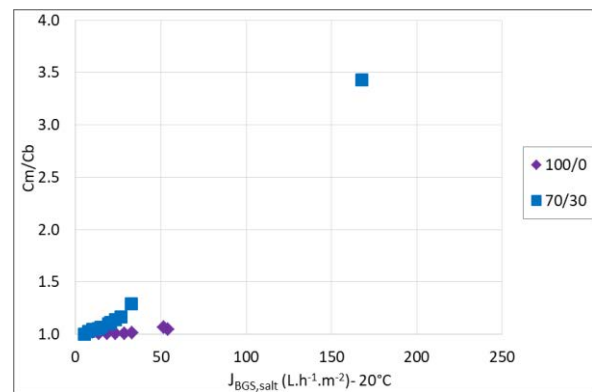
Fig. 4-11 shows the polarisation coefficient of salts (C_m/C_b) versus the flux for the different experiments. The C_m/C_b ratio was higher than 1 in all cases highlighting that concentration polarization existed. However it was different for each salt.

For both salt, at a fixed ionic strength, the polarisation coefficient of salts increased as the alcohol content increased. The diffusion coefficient and the electrophoretic mobility decreased in water/alcohol mixture with respect to the water. Therefore, at the same level of convection, more molecules were accumulated at the membrane surface in water/ethanol mixtures than in water.

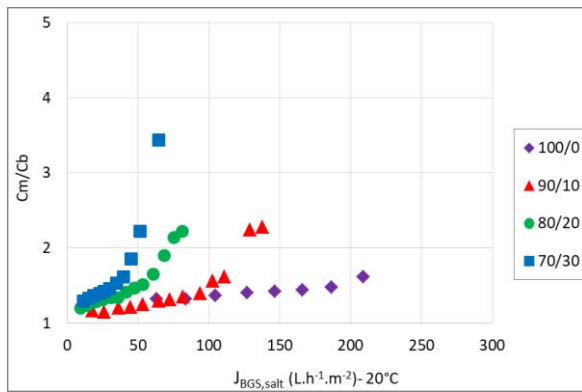
The polarisation coefficient of both salts decreased as salt concentration increased either in water or in water/ethanol 70/30. It can be explained by a decrease of electrostatic repulsive interactions with increasing salt concentration. Consequently, salts can more easily cross the membrane and were less accumulated at the membrane wall.



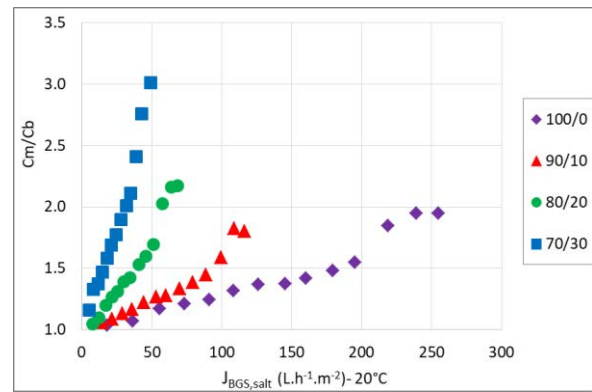
(a) NaCl, $I=8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



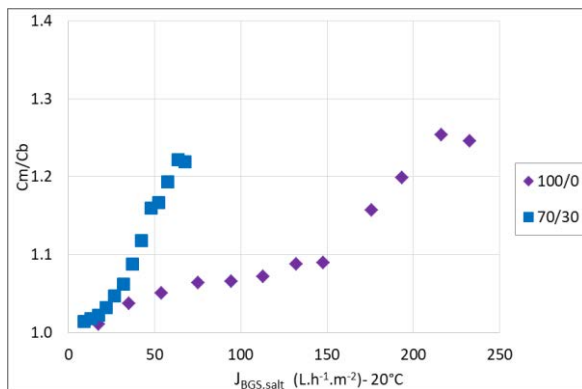
(d) NaCl, $I=1 \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



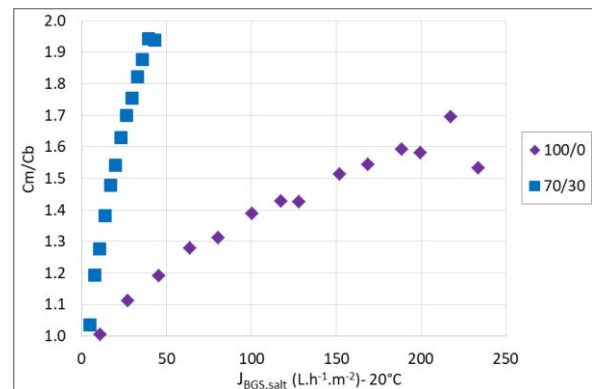
(b) zoom: NaCl, $I=8.6 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ in water/ethanol mixtures



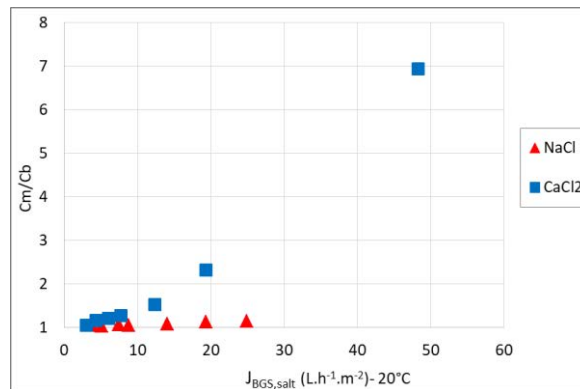
(e) CaCl₂, $I= 8.6 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ in water/ethanol mixtures



(c) NaCl, $I=100 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ in water/ethanol mixtures



(f) CaCl₂, $I= 100 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ in water/ethanol mixtures



(g) NaCl and CaCl₂, $I=8.6 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ in water/isopropanol 79/21 mixture

Fig. 4-11: C_m/C_b polarisation coefficient during salt NF as calculated according to the combination of Spiegler & Kedem and film equations (SK-F).

IV.1.3. Consequences on the flux decrease origin

Tables 4-13 - 4-15 show the average value of ratio $\Delta J_{\text{alcohol}}/\Delta J_{\text{tot}}$ for NaCl and CaCl₂ at different ionic strengths in the different water/alcohol mixtures. In all cases, the $\Delta J_{\text{alcohol}}/\Delta J_{\text{tot}}$ ratio was higher than 0.66 indicating that $\Delta J_{\text{alcohol}}$ mainly explained the flux decrease. This result means that the concentration

polarisation of alcohol and its consequences including osmotic pressure effects were the main responsible whereas a smaller part was attributable to salts.

Table 4-13: Flux decrease origin during NaCl NF in water/alcohol mixtures at $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

	BGS	$\Delta J_{\text{alcohol}}/\Delta J_{\text{tot}}$	$J_{\text{osm,salt}}/J_{\text{BGS,salt}}$	$J_{\text{osm,salt,real}}/J_{\text{BGS,salt}}$
water	100/0	n.a.	1.03 ± 0.02	1.01 ± 0.01
	90/10	0.85 ± 0.05	1.09 ± 0.03	1.08 ± 0.04
water/ethanol	80/20	0.93 ± 0.05	1.07 ± 0.06	1.06 ± 0.07
	70/30	0.94 ± 0.08	1.09 ± 0.04	1.07 ± 0.05
water/isopropanol	79/21	0.95 ± 0.02	1.18 ± 0.07	1.18 ± 0.07

n.a.: not applicable

Table 4-14: Flux decrease origin during salt NF in water/alcohol mixtures at $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ and $I = 1000 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Salt	$I \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	water		water/ethanol 70/30 v/v		
		$J_{\text{osm,salt}}/J_{\text{BGS,salt}}$	$J_{\text{osm,salt,real}}/J_{\text{BGS,salt}}$	$\Delta J_{\text{alcohol}}/\Delta J_{\text{tot}}$	$J_{\text{osm,salt}}/J_{\text{BGS,salt}}$	$J_{\text{osm,salt,real}}/J_{\text{BGS,salt}}$
NaCl	100	1.05 ± 0.09	0.99 ± 0.08	0.83 ± 0.03	1.14 ± 0.03	1.10 ± 0.04
	1000	1.47 ± 0.06	1.03 ± 0.26	0.67 ± 0.03	1.19 ± 0.06	-
CaCl ₂	100	1.20 ± 0.09	1.09 ± 0.09	0.76 ± 0.03	1.38 ± 0.02	1.23 ± 0.02

Table 4-15: Flux decrease origin during CaCl₂ NF in water/alcohol mixtures at $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

	BGS	$\Delta J_{\text{alcohol}}/\Delta J_{\text{tot}}$	$J_{\text{osm,salt}}/J_{\text{BGS,salt}}$	$J_{\text{osm,salt,real}}/J_{\text{BGS,salt}}$
water	100/0	na	1.19 ± 0.02	1.17 ± 0.02
	90/10	0.74 ± 0.05	1.26 ± 0.07	1.25 ± 0.08
water/ethanol	80/20	0.84 ± 0.04	1.26 ± 0.09	1.26 ± 0.09
	70/30	0.84 ± 0.03	1.31 ± 0.09	1.30 ± 0.09
water/isopropanol	79/21	0.93 ± 0.01	1.29 ± 0.05	1.27 ± 0.07

At low ionic strength $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ due to NaCl the $J_{\text{osm,salt}}/J_{\text{BGS,salt}}$ ratio as well as the $J_{\text{osm,salt,real}}/J_{\text{BGS,salt}}$ ratio were close to 1 in water/alcohol (**Table 4-13**). These results underlined that the concentration polarisation of NaCl was negligible but also that the permeate flux can be fully explained by **eq. 4-36**.

Similar conclusions except for the occurrence of the polarisation concentration always present were drawn for all others results (**Table 4-14, Table 4-15**). However, the errors were generally lower than 30%. However, the use of the Van't Hoff's law which allowed us to calculate the osmotic pressure difference

$(\Delta\pi_{\text{salt}}, \Delta\pi_{\text{salt,real}})$ has to be questioned because it is *a priori* only valid for ideal solutions. Consequently the most probable explanation of differences between the theoretical and experimental data would be in this gap to ideality. Similar explanations were suspected to be correct when dealing with NaCl in water/isopropanol (**Table 4-13**) and with CaCl₂ in all water/alcohol mixtures (**Table 4-15**).

IV.2. Approach integrating subtle phenomena inside the membrane

As showed previously, the SK-F was quite nice to model the experimental results and allow to estimate the overall transfer parameters. However, the coupled SK-F model was not able to subtly describe the transfer inside the membrane. For a better accuracy the SEDE model was used to model what happened in the membrane pores.

IV.2.1. Modelling the salt real rejection by the complementary approach based on SK-F, SHP and SEDE models

Because the SEDE model described only the transfer in the membrane, the overall approach required in fact to couple SK-F, SHP and SEDE models, as it was explained in the experimental part.

Two parameters useful for the SEDE model, namely the membrane pore size and the $(\frac{\Delta x}{A_k})$ ratio, were calculated by modelling the real rejections of alcohol with respect to the SK-F and SHP models (**Table 4-7**).

IV.2.1.1. Determination of $\epsilon_{\text{BGS,pore}}$ and X for membrane filled by NaCl solution

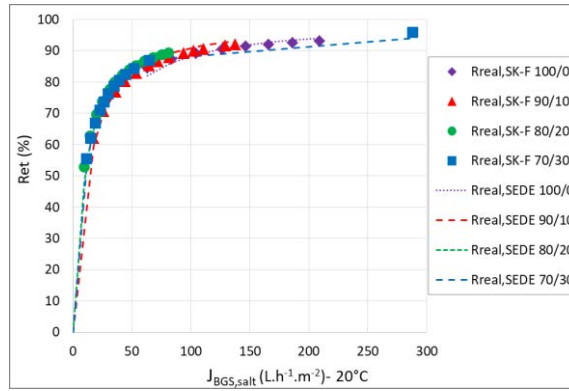
Attempt to fit experimental rejections with the two other parameters of the SEDE model, namely X and $\epsilon_{\text{BGS,pore}}$, led to an infinity of results and a selection has to be made. The next paragraphs explained how was made this selection.

- Estimation of the relative dielectric constant inside the membrane

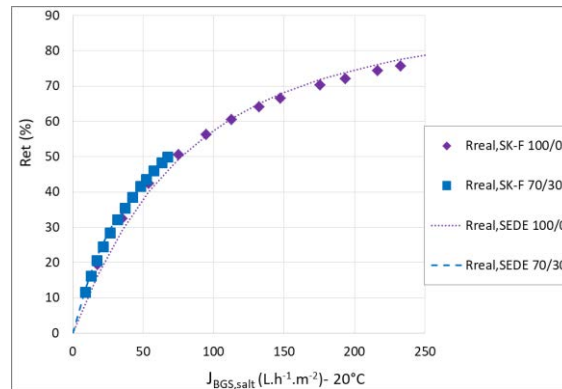
Aiming at the selection of the appropriate ($\epsilon_{\text{BGS,pore}}$, X) values, the $\epsilon_{\text{BGS,pore}}$ was first determined from the SEDE model with a set of experimental data obtained for an uncharged membrane corresponding to NF in NaCl at $I = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ (**Fig. 4-12c, Table 4-16**).

Intermediate values of K_c and K_d are given in **Appendix 3**.

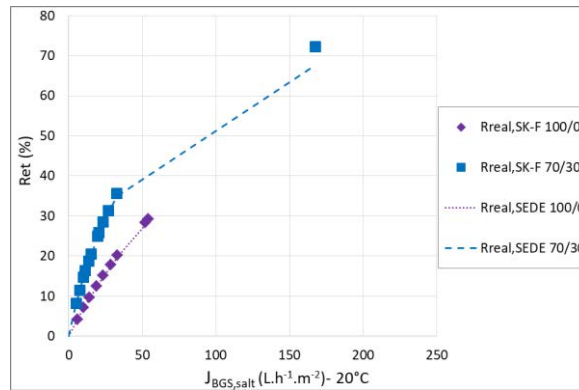
Regardless of the BGS, the relative dielectric constant in the membrane pore ($\epsilon_{\text{BGS,pore}}$) was always lower than that in the bulk BGS (ϵ_{BGS}). Indeed, the confinement of the solution inside the pores decreased the dielectric constant ($\epsilon_{\text{BGS,pore}} < \epsilon_{\text{BGS}}$) as expected.



(a) NaCl, $I=8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(b) NaCl, $I=100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(c) NaCl, $I=1000 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures

Fig. 4-12: Modelling of real rejection of salt (obtained by coupling Spiegler-Kedem, SHP and film equations) in water/ethanol mixtures according to the SEDE model. See also Table 4-7 and Table 4-16 for details on fitting parameters

The $\varepsilon_{BGS,pore}$ obtained values were of the same order but in the following we have preferred to consider a linear relationship between $\varepsilon_{BGS,pore}$ and the ethanol content than a constant value (Fig. 4-13, Table 4-16).

Table 4-16: Value of dielectric constant in the membrane pore and of membrane volume charge density (X) for NaCl filtration in water/ethanol mixtures according to the SEDE model

NaCl (10^{-3} mol.L $^{-1}$)	8.6				100		1000	
	water/ethanol v/v	100/0	90/10	80/20	70/30	100/0	70/30	100/0
$\epsilon_{BGS,pore}$	36.8	37.9*	38.7*	40.0	36.8	40.0	36.8	40.0
X (mol.m $^{-3}$)	-7.2	-9.0	-11.5	-13.0	-17.7	-8.0	≈ 0	≈ 0

*estimated from a linear relationship between $\epsilon_{BGS,pore}$ and the ethanol content in 1 mol.L $^{-1}$ NaCl

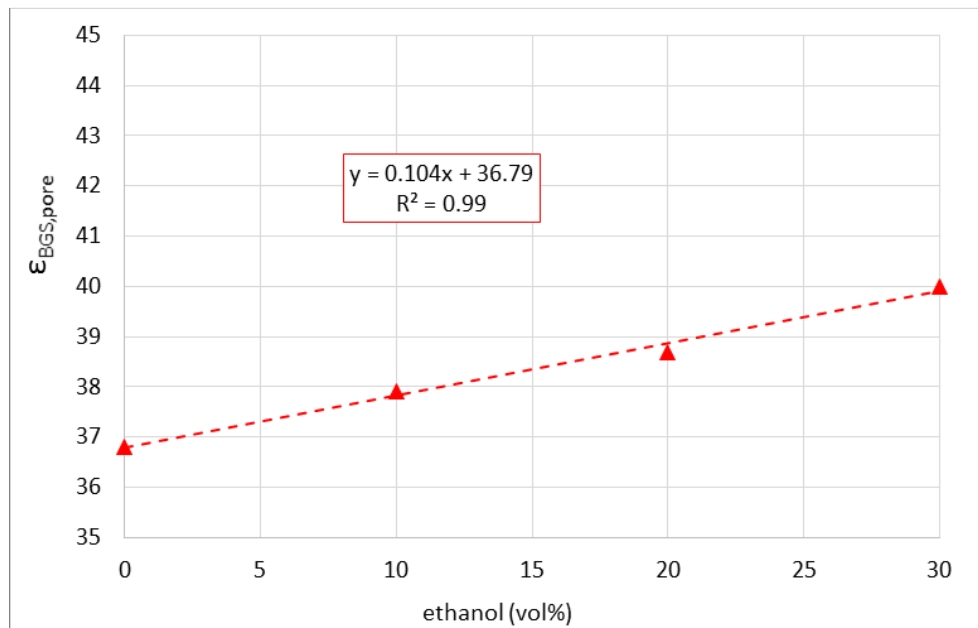
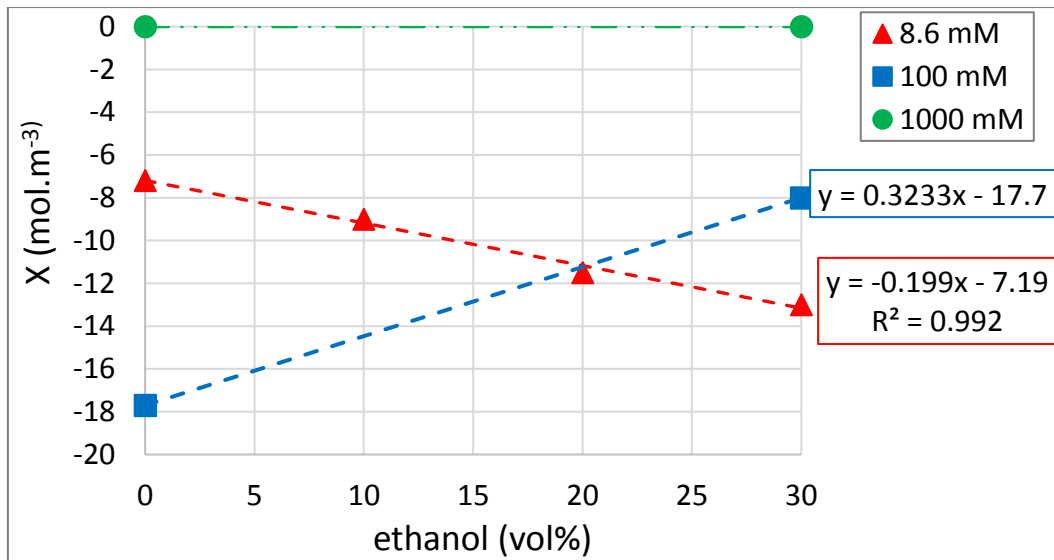


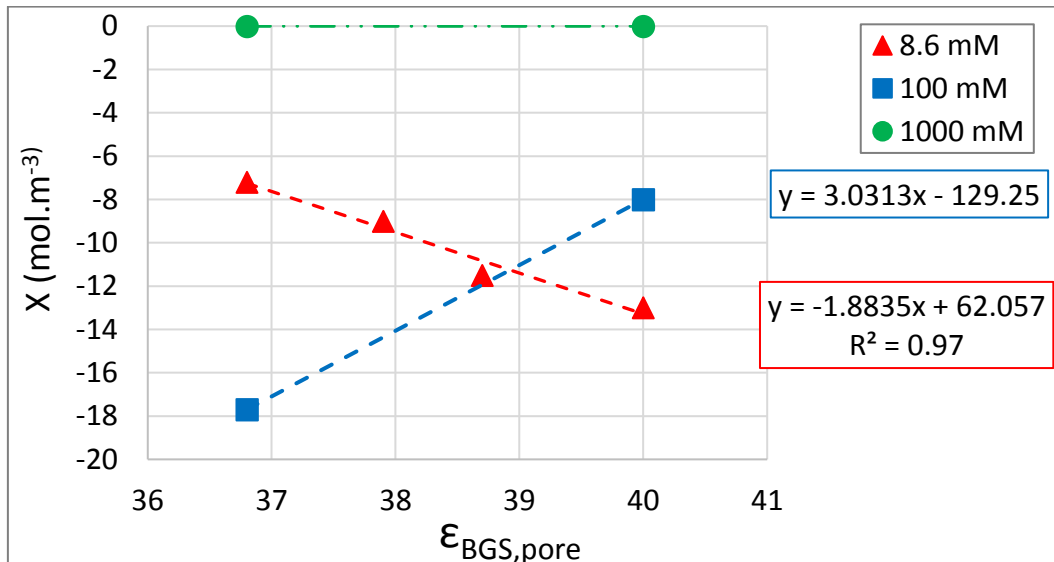
Fig. 4-13: Value of relative dielectric constant in the membrane for NaCl NF ($I = 8.6 \times 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$) in water/ethanol mixtures according to the SEDE model and to linear extrapolation

- Estimation of the membrane volume charge density during NaCl filtration

Fig. 4-12 shows the results of the modelling of the real rejections obtained from SK-F model ($Ret_{real,salt,SK-F}$) with respect to the SEDE model using the relative dielectric constant of **Fig. 4-13**. Thus, for a given NaCl concentration, only one single X value allowed to fit the real rejection for each BGS (**Table 4-16**).



(a) Membrane volume charge density at different ionic strength of NaCl



(b) Relative dielectric constant in membrane pores

Fig. 4-14: Membrane volume charge density (X) for NaCl NF in water/ethanol mixtures according to the SEDE model

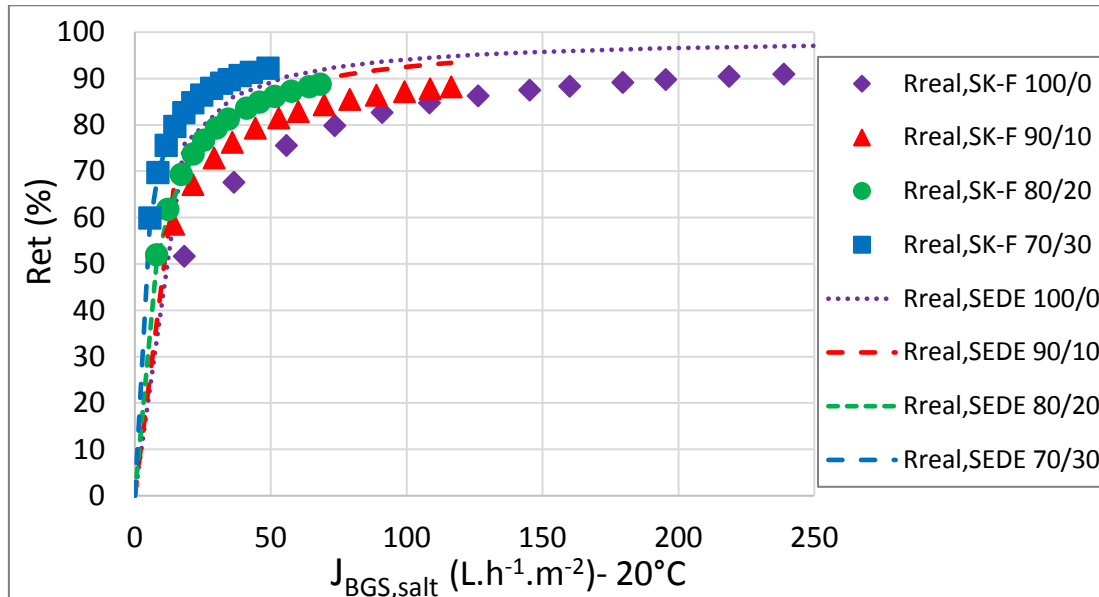
As the dielectric constant in the membrane pore depends on the electric field generated by the membrane fixed charges, generally, it has the same trend as the membrane volume charge density. However we are not able to say if the variation slope must be positive or negative.

At $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ the absolute value of the membrane volume charge density $|X|$ increased linearly with the ethanol content in the BGS (Table 4-16, Fig. 4-14a) and with $\epsilon_{\text{BGS,pore}}$ (Table 4-16, Fig. 4-14b). On the contrary, at $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $|X|$ decreased with the ethanol content and with $\epsilon_{\text{BGS,pore}}$.

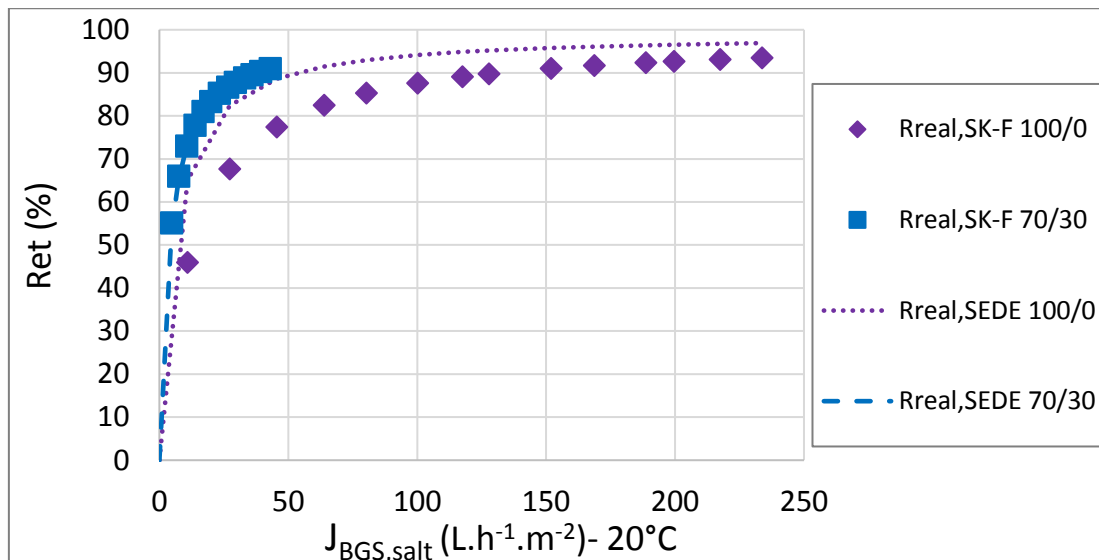
IV.2.1.2. Determination of $\epsilon_{BGS,pore}$ and X for membrane filled by $CaCl_2$ solution

- Membrane volume charge density using $\epsilon_{BGS,pore}$ calculated from 1 mol.L^{-1} NaCl

The values of $\epsilon_{BGS,pore}$ estimated from 1 mol.L^{-1} NaCl filtration were assumed at first attempt to be also useful for $CaCl_2$ NF (Fig. 4-15, Table 4-17).



a) $CaCl_2$, $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(a) $CaCl_2$, $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures

Fig. 4-15: Modelling of real rejection of $CaCl_2$ (obtained by coupling Spiegler-Kedem, SHP and film equations) in water/ethanol mixtures according to the SEDE model with the obtained value of dielectric constant according the NF of NaCl. See also Table 4-7 and Table 4-17 for details on fitting parameters

Table 4-17: Value of dielectric constant in the membrane pore and membrane volume charge density for CaCl₂ NF in water/ethanol mixtures according to the SEDE model

I (10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	8.6				100	
	water/ethanol v/v	100/0	90/10	80/20	70/30	100/0
ε _{BGS,pore}	36.8*	37.9*	38.7*	40.0*	36.8*	40.0*
X (mol.m ⁻³)	-0.1	-0.1	-0.3	-5.1	-1.4	-53.0

*estimated from NF in 1 mol.L⁻¹ NaCl (assumption X= 0)

The modelling seemed correct only for experiments in 70/30 and 80/20 water/ethanol BGS. On the contrary, fitting was not satisfying for other media including water. Consequently, X values drawn from this modelling were probably not acceptable as well.

- Membrane volume charge density using ε_{BGS,pore} calculated from 100x10⁻³ mol.L⁻¹ CaCl₂

Following a similar approach to those achieved with NaCl at 1 mol.L⁻¹, the relative dielectric constant was determined by fitting Ret_{real,salt,SK-F} with the SEDE model on results obtained during filtration of CaCl₂ at I = 100x10⁻³ mol.L⁻¹ (maximum I used in this study). Of course the assumption on X considered to be close to zero was less good than with a higher ionic strength.

For sake of clarity, **Appendix 4** highlights comparison done for NF of 100x10⁻³ mol.L⁻¹ NaCl with respect to the relative dielectric constant used. As the agreement was not good enough, the drawn conclusion was that calcium probably acted as a specific ion toward the membrane contrary to sodium that was an indifferent cation.

Nevertheless, the modelling was nice for CaCl₂ experiments as shown **Fig. 4-16b**. Consequently the values drawn for ε_{BGS,pore} were accepted as meaningful (**Table 4-18**).

As above, the missing values of ε_{BGS,pore} were extrapolated from a linear relation between the relative dielectric constant and the ethanol content (**Table 4-18**). Then the determination of X was achieved using the ε_{BGS,pore} of **Table 4-18** for NF experiences performed at I= 8.6x10⁻³ mol.L⁻¹ in CaCl₂. **Fig. 4-16a** depicts the nice fitting of the real rejection when using the X values given in **Table 4-18**.

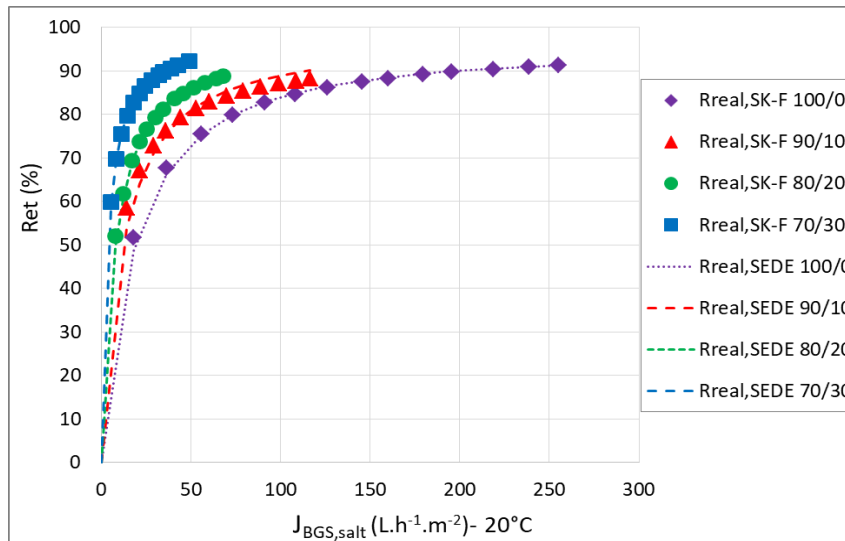
Fig. 4-17 shows the variation of X at the same 8.6x10⁻³ mol.L⁻¹ ionic strength for CaCl₂ and NaCl. The two trends appeared in an opposite trends. The physical meaning of this behaviour was not clear. Thus a more accurate explanation has to be found in the future. However, the decrease of X in CaCl₂ was in good agreement with the decrease of the measured zeta potential (**Table 4-9**).

Table 4-18: Value of dielectric constant in the membrane pore and membrane volume charge density for CaCl₂ NF in water/ethanol mixtures according to the SEDE model

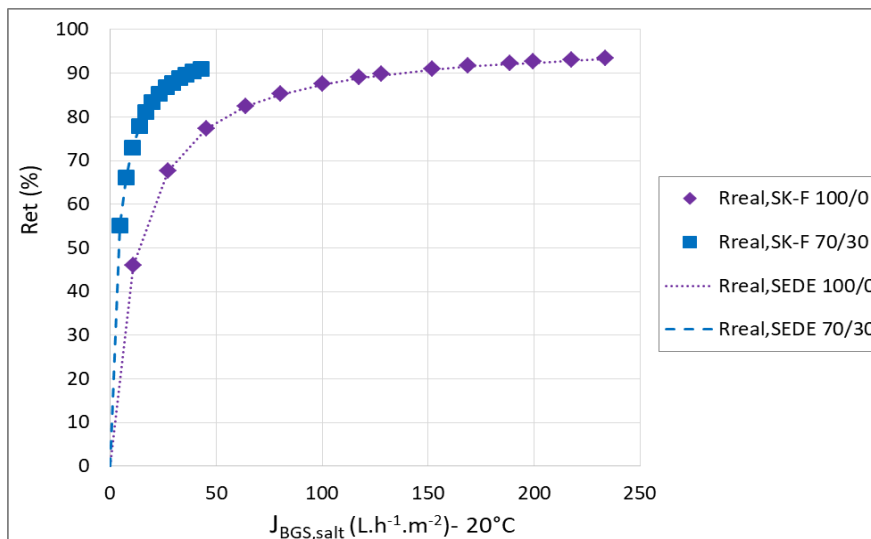
Ionic Strength (10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	8.6				100	
water/ethanol v/v	100/0	90/10	80/20	70/30	100/0	70/30
ε _{BGS,pore}	49.5	46.7*	43.2*	37.3	49.5	37.3
X (mol.m ⁻³)	-20	-13	-6.5	-0.9	≈ 0**	≈ 0**

*estimated from a linear relationship between ε_{BGS,pore} and the ethanol content in 100x10⁻³ mol.L⁻¹ CaCl₂

** assumption X ≈ 0, not fully right



(a) I=8.6x10⁻³ mol.L⁻¹ in water/ethanol mixtures



(b) I=100x10⁻³ mol.L⁻¹ in water/ethanol mixtures

Fig. 4-16: Modelling of real rejection of CaCl₂ (obtained by coupling Spiegler-Kedem, SHP and film equations) in water/ethanol mixtures according to the SEDE model. See also Table 4-7 and Table 4-18 for details on fitting parameters

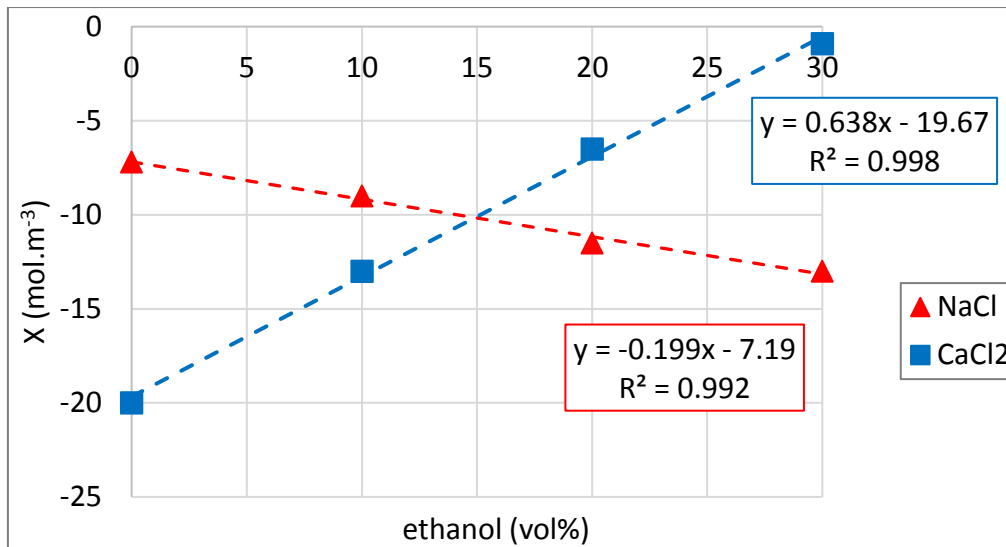


Fig. 4-17: Membrane volume charge density (X) for salt filtered at $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures according to the SEDE model. It can be noticed that $\epsilon_{\text{BGS,pore}}$ used were those obtained in their respective solution, either 1 mol.L^{-1} for NaCl or $100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ for CaCl₂.

IV.2.2. Modelling of the negative rejection of proton during CaCl₂ filtration

The negative rejection of protons during NF of CaCl₂ was systematically evidenced regardless of the BGS (Fig. 4-8). According to the zeta potential measurement the membrane was negatively charged at the membrane wall but no experimental data was available dealing with the charges inside the pores because the streaming potential was measured along the surface and not through the pores (Table 4-9). With respect to the assumption on which the SEDE model was build up the membrane charge density (X) must only be homogeneous from the inlet to the outlet of the pore. Thus, the X value determined from the SEDE model was always negative

However, according to the Donnan exclusion, the negative rejection of a cation, here the proton, can be explained by a membrane bearing a positive charge that was in contradiction with experimental data obtained by the streaming potential measurement.

Another explanation must be then proposed. One assumption that can be proposed was that the overall membrane could be negatively charged, in order to be in good agreement with the SEDE model previous result. However this overall negative value of X might be the result of an inhomogeneous distribution of negative and positive charges along the pore length. For instance to consider that the pore inlet was negatively charged would be in good agreement with the measured zeta potential at the membrane wall. Furthermore to suppose a charge reversal inside the pore would be in good agreement with the fabrication method of the polyamide membrane (Fig. 4-1).

Such assumptions correspond to the description of bipolar pores theoretically proposed and discussed by Zhu *et al.* [14]. These authors have proposed to represent the bipolar fixed charge distribution of a NF polyamide membrane by eq. 4-20 in which the coefficients were more or less arbitrary chosen.

Nevertheless, the authors assumed that their proposal was in good agreement with experimental trends of rejection of several selected inorganic ions filtered in pure water. **Fig. 4-18** sums up their description of the charge distribution inside the pore for $X_{\text{average}} = -4.2 \text{ mol.m}^{-3}$. Accordingly, when diffusion was higher than convection, the charge distribution inside the pore controlled the selectivity of ions transfer. Thus in a system made of three ions: Ca^{2+} , H^+ and Cl^- , the negative rejection of proton can occur.

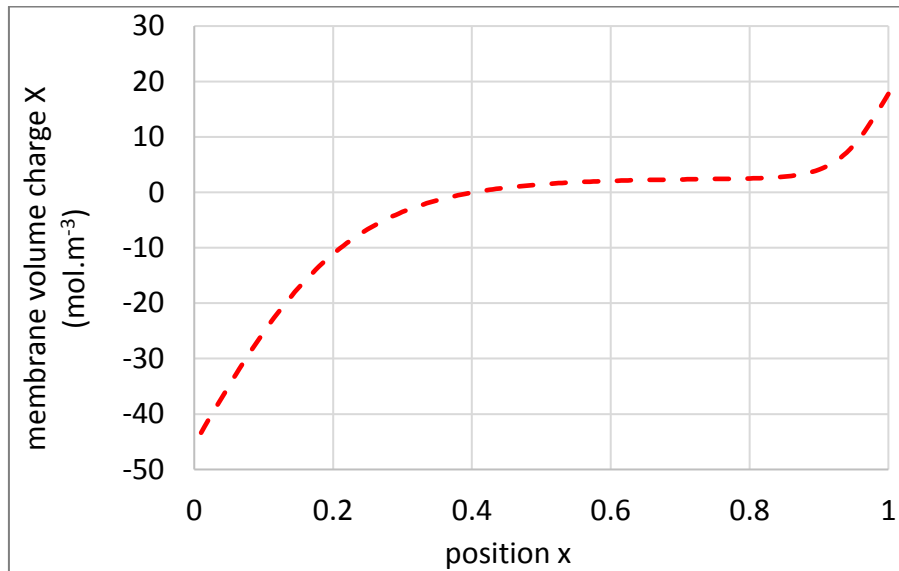


Fig. 4-18: Inhomogeneous distribution of the membrane fixed charge ($X_{\text{average}} = -4.2$) [14].

Aiming mainly at highlighting a possible explanation of the experimental results of the present study, we have used this description as available. The average value of X of **Fig. 4-18** did not match exactly with the calculated values of **Table 4-18**, but was nevertheless in the good order of magnitude and not so far from experiments in water/ethanol 80/20.

The SEDE model was then once again applied using r_p and $\frac{\Delta x}{A_k}$ of **Table 4-7** and $\epsilon_{\text{BGS,pore}}$ of **Table 4-18** but using the inhomogeneous membrane charge distribution mentioned above (**eq. 4-20**, **Fig. 4-18**). The real rejections were simulated for the three ions: Ca^{2+} , H^+ and Cl^- in water (**Fig. 4-19**) and in water/ethanol 80/20 (**Fig. 4-20**). In both case the proton rejection was found to be negative which was in good agreement with the experimental results (**Fig. 4-8**).

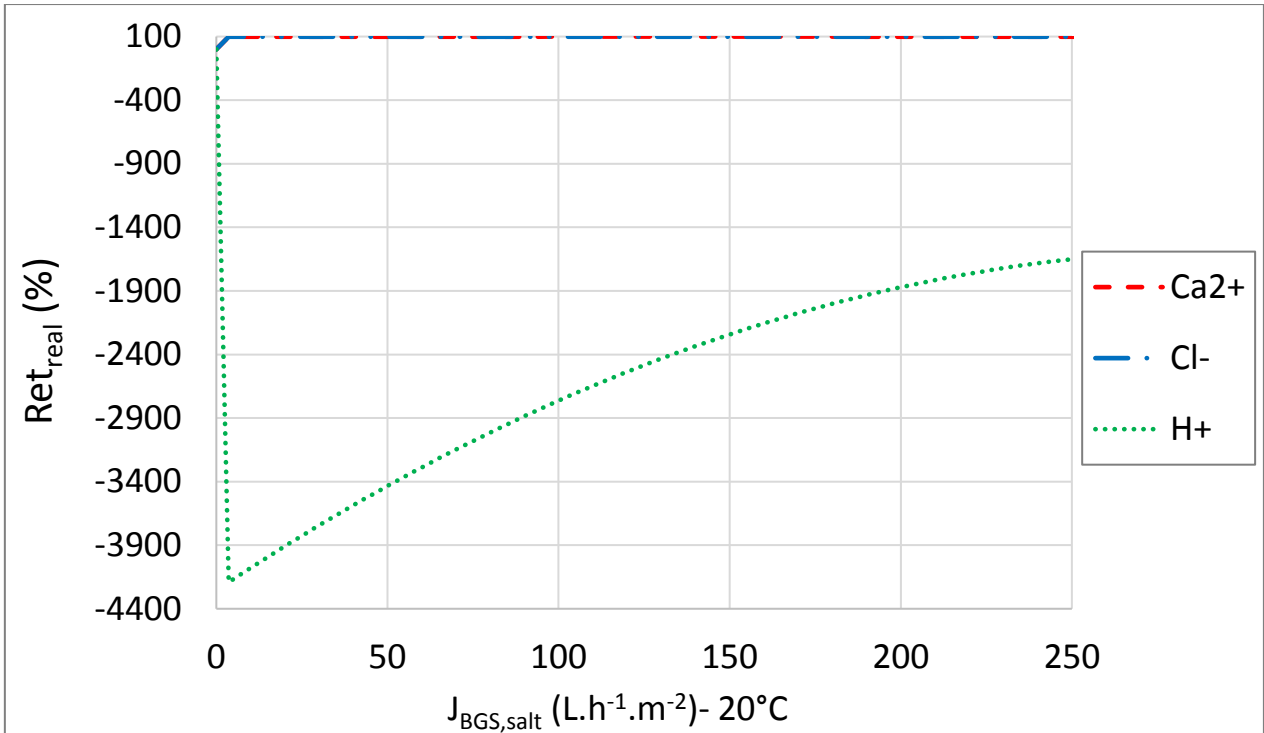


Fig. 4-19: Modelling of real rejection of ions (Ca²⁺, Cl⁻, H⁺) in water at pH = 5.5 at $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ according to the SEDE model and the bipolar fixed charge distribution proposed by Zhu et al. [14]. The characteristics of the membrane used for the simulation was: $r_p = 0.37 \text{ nm}$; $\Delta x/A_k = 0.53 \text{ }\mu\text{m}$; $\epsilon_p = 49.5$.

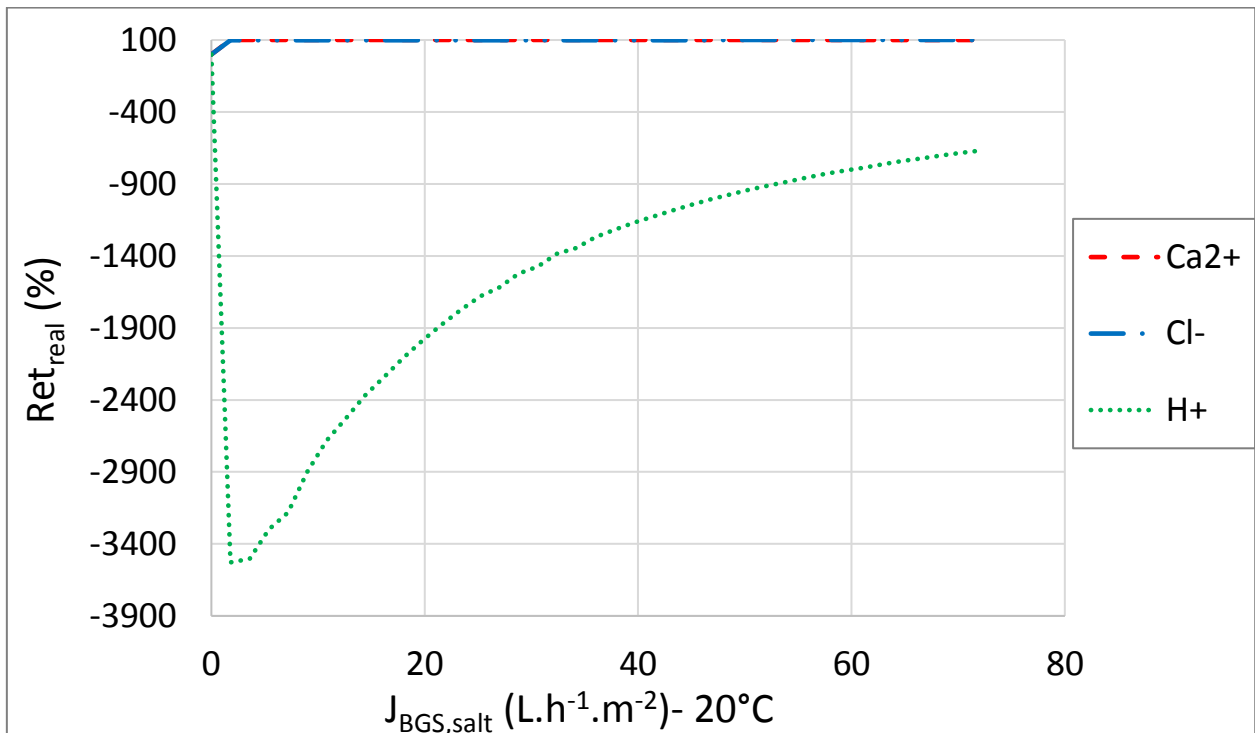


Fig. 4-20: Modelling of real rejection of ions (Ca²⁺, Cl⁻, H⁺) in water/ethanol 80/20 at pH = 5.5 at $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ according to the SEDE model and the bipolar fixed charge distribution proposed by Zhu et al. [14]. The characteristics of the membrane used for the simulation was: $r_p = 0.61 \text{ nm}$; $\Delta x/A_k = 2.75 \text{ }\mu\text{m}$; $\epsilon_p = 43.2$

V. Conclusion

During nanofiltration in water/alcohol mixtures, in the presence of salts, the permeate flux decrease was mainly attributable to the alcohol either with respect to the viscosity increase or to the concentration polarisation and osmotic pressure effects superimposed to membrane swelling. However, analyse of flux might be done by considering a more accurate way to calculate the osmotic effect due to alcohol as already said in the previous chapter.. An additional reduction of the flux was attributed to the concentration polarisation and osmotic pressure effects originated by the salt.

Rejections of either NaCl or CaCl₂ were shown to depend on electrostatic interactions. However the selectivity was reversed in water/ethanol 70/30 compared to that in water.

The rejections of salts were modelled with respect to several models, from the less informative when dealing with transfer inside the membrane (Spiegler & Kedem) to the most informative one taking into account the dielectric effects (SEDE). When using the classical assumption of a homogeneous charge distribution in the membrane pore, it was not possible to explain the negative rejection of the proton during NF of CaCl₂ either in water or in water/ethanol mixtures that was experimentally observed. On the contrary, the assumption of a bipolar distribution of charges inside the membrane pores allowed qualitatively to describe the experimental result trends.

Finally, aiming at a generalisation, it was concluded that two explanations can be given to negative rejection of ions in the case of a bipolar pores:

- in the pore, when convection is high enough, the negative rejection can be that of an ion that is co-ion of the membrane wall, the pore inlet controlling the overall electrostatic repulsion. Accordingly the negative rejection of a cation can be due to a positively charged membrane at pore inlet, regardless of the charge distribution inside the pore.
- in the pore, when diffusion overcomes convection, the charge distribution inside the pore controlled the selectivity of ions transfer. Thus, the most repealed ion, in one of the two charged zones, controlled the overall electrostatic mechanism. Accordingly, the negative rejection of a cation can be obtained with a membrane negatively charged at pore entrance but bearing a positive charge before the pore outlet. However, qualitatively, the negative rejection of a cation can be obtained with a membrane positively charged at the pore inlet but bearing negative charge before the pore outlet.

Appendices

Appendix 1: Mass transfer coefficients according to Sherwood and Michel using the Chilton and Colburn analogy

The thickness of the polarization layer (further called $\delta_{salt,S\&M}$) can be also estimated from the Sherwood & Michel relation using the Chilton & Colburn analogy (**eq. A1-1**) and based on the Sherwood (Sh), Reynolds (Re) and Schmidt (Sc) dimensionless numbers [**56,57**]:

$$Sh = 0.023 \times Re^{0.875} \times Sc^{0.25} \quad (\text{eq. A1-1})$$

$$Sh = \frac{k_{salt,S\&M} \cdot d_H}{D_{BGS,salt}} = \frac{d_H}{\delta_{salt,S\&M}} \quad (\text{eq. A1-2})$$

$$Re = \frac{\rho_{BGS} \times v \times d_H}{\eta_{BGS}} \quad (\text{eq. A1-3})$$

$$Sc = \frac{\eta_{BGS}}{\rho_{BGS} \times D_{BGS,salt}} \quad (\text{eq. A1-4})$$

With:

$k_{salt,S\&M} = \frac{D_{BGS,salt}}{\delta_{salt,S\&M}}$: value of the mass transfer coefficient calculated from Sh according to **eq. A1-1** and that will be further compared to $k_{salt,SK-F}$ (see below).

ρ_{BGS} : density of the BGS (**Table 4-4**)

v : cross-flow velocity in the liquid channel calculated using d_H and equal to $0.50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

d_H : the hydraulic diameter of the liquid channel taking into account the presence of the retentate spacer (**Table 4-1**) was calculated by the following equation [**56**]:

$$d_H = \frac{4 \times \varepsilon}{\frac{2}{h_{SP}} + (1 - \varepsilon) \times S_{VSP}} \quad (\text{eq. A1-5})$$

Table A1-1 depicts the calculated dimensionless numbers and the mass transfer coefficient and polarisation layer thickness deduced from the Sherwood & Michel relation. The Reynolds number decreased when the alcohol content increased. It means that the turbulence was decreased when the alcohol content increased, in good accordance with viscosity increase. In empty and smooth channels, the flux is laminar for Reynolds numbers up to 2000 [**58**]. However, in the narrow channels, the flux becomes unstable at much smaller Reynolds numbers (order of one hundred) [**59–62**]. Therefore, in this study, the turbulent regime has been established, even without accounting the local turbulences due to the added

retentate spacer. So, it can be guessed that the effect of concentration polarization could be more noticeable for a filtration with more alcohol content. This is in good accordance with the increase of the polarization layer thickness (**Table A1-1**). It is noted that the parameters obtained by S&M model were independent of the salt concentration. They depend only on the nature of the salt and of the BGS.

Table A1-1: Re, Sc, Sh and parameters deduced from the S&M model

	NaCl					CaCl ₂				
water/ethanol	100/0	90/10	80/20	70/30	-	100/0	90/10	80/20	70/30	
water/isopropanol					79/21					79/21
Re	483	344	254	200	201	483	344	254	200	201
Sc	62.10 ⁵	11.10 ⁵	21.10 ⁵	35.10 ⁵	35.10 ⁵	75.10 ⁵	14.10 ⁵	26.10 ⁵	42.10 ⁵	42.10 ⁵
Sh	144	124	112	102	103	151	130	117	107	107
k _{S&M,salt} (10 ⁻⁶ .m.s ⁻¹)	239	161	103	74	74	208	140	90	64	64
δ _{S&M,salt} (µm)	7	8	9	9	9	6	7	8	9	9

Appendix 2: Analysis of transfer according to solution-diffusion + film equations

A2.1. Transfer according to the Solution – Diffusion & Film (SK-F) model

Such model was initially proposed to describe transfer through dense membranes of aqueous RO [24]. Consequently, dealing with our experiments, in this part the NF membrane was supposed to behave as a dense one. In others words, no convection was supposed to enter in the transfer mechanism or at least the convection was significantly negligible compared to diffusion. This assumption will be discussed below. The driving force is the gradient in solute concentration between membrane wall in the feed side and the permeate. Accordingly, the real rejection was calculated by the following equation. The real rejection tends to 1 when the flux tends to infinite.

$$Ret_{real,SD} = \frac{J_{water/alcohol}}{J_{pwater/alcohol} + P_{SD}} \quad (\text{eq. A2-1})$$

With:

$Ret_{real,SD}$: real rejection (see **eq. 4-7** for definition) deduced from the SD model (**eq. A2-1**)

P_{SD} : transfer coefficient in the membrane obtained via the SD model

In presence of concentration polarisation, the real rejection ($Ret_{real,SD-F}$) was calculated by combination of equations of SD and film model. The fitting parameters (k_{SD-F} , P_{SD-F} , **Table A2-1**) were adjusted to ensure that the calculated observed rejections (R_{obs} , obtained by the film model **eq. 4-6**) in which the used real

rejection was those obtained from the SD model (eq. A2-1) fitted as close as possible to the experimental rejections (Ret_{exp}).

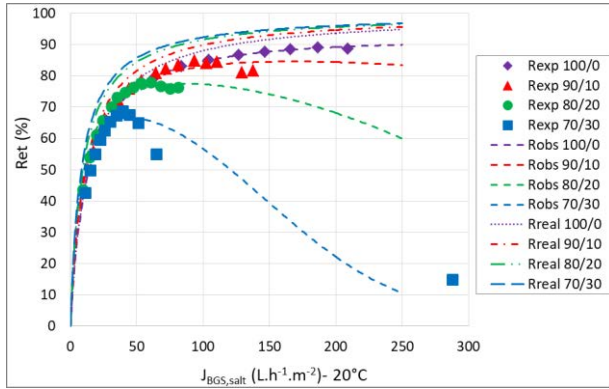
Table A2-1: Parameters required for calculations and deduced by the different models

Models	Entry		Fitting parameters (Excel solver)	Other obtained parameters
	literature data	experimental data		
SD-F*	-	Ret_{exp} , $J_{water/alcohol}$	k_{SD-F} , P_{SD-F}	$Ret_{real,SD-F}$ $Ret_{obs,SD-F}$

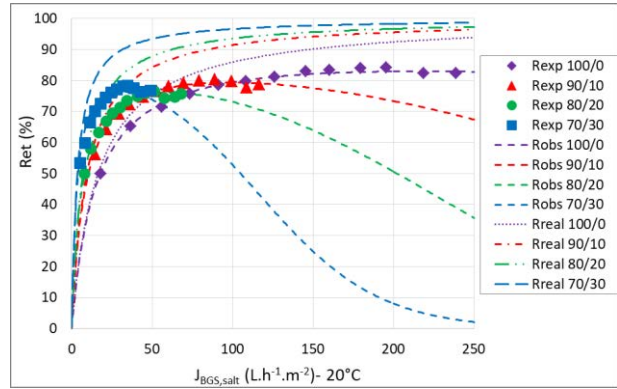
*Solution Diffusion + Film

A2.2. Rejection modelling according to SD - F model.

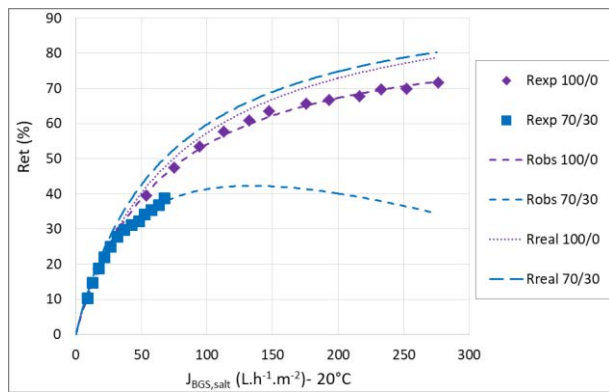
Fig. A2-1 shows the results of the modelling of the experimental rejections with respect to the SD-F approach. At first sight, they seemed to be fitted in a correct way.



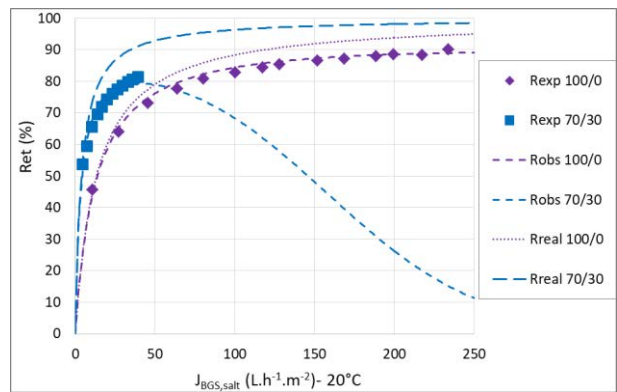
(b) NaCl, $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



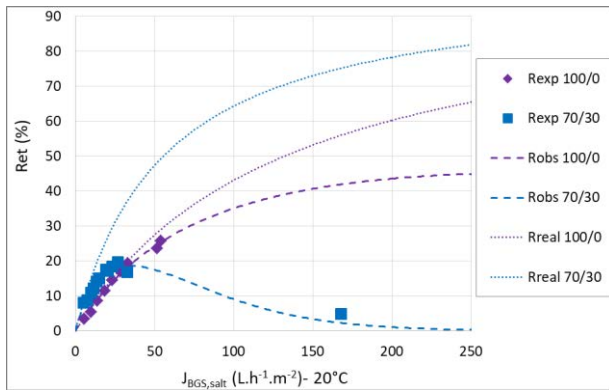
(d) CaCl₂, $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



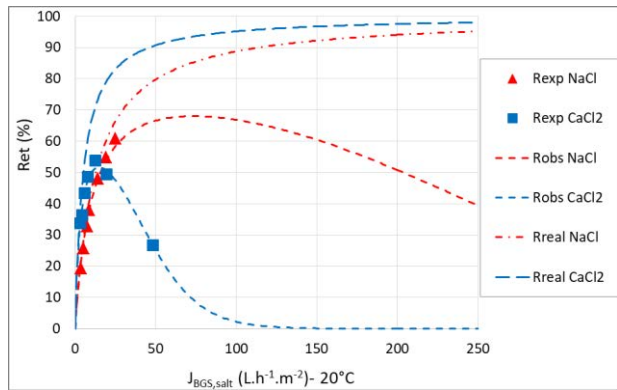
(b) NaCl, $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(e) CaCl₂, $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(c) NaCl, $I = 1000 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(f) NaCl and CaCl₂, $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/isopropanol 79/21

Fig. A2-1: Modelling of salt rejection according to the approach coupling Solution - Diffusion and Film equations.

A2.3. Mass transfer coefficients

Table A2-2 depicts the calculated transfer coefficients and polarization layer thickness deduced from the Solution & Diffusion and film combination. The $k_{SD-F,salt}$ values of about 10^{-6} m.s^{-1} have an acceptable physical meaning. For each salt, the $k_{SD-F,salt}$ decreases when the alcohol content increases. The transfer coefficient $k_{SD-F,salt}$ of NaCl is higher than the transfer coefficient $k_{SD-F,salt}$ of CaCl_2 which means, in the bulks, NaCl transfer better than CaCl_2 . The P_{SD-F} represents the solute diffusion in the membrane where no (or fully negligible) convection occurred. The P_{SD-F} values were of 10^{-6} m.s^{-1} order. The value of $k_{SD-F,salt}$ and $P_{SD-F,salt}$ is highest in water. Indeed, the viscosity in water is two times lower than that in water/alcohol mixtures so the diffusion in water is easier than in water/alcohol mixture. The $k_{SD-F,salt}$ is always higher than $P_{SD-F,salt}$, in good accordance with an easier transfer in the polarization layer than in the membrane membrane due to steric hindrance in the membrane. The thickness of the polarization layer $\delta_{SD-F,salt}$ increases when the alcohol content increases. At the same convection, the diffusion of alcohol increases when the alcohol content increases, so there is more accumulation of the solute on the surface of membrane. As a result, the thickness of the polarization layer increases with the ethanol content.

Table A2-2a: Value of mass transfer coefficients obtained by SD-F model for $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

	NaCl					CaCl ₂				
water/ethanol	100/0	90/10	80/20	70/30	-	100/0	90/10	80/20	70/30	-
water/isopropanol	-	-	-	-	79/21	-	-	-	-	79/21
$k_{SD-F,salt}$ ($10^{-6} \cdot \text{m.s}^{-1}$)	96	47	24	12	20	60	27	17	1	1
$P_{SD-F,salt}$ ($10^{-6} \cdot \text{m.s}^{-1}$)	4	3	3	2	4	5	3	2	1	1
$k_{SD-F,salt}/P_{SD-F,salt}$	26	15	9	5	6	13	10	9	9	3
$\delta_{SD-F,salt}$ (μm)	15	22	32	50	30	19	31	39	60	123

Table A2-2b: Value of mass transfer coefficients obtained by SD-F model for $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

	NaCl		CaCl ₂	
water/ethanol	100/0	70/30	100/0	70/30
$k_{SD-F,salt}$ ($10^{-6} \cdot \text{m.s}^{-1}$)	206	37	82	11
$P_{SD-F,salt}$ ($10^{-6} \cdot \text{m.s}^{-1}$)	21	19	37	11
$k_{SD-F,salt}/P_{SD-F,salt}$	10	2	22	10
$\delta_{SD-F,salt}$ (μm)	7	17	14	46

Table A2-2c: Value of mass transfer coefficients obtained by SD-F model for I = 1000x10⁻³ mol.L⁻¹

water/ethanol	NaCl	
	100/0	70/30
$k_{SD-F,salt}$ (10 ⁻⁶ .m.s ⁻¹)	82	10
$P_{SD-F,salt}$ (10 ⁻⁶ .m.s ⁻¹)	37	15
$k_{SD-F,salt}/P_{SD-F,salt}$	2	1
$\delta_{SD-F,salt}$ (μm)	20	73

Appendix 3: Intermediate data for SEDE: Hydrodynamic factors

The **Table A3-1** shows that for whatever solvent and ions, the value of K_c is always higher than 1 and the value of K_d is always lower than 1. According to the **eq. 4-11**, when the value of K_c increases and K_d decrease the permeate flux increases. So, the values in the **Table A3-1** confirm that the taking in account the hindrance factor for convection and diffusion inside the membrane make increase the permeate flux comparing to the permeate flux calculating without the hindrance factor for convection and diffusion ($K_c = K_d = 1$). During the modelling with the salt NF at different ionic strength, we observe that the value of hydrodynamic factor K_c and K_d of each ion are independent on the solute concentration and the nature of the other ions in the solution.

For ion Na^+ and Cl^- , the value of K_c decreases and the value of K_d increases (which means less impact of hindrance for convection and diffusion on the flux increase of flux) with the increase of ethanol content. But it is not the case for Ca^{2+} , the value of K_c , generally, increases and the value of K_d also increases with the increase of ethanol content.

Table A3-1: Value of hydrodynamic factor obtained by SEDE model for different ions (Na^+ , Ca^{2+} , Cl^-)

water/ethanol	Kc			Kd		
	Na^+	Ca^{2+}	Cl^-	Na^+	Ca^{2+}	Cl^-
100/0	1.47	1.33	1.41	0.24	0.03	0.45
90/10	1.43	1.46	1.34	0.39	0.13	0.58
80/20	1.39	1.47	1.29	0.48	0.23	0.65
70/30	1.33	1.45	1.23	0.59	0.36	0.73

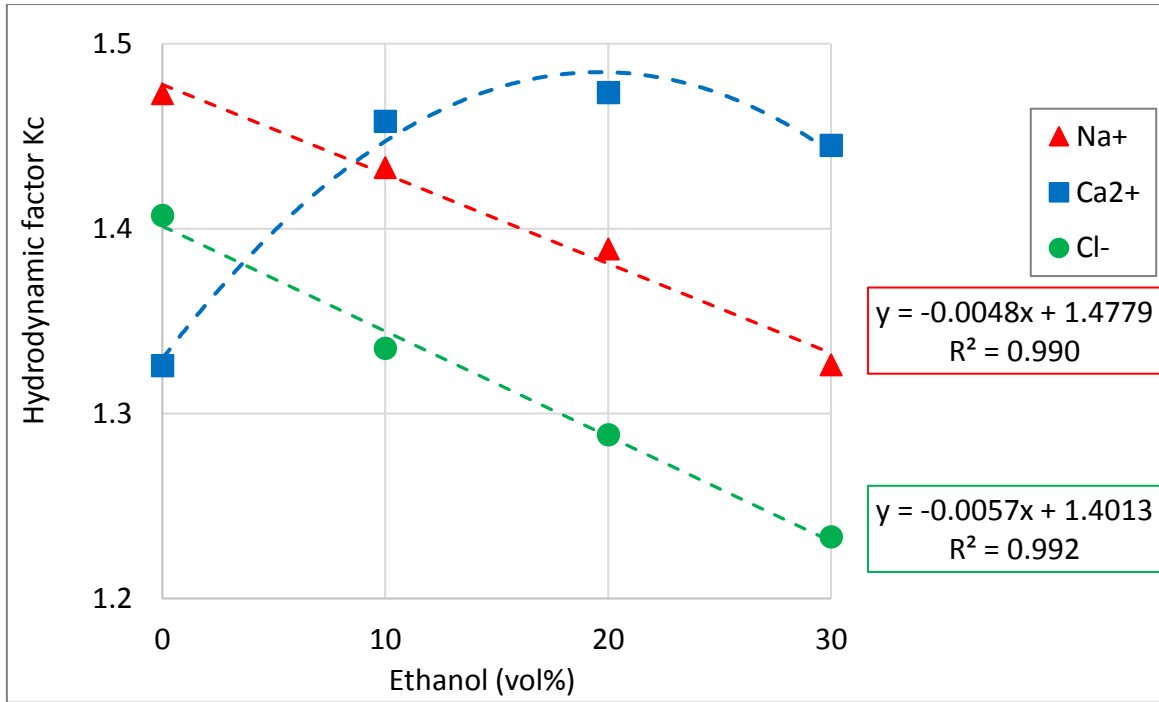


Fig. A3-1: Hydrodynamic factor of convection (K_c) obtained by SEDE model for different ions (Na^+ , Ca^{2+} , Cl^-)

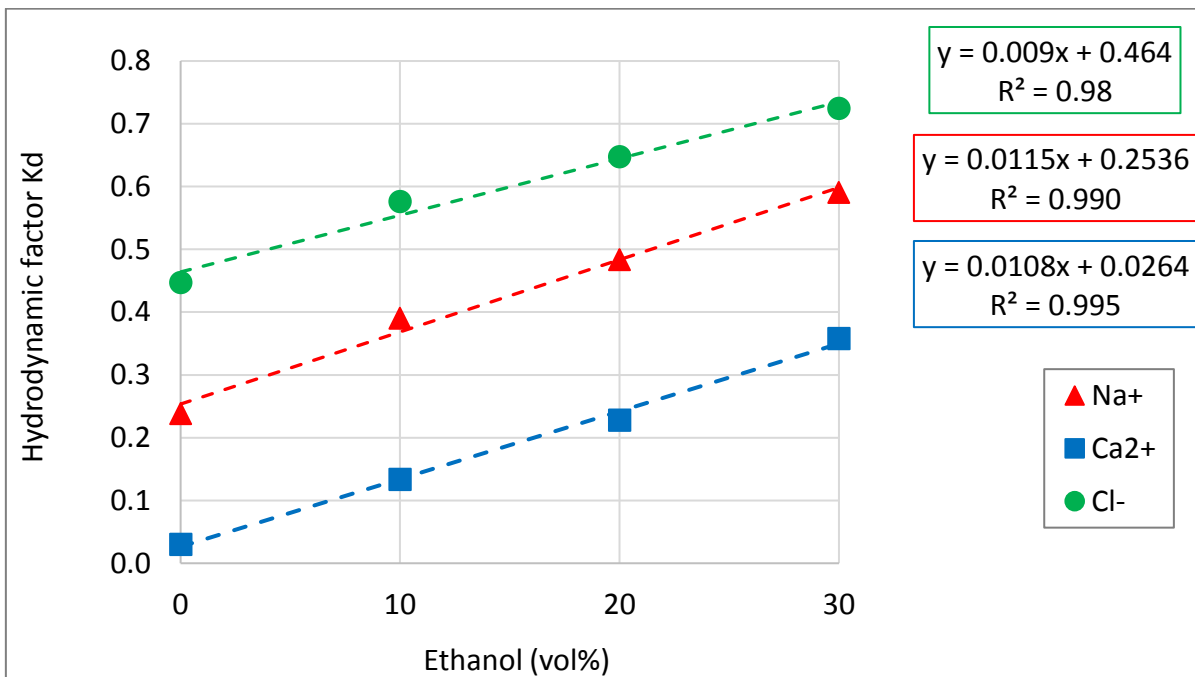


Fig. A3-2: Hydrodynamic factor of diffusion (K_d) obtained by SEDE model for different ions (Na^+ , Ca^{2+} , Cl^-)

Appendix 4: Intermediate data for SEDE: use of $\epsilon_{BGS,pore}$ obtained with $CaCl_2$ for NF of NaCl

It can be noticed that using the $\epsilon_{BGS,pore}$ deduced from the modelling based on $100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} CaCl_2$ (Table 4-18) and applying it to NF of $100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} NaCl$ led to results depicted in Table A4-1. The membrane volume charge X further drawn seemed, at first sight, satisfying in water/ethanol 70/30 when compared to the previous value deduced from the relative dielectric constant in $1 \text{ mol.L}^{-1} NaCl$. On the contrary the values calculated for pure water were not in good agreement at all. However the overall modelling appeared not acceptable for the two media either water or water/ethanol 70/30 (Fig. A4-1).

Table A4-1: Value of the relative dielectric constant in the membrane pore and membrane volume charge density for NaCl NF at $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures according to the SEDE model

$\epsilon_{BGS,pore}$	from NaCl $I = 1 \text{ mol.L}^{-1}$		from $CaCl_2$ $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	
	water/ethanol 100/0	70/30	100/0	70/30
$\epsilon_{BGS,pore}$	36.8	40.0	49.5*	37.3*
$X \text{ (mol.m}^{-3}\text{)}$	-17.7	-8	-175	-5

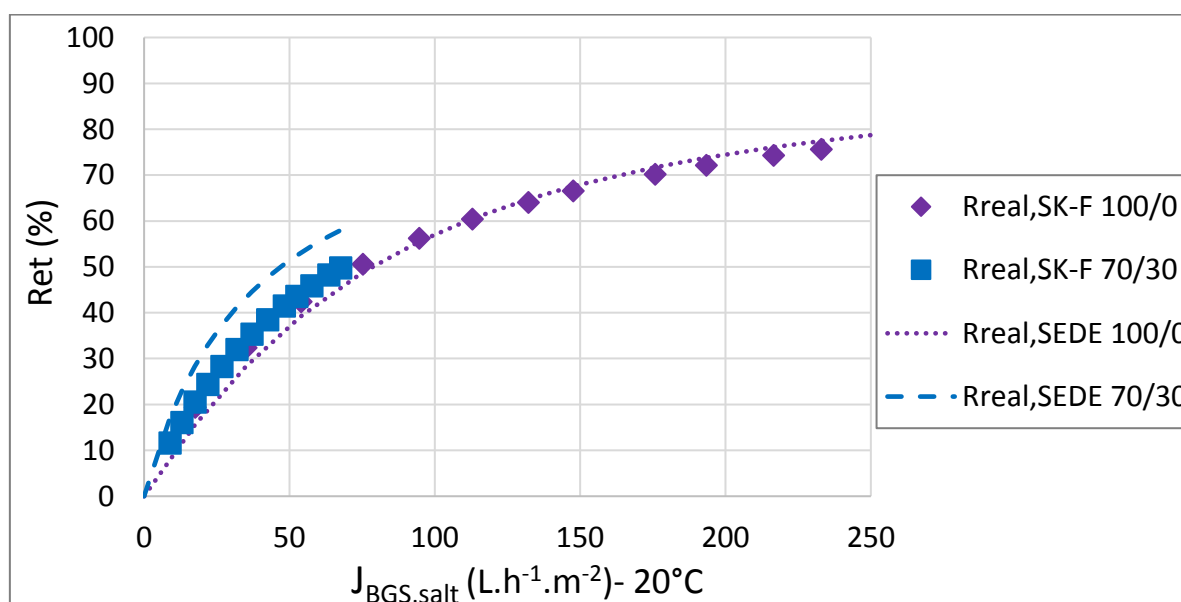


Fig. A4-1: Modelling of real rejection of NaCl at $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (obtained by coupling Spiegler-Kedem, SHP and film equations) in water/ethanol mixtures according to the SEDE model with the obtained value of dielectric constant according the NF of $100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} CaCl_2$. See also Table 4-7 and Table 4-18 for details on fitting parameters.

References

- [1] C.G. Lopresto, S. Darvishmanesh, A. Ehsanzadeh, A. Amelio, S. Mazinani, R. Ramazani, V. Calabrò, B. Van der Bruggen, Application of organic solvent nanofiltration for microalgae extract concentration: Solvent separation by nanofiltration, *Biofuels Bioprod. Biorefining*. 11 (2017) 307–324. doi:10.1002/bbb.1738.
- [2] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
- [3] B.C.B.S. Mello, J.C.C. Petrus, M.D. Hubinger, Concentration of flavonoids and phenolic compounds in aqueous and ethanolic propolis extracts through nanofiltration, *J. Food Eng.* 96 (2010) 533–539. doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.08.040.
- [4] F. Salehi, Current and future applications for nanofiltration technology in the food processing, *Food Bioprod. Process.* 92 (2014) 161–177. doi:10.1016/j.fbp.2013.09.005.
- [5] A.W. Mohammad, Y.H. Teow, W.L. Ang, Y.T. Chung, D.L. Oatley-Radcliffe, N. Hilal, Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects, *Desalination*. 356 (2015) 226–254. doi:10.1016/j.desal.2014.10.043.
- [6] K.S. Spiegler, O. Kedem, Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes, *Desalination*. 1 (1966) 311–326. doi:10.1016/S0011-9164(00)80018-1.
- [7] W.R. Bowen, A.W. Mohammad, N. Hilal, Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes ? use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy, *J. Membr. Sci.* 126 (1997) 91–105. doi:10.1016/S0376-7388(96)00276-1.
- [8] T. Tsuru, S. Nakao, S. Kimura, Calculation of ion rejection by extended Nernst-Planck equation with charged reverse osmosis membranes for single and mixed electrolyte solutions., *J. Chem. Eng. Jpn.* 24 (1991) 511–517. doi:10.1252/jcej.24.511.
- [9] A. Szymczyk, P. Fievet, Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model, *J. Membr. Sci.* 252 (2005) 77–88. doi:10.1016/j.memsci.2004.12.002.
- [10] V. Freger, Nanoscale Heterogeneity of Polyamide Membranes Formed by Interfacial Polymerization, *Langmuir*. 19 (2003) 4791–4797. doi:10.1021/la020920q.
- [11] V. Freger, Swelling and Morphology of the Skin Layer of Polyamide Composite Membranes: An Atomic Force Microscopy Study, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3168–3175. doi:10.1021/es034815u.
- [12] A. Szymczyk, H. Zhu, B. Balannec, Ion Rejection Properties of Nanopores with Bipolar Fixed Charge Distributions, *J. Phys. Chem. B*. 114 (2010) 10143–10150. doi:10.1021/jp1025575.
- [13] A. Szymczyk, H. Zhu, B. Balannec, Pressure-Driven Ionic Transport through Nanochannels with Inhomogenous Charge Distributions, *Langmuir*. 26 (2010) 1214–1220. doi:10.1021/la902355x.
- [14] H. Zhu, A. Szymczyk, B. Balannec, On the salt rejection properties of nanofiltration polyamide membranes formed by interfacial polymerization, *J. Membr. Sci.* 379 (2011) 215–223. doi:10.1016/j.memsci.2011.05.062.
- [15] P. Marchetti, M.F. Jimenez Solomon, G. Szekely, A.G. Livingston, Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review, *Chem. Rev.* 114 (2014) 10735–10806. doi:10.1021/cr500006j.
- [16] M. Cissé, F. Vaillant, D. Pallet, M. Dornier, Selecting ultrafiltration and nanofiltration membranes to concentrate anthocyanins from roselle extract (*Hibiscus sabdariffa* L.), *Food Res. Int.* 44 (2011) 2607–2614. doi:10.1016/j.foodres.2011.04.046.

- [17] A. Giacobbo, A.M. Bernardes, M.N. de Pinho, Nanofiltration for the Recovery of Low Molecular Weight Polysaccharides and Polyphenols from Winery Effluents, *Sep. Sci. Technol.* 48 (2013) 2524–2530. doi:10.1080/01496395.2013.809762.
- [18] I.H. Tsibranska, B. Tylkowski, Concentration of ethanolic extracts from *Sideritis* ssp. L. by nanofiltration: Comparison of dead-end and cross-flow modes, *Food Bioprod. Process.* 91 (2013) 169–174. doi:10.1016/j.fbp.2012.09.004.
- [19] E.M. Tsui, M. Cheryan, Membrane processing of xanthophylls in ethanol extracts of corn, *J. Food Eng.* 83 (2007) 590–595. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.03.041.
- [20] D. Peshev, L.G. Peeva, G. Peev, I.I.R. Baptista, A.T. Boam, Application of organic solvent nanofiltration for concentration of antioxidant extracts of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.), *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (2011) 318–327. doi:10.1016/j.cherd.2010.07.002.
- [21] L.S. White, A.R. Nitsch, Solvent recovery from lube oil filtrates with a polyimide membrane, *J. Membr. Sci.* 179 (2000) 267–274. doi:10.1016/S0376-7388(00)00517-2.
- [22] M. Rabiller-Baudry, G. Nasser, T. Renouard, D. Delaunay, M. Camus, Comparison of two nanofiltration membrane reactors for a model reaction of olefin metathesis achieved in toluene, *Sep. Purif. Technol.* 116 (2013) 46–60. doi:10.1016/j.seppur.2013.04.052.
- [23] T. Renouard, A. Lejeune, M. Rabiller-Baudry, Separation of solutes with an organic solvent nanofiltration cascade: Designs, simulations and systematic study of all configurations, *Sep. Purif. Technol.* 194 (2018) 111–122. doi:10.1016/j.seppur.2017.11.029.
- [24] J.G. Wijmans, R.W. Baker, The solution-diffusion model: a review, *J. Membr. Sci.* 107 (1995) 1–21. doi:10.1016/0376-7388(95)00102-1.
- [25] D.R. Machado, D. Hasson, R. Semiat, Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 166 (2000) 63–69. doi:10.1016/S0376-7388(99)00251-3.
- [26] D. Bhanushali, S. Kloos, D. Bhattacharyya, Solute transport in solvent-resistant nanofiltration membranes for non-aqueous systems: experimental results and the role of solute–solvent coupling, *J. Membr. Sci.* 208 (2002) 343–359. doi:10.1016/S0376-7388(02)00315-0.
- [27] L.G. Peeva, E. Gibbins, S.S. Luthra, L.S. White, R.P. Stateva, A.G. Livingston, Effect of concentration polarisation and osmotic pressure on flux in organic solvent nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 236 (2004) 121–136. doi:10.1016/j.memsci.2004.03.004.
- [28] L.E.M. Gevers, G. Meyen, K. De Smet, P. Van De Velde, F. Du Prez, I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs, Physico-chemical interpretation of the SRNF transport mechanism for solutes through dense silicone membranes, *J. Membr. Sci.* 274 (2006) 173–182. doi:10.1016/j.memsci.2005.08.009.
- [29] S. Darvishmanesh, J. Degève, B. Van der Bruggen, Mechanisms of solute rejection in solvent resistant nanofiltration: the effect of solvent on solute rejection, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 13333. doi:10.1039/c0cp00230e.
- [30] J. Geens, K. Boussu, C. Vandecasteele, B. Vanderbruggen, Modelling of solute transport in non-aqueous nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 139–148. doi:10.1016/j.memsci.2006.03.028.
- [31] D. Fierro, A. Boschetti-de-Fierro, V. Abetz, The solution-diffusion with imperfections model as a method to understand organic solvent nanofiltration of multicomponent systems, *J. Membr. Sci.* 413–414 (2012) 91–101. doi:10.1016/j.memsci.2012.04.027.
- [32] A. Miyagi, H. Nabetani, M. Nakajima, Analysis of transport mechanism of binary organic solvent system through a PDMS-based dense membrane using a regular solution model combined with a solution-diffusion model, *Sep. Purif. Technol.* 88 (2012) 216–226. doi:10.1016/j.seppur.2011.12.005.
- [33] S. Postel, G. Spalding, M. Chirnside, M. Wessling, On negative retentions in organic solvent nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 447 (2013) 57–65. doi:10.1016/j.memsci.2013.06.009.

- [34] L. Hesse, J. Mićović, P. Schmidt, A. Górak, G. Sadowski, Modelling of organic-solvent flux through a polyimide membrane, *J. Membr. Sci.* 428 (2013) 554–561. doi:10.1016/j.memsci.2012.10.052.
- [35] P. Marchetti, A.G. Livingston, Predictive membrane transport models for Organic Solvent Nanofiltration: How complex do we need to be?, *J. Membr. Sci.* 476 (2015) 530–553. doi:10.1016/j.memsci.2014.10.030.
- [36] C. Andecochea Saiz, S. Darvishmanesh, A. Buekenhoudt, B. Van der Bruggen, Shortcut applications of the Hansen Solubility Parameter for Organic Solvent Nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 546 (2018) 120–127. doi:10.1016/j.memsci.2017.10.016.
- [37] J. Labanda, J. Sabaté, J. Llorens, Permeation of organic solutes in water–ethanol mixtures with nanofiltration membranes, *Desalination.* 315 (2013) 83–90. doi:10.1016/j.desal.2012.10.007.
- [38] P. Marchetti, A. Butté, A.G. Livingston, NF in organic solvent/water mixtures: Role of preferential solvation, *J. Membr. Sci.* 444 (2013) 101–115. doi:10.1016/j.memsci.2013.04.069.
- [39] T.V.N. Nguyen, L. Paugam, A. Szymczyk, M. Rabiller-Baudry, Study of transfer of inorganic salts during nanofiltration in water and water/alcohol mixtures - Part I: background solvent: water/alcohol (methanol, ethanol, isopropanol), *Submitt. J Membr. Sci.* (2018).
- [40] E. Idil Mouhoumed, Études des propriétés de charge et de transport de membranes de nanofiltration, Thèse de l'université de Rennes 1, 2016.
- [41] B. Van der Bruggen, J. Schaep, D. Wilms, C. Vandecasteele, Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 156 (1999) 29–41. doi:10.1016/S0376-7388(98)00326-3.
- [42] B. González, N. Calvar, E. Gómez, Á. Domínguez, Density, dynamic viscosity, and derived properties of binary mixtures of methanol or ethanol with water, ethyl acetate, and methyl acetate at T=(293.15, 298.15, and 303.15)K, *J. Chem. Thermodyn.* 39 (2007) 1578–1588. doi:10.1016/j.jct.2007.05.004.
- [43] F.-M. Pang, C.-E. Seng, T.-T. Teng, M.H. Ibrahim, Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 293.15 K to 333.15 K, *J. Mol. Liq.* 136 (2007) 71–78. doi:10.1016/j.molliq.2007.01.003.
- [44] I.S. Khattab, F. Bandarkar, M.A.A. Fakhree, A. Jouyban, Density, viscosity, and surface tension of water+ethanol mixtures from 293 to 323K, *Korean J. Chem. Eng.* 29 (2012) 812–817. doi:10.1007/s11814-011-0239-6.
- [45] G. Akerlof, Dielectric constants of some organic solvent-water mixtures at various temperatures., *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 4125–4139.
- [46] A. Buekenhoudt, F. Bisignano, G. De Luca, P. Vandezande, M. Wouters, K. Verhulst, Unravelling the solvent flux behaviour of ceramic nanofiltration and ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 439 (2013) 36–47. doi:10.1016/j.memsci.2013.03.032.
- [47] D.R. Machado, D. Hasson, R. Semiat, Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes. Part I: investigation of parameters affecting solvent flux, *J. Membr. Sci.* 163 (1999) 93–102. doi:10.1016/S0376-7388(99)00158-1.
- [48] G. Vazquez, E. Alvarez, J.M. Navaza, Vazquez, G., Alvarez, E. and Navaza, J.M., 1995. Surface tension of alcohol water+ water from 20 to 50. degree. *C. Journal of chemical and engineering data*, 40(3), pp.611-614., *J. Chem. Eng. Data.* 40(3) (1995).
- [49] A.A. Rashin, H. Barry, Reevaluation of the Born model of ion hydration, *J Phys Chem.* 89 (1985) 5588–5593.
- [50] S. Bason, V. Freger, Phenomenological analysis of transport of mono- and divalent ions in nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 360 (2010) 389–396. doi:10.1016/j.memsci.2010.05.037.
- [51] R.A. Robinson, R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Second Revis. Ed. Dover Publ. Mineola NY. (2002).

- [52] P.M. Bungay, H. Brenner, The motion of a closely-fitting sphere in a fluid-filled tube, *Int. J. Multiph. Flow.* 1 (1973) 25–56. doi:10.1016/0301-9322(73)90003-7.
- [53] M. Born, Born, Volumen and hydratationswärme der ionen, *Z. Phys.* 1 (1920) 45–48.
- [54] A. Yaroshchuk, Non-steric mechanisms of nanofiltration: superposition of Donnan and dielectric exclusion, *Sep. Purif. Technol.* 22–23 (2001) 143–158. doi:10.1016/S1383-5866(00)00159-3.
- [55] E. Idil Mouhoumed, A. Szymczyk, A. Schöfer, L. Paugam, Y.H. La, Physico-chemical characterization of polyamide NF/RO membranes: Insight from streaming current measurements, *J. Membr. Sci.* 461 (2014) 130–138. doi:10.1016/j.memsci.2014.03.025.
- [56] G. Schock, A. Miquel, Mass transfer and pressure loss in spiral wound modules, *Desalination.* 64 (1987) 339–352. doi:10.1016/0011-9164(87)90107-X.
- [57] A. Bouchoux, H. Roux-de Balman, F. Lutin, Nanofiltration of glucose and sodium lactate solutions : variations of retention between single- and mixed-solute solutions, *J. Membr. Sci.* 258 (2005) 123–132. doi:10.1016/j.memsci.2005.03.002.
- [58] H. Schlichting, *Boundary layer theory*, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 1960.
- [59] C.P. Koutsou, S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas, Direct numerical simulation of flow in spacer-filled channels: Effect of spacer geometrical characteristics, *J. Membr. Sci.* 291 (2007) 53–69. doi:10.1016/j.memsci.2006.12.032.
- [60] B.E. Eaton, Analysis of laminar vortex shedding behind a circular cylinder by computer-aided flow visualization, *J. Fluid Mech.* 180 (1987) 117. doi:10.1017/S0022112087001757.
- [61] G.E. Karniadakis, B.B. Mikic, A.T. Patera, Minimum-dissipation transport enhancement by flow destabilization: Reynolds' analogy revisited, *J. Fluid Mech.* 192 (1988) 365. doi:10.1017/S0022112088001909.
- [62] A.J. Karabelas, M. Kostoglou, C.P. Koutsou, Modeling of spiral wound membrane desalination modules and plants – review and research priorities, *Desalination.* 356 (2015) 165–186. doi:10.1016/j.desal.2014.10.002.

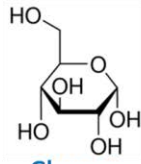
Chapitre 5

Study of transfer of neutral solutes during nanofiltration in water and water/alcohol mixtures

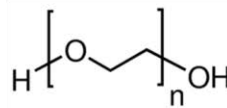
Graphical abstract



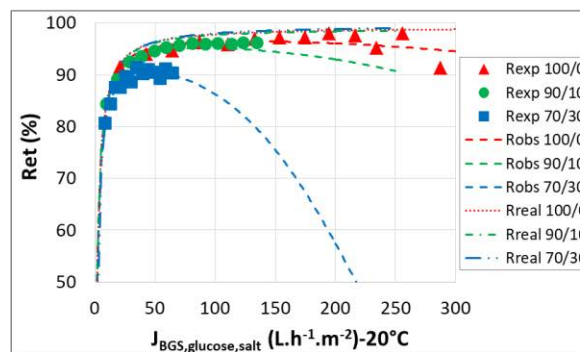
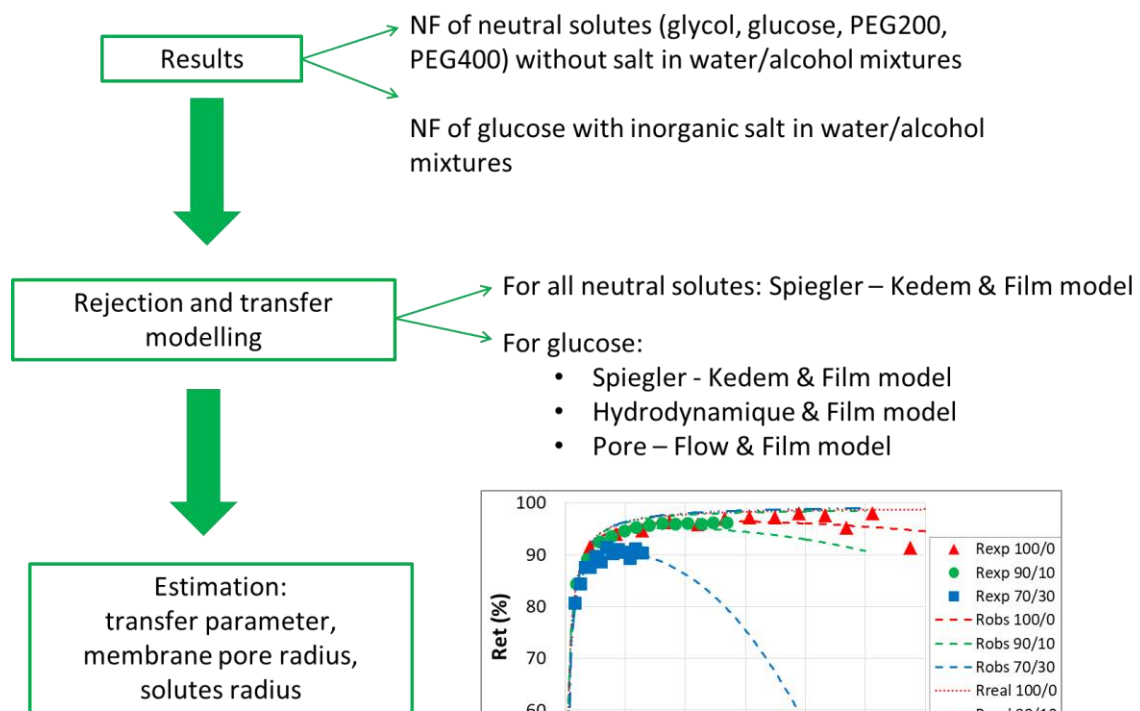
Glycol
M=62.07 g.mol⁻¹



Glucose
M=180.16 g.mol⁻¹



PEG200, M=200 g.mol⁻¹
PEG400, M=400 g.mol⁻¹



I. Introduction

The quality and efficiency of plant extraction depend on the solvent used. By using ethanol, the less polar compounds can be more extracted than using water. The water/ethanol mixtures allow to refine the extractions and they are optimal for the extraction of polyphenols, phenolic acids and flavonoids [1,2], the extraction of corn xanthophylls [3].

The nanofiltration is classically used as a supplement of the extraction to purify/concentrate. To develop new applications and/or improve the quality of extracts, it is necessary to know the influence of the presence of ethanol on the mechanisms of transfer and the performances of the process. But, until now, very few works exist on the water/ethanol mixtures. Therefore, in this study, the NF of glucose is studied in water/ethanol (up to 30 vol% ethanol) with the presence of inorganic salts (NaCl, CaCl₂).

Many models are developed to describe the mechanisms of solute transfer across the membrane based on different approaches: Irreversible Thermodynamic models, Electrokinetic models (based on extended Nernst-Planck equation), Solution - Diffusion (SD) models, Pore - Flow models, etc. These models are proposed on the assumption that the morphology of the membrane is dense (solution-diffusion), either porous (hydrodynamic, electrokinetic, convection) or both (irreversible thermodynamics) [4]. Nanofiltration is a transition between reverse osmosis (dense membranes) and ultrafiltration (porous membranes). Generally, NF membrane in aqueous medium is considered porous. OSN membrane is considered dense or porous. So the question is: What is the morphology of NF membrane (dense or porous) in the water/alcohol mixture? Depending on the answer, different models must be used.

It exists few researches which describe the transfer in water/organic mixtures by the semi-empiric models [4–7]. But, in these studies, there is no presence of solutes; only the solvent transfer is described. As our knowledge, there is only one research in water/organic mixture use the Spiegler-Kedem model to describe the permeate flux and organic solutes rejection in presence of 7, 10 and 25 mmol.L⁻¹ NaCl by a polypiperazine amide/polyamide (UTC-70UB) composite membrane in water/ethanol mixtures, but only up to 13 vol% in ethanol [8]. Compared with pure water, rejection of organics decreased with ethanol increase. The authors suggested that it could be an impact of the membrane swelling and of either the dielectric constant or the solvent polarity decrease.

Objectives of this study are: firstly, observing the behavior of glucose during the NF in different water/ethanol mixtures and impact of ionic strength on glucose transfer; secondly, estimating the mass transfer coefficient and these parameters structure of membrane by using the different model in combination with film theory and to compare the obtained results to find the model fitted better in the water/ethanol mixtures. As presented in our previous study, the SD-F model can fit very well the experimental data of alcohols NF, but the transfer parameter obtained do not have sense physic [9]. For this reason, in this study, only the SK-F, HD-F and PF-F will be tested.

II. Experimental

II.1. Pilot and membrane

A cross-flow filtration pilot was used in this study. It is an assembly of a Millipore Proscale pilot and a plate and frame filtration cell (SEPA CF II, Osmonics, USA) (**Fig. 5-1**). The membrane used was a NF 270 (polypiperazine amide, MWCO 180 g.mol⁻¹) from Dow FilmTec (USA).

Standard conditions of filtration were set at a temperature of 20 ± 1 °C with a range of transmembrane pressures (TMP) between 4 and 28 bar.

A spacer (Osmonics) of 47 mil type was inserted in the liquid channel on the retentate/feed side to create local turbulences in order to be as close as possible to hydrodynamic conditions commonly encountered in a spiral module. The recirculation feed flow rate was set at 325 ± 5 L.h⁻¹ inducing an estimated cross-flow velocity in the free liquid channel of 0.50 ± 0.01 m.s⁻¹ (taking into account the spacer in the hydraulic diameter calculation).

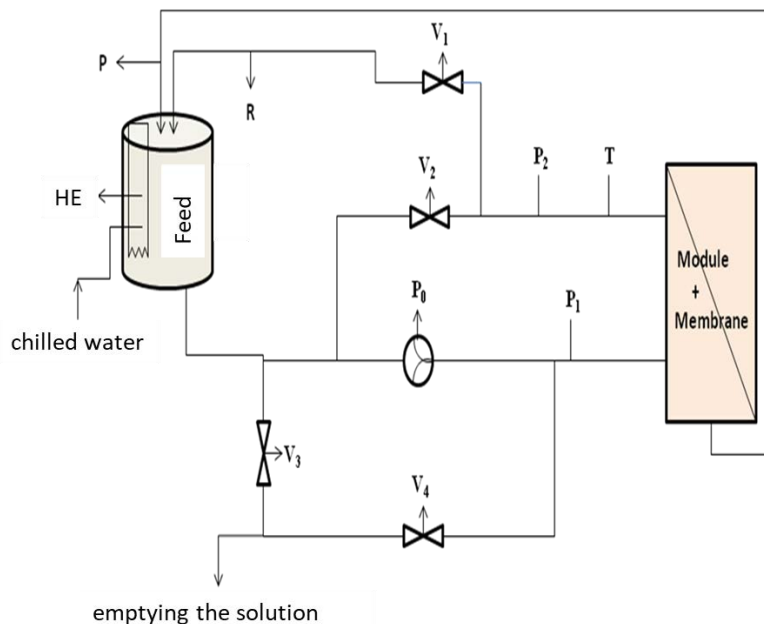


Fig. 5-1: Schematic diagram of the nanofiltration pilot [10] (R: retentate; P: permeate; V1, V2: pressure control valves; V3, V4: purge valves; P1, P2: pressure sensors; T: temperature sensor; P0: pump; HE: heat exchanger)

II.2. Filtered solution

First, NF was carried out with four neutral solutes $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (glycol, glucose, PEG200, PEG400) in water and in water/ethanol mixture 70/30 v/v prepared by mixing water previously demineralized and $1 \mu\text{m}$ filtered and ethanol. And then, NF was carried out with glucose $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water and in water/ethanol mixture (90/10, 70/30 v/v) with two inorganic salts (NaCl and CaCl_2 at ionic strength $I = 8.6$ and $100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). The quality of the used compounds is given in **Table 5-1**. The properties of water/ethanol mixtures are given in **Table 5-2**. The properties of neutral solutes are given in **Table 5-3**.

Table 5-1: Quality of alcohol, salts and neutral organic solutes

Compound	Provider	Molecular weight (g.mol^{-1})	Purity (%)
Ethanol	VWR	46.07	96*
NaCl	Fisher Scientific	58.44	99.74
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck	147.02	≈ 100
Glycol	Acros Organics	62.06	99.97
Glucose	Merck	180.16	pa
PEG200	Fisher Scientifique	200	pa
PEG400	Fisher Scientifique	400	pa

*Solvent content small amount of water

Table 5-2: Properties of water/ethanol mixtures (BGS, Background solvent) at 20°C: viscosity η_{BGS} , relative dielectric constant $\epsilon_{r,\text{BGS}}$, density ρ_{BGS} , Hansen-Hildebrand solubility parameter δ_{BGS} , details of calculations were reported in [9].

BGS composition water/ethanol v/v	[ethanol] (mol.L^{-1})	η_{BGS} (mPa.s)	$\epsilon_{r,\text{BGS}}$ (-)	ρ_{BGS} (g.cm^{-3})	δ_{BGS} (J.cm^{-3}) ^{1/2}
100/0	0	1.005 [11]	80.37 [12]	0.999 [11]	47.8 [5]
90/10	1.72	1.289 [11]	76.05 [11]	0.979	45.73
70/30	5.13	2.313 [11]	64.71 [11]	0.937	41.5

Some correlations which help to determine the Stokes radius from the molar mass of molecule:

- For the PEG, the Stokes radius r_s (Å) can be calculated from the molar mass M (g.mol⁻¹) [13]:

$$r_s = 0.262 \times M^{0.5} - 0.3 \quad (\text{eq. 5-1})$$

- For the molar mass less than 600 g.mol⁻¹, the Stokes radius r_s (nm) is calculated by [14,15]:

$$r_s = 0.0325 \times M^{0.438} \quad (\text{eq. 5-2})$$

- For some solute such : glycérine, glucose, sucrose, raffinose, vitamine B12, the Stokes radius is calculated by [16]:

$$\log(r_s) = -1.3363 + 0.395 \times \log(M) \quad (\text{eq. 5-3})$$

Table 5-3: Properties of neutral solute (glycol, glucose, PEG200, PEG400) (Stokes radius $r_{s,water}$, diffusion coefficient $D_{water,solute}$, dipole moment μ , molar volume $V_{m,water}$, pKa) at 20°C

Compound	Glycol	Glucose	PEG200	PEG400
$r_{s,water}$ (10 ⁻¹⁰ .m)	0.20**	0.36 [17]	0.43 [20]	0.70 [20]
		0.365 [18]		
		0.363 [19]	0.41 [21,22]	0.49*
		0.32**	0.34*	0.45*
		0.36***	0.33**	
$D_{water,solute}$ (10 ⁻¹⁰ .m ² .s ⁻¹)		6.9 [17]		
		6.76 [23]		
		6.73 [18]		
		6.75 [19]		
		6.9 [24]		
μ (D)	2.28 [25]	3.5-3.9 [26]		
$V_{m,water}$ (cm ³ .mol ⁻¹)		110.8 [27]		
		111.3 [28]	167 [30]	334 [30]
		112.7 [29]		
pKa		12.43 [18]		

*, ** and *** according to (eq. 5-1), (eq. 5-2) and (eq. 5-3), respectively.

II.3. Analyses and rejection calculations

Ethanol was quantified by HPLC with accuracy better than 5%, allowing to determine their rejection with an accuracy better than 10% [9].

Inorganic salts were quantified by conductimetry with an accuracy of 1%, allowing to determine their rejection with an accuracy better than 2%.

As, ethanol and glucose have the rejection time very closed during the analyze HPLC, and ethanol contains also carbone which will change the value of COT and DCO; so before analyzing the glucose, ethanol is eliminated from all samples by rotavapeur (Heidolph). Temperature in the thermostat bath is set to 35 °C. Balloon rotation speed is set at 140 rpm.

For filtration without salt, the neutral solutes (glycol, glucose, PEG200, PEG400) are analyzed by measuring carbon organic total (COT) with an accuracy better than 5% using « Total Organic Carbon Analyzer » TOC-V_{CPH/CPN}.

For filtration at ionic strength $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, glucose were quantified by HPLC with an accuracy better than 5% using a column made of a sulfonated polystyrene ligand exchanger gel bearing Ca^{2+} counter-ions (SUGAR SC1011, 8.0 mm x 300 mm i.d. x L, Shodex). The isocratic elution was achieved by ultra-pure water at 65°C and 1.3 mL.min^{-1} . 20 μL sample volumes of 0.45 μm filtered retentate or permeate were injected (in this condition, there is no evaporation of ethanol during the analysis). Detection was achieved by a RI detector.

For filtration at $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, glucose is analyzed by using the test tubes of NANOCOLOR® COD LR 150 range 3 - $150 \text{ mg.L}^{-1} \text{ O}_2$ and then the value DCO is obtained by measuring with the photometer NANOCOLOR® 300 D. The accuracy is better than 5%.

These analyses allowed to determine the experimental neutral solute rejection (Ret_{exp}) with an accuracy better than 10% by the following relation:

$$\text{Ret}_{\text{exp}} = 100 \times \left(1 - \frac{C_p}{C_r}\right) \quad \text{(eq. 5-4)}$$

With:

C_p and C_r the neutral solute concentration in the permeate and in the retentate, respectively.

II.4. Calculations for modelling of the rejections

Regardless of the membrane structure the rejection is partly controlled by the driving forces in the concentration polarization layer and the driving forces acting at the membrane wall and inside the membrane structure: convection and/or diffusion, electrostatic interactions, dielectric exclusion, etc.

The transport in the concentration polarization (CP) layer was assumed to be based on (convection + diffusion) and was described with respect to the film theory. To describe the transfer in the membrane, it exist many model as: irreversible thermodynamic, solution diffusion, hydrodynamic,

pore-flow... Each model is appropriate to apply in NF aqueous or OSN. The irreversible thermodynamic approach allows to describe the transfer in the membranes and requires no assumption on the membrane structure. In our previous study, the coupled of irreversible thermodynamic and film model succeeded to model the alcohols and salts transfer [9,31]. So, *a priori* it was evidenced to be adapted the irreversible thermodynamic approach to model the transfer of neutral solute. In this study, the coupled hydrodynamic and film model, pore-flow and film model will be also tested to model the neutral solutes transfer.

II.4.1. Film model to describe the transport in the polarisation layer

The existence of concentration polarisation, if any, will increase the concentration of solute at the membrane wall, changing the concentration in bulk (C_b) for a greater value (C_m) that was calculated by using the film theory.

The existence of few concentration polarisation was already evidenced for the alcohol present in the studied BGSs and for salt of previous study [9,31], but explanation of flux decrease required to take it into account. The same phenomenon can reasonably be expected for neutral solutes. If any polarisation existed, the concentration of solute at the membrane wall increased from the concentration in bulk to a greater value that was calculated by using the film theory:

$$C_{m,solute} - C_{p,solute} = (C_{b,solute} - C_{p,solute}) \times \exp\left(\frac{J_{BGS,solute}}{k_{F,solute}}\right) \quad (\text{eq. 5-5})$$

With:

$C_{m,solute}$: concentration of solute at the membrane wall

$J_{BGS,solute}$: permeate flux in the solution of solute in BGS

$C_{p,solute}$: concentration of the solute in the permeate

$C_{b,solute}$: concentration of the solute in the retentate

$k_{F,solute}$: mass transfer coefficient of solute in the concentration polarisation layer.

Consequently, the observed (or experimental) rejection ($Ret_{obs,solute}$) can be expressed as a function of the real rejection ($Ret_{real,solute}$):

$$Ret_{obs,solute} = \frac{Ret_{real,solute}}{(1 - Ret_{real,solute}) \times \exp\left(\frac{J_p}{k_F}\right) + Ret_{real,solute}} \quad (\text{eq. 5-6})$$

With:

$$Ret_{real,solute} = 1 - \frac{C_{p,solute}}{C_{m,solute}} \quad (\text{eq. 5-7})$$

When $k_{F,solute}$ increased, the concentration polarisation decreased. Consequently, the gap between the real rejection and the observed rejection decreases.

II.4.2. Transfer according to the Spiegler & Kedem (SK) model

The Spiegler-Kedem (SK) model was previously developed on the basis of the irreversible thermodynamic to describe transfer in aqueous RO. In this model, the membrane is considered as a black box. This means that neither parameter describing the membrane structure was required nor detailed transfer mechanism inside the membrane. This allowed then users to apply this model either (1) to dense membrane as in RO in which only diffusion is expected to be involved in the membrane or (2) to slightly porous membrane in which a combination of at least convection + diffusion but also others physico-chemical interactions could play a role. The SK equation has often been used in literature to describe the transfer of neutral solutes in aqueous solution in NF by a combination of convection and diffusion.

According to the SK-model, the real rejection was calculated by the following equation:

$$Ret_{real,solute,SK} = \sigma_{SK} \times \frac{1 - \exp\left[\left(\sigma_{solute,SK} + 1\right) \times \frac{J_{BGS,solute}}{P_{solute,SK}}\right]}{1 - \sigma_{solute,SK} \times \exp\left[-\left(1 - \sigma_{solute,SK}\right) \times \frac{J_{BGS,solute}}{P_{solute,SK}}\right]} \quad (\text{eq. 5-8})$$

With:

$\sigma_{solute,SK}$: reflection coefficient of the solute by the membrane.

$P_{solute,SK}$: solute permeability in the membrane.

According to **eq. 5-8**, the real rejection ($Ret_{real,solute,SK}$) is maximum and equal to $\sigma_{solute,SK}$ when the flux tends to infinite.

To give a physical meaning and interpret $\sigma_{solute,SK}$ and $P_{solute,SK}$, several models were previously proposed. It is the case of the steric-hindrance pore (SHP) model providing a description for a porous membrane [32] and that was used in the present study.

SHP model considers that during the transport, a neutral solute has certain steric hindrance and interactions with the pore wall. Whereas, a solute with the same size as the pore size would be completely rejected, a solute smaller than the pore would be partially retained due to these effects. The reflection coefficient, σ_{SHP} , was then calculated by **eq. 5-9** allowing the determination of the membrane pore radius (knowing that of the solute).

$$\sigma_{solute,SHP} = 1 - \left(1 + \frac{16r_{s,solute}^2}{9r_p^2}\right) \times \left(1 - \frac{r_{s,solute}}{r_p}\right)^2 \times \left[2 - \left(1 - \frac{r_{s,solute}}{r_p}\right)^2\right] \quad (\text{eq. 5-9})$$

With:

r_p : average membrane pore radius

$r_{s,solute}$: neutral solute radius (**Table 5-3**).

It has to be noted that the **eq. 5-9** have a sense physic only in the condition $r_{s,solute} \leq r_p$. Because, according the **eq. 5-9**, the value of $\sigma_{solute,SHP}$ will decrease and lower than 1 when the $r_{s,solute} > r_p$ which is a contrary to the steric effect. So, the **eq. 5-9** is valid only when the Stokes radius of neutral solute is lower or equal to the radius of membrane pore.

When the value of r_p is found, the Hagen-Poiseuil equation is also used to determine the value of $\Delta x/A_k$:

$$\frac{\Delta x}{A_k} = \frac{r_p^2}{8 \times \eta_{BGS}} \times \frac{TMP}{J_{BGS,solute}} \quad (\text{eq. 5-10})$$

II.4.3. Transfer according to the hydrodynamic model

The model hydrodynamic is based on the extended Nernst-Planck equation which is usually used to describe the transfer of charged solute. The transfer is a combination of convection, diffusion and electromigration. In case of neutral solute, the electromigration is absent. Therefore, the model hydrodynamic describes the transfer of neutral solute as a combination of convection and diffusion. According to model hydrodynamic, the real rejection is calculated by the following equation:

$$Ret_{real,solute,HD} = 1 - \frac{\phi_{solute} \times K_{solute,c}}{1 - \exp(-Pe_m) \times [1 - \phi_{solute} \times K_{solute,c}]} \quad (\text{eq. 5-11})$$

With:

Pe_m : Peclet number

$K_{solute,c}$: hindrance factor for convection

$K_{solute,d}$: hindrance factor for diffusion

ϕ_i : steric partition

$$Pe_m = \frac{K_{solute,c} \times \Delta x}{A_k \times K_{solute,d} \times D} \times J_{BGS,solute} \quad (\text{eq. 5-12})$$

$$K_{solute,c} = \frac{(2 - \phi_i)K_{solute,s}}{2K_{solute,t}} \quad (\text{eq. 5-13})$$

$$K_{solute,s} = \frac{9}{4} \pi^2 \sqrt{2} (1 - \lambda_{solute})^{-5/2} \left[1 + \sum_{n=1}^2 b_n (1 - \lambda_{solute})^n \right] + \sum_{n=0}^4 b_{n+3} \lambda_{solute}^n \quad (\text{eq. 5-14})$$

$$K_{solute,t} = \frac{9}{4} \pi^2 \sqrt{2} (1 - \lambda_{solute})^{-5/2} \left[1 + \sum_{n=1}^2 a_n (1 - \lambda_{solute})^n \right] + \sum_{n=0}^4 a_{n+3} \lambda_{solute}^n \quad (\text{eq. 5-15})$$

$$\phi_{solute} = (1 - \lambda_{solute})^2 \quad (\text{eq. 5-16})$$

$$\lambda_{solute} = \frac{r_{s,solute}}{r_p} \quad (\text{eq. 5-17})$$

$$a_1 = -73/60, a_2 = 77.293/50.400, a_3 = -22.5083, a_4 = -5.6117, a_5 = -0.3363, a_6 = -1.216, a_7 = 1.647, b_1 = 7/60, b_2 = -2.227/50.400, b_3 = 4.0180, b_4 = -3.9788, b_5 = -1.9215, b_6 = 4.392, b_7 = 5.006$$

According to the (eq. 5-8), the real rejection $Ret_{real,solute,HD}$ increases with $J_{BGS,solute}$ and increases with $\Delta x/Ak$. When the flux tends to infinity, the $Ret_{real,solute,HD}$ tends to a limit value which depends only on r_p (eq. 5-18).

$$Ret_{real\infty,solute,HD} = 1 - \phi_{solute} \times K_{solute,c} \quad (\text{eq. 5-18})$$

II.4.4. Transfer according to the Pore – Flow model

The model Pore – Flow is commonly used for prediction the transport through porous membranes. The solute and solvent transfer are done by the gradients of their chemical potential [33]. In this study, we use a derived model Pore-Flow which is proposed by Silva and Livingston [34]. This model is based on the frictional model of membrane transport and uses hindrance coefficients obtained from the sphere in a tube analogy [34]. According to model Pore – Flow, the real rejection is calculated by the following equation:

$$Ret_{real,solute,PF} = 1 - \frac{(K_{solute,c} - Y) \times \phi_{solute}}{1 - [1 - (K_{solute,c} - Y) \times \phi_{solute}] \times \exp(-Pe')} \quad (\text{eq. 5-19})$$

$$J_{BGS,solute} = L'_p \times (TMP - \Delta\pi_{real}) \\ = L'_p \times \left[TMP + R \times T \times \left(C_p - C_b \times \frac{1 - Ret_{obs,solute}}{1 - Ret_{real,solute,PF}} \right) \right] \quad (\text{eq. 5-20})$$

$$K_{solute,c} = (2 - \phi_{solute}) \times (1 + 0.0054 \times \lambda_{solute} - 0.988 \times \lambda_{solute}^2 + 0.4 \times \lambda_{solute}^3) \quad (\text{eq. 5-21})$$

$$K_{solute,d} = 1 - 2.30 \times \lambda_{solute} + 1.154 \times \lambda_{solute}^2 + 0.224 \times \lambda_{solute}^3 \quad (\text{eq. 5-22})$$

$$D_{m,solute} = D_{BGS,solute} \times K_{solute,d} \quad (\text{eq. 5-23})$$

$$r_{s,solute} = \frac{k_B \times T}{6 \times \pi \times \eta_{BGS} \times D_{BGS,solute}} \quad (\text{eq. 5-24})$$

$$Y = \frac{D_{m,solute}}{R \times T} \times V_{m,BGS,solute} \times \frac{8 \times \eta}{r_p^2} \quad (\text{eq. 5-25})$$

$$Pe' = \frac{(K_{solute,c} - Y) \times r_p^2}{8 \times \eta \times D_{m,solute}} \times \frac{J_p}{L'_p} \quad (\text{eq. 5-26})$$

With :

L'_p : permeability (after taking into account the effect of the real osmotic pressure difference)

$D_{BGS,solute}$: diffusion coefficient of solute in the bulk

$D_{m,solute}$: diffusion coefficient of solute in the pore

According to the (eq. 5-19), the real rejection increases with $J_{BGS,solute}$ and increases with $\Delta x/A_k$. When the flux tends to infinity, the real rejection tends to a limit value which depends only on r_p (eq. 5-27).

$$Ret_{real\infty,solute,PF} = 1 - \phi_{solute} \times K_{solute,c} \quad (\text{eq. 5-27})$$

II.4.5. The coupling of transfer models (SK, HD, PF) and film model

The film theory can be coupled with the transfer model for membrane transport. This combination of the models transfer and film theory is used in several publications on aqueous and organic systems. In aqueous system, SK-F is used to determine transfer parameters from the experimental flux and rejection results [35]. In OSN, PF-F is used to fit the experimental flux and rejection results [34].

In presence of concentration polarisation, the real rejection ($Ret_{real,solute,SK-F}$, $Ret_{real,solute,HD-F}$, $Ret_{real,solute,PF-F}$,) was calculated by combination of the equations of SK, HD, PF, respectively, and film models. The fitting parameters (Table 5-4) were adjusted to ensure that the calculated observed rejections (obtained by the film model equation, eq. 5-6) in which the used real rejection was those obtained from the SK, HD and PF equation (eq. 5-8, eq. 5-11, eq. 5-19) as close as possible to the experimental rejections (Table 5-4).

Table 5-4: Parameters required for calculations by the different models

Models	Entry		Fitting parameters (Excel solver)	Other obtained parameters
	literature data	experimental data		
SK-F* + SHP**	$r_{s,solute}$	$Ret_{exp,solute}$, $J_{BGS,solute}$	$k_{solute,SK-F}$, $P_{solute,SK-F}$, $\sigma_{solute,SK-F}$	$Ret_{real,solute,SK-F}$, $Ret_{obs,solute,SK-F}$, $r_{p,SK-F}$, $A_k/\Delta x_{SK-F}$
HD-F***	η_{BGS} , $r_{s,solute}$	$Ret_{exp,solute}$, $J_{BGS,solute}$	$k_{solute,HD-F}$, $r_{p,HD-F}$	$Ret_{real\infty,solute,HD-F}$, $A_k/\Delta x_{HD-F}$
PF-F****	η_{BGS} , $r_{s,solute}$, $V_{m,BGS,solute}$	$Ret_{exp,solute}$, $J_{BGS,solute}$	$k_{solute,PF-F}$, $r_{p,PF-F}$	$Ret_{real\infty,solute,PF-F}$, $A_k/\Delta x_{PF-F}$

* Spiegler & Kedem + Film, ** Steric Hindrance Pore, ***Hydrodynamic + Film, **** Pore-Flow + Film

If there is the presence of salt during the glucose NF, the $J_{BGS,solute}$ in these equation before is replaced by $J_{BGS,salt,solute}$

II.4.6. Polarisation layer

The thickness of the polarization layer of the neutral solute ($\delta_{CP,solute}$) can be calculated according to the film theory by the following equation:

$$\delta_{CP,solute} = D_{BGS,solute} / k_{F,solute} \quad \text{(eq. 5-28)}$$

With:

$\delta_{CP,solute}$: the thickness of the polarization layer of the solute

$D_{BGS,solute}$: diffusion coefficient of the solute in BGS (calculated following the eq. 5-24)

III. Results

In this section, the experimental results are given, either the fluxes or the experimental rejections. NF of all neutral solutes (glycol, glucose, PEG200, PEG400) is realized in water and in water/ethanol 70/30 without salt. The results are presented in **section III.1**. And then, experiments with glucose were carried out at different ionic strength ($I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ and $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) of NaCl and CaCl₂ in water and water/ethanol (90/10, 70/30 v/v) to study the impact of solvent and salt on the transfer of glucose. The flux and glucose and salt rejections obtained are presented in **section III.2**.

III.1. Study preliminary with glycol, glucose, PEG200, PEG400

III.1.1. Flux

Fig. 5-2 shows the permeate flux of neutral solutes (glycol, glucose, PEG200, PEG400) in water and in water/ethanol mixture 70/30 v/v as a function of transmembrane pressure (TMP) for each solute. For a given BGS, the permeate flux $J_{BGS,solute}$ decreased slightly comparing to J_{BGS} .

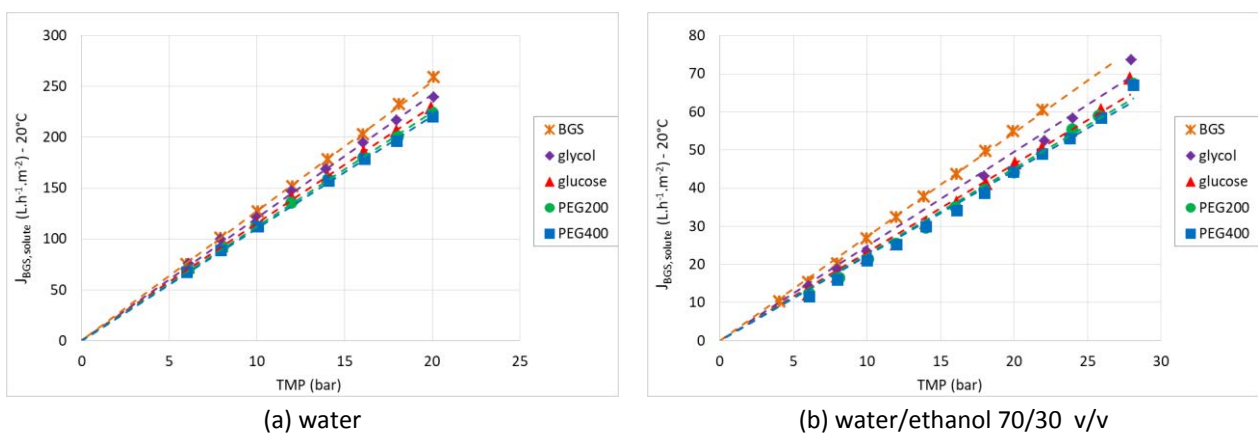


Fig. 5-2: Experimental flux in BGSs during NF of neutral organic solutes in standard conditions

III.1.2.Rejection

Fig. 5-3 depicts the experimental rejections of neutral solutes ($5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) versus the permeate flux in water and water/ethanol mixture 70/30 v/v as function of flux. At the range of permeate flux $100 - 230 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, in water, the experimental rejections of glycol, glucose, PEG200 and PEG400 are constant, 25%, 97%, 92% and 99%, respectively. For neutral solute, classically, the rejection is based on the size exclusion. Their rejection is depended on the Stokes radius and the pore size of membrane (r_p). Following the literature, the pore size of membrane NF 270 is $0.37 - 043 \text{ nm}$ [10,36]. So the four solutes selected have the size different and the size range of solute covers well the pore size of membrane. Indeed, the Stokes radius of glycol is lower than the pore size of membrane. The Stokes radius of glucose and PEG200 is in the range of the pore size of membrane. And the Stokes radius of PEG400 is higher than the pore size of membrane (**Table 5-3**). Consequently, the rejection of glycol is low (25%) and the rejection of glucose, PEG200 and PEG400 is very high (97%, 92% and 99%, respectively).

In water/ethanol 70/30 v/v, at low flux ($J_{\text{BGS,solute}} < 20 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$), the experimental rejections of these solutes are slightly increased. At the same flux, for example $J_{\text{BGS,solute}} = 70 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, the rejection of these neutral solutes is the same in water/ethanol 70/30 as in water (glycol, glucose, PEG200 and PEG400: 18%, 96%, 86% and 99%, respectively). So, the presence of ethanol does not have impact on rejection of these neutral solutes.

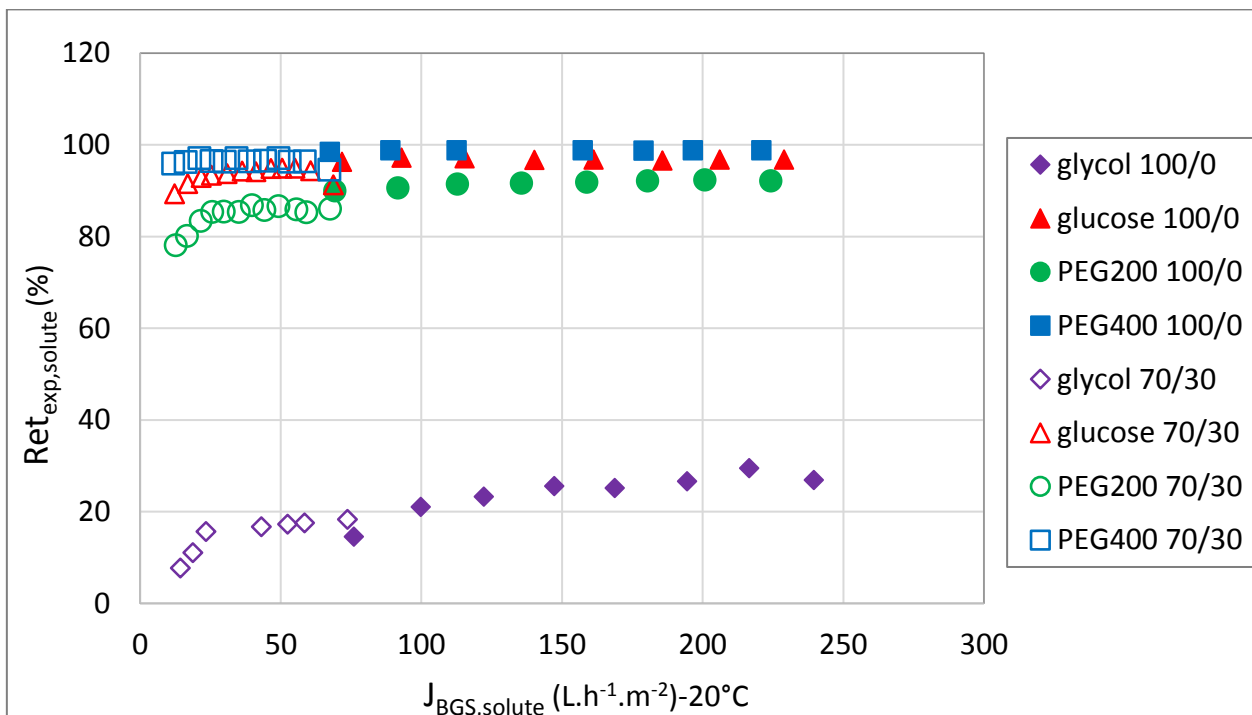


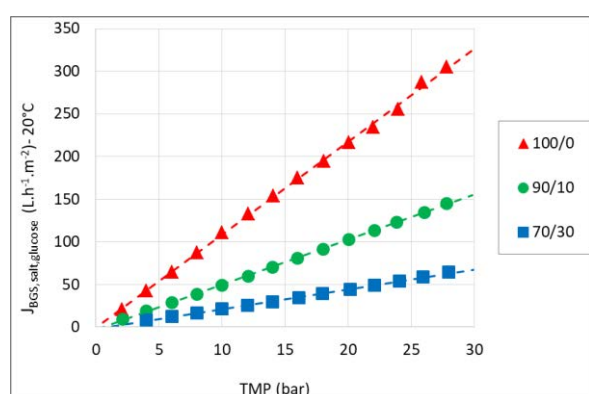
Fig. 5-3: Experimental rejections ($\text{Ret}_{\text{exp,solute}}$) of four neutral solutes (glycol, glucose, PEG200, PEG400) during NF in water and water/ethanol mixture 70/30 v/v in standard conditions

III.2. NF glucose

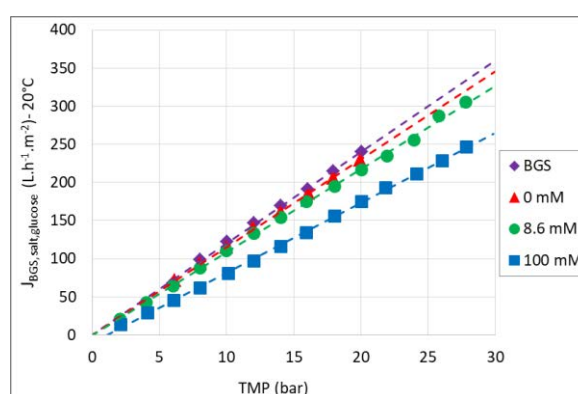
III.2.1. Flux

Fig. 5-4 shows the flux decrease during NF of glucose with the presence of NaCl in different BGSs. At I constant ($I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ or $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), the flux decreased with the ethanol increase in water/ethanol mixture (Fig. 5-4a and b). For a given BGS composition either water (Fig. 5-4c) or water/ethanol 70/30 (Fig. 5-4d) the flux decreased with the ionic strength increase.

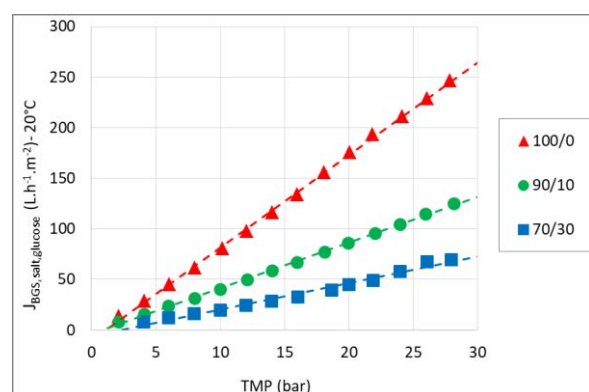
Fig. 5-5 shows roughly similar behaviour for CaCl_2 .



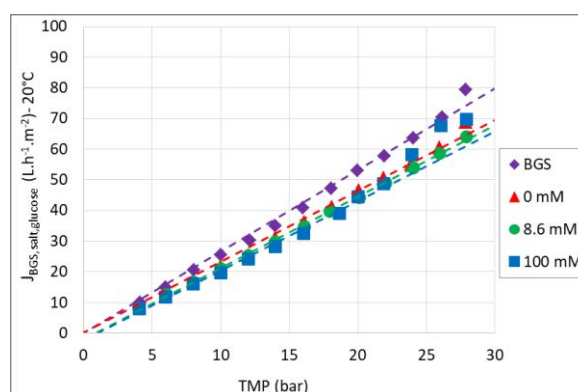
(a) NaCl: $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(c) NaCl: I variable in water

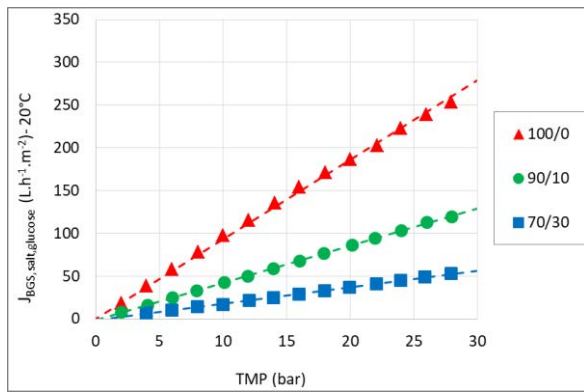


(b) NaCl: $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures

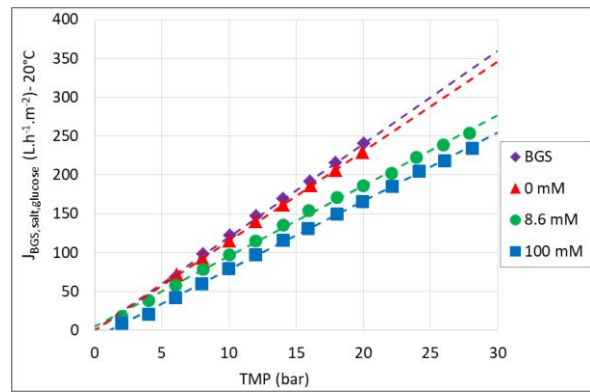


(d) NaCl: I variable in water/ethanol 70/30 v/v

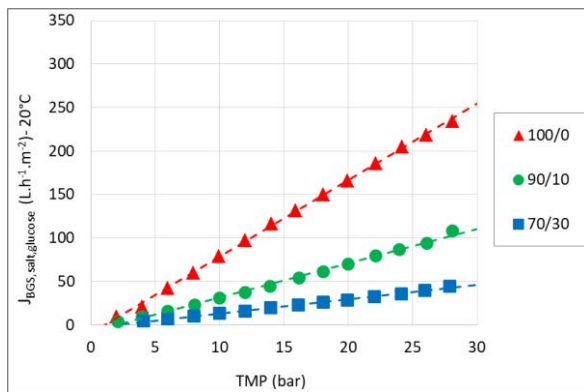
Fig. 5-4: Experimental flux at different ionic strengths (NaCl) in water/ethanol BGSs during glucose NF in standard conditions



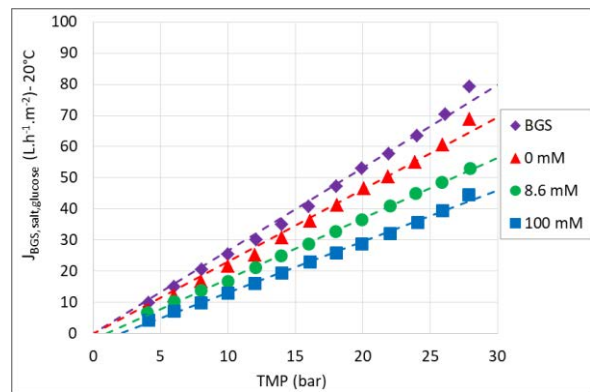
(a) CaCl_2 : $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(c) CaCl_2 : I variable in water



(b) CaCl_2 : $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(d) CaCl_2 : I variable in water/ethanol 70/30 v/v

Fig. 5-5: Experimental flux at different ionic strengths (CaCl_2) in water/ethanol BGSs during glucose NF in standard conditions

III.2.2.Rejection of glucose

Fig. 5-6 depicts the experimental rejections of glucose versus the permeate flux in water/ethanol mixtures as function of flux.

➤ Impact of solvent

Table 5-5 represents the glucose rejection at $J_{\text{BGS,salt,glucose}} = 50 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ in the different solvent. At the same flux, the convection is the same but the ratio between convection and diffusion might be difference between different solvent. It shows that the presence of ethanol have no significant impact on glucose rejection. Despite the fact that we observe a trend decrease of glucose rejection when the ethanol content increase, the different between the rejection values is still in the error bars.

Table 5-5: Rejection of glucose (%) at $J_{BGS,salt,glucose} = 50 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$

		water	water/EtOH 90/10	water/EtOH 70/30
without salt		95.7	nd	94.6
$I = 8.6 \times 10^{-3}$ mol.L ⁻¹	NaCl	94.5	94.6	90.5
	CaCl ₂	95.5	94.7	91.3
$I = 100 \times 10^{-3}$ mol.L ⁻¹	NaCl	89.5	85.1	78.8
	CaCl ₂	92.7	94.5	84.1

nd: not determined

➤ **Effect of salt**

The **Table 5-6** represents the glucose rejection at a determined flux for each solvent, in water: $J_{BGS,salt,glucose} = 200 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, in water/ethanol 90/10: $J_{BGS,salt,glucose} = 100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, in water/ethanol 70/30: $J_{BGS,salt,glucose} = 35 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. At these flux, the rejection is at the plateau where the convection equal to the diffusion. It shows that the presence of salt and the nature of salt have no significant impact on glucose rejection. Except in water/ethanol 70/30 with NaCl at ionic strength $I = 100 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, the glucose rejection is different comparing to other filtration at the other I .

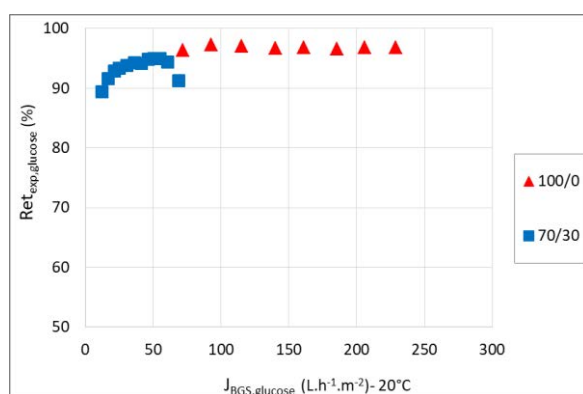
Table 5-6: Experimental rejections of glucose (%) at plateau

		water	water/EtOH 90/10	water/EtOH 70/30
$J_{BGS,salt,glucose} (\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2})$		200	100	35
without salt		96	nd	94
$I = 8.6 \times 10^{-3}$ mol.L ⁻¹	NaCl	96	96	91
	CaCl ₂	97	95	91
$I = 100 \times 10^{-3}$ mol.L ⁻¹	NaCl	93	93	78
	CaCl ₂	94	93	87

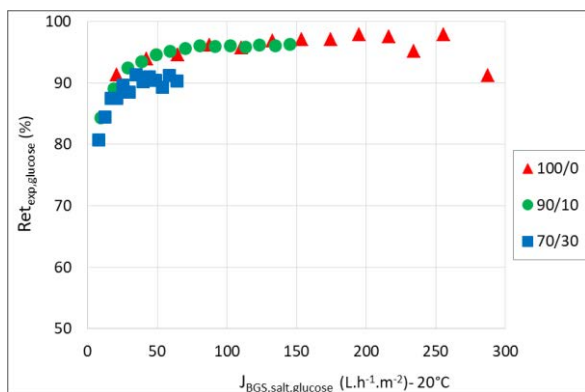
In water, according to some researches, the glucose rejection decreases which the presence of salt [37,38]. It can be explained by decrease of the glucose hydrodynamic radius [37,38]. The decrease of glucose hydrodynamic radius is linked to interactions between the solutes (glucose, salt, solvent) in the solution. The solvent is preferentially solvate the salt than glucose. This phenomenon is “salting-out”. Therefore, glucose is loosed the solvent molecules around him. So, glucose less hydrated. Consequently, glucose hydrodynamic radius decreases and glucose can pass through the membrane easier. Therefore, the glucose rejection decreases. When the concentration of salt increases, the phenomenon “salting-out” increases which make the glucose rejection decrease.

But, in this study, it is only observed in water/ethanol 70/30 when $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. In other BGSs, the presence of salt has no significant impact on the glucose rejection. There might be another phenomenon in competition. The glucose rejection could be increased due to the pore “shrinking” [39]. At high ionic strength, the ion of salt could screen the charge in the membrane pore which makes the repulsive electrostatic interaction inside the membrane might be reduced [40]. Consequently, the apparent size of the pores might also reduce which leads to reduced membrane permeability; consequently, a better rejection of glucose could be observed.

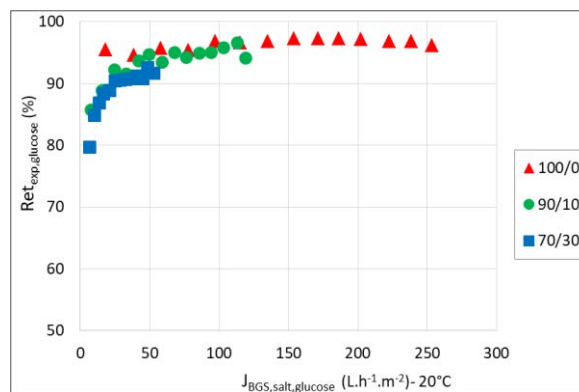
So, these two phenomena “salting-out” and pore “swelling/schrinking” might be presence at the same time and in competition which makes the glucose rejection does not change with the presence of salt.



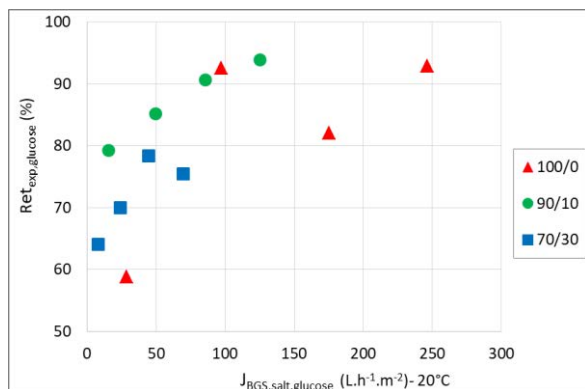
(a) without salt



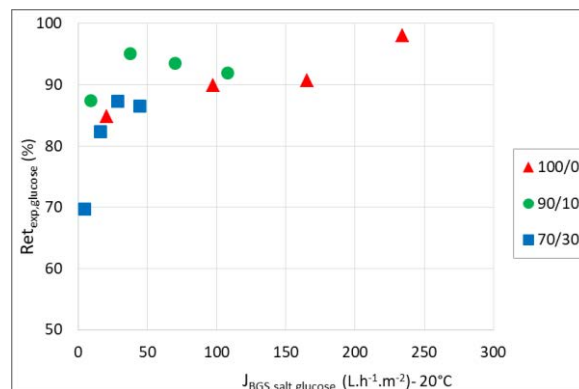
(b) NaCl: $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(d) CaCl₂: $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(c) NaCl: $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



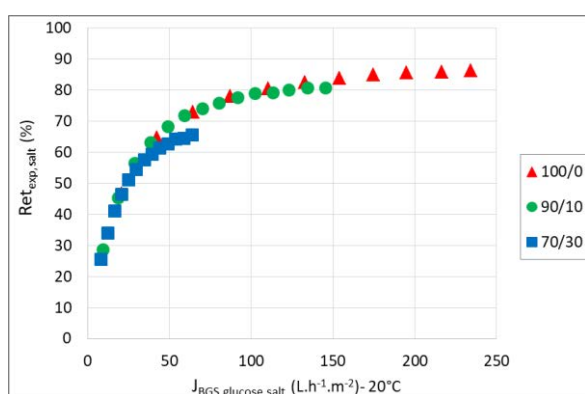
(e) CaCl₂: $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures

Fig. 5-6: Experimental rejections of glucose ($Ret_{exp,glucose}$) during NF in standard conditions

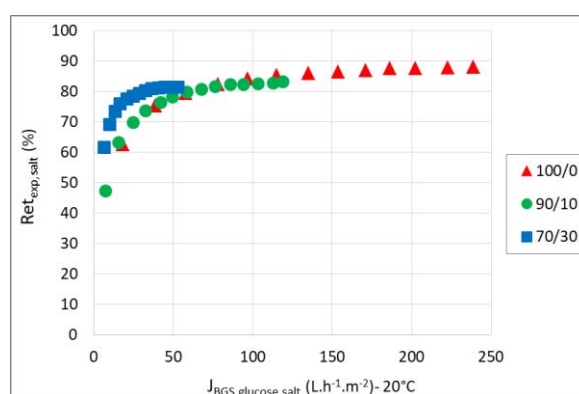
III.2.3. Rejection of salt

Fig. 5-7 depicts the experimental rejections of salt versus the permeate flux in water/ethanol mixtures as function of flux. As a general rule, rejection was the same in water as in water/ethanol, regardless on its composition.

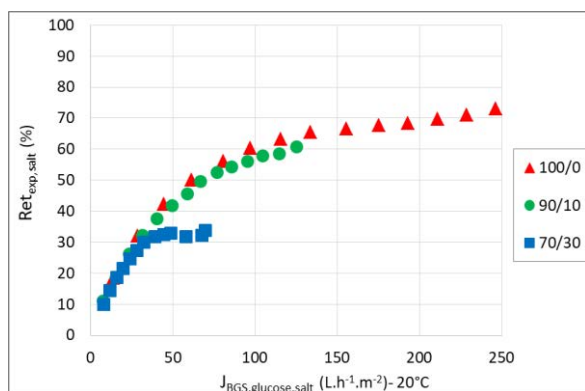
Table 5-7 and 5-8 represents the salt rejection at a determined flux for each solvent. At these flux, the rejection is at the plateau where the convection equal to the diffusion. It shows that the presence of glucose have no significant impact on salt rejection.



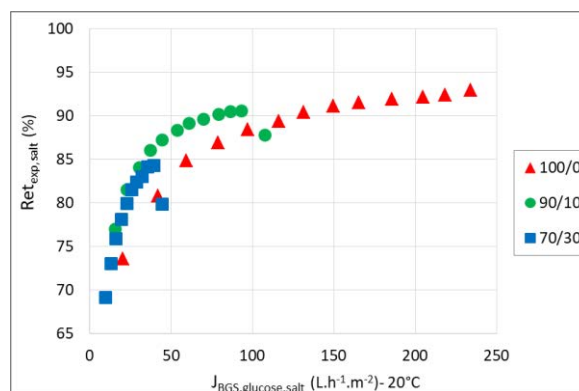
(a) NaCl: $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(c) CaCl_2 : $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(b) NaCl: $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(d) CaCl_2 : $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures

Fig. 5-7: Experimental rejections of salt ($Ret_{exp,salt}$) during NF with the presence of glucose $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in standard conditions

Table 5-7: Experimental rejection of NaCl at a permeate flux constant

	$J_{BGS,salt,glucose}$ ($L.h^{-1}.m^{-2}$)	$I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$		$I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	
		Without glucose	With glucose	Without glucose	With glucose
water	200	89*	85	67*	70
water/EtOH 90/10	100	77*	79	nd	57
water/EtOH 70/30	45	67*	62	32*	33

*data of previous article [31]

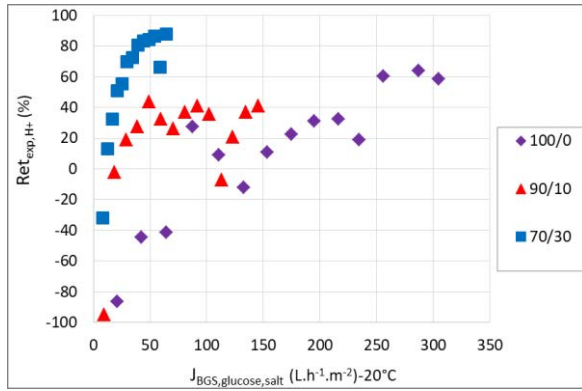
Table 5-8: Experimental rejection of CaCl₂ at a permeate flux constant

	$J_{BGS,salt,glucose}$ ($L.h^{-1}.m^{-2}$)	$I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$		$I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	
		Without glucose	With glucose	Without glucose	With glucose
water	200	84*	87	89*	92
water/EtOH 90/10	100	75*	82	nd	91
water/EtOH 70/30	40	78*	81	81*	84

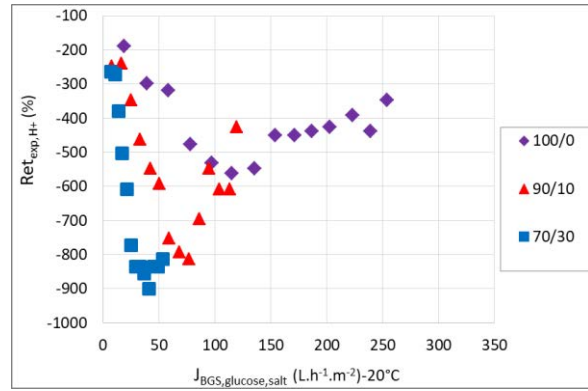
*data of previous article [31]

III.2.4.Rejection of proton

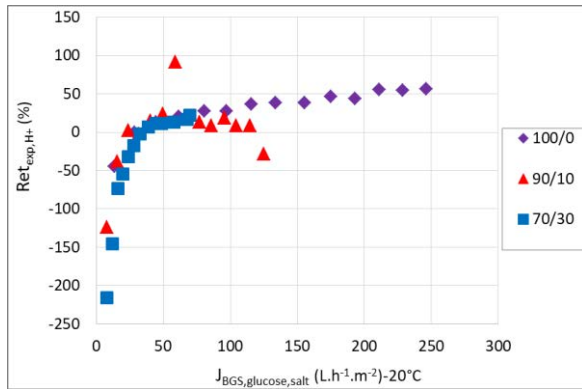
The pH of the retentate and the permeate were systematically recorded during all NF. The retentate pH remained stable and similar to that of the initial feed. However, the permeate pH is lower about one pH than the retentate pH which resulted in a negative rejection of protons (**Fig. 5-8**). The negative rejection of protons was systematically observed with CaCl₂ solutions on the contrary to NaCl solutions. And the negative rejection of protons increased with the ethanol content increase. This result is in good agreement with the previous article [31].



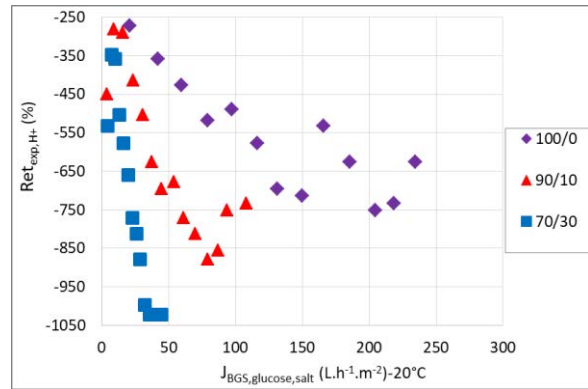
(a) NaCl: $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(c) CaCl₂: $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(b) NaCl: $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(d) CaCl₂: $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures

Fig. 5-8: Experimental rejection of the proton (Ret_{exp,H^+}) during NF of glucose and salt in water/ethanol mixtures in standard conditions

IV. Discussion

In this section the modelling of rejection and of mass transfer coefficients of neutral solutes and then of glucose separately are discussed.

IV.1. Rejection and transfer modelling for neutral solutes with respect to SK-F

IV.1.1. Rejection modelling

Fig. 5-9 shows the results of the modelling of the experimental rejections with respect to the SK-F approach. At first sight, they seemed to be fitted in a correct way.

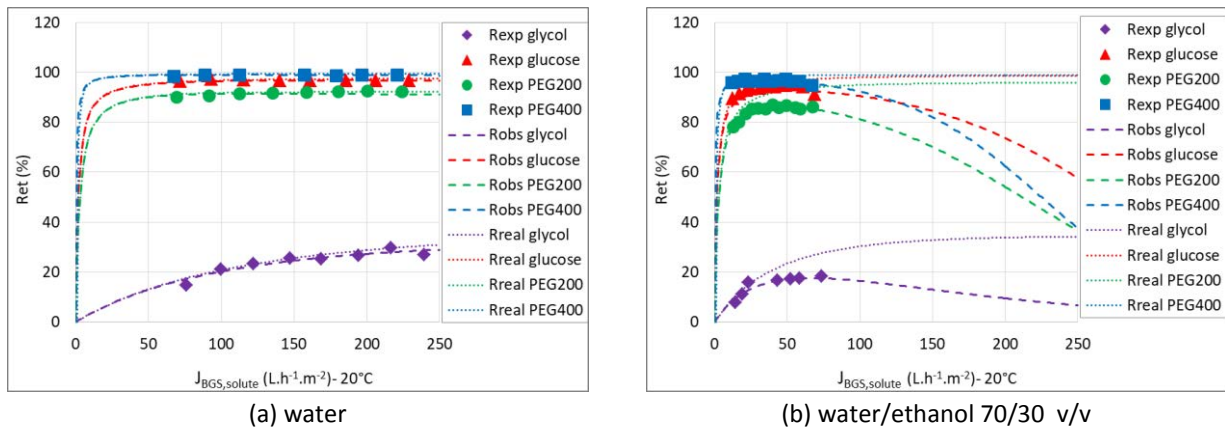


Fig. 5-9: Modelling of neutral solutes (glycol, glucose, PEG200 and PEG400) in water/ethanol BGSs according to the SK-F model.

IV.1.2. Mass transfer coefficients

Table 5-9 depicts the calculated transfer coefficients and polarization layer thickness deduced from the Spiegler & Kedem and film combination. The k_{SK-F} values of about 10^{-6} m.s^{-1} has an acceptable physical meaning, thus it can be drawn that it was also the case for δ_{SK-F} . The P_{SK-F} represents the solute transfer in the membrane where convection and diffusion could occur. The P_{SK-F} values were of 10^{-5} m.s^{-1} order (for glycol) and 10^{-7} m.s^{-1} order (for glucose, PEG200, PEG400). The k_{SK-F} to P_{SK-F} ratio was calculated to easily compare the relative intensity of transfer in the polarization layer and inside the membrane. It seems normal that this ratio remained higher than 1, in good accordance with an easier transfer in the polarization layer than in the membrane.

Table 5-9: Value of mass transfer coefficients obtained by SK-F model for four neutral solutes

BGS	solute	$k_{\text{solute,SK-F}}$ ($10^{-6} \cdot \text{m.s}^{-1}$)	$P_{\text{solute,SK-F}}$ ($10^{-7} \cdot \text{m.s}^{-1}$)	$k_{\text{solute,SK-F}} / P_{\text{solute,SK-F}}$	$\sigma_{\text{solute,SK-F}}$	$\delta_{\text{solute,SK-F}}$ (μm)
water	Glycol	739	285	26	0.36	1
	Glucose	39	5	83	1.00	15
	PEG200	90	7	129	0.96	6
	PEG400	81	1	810	0.99	0.4
water/ EtOH 70/30	Glycol	35	105	3	0.35	13
	Glucose	29	4	71	0.99	9
	PEG200	19	8	24	0.96	11
	PEG400	14	1	140	0.99	1

IV.1.3. Discussion solute radius versus pore radius

As presented previously, the membrane pore size can be estimated by using the SHP model with the $\sigma_{\text{solute,SK-F}}$. But equation of SHP model (eq. 5-9) has sense only when the solute Stokes radius is lower or equal to the membrane pore size. Among these four solutes (glycol, glucose, PEG200, PEG400), the Stokes radius of PEG200 and PEG400 is seemly in the extremes of pore size (in water: $r_p = 0.37 - 0.43$ nm [10,36]). So they cannot be used for the SHP model. Only results obtained for glycol and glucose ($\sigma_{\text{glycol,SK-F}}$, $\sigma_{\text{glucose,SK-F}}$) is used to model with the SHP model.

In this paragraph, firstly, the coupling of SK-F and SHP models will be used to determine the solute radius (glycol and glucose) by using pore radius $r_{p,SK-F+SHP}$ (which is obtained in the different BGSs in previous article [9]). Secondly, the same model (coupling SK-F and SHP models) will be used to determine the pore radius by using value of stokes radius of glycol and glucose in water.

➤ Estimation of neutral solute radius using pore radius deduced from alcohols

Firstly, the value of $r_{s,\text{solute}}$ will be estimated by using the coupling SK-F and SHP model with the $\sigma_{\text{solute,SK-F}}$ and $r_{p,SK-F+SHP}$ (which is obtained in the different BGSs in previous article [9], in water: $r_p = 0.37$ nm, in water/ethanol 70/30 and in water/isopropanol: $r_p = 0.79$ nm). Table 5-10 shows the obtained value of glycol and glucose radius. For both solute (glycol and glucose), the solute radius is about 2 times higher in water/ethanol 70/30 than in water.

Table 5-10: Estimation of solute radius from pore radius obtained by modeling the alcohol rejection according to SK-F + SHP in the previous article [9]

BGS	$r_{p,SK-F}$ (nm)*	solute	$r_{s,SK-F}$ (nm)**
Water	0.37	Glycol	0.18
		Glucose	0.37
Water/EtOH 70/30	0.79	Glycol	0.38
		Glucose	0.76

*calculated by coupling SK-F + SHP and applied to the alcohol of BGS considered as neutral solute [9]

**estimated by SHP model

➤ Estimation of membrane pore radius from solute radius in water

Table 5-11 summarizes the obtained values when using the Stokes radii chosen of glycol and glucose with the hypothesis that the Stokes radii of these solutes are the same in water as in water/ethanol 70/30 v/v. In water and water/ethanol 70/30 the estimated pore radius by using the coupling SK-F and SHP model are about 0.39 nm and 0.40 nm, respectively. This value is in good accordance with current literature data for NF 270 giving 0.37 nm or 0.43 nm in water [10,36].

Table 5-11: Estimation of pore radius from neutral solutes rejection according to SK-F + SHP

BGS	solute	$r_{s,SK-F}$ (nm)	$r_{p,SK-F}$ (nm)
Water	Glycol	0.20*	0.39**
	Glucose	0.37*	
Water/ethanol 70/30 v/v	Glycol	0.20*	0.40**
	Glucose	0.37*	

*data in **Table 5-3** **estimated by SHP model

The result shows that the obtained value of glycol, glucose and pore radius are not similar between these two processes of calculation.

IV.2. Rejection and transfer modelling for glucose with respect to SK-F, HD-F and PF-F

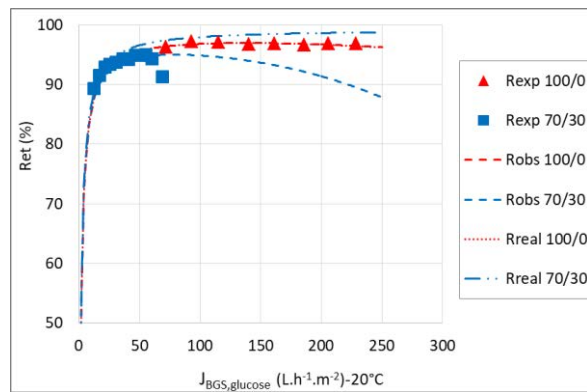
Different models were developed to understand the transfer mechanism in NF in water and organic solvent. In this study, we use three coupled SK-F, HD-F and PF-F model. These approaches allow to calculate the transfer parameter (transfer coefficient in the bulk k and transfer coefficient in the membrane P) and the membrane structure (pore radius r_p and ratio of membrane thickness and porosity $\Delta x/A_k$) and the real rejection at flux infinity from the experimental results with glucose. We would like also to compare the different approaches and find which one is more advantage.

When the solvent or the ionic strength changes, the radius of glucose could be varied because the change of solvation sphere. But, the exact value of r_s in different solvent at different ionic strength could not be determined. In this paragraph, to apply these models, the radius of glucose is considered constant and equal to that in the water (independent on the solvent or ionic strength used). According to the literature, the glucose radius is a little different between different articles (**Table 5-3**). We chose the glucose radius is 0.365 nm which is the most used value in the literature.

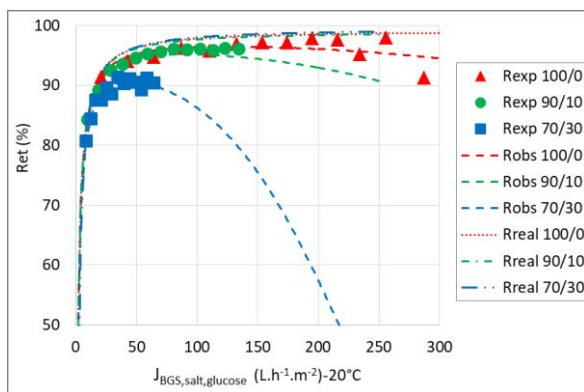
IV.2.1. Rejection modelling for glucose

Fig. 5-10, 5-11 and 5-12 show the results of the modelling of the experimental rejections with respect to the SK-F, HD-F and PF-F approach. At first sight, when only considering the fit quality, the modelling appeared quite nice, especially at lower fluxes where lots of data were available.

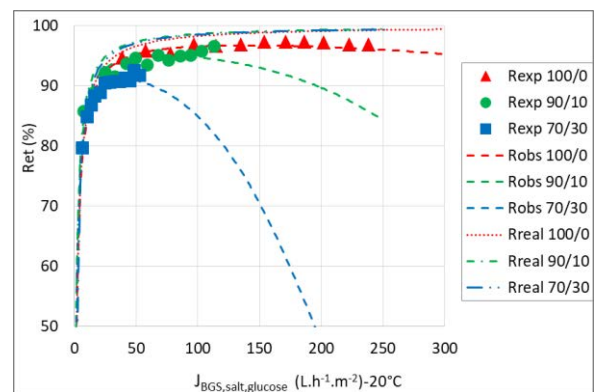
To appreciate the real quality of the modelling required to have a look on the fitted parameters (**Table 5-12, 5-13 and 5-14**) and on their physical meaning that will be discussed in the following paragraphs.



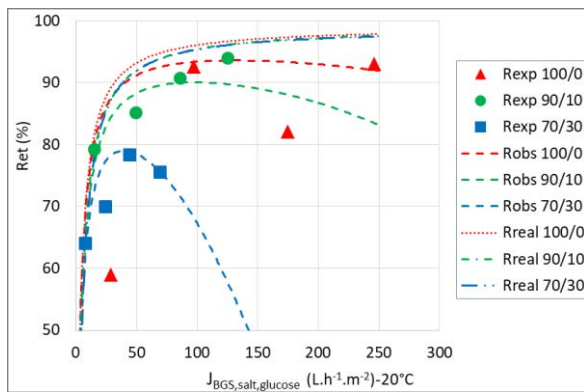
(a) without salt



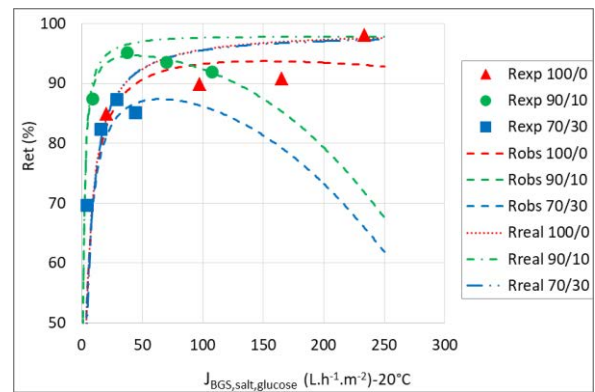
(b) NaCl: $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(d) CaCl₂: $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures

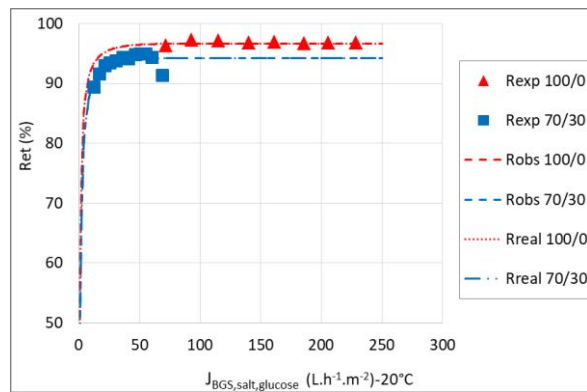


(c) NaCl: $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures

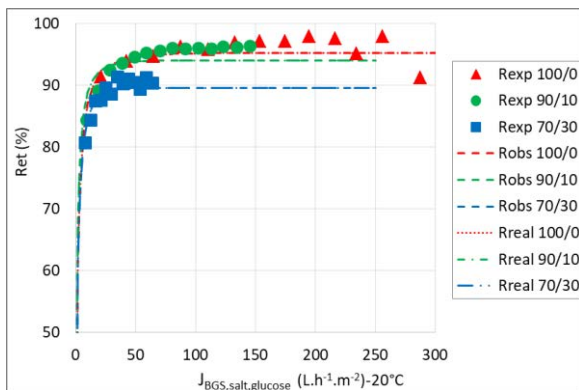


(e) CaCl₂: $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures

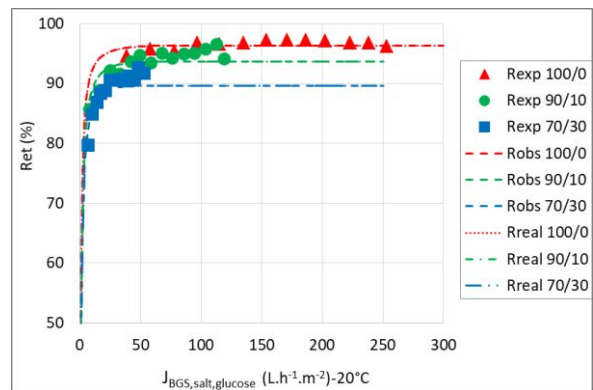
Fig. 5-10: Modelling of glucose NF in water/ethanol BGSs according to the SK-F model.



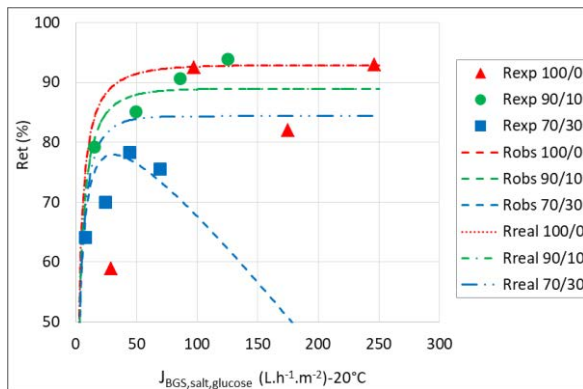
(a) without salt



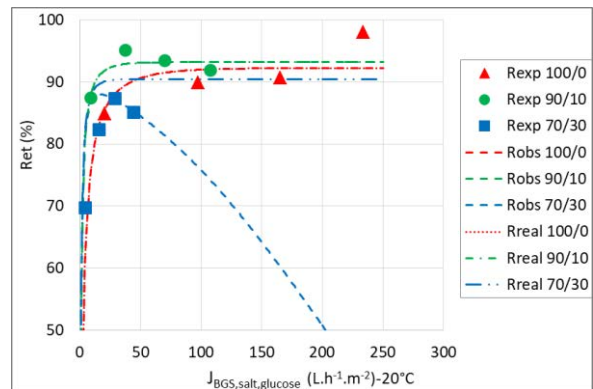
(b) NaCl: $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(d) CaCl₂: $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures

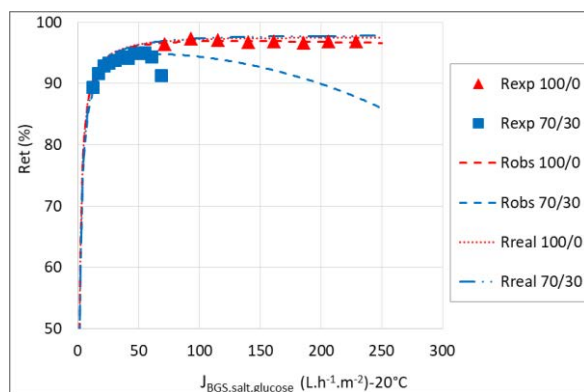


(c) NaCl: $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures

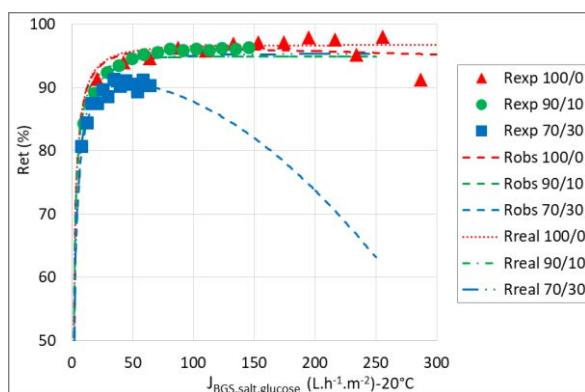


(e) CaCl₂: $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures

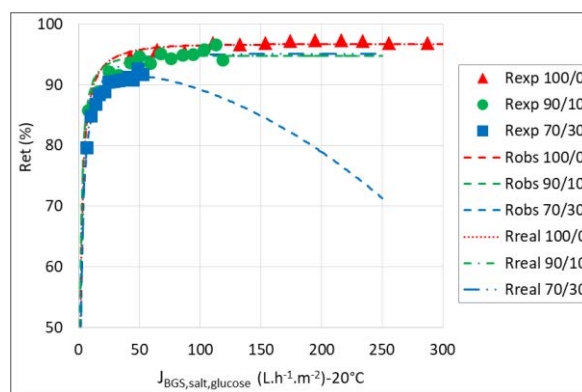
Fig. 5-11: Modelling of glucose NF in water/ethanol BGSs according to the HD-F model.



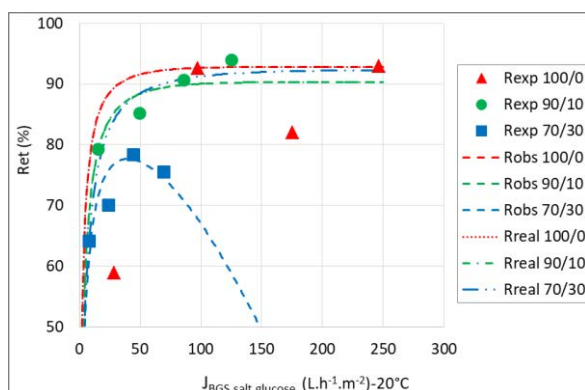
(a) without salt



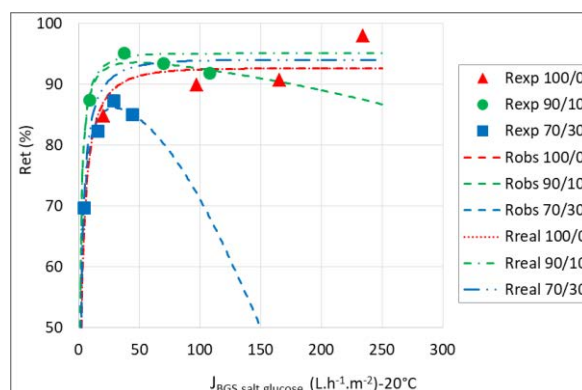
(b) NaCl: $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(d) CaCl₂: $I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(c) NaCl: $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures



(e) CaCl₂: $I = 100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ in water/ethanol mixtures

Fig. 5-12: Modelling of glucose NF in water/ethanol BGSs according to the PF-F model.

IV.2.2. Mass transfer coefficients : k , P , σ

The mass transfer coefficients were determined for the 3 approaches: SK-F, HD-F and PF-F for sake of comparison.

Table 5-12 depicts the calculated transfer coefficients and polarization layer thickness deduced from the Spiegler & Kedem and film combination. The k_{SK-F} values of about 10^{-5} m.s^{-1} have an acceptable physical meaning. The value of k_{SK-F} can be used to calculate δ_{SK-F} . The P_{SK-F} represents the solute transfer in the membrane where convection and diffusion could occur. The P_{SK-F} values were of 10^{-7} m.s^{-1} . The value of P_{SK-F} mainly depends on the rejection behavior in the zone diffusion predominate

(rejection increases). At the same ionic strength, the value of P_{SK-F} is constant for a determined filtration whatever the solvent. The k_{SK-F} to P_{SK-F} ratio remained higher than 10, in good accordance with an easier transfer in the polarization layer than in the membrane. In fact, the membrane possesses the hindrance steric which could influence on the convection and diffusion of glucose. This hindrance steric make the transfer of glucose in the membrane decreases comparing to in the bulk.

Table 5-12: Value of mass transfer coefficients obtained by SK-F model

I (10^{-3} mol.L $^{-1}$)	salt	Water /EtOH v/v	$k_{glucose,SK-F}$ (10^{-6} .m.s $^{-1}$)	$P_{glucose,SK-F}$ (10^{-7} .m.s $^{-1}$)	$k_{glucose,SK-F}$ / $P_{glucose,SK-F}$	$\sigma_{glucose,SK-F}$	$\delta_{glucose,SK-F}$ (μ m)
0	without salt	100/0	39	4	89	1.00	15
		70/30	29	4	71	0.99	9
8.6	NaCl	100/0	54	5	119	0.99	11
		90/10	36	5	81	0.99	13
		70/30	13	5	28	0.99	19
	CaCl $_2$	100/0	49	5	82	1.00	15
		90/10	20	4	55	1.00	22
		70/30	13	5	28	0.99	19
100	NaCl	100/0	50	9	56	0.99	12
		90/10	33	11	31	0.98	14
		70/30	12	11	11	0.98	21
	CaCl $_2$	100/0	60	10	59	0.98	10
		90/10	23	2	95	0.98	20
		70/30	22	9	24	0.98	11

Table 5-13 depicts the calculated transfer coefficients and polarization layer thickness deduced from the Hydrodynamic and film combination. Generally, the k_{HD-F} values is very high (10^{-2} m.s $^{-1}$) which do not have an acceptable physical meaning. Consequently, the values of δ_{HD-F} tend to zero. Except, the NF in water/ethanol 70/30 at ionic strength 100×10^{-3} mol.L $^{-1}$, the k_{HD-F} values of about 10^{-5} m.s $^{-1}$ have an acceptable physical meaning.

Table 5-13: Value of mass transfer coefficients obtained by HD-F model

I ($10^{-3} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	salt	Water/EtOH v/v	$k_{\text{glucose,HD-F}}$ ($10^{-6} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	$\sigma_{\text{glucose,HD-F}}$	$\delta_{\text{glucose,HD-F}}$ (μm)
0	without salt	100/0	$57 \cdot 10^6$	0.97	0
	salt	70/30	$50 \cdot 10^3$	0.94	0
8.6	NaCl	100/0	$82 \cdot 10^7$	0.95	0
		90/10	$82 \cdot 10^7$	0.94	0
		70/30	$51 \cdot 10^6$	0.90	0
	CaCl ₂	100/0	$52 \cdot 10^4$	0.96	0
		90/10	$34 \cdot 10^6$	0.94	0
		70/30	$48 \cdot 10^6$	0.90	0
100	NaCl	100/0	$36 \cdot 10^8$	0.93	0
		90/10	$12 \cdot 10^{10}$	0.89	0
		70/30	29	0.94	9
	CaCl ₂	100/0	$16 \cdot 10^7$	0.92	0
		90/10	$26 \cdot 10^7$	0.93	0
		70/30	25	0.91	10

Table 5-14 depicts the calculated transfer coefficients and polarization layer thickness deduced from the Pore-Flow and film combination. Generally, in water/ethanol 70/30, the $k_{\text{PF-F}}$ values of about $10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ have an acceptable physical meaning (as for $k_{\text{SK-F}}$ and $k_{\text{HD-F}}$ just before). But in water or water/ethanol 90/10, the $k_{\text{PF-F}}$ value is higher. In some case, the $k_{\text{PF-F}}$ value is very high ($10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) so it do not have an acceptable physical meaning.

In some case, the HD-F and PF-F can fit well with the experimental data but the obtained value of transfer coefficient k has no sense. It is noticed that the value of k mainly depends on the rejection behavior in the zone convection predominate. Therefore, that might be due to the lack of experimental point in this zone. So that, for the filtration in water/ethanol 70/30 where the rejection curve contains three zones: rejection increase at low flux, rejection maximum and rejection decrease at high flux, these two models HD-F and PF-F fit well the experimental data. Otherwise, for the filtration in water and in water/ethanol 90/10, the zone decrease of rejection is not complete which might be difficult to modeling.

In whatever BGSs, at the same ionic strength, the value of k decreases when the ethanol content increases. Indeed, when the ethanol content increases the viscosity increases which slows down the

transfer of glucose. At the same solvent, the value of k does not have clear tendency as function of ionic strength.

The value σ_{glucose} obtained is quite similar between the different models. But, as a general the value obtained σ_{glucose} by SK-F is highest comparing to another model.

Table 5-14: Value of mass transfer coefficients obtained by PF-F model

I ($10^{-3} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	salt	Water/EtOH v/v	$k_{\text{glucose,PF-F}}$ ($10^{-6} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	$\sigma_{\text{glucose,PF-F}}$	$\delta_{\text{glucose,PF-F}}$ (μm)
0	without salt	100/0	231	0.97	3
		70/30	35	0.98	7
8.6	NaCl	100/0	212	0.97	3
		90/10	$11 \cdot 10^7$	0.95	0
		70/30	28	0.95	9
	CaCl ₂	100/0	$67 \cdot 10^6$	0.97	0
		90/10	$19 \cdot 10^8$	0.95	0
		70/30	34	0.95	8
100	NaCl	100/0	$27 \cdot 10^7$	0.93	0
		90/10	$15 \cdot 10^7$	0.90	0
		70/30	17	0.92	15
	CaCl ₂	100/0	$32 \cdot 10^6$	0.93	0
		90/10	64	0.95	7
		70/30	15	0.94	17

IV.2.3. Discussion about glucose radius versus pore radius

In this paragraph, firstly, the coupling SK-F and SHP models will be used to determine the glucose radius by using pore radius $r_{p,SK-F+SHP}$ (which is obtained in the different BGSs in previous article [9]). Secondly, the same model (coupling SK-F and SHP models) will be used to determine the pore radius by using value of glucose stokes radius in water ($r_{s,glucose} = 0.365 \text{ nm}$). Obviously, the obtained value of pore radius according to HD-F and PF-F will be also presented.

➤ Estimation of glucose radius in water/ethanol from pore radius estimated in water/ethanol

As mentioned previously, we do not have the exact value of r_s in different solvent at different ionic strength. So until now, all our calculation and modelisation are realized with a hypothesis that value of $r_{s,glucose}$ is constant (0.365 nm). For the next paragraph, we will estimated the value of $r_{s,glucose}$ by using the coupling SK-F and SHP model with the $\sigma_{glucose,SK-F}$ and $r_{p,SK-F+SHP}$ (which is obtained in the different BGSs in previous article [9]). **Table 5-15** shows the value of glucose Stokes radius. The obtained value of glucose radius is independent of the presence of salt. But it increases linearly with the increase of ethanol content (**Fig. 5-13**).

Table 5-15: Estimation of glucose Stokes radius according to SHP model

I ($10^{-3} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	salt	BGSs	$r_{p,SK-F+SHP}^*$ (nm)	$r_{s,glucose,SHP}^{**}$ (nm)
0	without salt	water	0.37	0.37
		water/EtOH 70/30	0.79	0.76
8.6	NaCl	water	0.37	0.35
		water/EtOH 90/10	0.55	0.52
		water/EtOH 70/30	0.79	0.76
	CaCl ₂	water	0.37	0.36
		water/EtOH 90/10	0.55	0.54
		water/EtOH 70/30	0.79	0.77
100	NaCl	water	0.37	0.35
		water/EtOH 90/10	0.55	0.52
		water/EtOH 70/30	0.79	0.74
	CaCl ₂	water	0.37	0.35
		water/EtOH 90/10	0.55	0.51
		water/EtOH 70/30	0.79	0.74

*calculated by coupling SK-F & SHP and applied to the alcohol of BGS considered as neutral solute [9]

** estimated by applying SK & SHP model

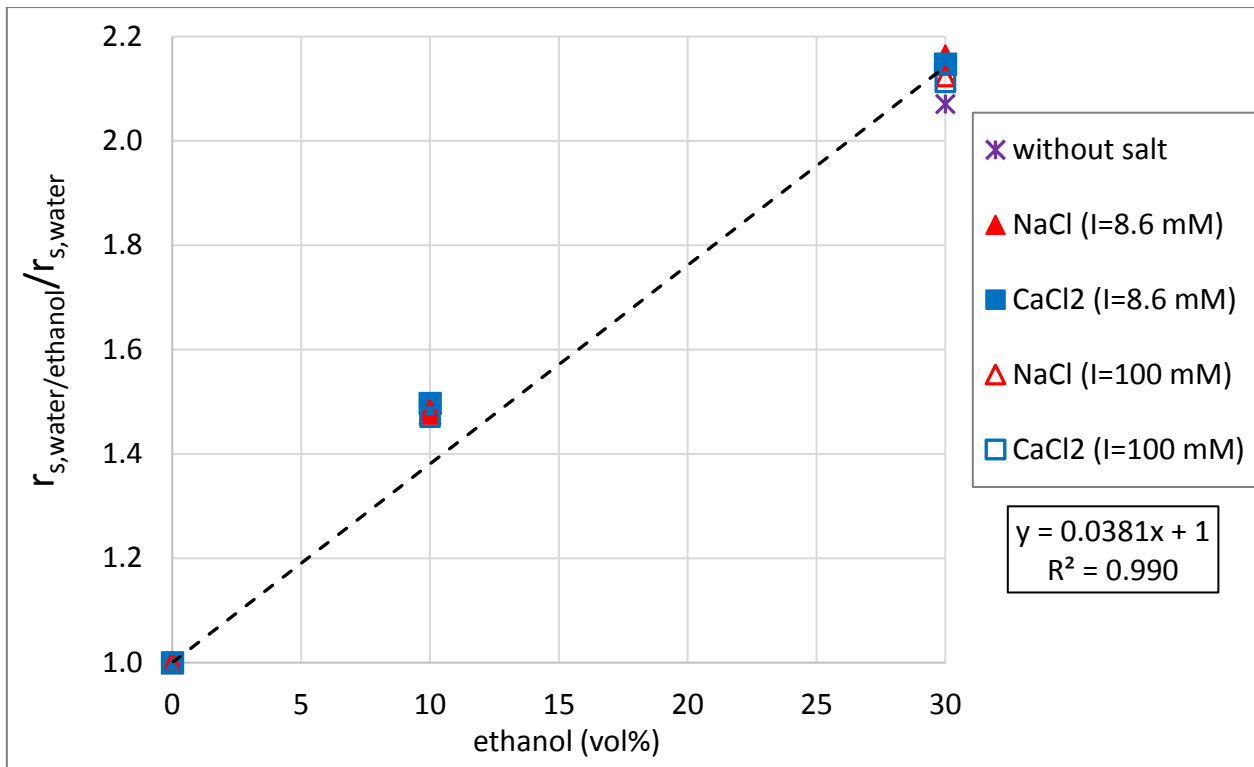


Fig. 5-13: Evolution of glucose radius in water/ethanol mixtures

➤ Estimation of membrane pore radius in water/ethanol from solute radius in water

The membrane pore sizes were determined by coupling SK-F & SHP models, HD-F model and PF-F model. **Table 5-16** summarizes the obtained values when using the Stokes radius of glucose $r_{s,glucose} = 0.365$ nm. Generally, the pore radius does not change in the different BGSs at different ionic strength. For each filtration, ascending order the value obtained of r_p is SK-F & SHP, PF-F, HD-F model, respectively.

Besides, the value of $\Delta x/A_k$ is calculated according to the equation Hagen-Poiseuil by using the obtained value of r_p , ascending order of the obtained value is SK-F, PF-F, HD-F model, respectively. This sequence is the same as the sequence of r_p . Indeed, according to the equation Hagen-Poiseuil, the $\Delta x/A_k$ is proportional with the r_p .

One more time, the result shows that the obtained value of glucose radius and pore radius are not similar between these two processes of calculation. Consequently, to progress in the discussion, it needs to determine the glucose radius by experiment or by the simulation dynamic molecular.

Table 5-16: Estimation of pore radius from glucose rejection according to SK-F + SHP, HD-F and PF-

F model

* estimated by applying SK & SHP model

I (10 ⁻³ .mol.L ⁻¹)	salt	Water /EtOH v/v	r _{p,SK-F+SHP} *	r _{p,HD-F} **	r _{p,PF-F} ***	Δx/Ak _{SK-F+SHP} ****	Δx/Ak _{HD-F} ****	Δx/Ak _{PF-F} ****
			(nm)	(nm)	(nm)	(10 ⁻⁶ .m)	(10 ⁻⁶ .m)	(10 ⁻⁶ .m)
0	without salt	100/0	0.37	0.44	0.43	5	7	7
	salt	70/30	0.38	0.46	0.43	12	18	14
8.6		100/0	0.38	0.45	0.44	6	8	8
		NaCl	90/10	0.38	0.46	0.46	10	15
		70/30	0.39	0.51	0.46	13	23	18
		CaCl ₂	100/0	0.37	0.44	0.44	6	9
		90/10	0.37	0.47	0.46	11	18	17
		70/30	0.38	0.50	0.46	12	26	21
100		100/0	0.39	0.47	0.48	8	12	11
		NaCl	90/10	0.39	0.51	0.51	12	21
		70/30	0.39	0.55	0.49	14	25	18
		CaCl ₂	100/0	0.39	0.48	0.48	8	13
		90/10	0.39	0.48	0.46	15	22	18
		70/30	0.39	0.50	0.47	20	32	26

**obtained by HD-F model

***obtained by PF-F model

****calculated following the Hagen-Poiseuil equation (eq. 5-10)

V. Conclusion

As a general observation, the presence of ethanol, the presence of salt and the nature of salt have no significant impact on the glucose rejection.

Among these three models (SK-F, HD-F, PF-F), the SK-F can fit all filtration results. But the SK-F has more parameters to fit (3 parameters: $k_{\text{glucose,SK-F}}$, $P_{\text{glucose,SK-F}}$, $\sigma_{\text{glucose,SK-F}}$) and therefore, it is hardest to use model results in a subtle and accurate way.

For the HD-F and PF-F, the adjustment is easy (only 2 parameters to fit). But beside the experimental data ($J_{\text{BSG,salt,glucose}}$, $Ret_{\text{exp,glucose}}$), it is necessary to provide value of some physico-chemical parameters of solvent (viscosity) and solute (Stokes radius, molar volume). These parameters are not easy to measure. In most cases, the value of these parameters is taken from the literature and the value may be different between one publication and the other. Consequently, according to chosen value, the value obtained for the adjusted parameters can be different. So for these 2 models, the most difficult is to choose which values used for physico-chemical quantities of solute and solvent. In this study, these 2 models are fitted quite nice for the filtration data. But sometimes, the obtained transfer coefficients do not have any physical meaning. Could it be due to the lack of experimental data?

Finally, it is noted that the reflection coefficient σ or steric partition ϕ which interfere in these used equations have a physical meaning only when r_s is lower or equal to r_p . So, the SK-F, HD-F, PF-F models are only valid for the filtration with solute which has radius r_s is lower or equal to the pore radius r_p .

To improve this modelisation, it needs to experimentally determine the solute radius (partial volume determination using pycnometer) or by a theoretical approach such as the dynamic molecular simulation.

References

- [1] S. Bourgou, R.S. Beji, F. Medini, R. Ksouri, Effet du solvant et de la méthode d'extraction sur la teneur en composés phénoliques et les potentialités antioxydantes d'Euphorbia helioscopia., *J. New Sci.* 28 (2016).
- [2] B. Tylkowski, B. Trusheva, V. Bankova, M. Giamberini, G. Peev, A. Nikolova, Extraction of biologically active compounds from propolis and concentration of extract by nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 348 (2010) 124–130. doi:10.1016/j.memsci.2009.10.049.
- [3] E.M. Tsui, M. Cheryan, Membrane processing of xanthophylls in ethanol extracts of corn, *J. Food Eng.* 83 (2007) 590–595. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.03.041.
- [4] A. Volkov, A. Yushkin, A. Grekhov, A. Shutova, S. Bazhenov, S. Tsarkov, V. Khotimsky, T.J.H. Vlught, V. Volkov, Liquid permeation through PTMSP: One polymer for two different membrane applications, *J. Membr. Sci.* 440 (2013) 98–107. doi:10.1016/j.memsci.2013.03.067.
- [5] A. Buekenhoudt, F. Bisignano, G. De Luca, P. Vandezande, M. Wouters, K. Verhulst, Unravelling the solvent flux behaviour of ceramic nanofiltration and ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 439 (2013) 36–47. doi:10.1016/j.memsci.2013.03.032.
- [6] P. Marchetti, A. Butté, A.G. Livingston, An improved phenomenological model for prediction of solvent permeation through ceramic NF and UF membranes, *J. Membr. Sci.* 415–416 (2012) 444–458. doi:10.1016/j.memsci.2012.05.030.
- [7] J. Geens, B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele, Transport model for solvent permeation through nanofiltration membranes, *Sep. Purif. Technol.* 48 (2006) 255–263. doi:10.1016/j.seppur.2005.07.032.
- [8] J. Labanda, J. Sabaté, J. Llorens, Permeation of organic solutes in water–ethanol mixtures with nanofiltration membranes, *Desalination.* 315 (2013) 83–90. doi:10.1016/j.desal.2012.10.007.
- [9] T.V.N. Nguyen, L. Paugam, A. Szymczyk, M. Rabiller-Baudry, Study of transfer of inorganic salts during nanofiltration in water and water/alcohol mixtures - Part I: background solvent: water/alcohol (methanol, ethanol, isopropanol), *Submitt. J Membr. Sci.* (2018).
- [10] E. Idil Mouhoumed, Études des propriétés de charge et de transport de membranes de nanofiltration, Thèse de l'université de Rennes 1, 2016.
- [11] I.S. Khattab, F. Bandarkar, M.A.A. Fakhree, A. Jouyban, Density, viscosity, and surface tension of water+ethanol mixtures from 293 to 323K, *Korean J. Chem. Eng.* 29 (2012) 812–817. doi:10.1007/s11814-011-0239-6.
- [12] G. Akerlof, Dielectric constants of some organic solvent-water mixtures at various temperatures., *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 4125–4139.
- [13] C.M. Tam, A.Y. Tremblay, Membrane pore characterization—comparison between single and multicomponent solute probe techniques, *J. Membr. Sci.* 57 (1991) 271–287. doi:10.1016/S0376-7388(00)80683-3.
- [14] B. Van der Bruggen, L. Braeken, C. Vandecasteele, Flux decline in nanofiltration due to adsorption of organic compounds, *Sep. Purif. Technol.* 29 (2002) 23–31. doi:10.1016/S1383-5866(01)00199-X.
- [15] J. Shirley, S. Mandale, V. Kochkodan, Influence of solute concentration and dipole moment on the retention of uncharged molecules with nanofiltration, *Desalination.* 344 (2014) 116–122. doi:10.1016/j.desal.2014.03.024.
- [16] W.R. Bowen, A.W. Mohammad, Characterization and Prediction of Nanofiltration Membrane Performance—A General Assessment, *Chem. Eng. Res. Des.* 76 (1998) 885–893. doi:10.1205/026387698525685.

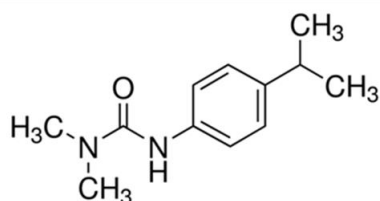
- [17] S.-I. Nakao, S. Kimura, Analysis of solutes rejection in ultrafiltration., *J. Chem. Eng. Jpn.* 14 (1981) 32–37. doi:10.1252/jcej.14.32.
- [18] E. Sjöman, M. Manttari, M. Nystrom, H. Koivikko, H. Heikkilä, Separation of xylose from glucose by nanofiltration from concentrated monosaccharide solutions, *J. Membr. Sci.* 292 (2007) 106–115. doi:10.1016/j.memsci.2007.01.019.
- [19] N. Mogi, E. Sugai, Y. Fuse, T. Funazukuri, Infinite Dilution Binary Diffusion Coefficients for Six Sugars at 0.1 MPa and Temperatures from (273.2 to 353.2) K, *J. Chem. Eng. Data.* 52 (2007) 40–43. doi:10.1021/je0601816.
- [20] P.G. Merzlyak, L.N. Yuldasheva, C.G. Rodrigues, C.M.M. Carneiro, O.V. Krasilnikov, S.M. Bezrukov, Polymeric Nonelectrolytes to Probe Pore Geometry: Application to the α -Toxin Transmembrane Channel, *Biophys. J.* 77 (1999) 3023–3033. doi:10.1016/S0006-3495(99)77133-X.
- [21] M.P.J. Dohmen, A.M. Pereira, J.M.K. Timmer, N.E. Benes, J.T.F. Keurentjes, Hydrodynamic Radii of Polyethylene Glycols in Different Solvents Determined from Viscosity Measurements, *J. Chem. Eng. Data.* 53 (2008) 63–65. doi:10.1021/je700355n.
- [22] N. García-Martín, V. Silva, F.J. Carmona, L. Palacio, A. Hernández, P. Prádanos, Pore size analysis from retention of neutral solutes through nanofiltration membranes. The contribution of concentration–polarization, *Desalination.* 344 (2014) 1–11. doi:10.1016/j.desal.2014.02.038.
- [23] T. Shibusawa, Relation between molecular size and diffusivity for acid dyes, disperse dyes and their model compounds in aqueous solution., *Seni Gakkaishi.* 43 (1987) 401–415. doi:10.2115/fiber.43.8_401.
- [24] I. Musbah, D. Cicéron, A. Saboni, S. Alexandrova, Characterization of nanofiltration membranes :pore radius estimation using two models, *J. Chem. Technol. Metall.* 49(5) (2014) 435–441.
- [25] O.G. Nik, A. Moheb, T. Mohammadi, Separation of Ethylene Glycol/Water Mixtures using NaA Zeolite Membranes, *Chem. Eng. Technol.* 29 (2006) 1340–1346. doi:10.1002/ceat.200500276.
- [26] K. Fuchs, U. Kaatze, Molecular Dynamics of Carbohydrate Aqueous Solutions. Dielectric Relaxation as a Function of Glucose and Fructose Concentration, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 2036–2042. doi:10.1021/jp0030084.
- [27] S. Shamil, G.G. Birch, S. Njoroge, Intrinsic viscosities and other solution properties of sugars and their possible relation to sweetness, *Chem. Senses.* 13 (1988) 457–461. doi:10.1093/chemse/13.3.457.
- [28] J.L. Neal, D.A.I. Goring, Volume-temperature relations of hydrophobic and hydrophilic nonelectrolytes in water, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 658–664. doi:10.1021/j100698a030.
- [29] S.E. Kemp, G.G. Birch, M.O. Portmann, M. Mathlouthi, Intrinsic viscosities and apparent specific volumes of amino acids and sugars. ‘Effective size’ and taste of sapid molecules, *J. Sci. Food Agric.* 51 (1990) 97–107. doi:10.1002/jsfa.2740510110.
- [30] K. Chitumbo, W. Brown, The separation of oligosaccharides on cellulose gels, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* 36 (2007) 279–292. doi:10.1002/polc.5070360120.
- [31] T.V.N. Nguyen, L. Paugam, A. Szymczyk, M. Rabiller-Baudry, Study of transfer of inorganic salts during nanofiltration in water and water/alcohol mixtures - Part II: inorganic salts (NaCl, CaCl₂) transfer in ethanol and isopropanol., *Submitt. J Membr. Sci.* (2018).
- [32] S.-I. Nakao, S. Kimura, Models of membrane transport phenomena and their applications for ultrafiltration data., *J. Chem. Eng. Jpn.* 15 (1982) 200–205. doi:10.1252/jcej.15.200.
- [33] S. Nakao, Determination of pore size and pore size distribution, *J. Membr. Sci.* 96 (1994) 131–165. doi:10.1016/0376-7388(94)00128-6.

- [34] P. Silva, A.G. Livingston, Effect of solute concentration and mass transfer limitations on transport in organic solvent nanofiltration — partially rejected solute, *J. Membr. Sci.* 280 (2006) 889–898. doi:10.1016/j.memsci.2006.03.008.
- [35] Z.V.P. Murthy, S.K. Gupta, Estimation of mass transfer coefficient using a combined nonlinear membrane transport and film theory model, *Desalination.* 109 (1997) 39–49. doi:10.1016/S0011-9164(97)00051-9.
- [36] J. Luo, Y. Wan, Effects of pH and salt on nanofiltration—a critical review, *J. Membr. Sci.* 438 (2013) 18–28. doi:10.1016/j.memsci.2013.03.029.
- [37] A. Bouchoux, H. Roux-de Balman, F. Lutin, Nanofiltration of glucose and sodium lactate solutions : variations of retention between single- and mixed-solute solutions, *J. Membr. Sci.* 258 (2005) 123–132. doi:10.1016/j.memsci.2005.03.002.
- [38] G. Bargeman, J.M. Vollenbroek, J. Straatsma, C.G.P.H. Schroën, R.M. Boom, Nanofiltration of multi-component feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention, *J. Membr. Sci.* 247 (2005) 11–20. doi:10.1016/j.memsci.2004.05.022.
- [39] A. Azais, J. Mendret, E. Petit, S. Brosillon, Evidence of solute-solute interactions and cake enhanced concentration polarization during removal of pharmaceuticals from urban wastewater by nanofiltration, *Water Res.* 104 (2016) 156–167. doi:10.1016/j.watres.2016.08.014.
- [40] R. Boussahel, A. Montiel, M. Baudu, Effects of organic and inorganic matter on pesticide rejection by nanofiltration, *Desalination.* 145 (2002) 109–114. doi:10.1016/S0011-9164(02)00394-6.

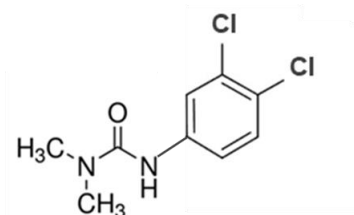
Chapitre 6

Study of transfer of pesticides during nanofiltration in water and water/alcohol mixtures

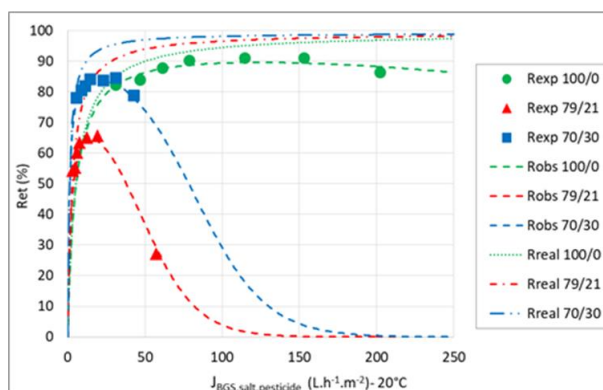
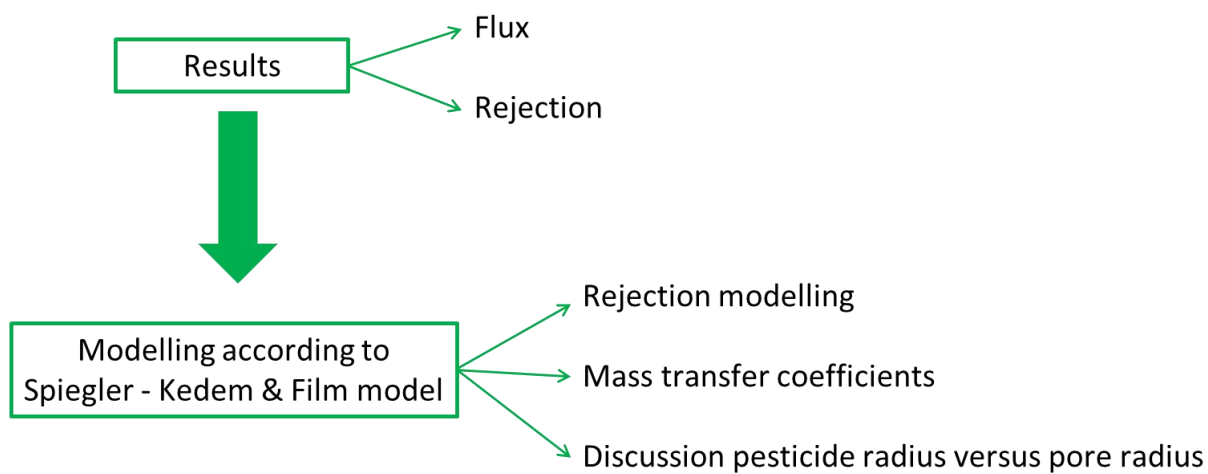
Graphical abstract



Isoproturon, $M = 206 \text{ g.mol}^{-1}$



Diuron, $M = 233 \text{ g.mol}^{-1}$



I. Introduction

The quality and efficiency of bio-resourced components extraction depend on the used solvent. Water/alcohol mixtures allow to refine the extractions and can sometimes be optimal, for example, the extraction of polyphenols, phenolic acids and flavonoids [1,2], extraction of corn xanthophylls [3]. For instance, less polar compounds can be extracted by ethanol than by pure water. Complementary separations thanks to nanofiltration could be used to purify/concentrate the target extracted components. Whereas NF in aqueous media is nowadays quite well understood, very few studies have been published dealing with NF in water/alcohol mixtures.

In this study, the two pesticides used are diuron and isoproturon. They are widely used as plant-protecting agents in modern agriculture. They have moderate solubility in water and are identified as micro pollutants in the aquatic environment. The traditional method for pesticide removal is activated carbon filtration [4]. Although this method is effective, it is expensive due to the activated carbon regeneration. Over the past two decades, membrane processes and particularly nanofiltration have been studied as a potential way of pesticide removal [5].

So, the solution during the extraction/purify/concentrate process to obtain target molecule might contain pesticides. NF could be a good choice to obtain the target molecule and eliminate the pesticide.

As our knowledge, until now, the nanofiltration of pesticide is only studied in water. Therefore, it exists many studies in this solvent and the transfer mechanism well understands. Researchers generally agree that size exclusion is the most important mechanism of pesticide retention. For the pesticide have high dipole moment, the rejection is not only affected by size exclusion but it is also influenced by polar interactions between solutes and membrane surface. In general, polar interaction is important for membranes with an average pore size larger than the size of solute to be retained [6]. Other parameters, such as acid dissociation constant (pKa) and hydrophobicity/hydrophilicity ($\log K_{ow}$) also influent on their rejection [7]. Many researches have shown that the rejection of pesticides can be influenced by the presence of inorganic salts in the feed solution due to the interactions between the ions and the membrane surfaces. At high ionic strength, the ion of salt could screen the charge in the membrane pore which makes the electrostatic forces inside the membrane might be reduced. Consequently, the apparent size of the pores might also reduce. This phenomenon is called pore shrinking which leads to reduced membrane permeability; consequently, a better rejection of pesticides could be observed.

To develop new applications and/or improve the quality of extracts, it is thus necessary to better understand the impact of alcohols on the transfer mechanisms of neutral and charged solutes and on the performances of the NF process. The objective of this work is to study the transfer of inorganic solute (diuron, isoproturon) in water/alcohol to compare with which in water. The effect of solute, the effect of feed composition (solute alone and mixture of two solutes), the effect of ionic environment in the different solvent on the permeate flux and pesticide rejection is investigated with the membrane NF 270.

II. Experimental

II.1. Pilot and membrane

A cross-flow filtration pilot was used in this study. It is an assembly of a Millipore Proscale pilot and a plate and frame filtration cell (SEPA CF II, Osmonics, USA) (**Fig. 6-1**). The membrane used was a NF 270 (polypiperazine amide, MWCO 180 g.mol⁻¹) from Dow FilmTec (USA).

Standard conditions of filtration were set at a temperature of 20 ± 1 °C with a range of transmembrane pressures (TMP) between 4 and 28 bar.

A spacer (Osmonics) of 47 mil type was inserted in the liquid channel on the retentate/feed side to create local turbulences in order to be as close as possible to hydrodynamic conditions commonly encountered in a spiral module. The recirculation feed flow rate was set at 325 ± 5 L.h⁻¹ inducing an estimated cross-flow velocity in the free liquid channel of 0.50 ± 0.01 m.s⁻¹ (taking into account the spacer in the hydraulic diameter calculation).

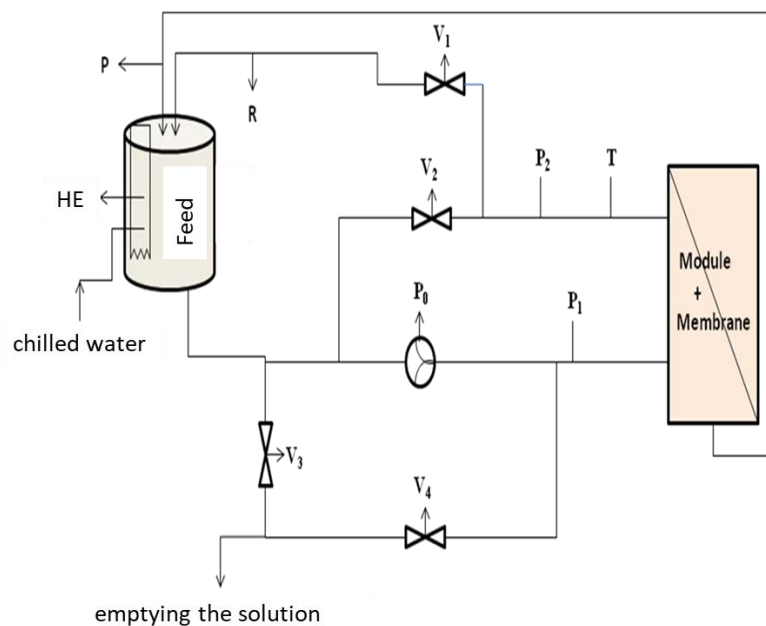


Fig. 6-1: Schematic diagram of the nanofiltration pilot [8] (R: retentate; P: permeate; V1, V2: pressure control valves; V3, V4: purge valves; P1, P2: pressure sensors; T: temperature sensor; P0: pump; HE: heat exchanger)

II.2. Filtered solutions

NF was carried out with the two pesticides (diuron 20×10^{-6} mol.L⁻¹ and isoproturon 20×10^{-6} mol.L⁻¹) (single or mixed solutions) in water, water/ethanol (70/30 v/v) and water/isopropanol (79/21 v/v) with two inorganic salts (NaCl 8.6×10^{-3} mol.L⁻¹ and CaCl₂ 2.9×10^{-3} mol.L⁻¹, both corresponding to the same ionic strength $I = 8.6 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹). The background solvents (BGSS) are prepared by mixing

water previously demineralized and 1 μm filtered and the corresponding alcohol. The quality of the used compounds is given in **Table 6-1**. The properties of water/alcohol mixtures are given in **Table 6-2**. The properties of pesticides are given in **Table 6-3**.

Table 6-1: Quality of alcohols, salts and neutral organic solutes

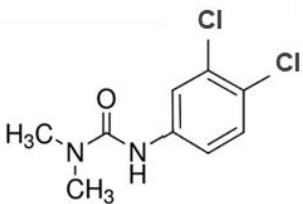
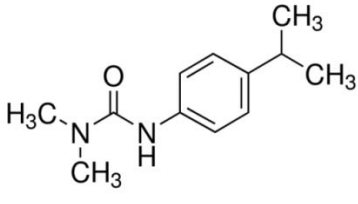
Compound	Provider	Molecular weight ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Purity (%)
Ethanol	VWR	46.07	96*
Isopropanol	Sigma-Aldrich	60.01	99.5*
NaCl	Fisher Scientific	58.44	99.74
$\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck	147.02	≈ 100
Diuron	Sigma-Aldrich	233.09	pa
Isoproturon	Sigma-Aldrich	206.28	pa

*Solvent content small amount of water

Table 6-2: Properties of background solvent (BGS) at 20°C: viscosity η_{BGS} , relative dielectric constant $\epsilon_{r,\text{BGS}}$, density ρ_{BGS} , Hansen-Hildebrand solubility parameter δ_{BGS} , details of calculations were reported in [9].

BGS composition	[alcohol] ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	η_{BGS} ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	$\epsilon_{r,\text{BGS}}$ (-)	ρ_{BGS} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	δ_{BGS} ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$) ^{1/2}
Water	0	1.005 [10]	80.37 [11]	0.999 [10]	47.8 [12]
Water/isopropanol 79/21 v/v	2.78	2.313 [13]	66.76 [10]	0.954	42.67
Water/ethanol 70/30 v/v	5.15	2.313 [10]	64.71 [10]	0.937	41.5

Table 6-3: Properties of diuron and isoproturon (Stokes radius r_s , dipole moment μ , hydrophobicity/hydrophilicity $\log K_{ow}$, Hildebrand solubility parameter δ)

Compound	Diuron	Isoproturon
Molecular formula	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O
Chemical structure		
Solubility in water at 20°C (mg.L ⁻¹)	42 [14]	55 [14]
r_s (nm)	0.39 [14]	0.40 [14]
μ (D)	5.87 [15] 7.55 [16]	3.31 [15] 3.46 [17]
pK _a	3.7 [18]	No dissociation [17]
$\log K_{ow}$	2.78 [15]	2.32 [15] 2.18 [17]
δ (J.cm ⁻³) ^{1/2}	24.7 [19]	21.0 [19]

II.3. Analyses and rejection calculations

Alcohols were quantified by HPLC with an accuracy better than 5%, allowing to determine their rejection with an accuracy better than 10% [9].

Inorganic salts were quantified by conductimetry with an accuracy of 1%, allowing to determine their rejection with an accuracy better than 2%.

Pesticide (single solution) is analyzed by UV spectrometer (JASCO-V360) with accuracy 5%. The maximum absorbent of diuron and isoproturon is at 248 nm and 240 nm, respectively.

These pesticides were quantified by HPLC-UV with an accuracy better than 5% using a column filled with deactivated silica (BDS HYPERSIL C18, 5 μ M, 4.6 mm x 250 m i.d. x L, Thermo Fisher Scientific). The isocratic elution was achieved by ultra-pure water/methanol mixture 50/50 v/v at room temperature and 1.3 mL.min⁻¹. 20 μ L sample volumes of 0.45 μ m filtered retentate or permeate were injected (in this condition, there is no evaporation of alcohol during the analysis). Detection was achieved by a UV detector (UV6000LP) at 240 nm.

These analyses allowed to determine the experimental pesticide rejection (Ret_{exp}) with an accuracy better than 10% by the following relation:

$$Ret_{exp} = 100 \times \left(1 - \frac{C_p}{C_r}\right) \quad (\text{eq. 6-1})$$

With:

C_p and C_r the neutral solute concentration in the permeate and in the retentate, respectively.

II.4. Calculations for modelling of the rejections

Regardless of the membrane structure the rejection is partly controlled by the driving forces in the concentration polarisation layer and the driving forces acting at the membrane wall and inside the membrane structure: convection and/or diffusion, electrostatic interactions, dielectric exclusion, etc.

The transport in the concentration polarisation (CP) layer was assumed to be based on (convection + diffusion) and was described with respect to the film theory. The irreversible thermodynamic approach allows to describe the transfer in the membranes and requires no assumption on the membrane structure. In our previous study, the coupled of irreversible thermodynamic and film model succeeded to model the alcohols, salts and neutral organic solutes (glycol, glucose, PEG200, PEG400) transfer [9,20,21]. So, *a priori* it was evidenced to be adapted the irreversible thermodynamic approach to model the transfer of pesticide.

II.4.1. Film model to describe the transport in the polarisation layer

The existence of concentration polarisation, if any, will increase the concentration of solute at the membrane wall, changing the concentration in bulk (C_b) for a greater value (C_m) that was calculated by using the film theory.

The existence of few concentration polarisation was already evidenced for the alcohol present in the studied BGSs, for salt and neutral organic solutes of previous study [9,20,21], but explanation of flux decrease required to take it into account. The same phenomenon can reasonably be expected for neutral solutes. If any polarisation existed, the concentration of solute at the membrane wall increased from the concentration in bulk to a greater value that was calculated by using the film theory:

$$C_{m,pesticide} - C_{p,pesticide} = (C_{b,pesticide} - C_{p,pesticide}) \times \exp\left(\frac{J_{BGS,pesticide}}{k_{F,pesticide}}\right) \quad (\text{eq. 6-2})$$

With:

$C_{m,pesticide}$: concentration of pesticide at the membrane wall

$J_{BGS,pesticide}$: permeate flux in the solution of pesticide in BGS

$C_{p,pesticide}$: concentration of the pesticide in the permeate

$C_{b,pesticide}$: concentration of the pesticide in the retentate

$k_{F,pesticide}$: mass transfer coefficient of pesticide in the concentration polarisation layer.

Consequently, the observed (or experimental) rejection ($Ret_{obs,pesticide}$) can be expressed as a function of the real rejection ($Ret_{real,pesticide}$):

$$Ret_{obs,pesticide} = \frac{Ret_{real,pesticide}}{(1 - Ret_{real,pesticide}) \times \exp\left(\frac{J_p}{k_F}\right) + Ret_{real,pesticide}} \quad (\text{eq. 6-3})$$

With:

$$Ret_{real,pesticide} = 1 - \frac{C_{p,pesticide}}{C_{m,pesticide}} \quad (\text{eq. 6-4})$$

When $k_{F,pesticide}$ increased, the concentration polarisation decreased. Consequently, the gap between the real rejection and the observed rejection decreases.

II.4.2. Transfer according to the Spiegler & Kedem (SK) model

The Spiegler & Kedem (SK) model was previously developed on the basis of the irreversible thermodynamic to describe transfer in aqueous RO. In this model, the membrane is considered as a black box. This means that neither parameter describing the membrane structure was required nor detailed transfer mechanism inside the membrane. This allowed then users to apply this model either (1) to dense membrane as in RO in which only diffusion is expected to be involved in the membrane or (2) to slightly porous membrane in which a combination of at least convection + diffusion but also others physico-chemical interactions could play a role. The SK equation has often been used in literature to describe the transfer of neutral solutes in aqueous solution in NF by a combination of convection and diffusion.

According to the SK-model, the real rejection was calculated by the following equation:

$$Ret_{real,pesticide,SK} = \sigma_{SK} \times \frac{1 - \exp\left[\left(\sigma_{pesticide,SK} + 1\right) \times \frac{J_{BGS,pesticide}}{P_{pesticide,SK}}\right]}{1 - \sigma_{pesticide,SK} \times \exp\left[-\left(1 - \sigma_{pesticide,SK}\right) \times \frac{J_{BGS,pesticide}}{P_{pesticide,SK}}\right]} \quad (\text{eq. 6-5})$$

With:

$\sigma_{pesticide,SK}$: reflection coefficient of the pesticide by the membrane.

$P_{pesticide,SK}$: pesticide permeability in the membrane.

According to **eq. 6-5**, the real rejection ($Ret_{real,pesticide,SK}$) is maximum and equal to $\sigma_{pesticide,SK}$ when the flux tends to infinite.

To give a physical meaning and interpret $\sigma_{pesticide,SK}$ and $P_{pesticide,SK}$, several models were previously proposed. It is the case of the Steric-Hindrance Pore (SHP) model providing a description for a porous membrane [22] and that was used in the present study.

SHP model considers that during the transport, a neutral solute has certain steric hindrance and interactions with the pore wall. Whereas, a solute with the same size as the pore size would be completely rejected, a solute smaller than the pore would be partially retained due to these effects. The reflection coefficient, σ_{SHP} , was then calculated by **eq. 6-6** allowing the determination of the membrane pore radius (knowing that of the solute).

$$\sigma_{pesticide,SHP} = 1 - \left(1 + \frac{16r_{s,pesticide}^2}{9r_p^2}\right) \times \left(1 - \frac{r_{s,pesticide}}{r_p}\right)^2 \times \left[2 - \left(1 - \frac{r_{s,pesticide}}{r_p}\right)^2\right] \quad (\text{eq. 6-6})$$

With:

r_p : average membrane pore radius

$r_{s,pesticide}$: pesticide radius (Table 6-3).

In presence of concentration polarisation, the real rejection ($Ret_{real,pesticide,SK-F}$) was calculated by combination of the equations of SK and film models. The fitting parameters (Table 6-4) were adjusted to ensure that the calculated observed rejections (obtained by the film model equation, eq. 6-3) in which the used real rejection was those obtained from the SK, equation (eq. 6-5) as close as possible to the experimental rejections (Table 6-4).

Table 6-4: Parameters required for calculations by the different models

Models	Entry		Fitting parameters (Excel solver)	Other obtained parameters
	literature data	experimental data		
SK-F* + SHP**	$r_{s,pesticide}$	$Ret_{exp,pesticide}$, $J_{BGS,pesticide}$	$k_{pesticide,SK-F}$, $P_{pesticide,SK-F}$, $\sigma_{pesticide,SK-F}$	$Ret_{real,pesticide,SK-F}$, $Ret_{obs,pesticide,SK-F}$, $r_p, \Delta x/A_k$

* Spiegler & Kedem + Film, ** Steric Hindrance pore

If there is the presence of salt during the pesticide NF, the $J_{BGS,pesticide}$ in these equation before is replaced by $J_{BGS,salt,pesticide}$

II.4.3. Polarisation layer

The thickness of the polarisation layer of the pesticide ($\delta_{CP,pesticide}$) can be calculated according to the film theory by the following equation:

$$\delta_{CP,pesticide} = D_{BGS,pesticide} / k_{F,pesticide} \quad (\text{eq. 6-7})$$

With:

$\delta_{CP,pesticide}$: the thickness of the polarisation layer of the pesticide

$D_{BGS,pesticide}$: diffusion coefficient of the pesticide in BGS is calculated following the Stokes equation (eq. 6-8)

$$D_{BGS,pesticide} = \frac{k_B \times T}{6 \times \pi \times \eta_{BGS} \times r_{s,pesticide}} \quad (\text{eq. 6-8})$$

With:

k_B : Boltzmann constant ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

T: temperature

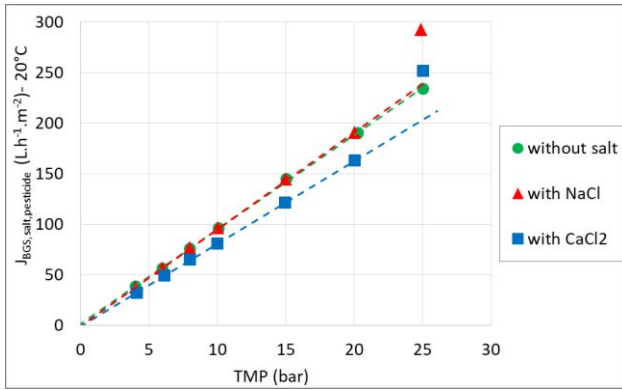
III. Experimental results and discussion

In order to provide some understanding about the mechanisms of transfer of organic solute model in the water/alcohol mixture, the two pesticides (diuron and isoproturon, single or mixed) are filtered in water, water/ethanol 70/30 and water/isopropanol 79/21 without or with the presence of inorganic salt (NaCl, CaCl₂). In this section, the experimental results are given, either the fluxes or the experimental rejections.

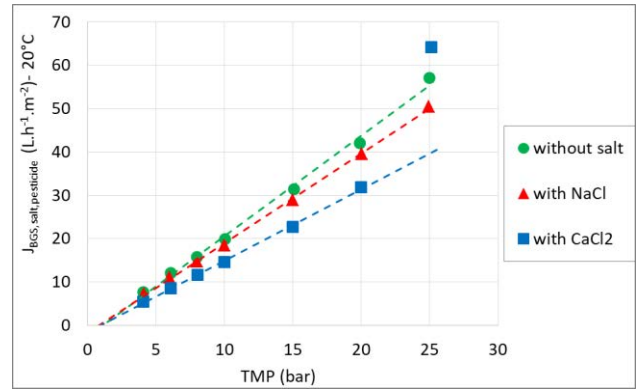
The content of alcohol (ethanol and isopropanol) is chosen to have the same viscosity in the two mixtures which help to reduce the variation and make it easy to comparing the transfer in different solvents. Following the literature, the concentration of pesticide does not influence on their rejection [14]. Consequently, in this study, the concentration of pesticide is fixed at $20 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ of each pesticide. The filtration pressure varies between 4 and 25 bar which gives the flux range for each solvent as follows, in water: $J_{BGS,salt,pesticide} = 31\text{-}292 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, in water/isopropanol 79/21: $J_{BGS,salt,pesticide} = 3\text{-}57 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, in water/ethanol 70/30: $J_{BGS,salt,pesticide} = 5\text{-}77 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

III.1. Flux

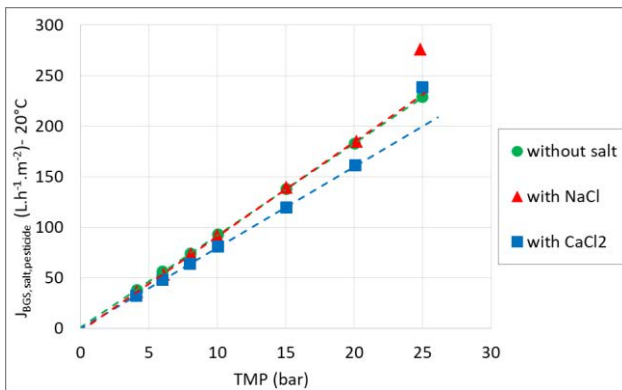
Fig. 6-2 shows the flux decrease slightly due to the presence of salt during NF of pesticide (single solution) in different BGSs. **Fig. 6-3** shows the flux decrease due to the presence of alcohol during NF of pesticide in different BGSs. At ionic strength constant ($I = 0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ or $8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), the flux decreased in water/ethanol 70/30 v/v and in water/isopropanol 79/21 v/v compared to the flux in water. These results is in good agreement with our previous study (see previous chapters) [9,20,21].



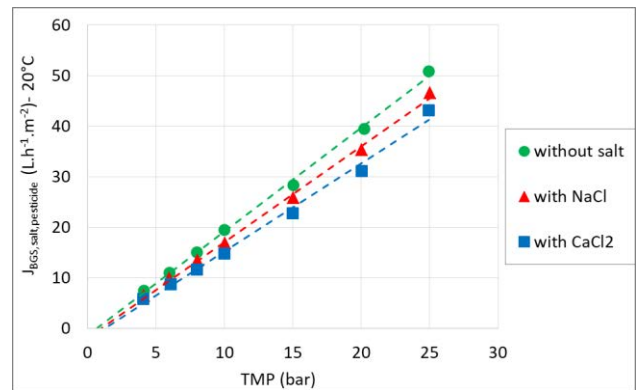
(a) diuron in water



(c) diuron in water/ethanol 70/30 v/v

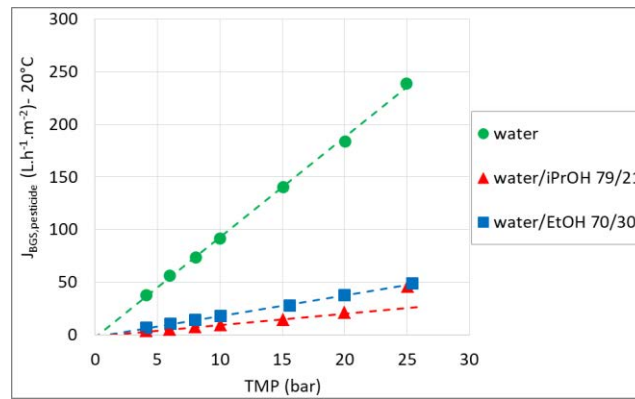


(b) isotroturon in water

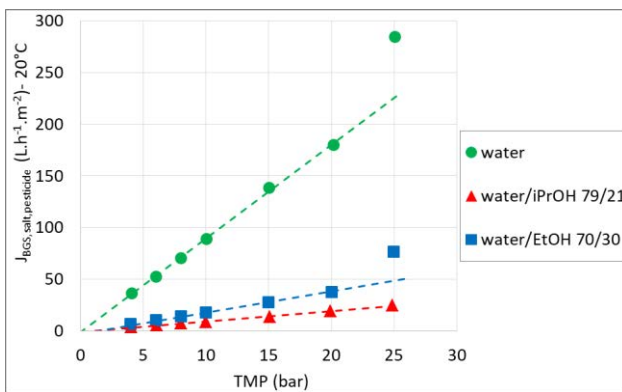


(d) isotroturon in water/ethanol 70/30 v/v

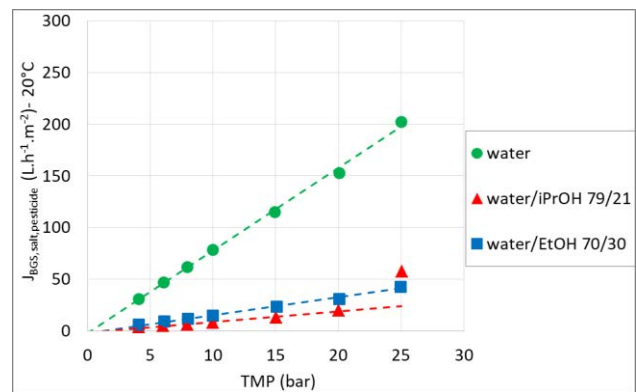
Fig. 6-2: Experimental flux ($J_{BGS,salt,pesticide}$) during NF of pesticide (single solution) in standard conditions



(a) without salt



(b) with NaCl: I = 8.6x10⁻³ mol.L⁻¹

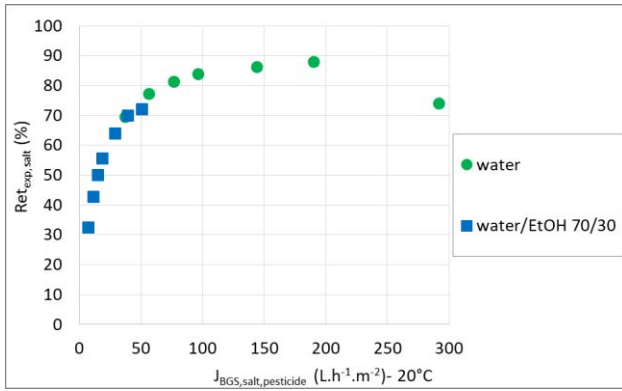


(c) with CaCl₂: I = 8.6x10⁻³ mol.L⁻¹

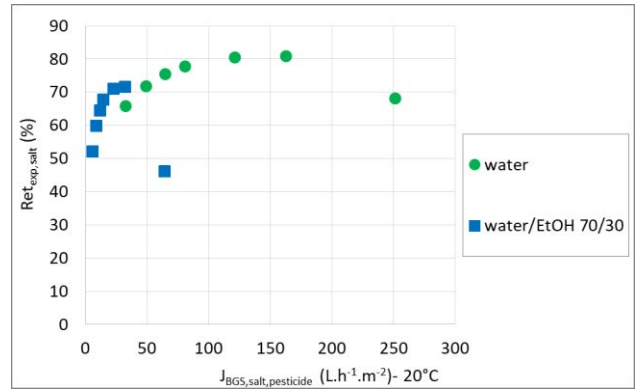
Fig. 6-3: Experimental flux ($J_{BGS,salt,pesticide}$) during NF of pesticide (mixed solution) in standard conditions

III.2. Rejection of salts

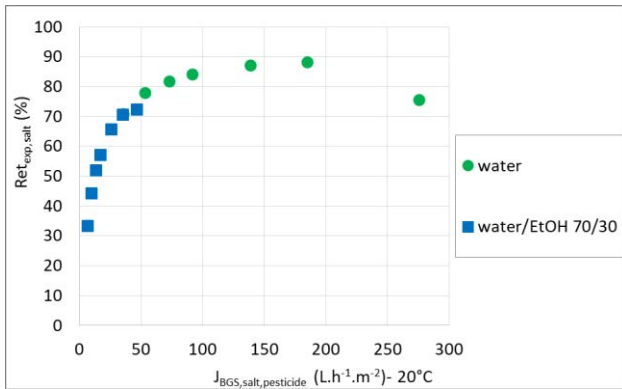
Fig. 6-4 and 6-5 depict the experimental rejections of salt ($Ret_{exp,salt}$) versus the permeate flux in water/alcohol mixtures as function of flux. In the same BGS, the presence of pesticide does not affect salt rejection which is mainly governed by electrostatic effects. This result is in good agreement with the results obtained with the ceramic membrane [23] and with a polyamide NF membrane [24,25]. With the same presence of pesticide, the change of BGS does not have significant impact on the salt rejection.



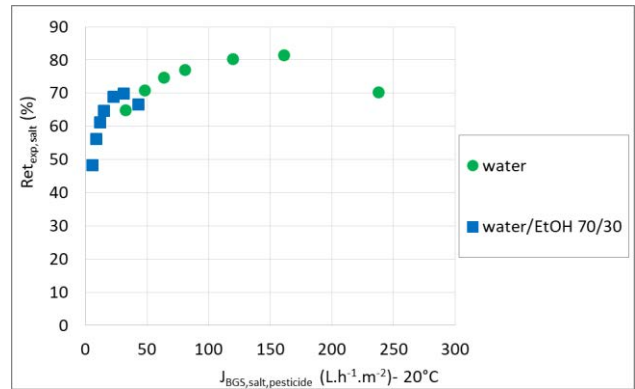
(a) NaCl with diuron



(c) CaCl₂ with diuron

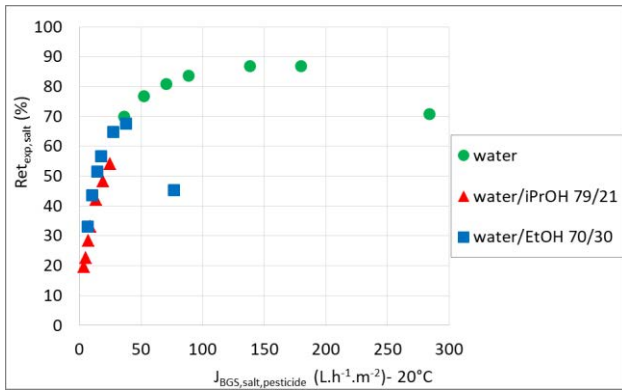


(b) NaCl with isotoproturon

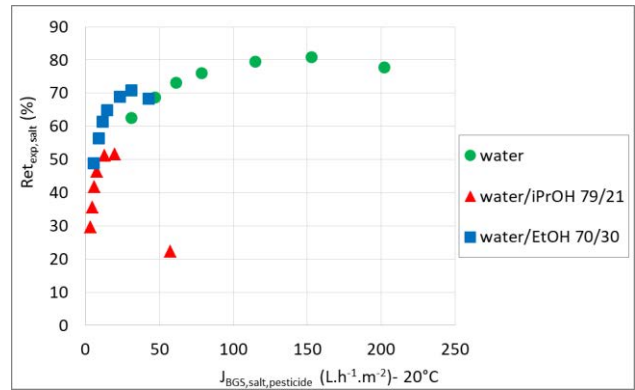


(d) CaCl₂ with isotoproturon

Fig. 6-4: Experimental rejection of salt ($Ret_{exp,salt}$) with the presence of pesticide in single solution during NF in standard conditions



(a) NaCl in BGSs with pesticide



(b) CaCl₂ in BGSs with pesticide

Fig. 6-5: Experimental rejection of salt ($Ret_{exp,salt}$) with the presence of pesticide in mixed solution during NF in standard conditions

III.3. Rejection of pesticides

Fig. 6-6 and 6-7 depict the experimental rejections of pesticide ($Ret_{exp,pesticide}$) (single solution or mixed solution) versus the permeate flux in water/alcohol mixtures as function of flux.

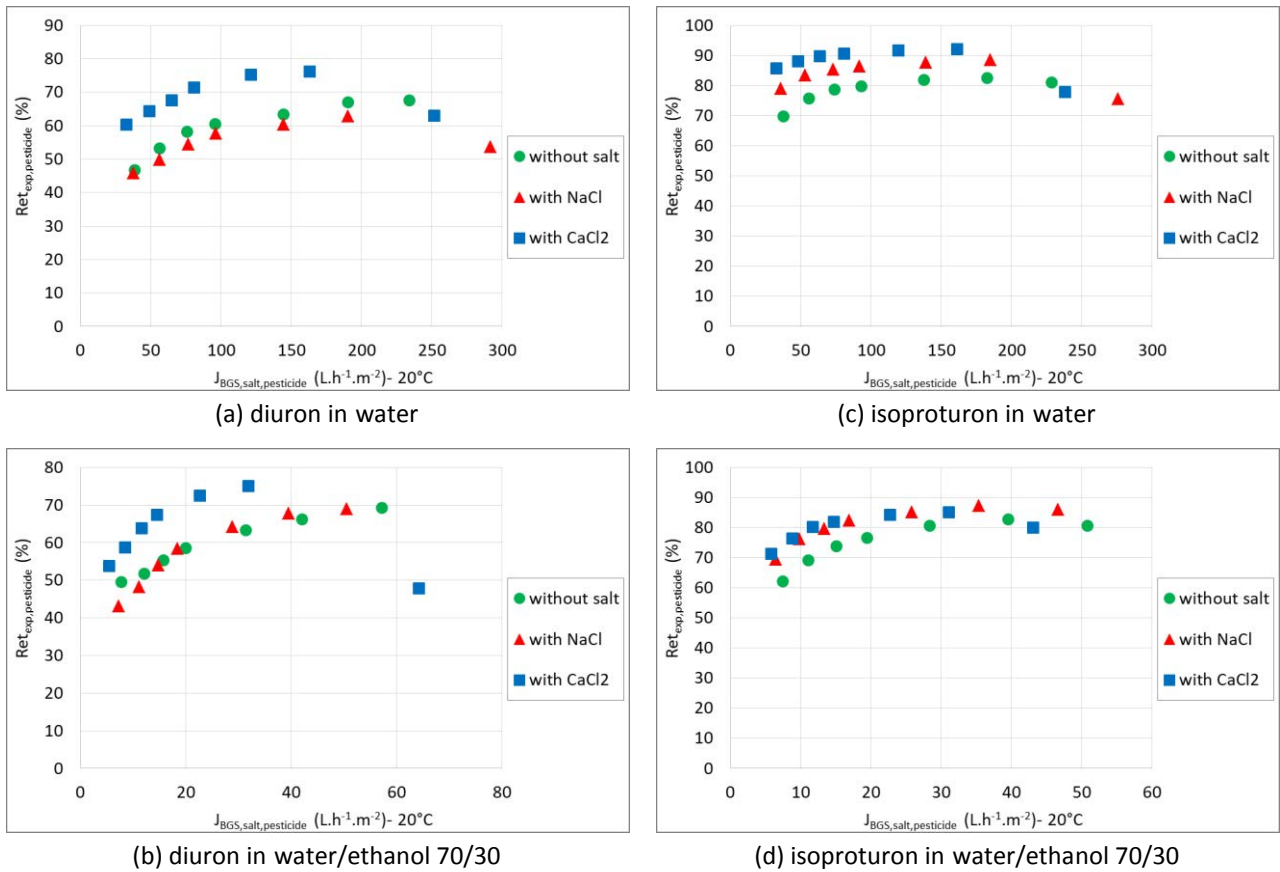


Fig. 6-6: Experimental rejection of pesticide in single solution ($Ret_{exp,pesticide}$) during NF in standard conditions

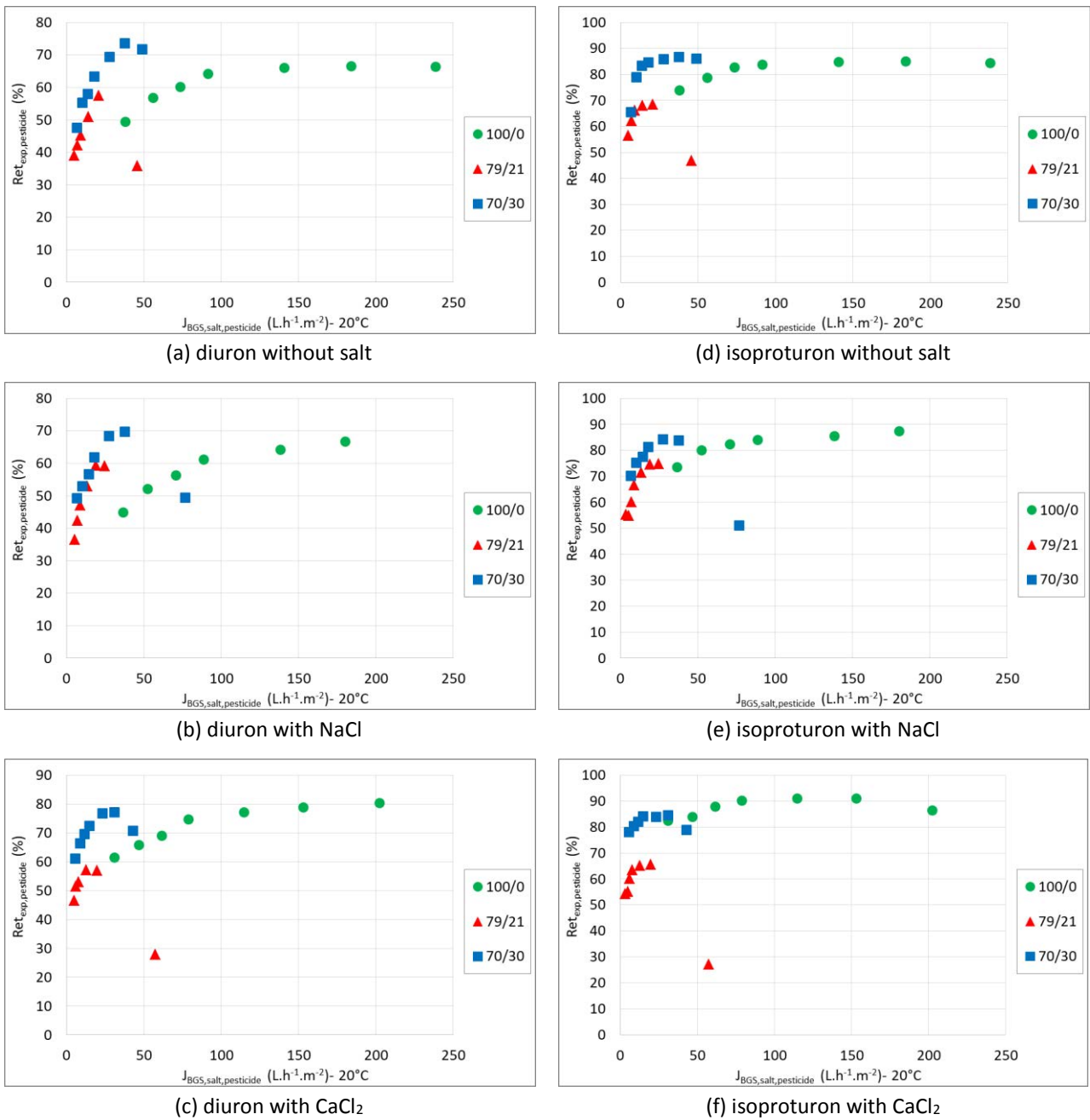


Fig. 6-7: Experimental rejection of pesticide in mixed solution ($Ret_{exp,pesticide}$) during NF in standard conditions

As showed in these figures, the rejection of isotroturon is always higher than the rejection of diuron although they have a similar molecular mass ($M_{diuron} = 233 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{isotroturon} = 206 \text{ g.mol}^{-1}$). The maximal experimental rejection of pesticide in water is similar with which in water/ethanol 70/30 and higher than which in water/isopropanol 79/21. The maximal experimental rejection is 78% for diuron and 90% for isotroturon. It is a surprise because these values are lower than the rejection of glucose who has a molecular mass higher in the previous study [21].

Comparing the Fig. 6-6 with Fig. 6-7, the presence of pesticide (single or mixed) in the solution does not have significant impact on the pesticide rejection. Fig. 6-6 shows that the impact of salt on the

pesticide rejection is different in different BGS and depends on the salt nature. **Fig. 6-7** shows the presence of alcohol has significant impact on the pesticide rejection. The concentration polarisation (the drop of retention) comes soon with the filtration in water/isopropanol at very low flux, and then with the filtration in water/ethanol and finally with the filtration in water. In fact, in the previous study, we showed that isopropanol is more retained than ethanol for the membrane NF 270. In addition, the diffusion of isopropanol is lower than ethanol at the same viscosity (in this case $\eta=2.313$ mPa.s), because the radius stokes of isopropanol is higher than that of ethanol. So that the same convection, there is more molecule cumulate at the membrane surface in case of water/isopropanol than water/ethanol, which might explained the different of rejection drop observed.

The detail is explained in these next paragraphs.

III.3.1. Comparing the pesticide rejection in different background solvents

As shown in the **Fig. 6-7**, for the transmembrane pressure varies between 4 and 25 bar, the form of experimental rejection is different in the different solvent which indicates the transfer mechanism could be different. Indeed, in water, the rejection of pesticide reaches a plateau. At low flux, the rejection increase, the diffusion predominates. At high flux (the plateau), the convection and the diffusion balanced more or less equally. But in water/alcohol mixture, the rejection is a bell curve. At low flux, the rejection increases, the diffusion predominates. And then, the rejection reaches the maximal when the convection and the diffusion have the same portion. Finally, the rejection decreases, which means the convection predominates the transfer.

To compare the transfer between the different solvents, it has to regard at the same flux (same convection). As the flux varied differently between the different solvent, in order to compare the rejection of pesticide between the different essays, we choose the flux $J_{BSG,salt,pesticide} = 35 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (**Table 6-5**).

Table 6-5: Pesticide rejection (%) during the NF of pesticide mixed at $J_{BSG,salt,pesticide} = 35 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$

	Without salt		With NaCl		With CaCl ₂	
	Diuron	Isoproturon	Diuron	Isoproturon	Diuron	Isoproturon
water	48.0	72.9	45.2	73.0	61.6	83.6
water/iPrOH 79/21	45.6	57.9	60.4	75.7	47.9	52.3
water/EtOH 70/30	70.5	86.8	65.6	78.53	74.2	81.8

At chosen flux $J_{BSG,salt,pesticide} = 35 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, the transfer mechanism is different in the different solvents at the same convection (same flux). Indeed, at this flux ($J_{BSG,salt,pesticide} = 35 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$), in water, the rejection is increasing, the diffusion is predominant. When the diffusion is predominant, the

selectivity is principal based on the solubility of solute in the membrane [26]. In the water/isopropanol 79/21, the rejection is decreasing, the convection is predominant. When the convection is predominant, the selectivity is principal based on the size of solute [26]. In the water/ethanol 70/30, the rejection is maximal, the convection and the diffusion have the same portion.

Comparing the rejection of pesticide in water/ethanol and in water, for each pesticide, in general, their rejection in water/ethanol 70/30 mixture is higher than that in water (independent the presence of salt). This different may be explained through the following hypothesis. As showed in the **Table 6-6**, the water/ethanol mixture has higher affinity with the membrane ($|\delta_{\text{water/ethanol}} - \delta_{\text{membrane}}| = 15.3$) than that of water with the membrane ($|\delta_{\text{water}} - \delta_{\text{membrane}}| = 21.6$). So the water/ethanol can pass through the membrane better than water. Consequently, at the same flux permeate which is equal to the sum of flux of solvent and flux of solute pass through the membrane, the flux of solvent in case of water/ethanol would be higher than in case of water. As the flux permeate is the same, the flux of solute in case of water/ethanol would be lower than in case of water which makes decreasing the concentration of solute in the permeate. So the rejection is higher in case of filtration in water/ethanol than in water. Especially for diuron, the different is more highlighted than isoproturon. It might be due to the high rejection of isoproturon. Isoproturon reaches already maximal rejection in water at this flux $J_{\text{BSG,salt,pesticide}} = 35 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, so it cannot reach a higher rejection in water/ethanol as it have to.

What is surprised is the rejection of pesticide in water/isoproturon is lower than that in water. Despite water/ethanol and water/isopropanol have similar properties, the rejection of pesticides in these two solvents do not have the same trend. The water/isopropanol mixture has also higher affinity with the membrane ($|\delta_{\text{water/isopropanol}} - \delta_{\text{membrane}}| = 16.5$) than that of water with the membrane ($|\delta_{\text{water}} - \delta_{\text{membrane}}| = 21.6$) (**Table 6-6**). Normally, the transfer of water/isoproturon is easier than water which leads to higher rejection in water/isoproturon than in water. But, the results showed that the rejection of each pesticide in water/isopropanol 79/21 mixture is lower than that in water. It might have another transfer mechanism for the solvent which has an important role on the transfer in water/isopropanol.

Table 6-6: Value of Hildebrand parameter

BGS	$ \delta_{\text{solvent}} - \delta_{\text{membrane}} $ (J.cm^{-3}) ^{1/2}	$ \delta_{\text{solvent}} - \delta_{\text{diuron}} $ (J.cm^{-3}) ^{1/2}	$ \delta_{\text{solvent}} - \delta_{\text{isoproturon}} $ (J.cm^{-3}) ^{1/2}
water	21.6	23.1	26.8
water/iPrOH 79/21	16.5	18.0	21.7
water/EtOH 70/30	15.3	16.8	20.5

III.3.2. Comparing the pesticides rejection when they are single or mixed in solution

To compare the effect of pesticide composition in the solution on their transfer, we chose a flux different for each solvent: at flux $J_{BGS,salt,pesticide} = 80 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ in water, $J_{BGS,salt,pesticide} = 15 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ in water/ethanol 70/30, $J_{BGS,salt,pesticide} = 10 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ in water/ethanol 79/21 which correspondent to the transfer zone predominant by the convection.

Table 6-7a: Rejection of pesticides (%) in zone predominant by convection during the NF of pesticide (single)

BGS	$J_{BGS,salt,pesticide}$ ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)	Without salt		With NaCl		With CaCl_2	
		Diuron	Isoproturon	Diuron	Isoproturon	Diuron	Isoproturon
water	80	59	79	56	86	71	90
water/EtOH 70/30	15	55	75	55	81	68	82

Table 6-7b: Rejection of pesticides (%) in zone predominant by convection during the NF of pesticide (mixed)

BGS	$J_{BGS,salt,pesticide}$ ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)	Without salt		With NaCl		With CaCl_2	
		Diuron	Isoproturon	Diuron	Isoproturon	Diuron	Isoproturon
water	80	62	82	59	83	74	89
water/iPrOH 79/21	10	48	67	49	67	55	66
water/EtOH 70/30	15	61	81	61	80	66	81

The rejection of each pesticide when they are single or mixed is represented in the **Table 6-7**. It shows that the rejection of each pesticide is independent of their composition in the filtered medium. Indeed, for each pesticide, their rejection is almost the same when they are filtered single or mixed with another pesticide.

III.3.3. Comparing the rejection between two pesticides (diuron and isoproturon) at the same experimental conditions

The molecular size (often represented by the Stokes radius) is one of the most important parameter for the rejection of neutral organic solute. As showed before, the Stokes radius of these pesticides is closed to the apparent pore radius of membrane NF 270 in water which is between 0.37 and 0.43 nm

following the literatures [8,27]. However the membrane swells in presence of alcohol and the pore size significantly increased. In absence of charges, the rejection of these pesticides could be predominant by the steric effect [7]. The **Table 6-8a and b** present the rejection of pesticide at a flux on the plateau of each filtration which correspondent to the maximal rejection. As showed in these tables, the experimental rejection is low That might be due to the linear form of this two pesticides which make them pass through the swollen membrane. In addition, there is another phenomena influencing their rejection such as: dipolar interaction, affinity solvent-membrane-solute, and solvation/hydration, etc. These phenomena can be shown from several parameters: dipole moment, dielectric constant, Hildebrand parameter, etc.

Table 6-8a: Rejection of pesticide at plateau (convection equals to diffusion) during the NF of pesticide (single)

BGS	$J_{BGS,salt,pesticide}$ ($L.h^{-1}.m^{-2}$)	Without salt		With NaCl		With $CaCl_2$	
		Diuron	Isoproturon	Diuron	Isoproturon	Diuron	Isoproturon
water	120	64	82	60	88	73	89
water/EtOH 70/30	30	65	80	65	86	70	82

Table 6-8b: Rejection of pesticide (%) at plateau (convection equals diffusion) during the NF of pesticide (mixed)

BGS	$J_{BGS,salt,pesticide}$ ($L.h^{-1}.m^{-2}$)	Without salt		With NaCl		With $CaCl_2$	
		Diuron	Isoproturon	Diuron	Isoproturon	Diuron	Isoproturon
water	120	66	85	63	83	78	90
water/iPrOH 79/21	20	52	68	58	75	59	65
water/EtOH 70/30	30	70	86	66	80	75	83

The rejection of isoproturon is always higher than the rejection of diuron. But, the Stokes radius of these two pesticides is similar in water (**Table 6-3**), but what about in BGS ?.. It could also be explained by the dipolar moment which is higher for the diuron then for the isoproturon. This is related to dipolar interactions; specifically, molecules with polarity tend to be arranged in such a way, with respect to the charged membrane, so that the dipole region with the opposite charge is closer to the membrane [6]. It is suggested that the attractive dipolar interaction which allows the solute to pass through the membrane more easily. So, with a higher dipole moment than isoproturon, diuron enters more easily into the membrane pore; moreover, once that molecule is in an open (straight-through) pore, it will follow the permeate path. This effect is independent of the sign of the membrane charge (positive or negative) [6]. Secondly, the Hildebrand parameter of diuron is closer with that of the membrane ($|\delta_{membrane}-\delta_{diuron}| = 1.5$) than isoproturon ($|\delta_{membrane}-\delta_{isoproturon}| = 5.2$).

Therefore, diuron has more affinity with the membrane than isoproturon. So diuron can pass through the membrane easily [28].

III.3.4. Impact of salt

The salt effect on the pesticide rejection depends on the nature of salt and BGS.

1.1.1.1 Impact of sodium cation

In whatever BGS, the pesticide rejection does not change with the presence of NaCl compared to filtration without salt. The behavior of rejection is in good agreement with the value of permeability in the **Table 6-9**.

Table 6-9: Permeability during the filtration of mixed pesticides

Lp (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	Water	Water/iPrOH 79/21 v/v	Water/EtOH 70/30 v/v
Without salt	9.4	1.0	1.9
With NaCl	9.0	1.0	1.8
With CaCl ₂	7.9	0.9	1.5

The measure of pH shows that, for the filtration with NaCl, the pH in the retentate and the permeate are so closed. Generally, the rejection of proton (calculated following the **eq. 6-9**) during the filtration with NaCl is slightly positive (**Fig. 6-8**).

$$Ret_{exp,H^+} = 100. (1 - 10^{(pH_{retentate} - pH_{permeate})}) \quad (\text{eq. 6-9})$$

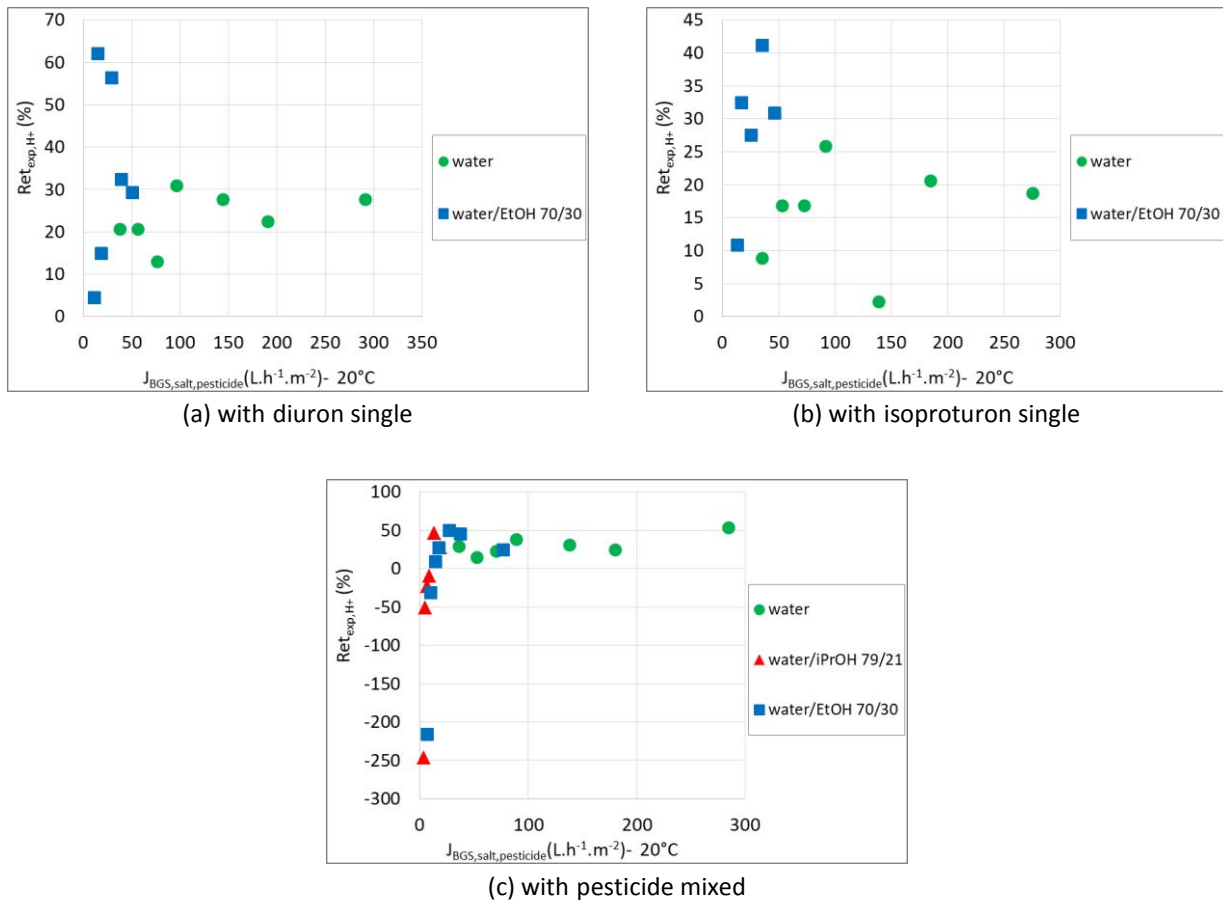


Fig. 6-8: Experimental rejection of proton ($Ret_{exp,H+}$) with the presence of NaCl and pesticide (single or mixed solution) during NF in standard conditions

1.1.1.2 Impact of calcium cation

In water, the pesticide rejection increases with the presence of $CaCl_2$ comparing to filtration without salt. But in water/isopropanol 79/21 and in water/ethanol 70/30, the pesticide rejection does not change.

At the membrane surface, the Ca^{2+} ions could interact strongly with the $-RCOO^-$ groups of the membrane. So, Ca^{2+} could bind to the surface of negatively charged membranes and make the apparent charge of membrane less negative. Following the literature, the $CaCl_2$ solution can reduce the charge of a NF membrane by 20 to 25% [29]. This phenomena influences not only on the membrane structure but also on the dipolar attractive interaction between membrane and pesticide. In detail, firstly, the decrease of negative charge of membrane could lead to a decrease of the the electrostatic charge at the membrane pore entrance.. And as the membrane charge decreases, the interaction between the charge of membrane and dipole moment of pesticide also decreases. Therefore, the pesticide passes less through the membrane in presence of $CaCl_2$. So the rejection of pesticide increases. This is in good agreement with the result of the rejection of pesticide in water: the rejection of pesticide with the present of $CaCl_2$ is higher than that without salt. This result is also in agreement with these previous studies [17,28]. But that effect of $CaCl_2$ is less significant in the

water/ethanol and water/isopropanol, the rejection of pesticide in these two solvents is similar with or without the present of CaCl_2 . Indeed, this phenomenon might also occur in water/alcohol mixtures but less intense as in water. And it might have another phenomenon in competition with this phenomenon mentioned. In fact, the affinity between the solvent-membrane is higher in case of water/alcohol mixture than water (Table 6-6) which might lead to the decrease of rejection. The combination of these phenomena results by the rejection similar between the filtration with or without the present of CaCl_2 in these water/alcohol mixtures.

The measure of pH shows that, for the filtration with CaCl_2 , the pH in the retentate is higher than in the permeate. So, the rejection of proton is strongly negative during the filtration with CaCl_2 and change with the change of BGS (Fig. 6-9). This phenomena is also observed in ours previous study [9,20,21].

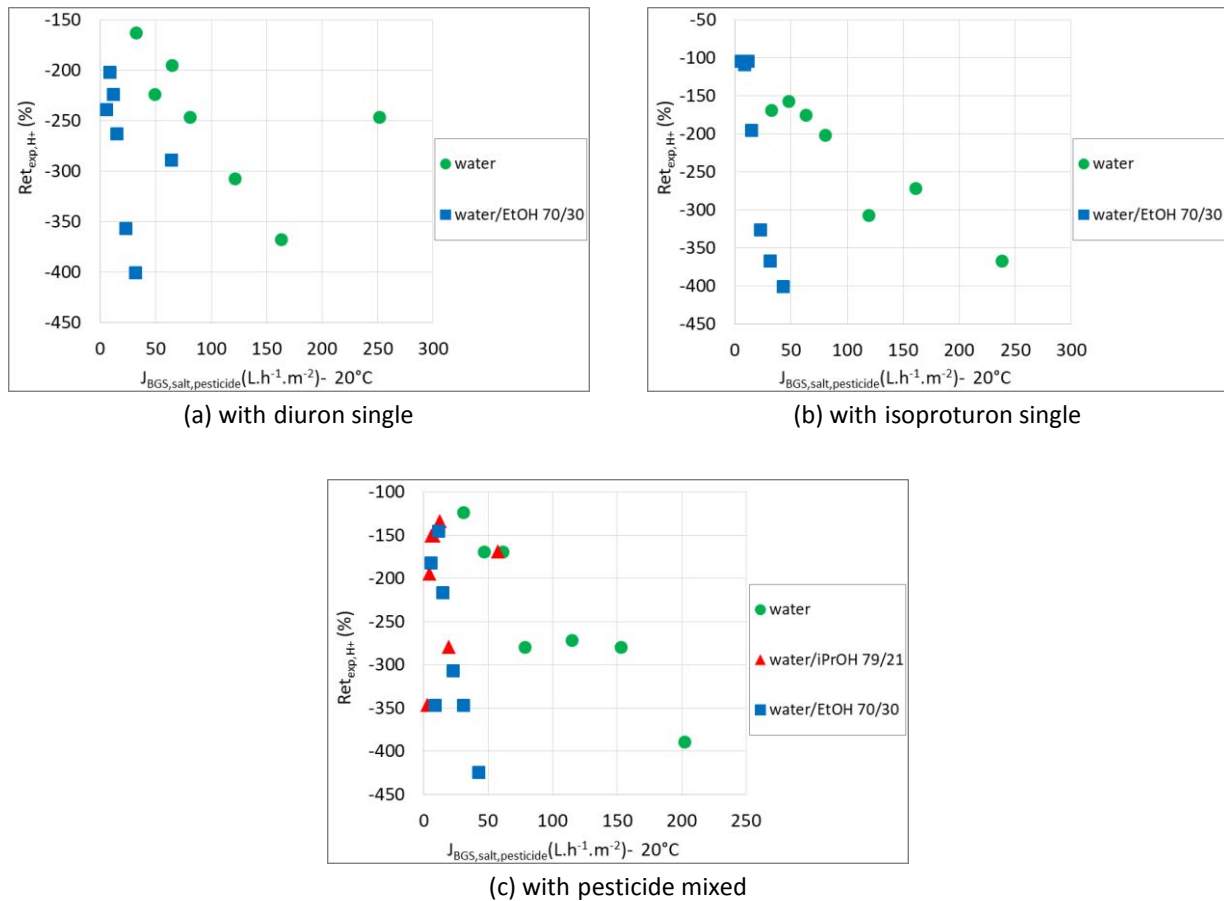


Fig. 6-9: Experimental rejection of proton ($\text{Ret}_{\text{exp,H}^+}$) with the presence of CaCl_2 and pesticide (single or mixed solution) during NF in standard conditions

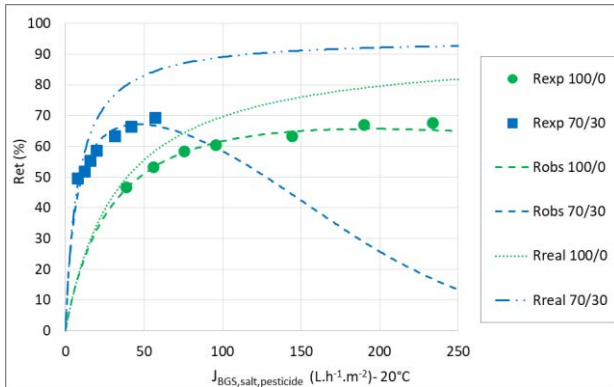
IV. Rejection and transfer modelling for pesticide with respect to SK-F

IV.1. Rejection modelling

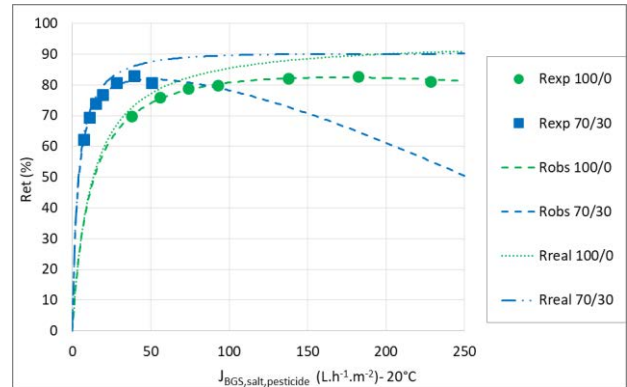
Fig. 6-10 and 6-11 shows the results of the modelling of the experimental rejections with respect to the SK-F approach. At first sight, they seemed to be fitted in a correct way.

At low flux, the difference between observed rejection and real rejection is also relatively small. And the effect of concentration polarisation is negligible. When the flux increases, the convection portion increases and the diffusion portion decreases. The real rejection increases until reaching the maximum rejection at flux infinity, for which the diffusion portion is negligible. The increase of observed rejection with the permeate flux is limited by the polarisation of concentration, and the effect of concentration polarisation increases at high flux. As the difference between the real rejection and the observed rejection is high as the transfer coefficient k is low.

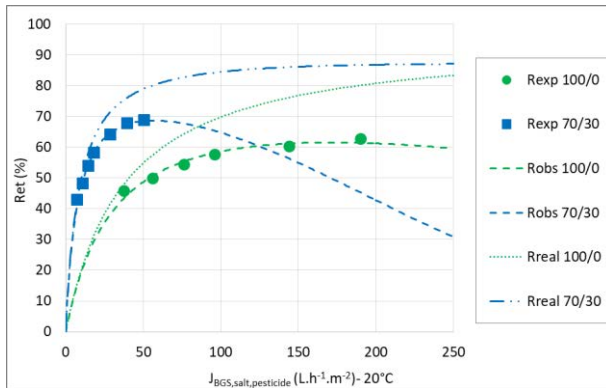
The real rejection of pesticide in the water/isopropanol 79/21 is the same as that in the water/ethanol 70/30 and higher than that in the water. As showed in the **Table 6-2**, firstly, the viscosity these water/alcohol mixtures is almost two times higher than that of water. It can be expected that the transfer in water is easier than in these water/alcohol mixtures, which means the rejection of pesticides in water could be lower than another solvent. Secondly, the water/ethanol 70/30 mixture and the water/isopropanol 79/21 mixture have the same viscosity and the other parameters (dielectric constant, dipole moment, Hildebrand parameter, etc.) are similar. So in general, the transfer of each pesticide in these two water/alcohol mixtures is not too different. Consequently, their rejection could be similar at the same physico-chemical environment (pH, nature of salt, ionic strength). These arguments are in agreement with the real rejection obtained. But it is not the case for the observed retention.



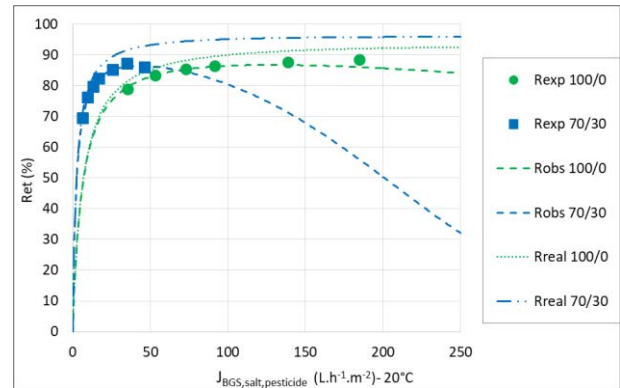
(a) diuron without salt



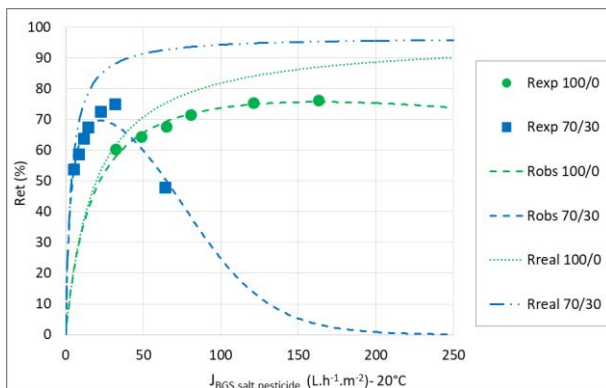
(d) isotroturon without salt



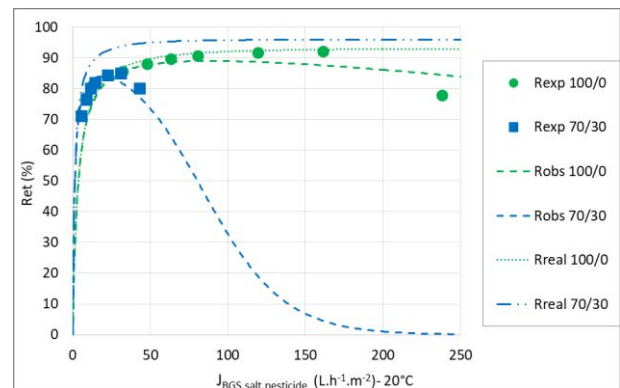
(b) diuron with NaCl



(e) isotroturon with NaCl



(c) diuron with $CaCl_2$



(f) isotroturon with $CaCl_2$

Fig. 6-10: Modelling of pesticide NF (single solution) in water/alcohol BGSs according to the SK-F model.

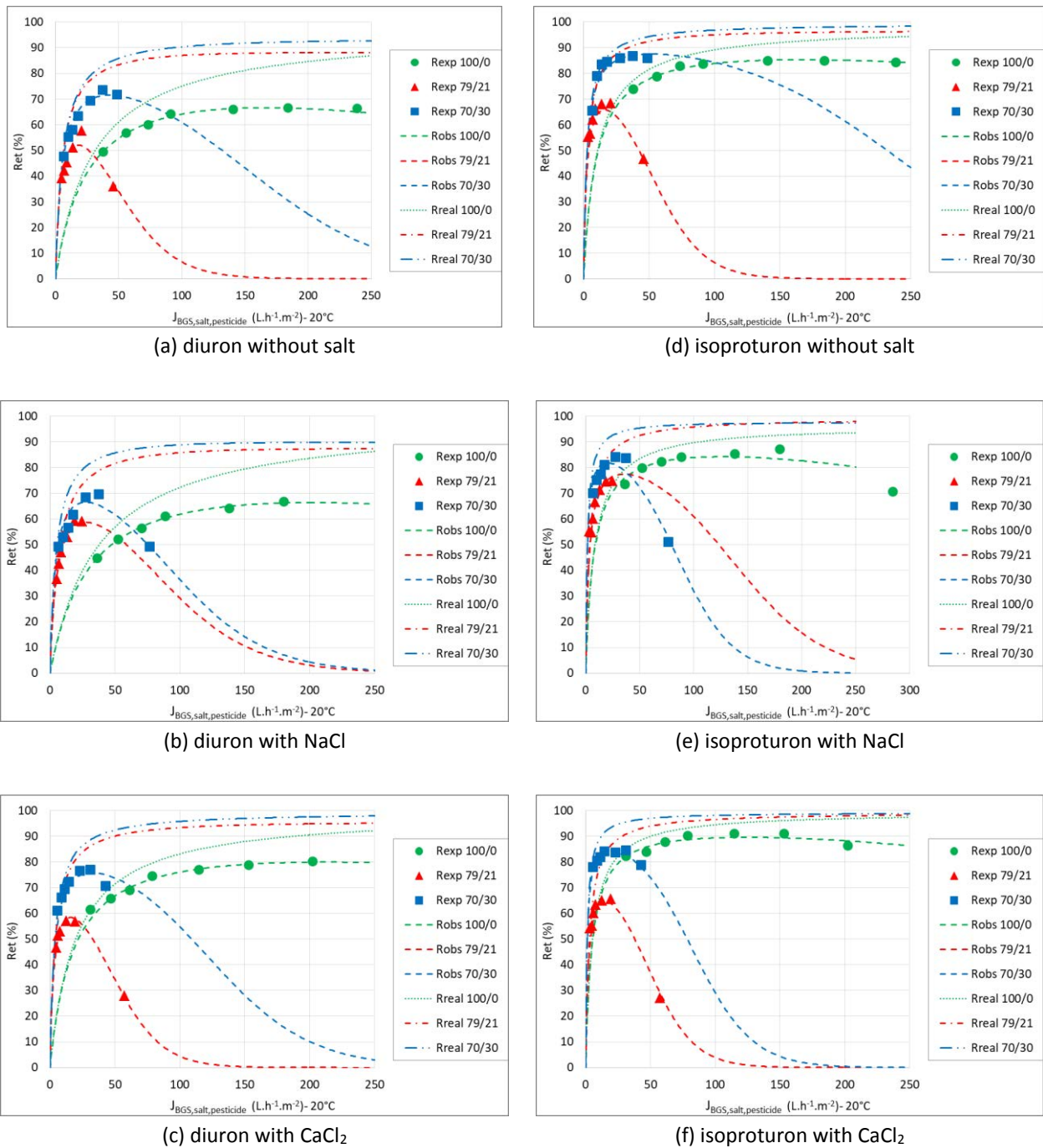


Fig. 6-11: Modelling of pesticide NF (mixed solution) in water/alcohol BGSs according to the SK-F model.

IV.2. Mass transfer coefficients

Table 6-10 and 6-11 depict the calculated transfer coefficients and polarization layer thickness deduced from the Spiegler-Kedem and film combination. The $k_{pesticide,SK-F}$ values of about 10^{-6} m.s⁻¹ have an acceptable physical meaning. The value of $k_{pesticide,SK-F}$ can be used to calculate $\delta_{pesticide,SK-F}$. The $P_{pesticide,SK-F}$ represents the solute transfer in the membrane where convection and diffusion could

occur. The $P_{\text{pesticide,SK-F}}$ values were of 10^{-7} m.s^{-1} . The value of $P_{\text{pesticide,SK-F}}$ mainly depends on the rejection behavior in the zone diffusion predominate (rejection increases). The value of $k_{\text{pesticide,SK-F}}$ and $P_{\text{pesticide,SK-F}}$ is highest in water. Indeed, the viscosity in water is two times lower than that in water/alcohol mixtures so the diffusion in water is easier than in water/alcohol mixture. The $k_{\text{pesticide,SK-F}}$ is always higher than $P_{\text{pesticide,SK-F}}$, in good accordance with an easier transfer in the polarization layer than in the membrane due to steric hindrance in the membrane.

Table 6-10: Value of transfer coefficients obtained by SK-F model for pesticide (single solution)

(a) : diuron

salt	BGS	$k_{\text{pesticide,SK-F}}$ ($10^{-6} \cdot \text{m.s}^{-1}$)	$P_{\text{pesticide,SK-F}}$ ($10^{-7} \cdot \text{m.s}^{-1}$)	$k_{\text{pesticide,SK-F}}$ / $P_{\text{pesticide,SK-F}}$	$\sigma_{\text{pesticide,SK-F}}$	$\delta_{\text{pesticide,SK-F}}$ (μm)
without salt	water	78	90	9	0.88	7
	water/EtOH 70/30	16	22	7	0.94	15
with NaCl	water	57	101	6	0.93	10
	water/EtOH 70/30	25	22	11	0.87	9
with CaCl ₂	water	59	50	12	0.95	9
	water/EtOH 70/30	7	10	7	0.96	34

(b) : isoproturon

salt	BGS	$k_{\text{pesticide,SK-F}}$ ($10^{-6} \cdot \text{m.s}^{-1}$)	$P_{\text{pesticide,SK-F}}$ ($10^{-7} \cdot \text{m.s}^{-1}$)	$k_{\text{pesticide,SK-F}}$ / $P_{\text{pesticide,SK-F}}$	$\sigma_{\text{pesticide,SK-F}}$	$\delta_{\text{pesticide,SK-F}}$ (μm)
without salt	water	83	33	25	0.93	6
	water/EtOH 70/30	32	9	33	0.90	7
with NaCl	water	81	17	48	0.93	7
	water/EtOH 70/30	18	6	27	0.96	13
with CaCl ₂	water	75	9	83	0.93	7
	water/EtOH 70/30	7	3	21	0.96	32

Table 6-11: Value of transfer coefficients obtained by SK-F model for pesticide (mixed solution)

(a) : diuron

salt	BGS	$k_{\text{pesticide,SK-F}}$ ($10^{-6} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	$P_{\text{pesticide,SK-F}}$ ($10^{-7} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	$k_{\text{pesticide,SK-F}}$ $/P_{\text{pesticide,SK-F}}$	$\sigma_{\text{pesticide,SK-F}}$	$\delta_{\text{pesticide,SK-F}}$ (μm)
without salt	water	54	80	7	0.95	10
	water/iPrOH 79/21	6	15	4	0.88	39
	water/EtOH 70/30	16	16	10	0.93	15
with NaCl	water	58	103	6	0.98	9
	water/iPrOH 79/21	10	17	6	0.87	23
	water/EtOH 70/30	11	13	8	0.90	23
with CaCl ₂	water	63	54	12	0.99	9
	water/iPrOH 79/21	5	11	4	0.95	49
	water/EtOH 70/30	9	10	9	0.99	25

(b) : isoproturon

salt	BGS	$k_{\text{pesticide,SK-F}}$ ($10^{-6} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	$P_{\text{pesticide,SK-F}}$ ($10^{-7} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	$k_{\text{pesticide,SK-F}}$ $/P_{\text{pesticide,SK-F}}$	$\sigma_{\text{pesticide,SK-F}}$	$\delta_{\text{pesticide,SK-F}}$ (μm)
without salt	water	60	28	21	0.97	9
	water/iPrOH 79/21	5	8	6	0.96	47
	water/EtOH 70/30	16	7	21	0.99	15
with NaCl	water	54	22	24	0.95	10
	water/iPrOH 79/21	10	10	10	0.99	23
	water/EtOH 70/30	7	4	15	0.98	35
with CaCl ₂	water	39	14	27	0.99	14
	water/iPrOH 79/21	4	8	5	0.99	55
	water/EtOH 70/30	6	3	16	0.99	41

IV.3. Discussion about pesticide radius versus pore radius

In this paragraph, the coupling SK-F and SHP models will be used to determine the pesticide radius versus pore radius.

➤ **Estimation of pesticide radius using swollen membrane pore size**

Firstly, the value of $r_{s,pesticide}$ will be estimated by using the coupling SK-F and SHP model with the $\sigma_{pesticide,SK-F}$ and $r_{p,SK-F+SHP}$ (which is obtained in the different BGSs in chapter 3 [9], in water: $r_p = 0.37$ nm, in water/ethanol 70/30 and in water/isopropanol: $r_p = 0.79$ nm). **Table 6-12** shows the obtained value of pesticide radius. In each BGS, the presence of salt has no significant impact on the pesticide radius. The pesticide radius is similar in water/EtOH 70/30 as in water/iPrOH 79/21, but it is about 2 times higher in water/EtOH 70/30 and in water/iPrOH 79/21 than in water.

Table 6-12: Estimation of pesticide radius from pore radius obtained by modeling the alcohol rejection according to SK-F + SHP in the previous article [9]

(a) : pesticide in single solution

pesticide	diuron		isoproturon		
	BGS	water	water/EtOH 70/30 v/v	water	water/EtOH 70/30 v/v
without salt		0.31	0.7	0.32	0.67
with NaCl		0.33	0.65	0.33	0.72
with CaCl ₂		0.33	0.72	0.32	0.72

(b) : pesticide in mixed solution

pesticide	diuron			isoproturon			
	BGS	water	water/iPrOH 79/21 v/v	water/ EtOH 70/30 v/v	water	water/ iPrOH 79/21 v/v	water/ EtOH 70/30 v/v
without salt		0.33	0.66	0.69	0.34	0.72	0.76
with NaCl		0.35	0.65	0.67	0.33	0.76	0.74
with CaCl ₂		0.35	0.71	0.76	0.35	0.82	0.82

➤ **Estimation of membrane pore radius considering absence of variation on solute size**

Secondly, the membrane pore sizes were determined by coupling SK-F and SHP models with the $\sigma_{pesticide,SK-F}$ and the literature value of $r_{s,pesticide}$ (**Table 6-3**: $r_{s,diuron} = 0.39$ nm and $r_{s,isoproturon} = 0.40$ nm) which the hypothesis : the pesticide radius is constant (independent of the BGS and of the salt

presence). Generally, the obtained value of pore radius is independent of the BGS and the ionic strength. It varies between 0.41 and 0.46 nm. These values are still in good accordance with current literature data for NF 270 giving 0.37 nm or 0.43 nm in water [8,27].

Table 6-13: Estimation of pore radius from pesticide rejection according to SK-F + SHP

(a) : pesticide in single solution

	water	water/EtOH 70/30 v/v
without salt	0.46	0.45
with NaCl	0.45	0.46
with CaCl ₂	0.44	0.43

(b) : pesticide in mixed solution

	water	water/iPrOH 79/21 v/v	water/ EtOH 70/30 v/v
without salt	0.43	0.46	0.43
with NaCl	0.43	0.45	0.45
with CaCl ₂	0.41	0.43	0.41

The result shows that the obtained value of pesticide radius and pore radius are not similar between these two processes of calculation. Consequently, to progress in the discussion, it needs to determine the pesticide radius by experiment or by the simulation using molecular dynamic for instance.

V. Conclusion

Despite diuron and isoproturon have a similar size (in water) and structure, in water and in water/alcohol mixtures, the rejection of diuron is always lower than that of isoproturon. It is probably due to the higher dipole moment and the higher affinity with the membrane of diuron compared to isoproturon. The results show also that solvent have an impact on the rejection of pesticide. For each pesticide, a general trend, their rejection in water/ethanol 70/30 mixture is higher than that in water. Especially for diuron, the difference is more pronounced than for isoproturon. Despite similar properties (viscosity, differences in Hildebrand parameter, etc.) except the relative dielectric constant of the two solvent mixtures either water/ethanol 70/30 or water/isopropanol 79/21, the rejection of each pesticide in these two media is not similar. Indeed, generally, the rejection of each pesticide in water/isopropanol 79/21 mixture is lower than that in water, which is the reversal case of filtration in water/ethanol suggesting an important impact of dielectric effect.

The influence of NaCl is negligible on the transfer in water and water/alcohol mixture. The influence of CaCl₂ is also negligible on the transfer in water/alcohol mixtures. But in water, the rejection of pesticide is higher with the present of CaCl₂ than without salt. This result suggests that dielectric interaction is higher in water than in water/ethanol. Could it be due to the complexation between calcium cation Ca²⁺ with the carboxylic groups -RCOO⁻ at the membrane surface suggested by the decrease in the membrane zeta potential (Chapitre 4) ?. Consequently, dipolar attractive interaction between the membrane with pesticide decreases which make the rejection of pesticide increase.

The obtained results are well fitted by the coupling of Spiegler-Kedem & film model. For the two pesticides, the value of mass transfer coefficient in the polarization layer $k_{\text{pesticide,SK-F}}$ and in the membrane $P_{\text{pesticide,SK-F}}$ are highest in water due to the lowest viscosity when compared to the other media. The value of $k_{\text{pesticide,SK-F}}$ is higher than the value of $P_{\text{pesticide,SK-F}}$, which confirms that the transfer in the bulk is easier than in the membrane in good accordance with the physical meaning.

To progress in the modelling, it needs to experimentally determine the pesticide radius or to evaluate its theoretical value by the mean of dynamic molecular simulation, for instance, in the different water/alcohol mixtures. Moreover, it requires to evaluate its variation as a function of the chemical nature of salt adjusting the ionic strength.

References

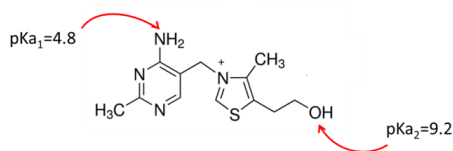
- [1] S. Bourgou, R.S. Beji, F. Medini, R. Ksouri, Effet du solvant et de la méthode d'extraction sur la teneur en composés phénoliques et les potentialités antioxydantes d'*Euphorbia helioscopia*., *J. New Sci.* 28 (2016).
- [2] B. Tylkowski, B. Trusheva, V. Bankova, M. Giamberini, G. Peev, A. Nikolova, Extraction of biologically active compounds from propolis and concentration of extract by nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 348 (2010) 124–130. doi:10.1016/j.memsci.2009.10.049.
- [3] E.M. Tsui, M. Cheryan, Membrane processing of xanthophylls in ethanol extracts of corn, *J. Food Eng.* 83 (2007) 590–595. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.03.041.
- [4] N.K. Hamadi, Sri Swaminathan, X.D. Chen, Adsorption of Paraquat dichloride from aqueous solution by activated carbon derived from used tires, *J. Hazard. Mater.* 112 (2004) 133–141. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.04.011.
- [5] I. Musbah, D. Cicéron, A. Saboni, S. Alexandrova, Retention of pesticides and metabolites by nanofiltration by effects of size and dipole moment, *Desalination.* 313 (2013) 51–56. doi:10.1016/j.desal.2012.11.016.
- [6] B. Van der Bruggen, J. Schaep, D. Wilms, C. Vandecasteele, Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 156 (1999) 29–41. doi:10.1016/S0376-7388(98)00326-3.
- [7] K.V. Plakas, A.J. Karabelas, Removal of pesticides from water by NF and RO membranes — A review, *Desalination.* 287 (2012) 255–265. doi:10.1016/j.desal.2011.08.003.
- [8] E. Idil Mouhoumed, Études des propriétés de charge et de transport de membranes de nanofiltration, Thèse de l'université de Rennes 1, 2016.
- [9] T.V.N. Nguyen, L. Paugam, A. Szymczyk, M. Rabiller-Baudry, Study of transfer of inorganic salts during nanofiltration in water and water/alcohol mixtures - Part I: background solvent: water/alcohol (methanol, ethanol, isopropanol), *Submitt. J Membr. Sci.* (2018).
- [10] I.S. Khattab, F. Bandarkar, M.A.A. Fakhree, A. Jouyban, Density, viscosity, and surface tension of water+ethanol mixtures from 293 to 323K, *Korean J. Chem. Eng.* 29 (2012) 812–817. doi:10.1007/s11814-011-0239-6.
- [11] G. Akerlof, Dielectric constants of some organic solvent-water mixtures at various temperatures., *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 4125–4139.
- [12] A. Buekenhoudt, F. Bisignano, G. De Luca, P. Vandezande, M. Wouters, K. Verhulst, Unravelling the solvent flux behaviour of ceramic nanofiltration and ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 439 (2013) 36–47. doi:10.1016/j.memsci.2013.03.032.
- [13] F.-M. Pang, C.-E. Seng, T.-T. Teng, M.H. Ibrahim, Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 293.15 K to 333.15 K, *J. Mol. Liq.* 136 (2007) 71–78. doi:10.1016/j.molliq.2007.01.003.
- [14] B. Van der Bruggen, J. Schaep, W. Maes, D. Wilms, C. Vandecasteele, Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters, *Desalination.* 117 (1998) 139–147. doi:10.1016/S0011-9164(98)00081-2.
- [15] F.J. Benitez, J.L. Acero, F.J. Real, C. Garcia, Removal of phenyl-urea herbicides in ultrapure water by ultrafiltration and nanofiltration processes, *Water Res.* 43 (2009) 267–276. doi:10.1016/j.watres.2008.09.033.
- [16] M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, L.M. Pastrana-Martínez, C. Moreno-Castilla, Kinetics of diuron and amitrole adsorption from aqueous solution on activated carbons, *J. Hazard. Mater.* 156 (2008) 472–477. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.12.043.

- [17] K.V. Plakas, A.J. Karabelas, Membrane retention of herbicides from single and multi-solute media: The effect of ionic environment, *J. Membr. Sci.* 320 (2008) 325–334. doi:10.1016/j.memsci.2008.04.016.
- [18] Y. Wang, L. Shu, V. Jegatheesan, B. Gao, Removal and adsorption of diuron through nanofiltration membrane: The effects of ionic environment and operating pressures, *Sep. Purif. Technol.* 74 (2010) 236–241. doi:10.1016/j.seppur.2010.06.011.
- [19] R.F. Fedors, A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids, *Polym. Eng. Sci.* 14 (1974) 147–154. doi:10.1002/pen.760140211.
- [20] T.V.N. Nguyen, L. Paugam, A. Szymczyk, M. Rabiller-Baudry, Study of transfer of inorganic salts during nanofiltration in water and water/alcohol mixtures - Part II: inorganic salts (NaCl, CaCl₂) transfer in ethanol and isopropanol., *Submitt. J Membr. Sci.* (2018).
- [21] T.V.N. Nguyen, L. Paugam, M. Rabiller-Baudry, Study of transfer of neutral organic solute during nanofiltration in water and water/alcohol mixtures, *Submitt. J Membr. Sci.* (2018).
- [22] S.-I. Nakao, S. Kimura, Models of membrane transport phenomena and their applications for ultrafiltration data., *J. Chem. Eng. Jpn.* 15 (1982) 200–205. doi:10.1252/jcej.15.200.
- [23] S. Bouranene, A. Szymczyk, P. Fievet, A. Vidonne, Influence of inorganic electrolytes on the retention of polyethyleneglycol by a nanofiltration ceramic membrane, *J. Membr. Sci.* 290 (2007) 216–221. doi:10.1016/j.memsci.2006.12.031.
- [24] A. Bouchoux, H. Roux-de Balman, F. Lutin, Nanofiltration of glucose and sodium lactate solutions : variations of retention between single- and mixed-solute solutions, *J. Membr. Sci.* 258 (2005) 123–132. doi:10.1016/j.memsci.2005.03.002.
- [25] A. Escoda, P. Fievet, S. Lakard, A. Szymczyk, S. Déon, Influence of salts on the rejection of polyethyleneglycol by an NF organic membrane: Pore swelling and salting-out effects, *J. Membr. Sci.* 347 (2010) 174–182. doi:10.1016/j.memsci.2009.10.021.
- [26] R. Boussahel, A. Montiel, M. Baudu, Effects of organic and inorganic matter on pesticide rejection by nanofiltration, *Desalination.* 145 (2002) 109–114. doi:10.1016/S0011-9164(02)00394-6.
- [27] J. Luo, Y. Wan, Effects of pH and salt on nanofiltration—a critical review, *J. Membr. Sci.* 438 (2013) 18–28. doi:10.1016/j.memsci.2013.03.029.
- [28] S. Zeidler, U. Kätzel, P. Kreis, Systematic investigation on the influence of solutes on the separation behavior of a PDMS membrane in organic solvent nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 429 (2013) 295–303. doi:10.1016/j.memsci.2012.11.056.
- [29] C. Bellona, J.E. Drewes, The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes, *J. Membr. Sci.* 249 (2005) 227–234. doi:10.1016/j.memsci.2004.09.041.

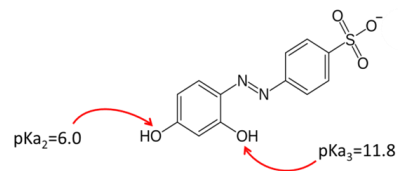
Chapitre 7

Study of transfer of charged organic solutes during nanofiltration in water and water/alcohol mixtures

Résumé graphique



Thiamine (Thia+)



Tropaeolin O (Trop--)

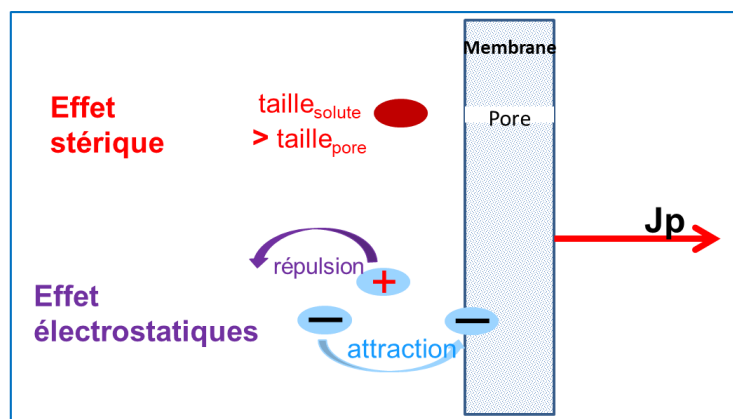
Paramètres modifiés dans la solution alimentaire:

Teneur en alcool

pH de la solution



Transfert de solutés organiques chargés dans des mélanges eau/alcools



Dans les chapitres précédents, le transfert a été étudié pour des mélanges eau/alcools, des sels inorganiques, des solutés neutres et des molécules organiques modèles dans des mélanges eau/alcools. Afin d'élargir ce travail, des molécules organiques chargées ont également été étudiées.

Deux molécules ont ainsi été choisies. La tropaeoline O ou acide orange 6 (pK_{a1} = acide fort, pK_{a2} = 6.0, pK_{a3} = 11.8) qui, à son pH naturel (pH = 7), présente deux charges négatives (Trop⁻⁻) et la thiamine ou vitamine B1 (pK_{a1} = 4.8, pK_{a2} = 9.2) qui possède deux charges positives à son pH naturel (pH = 3.8) (Thia⁺⁺).

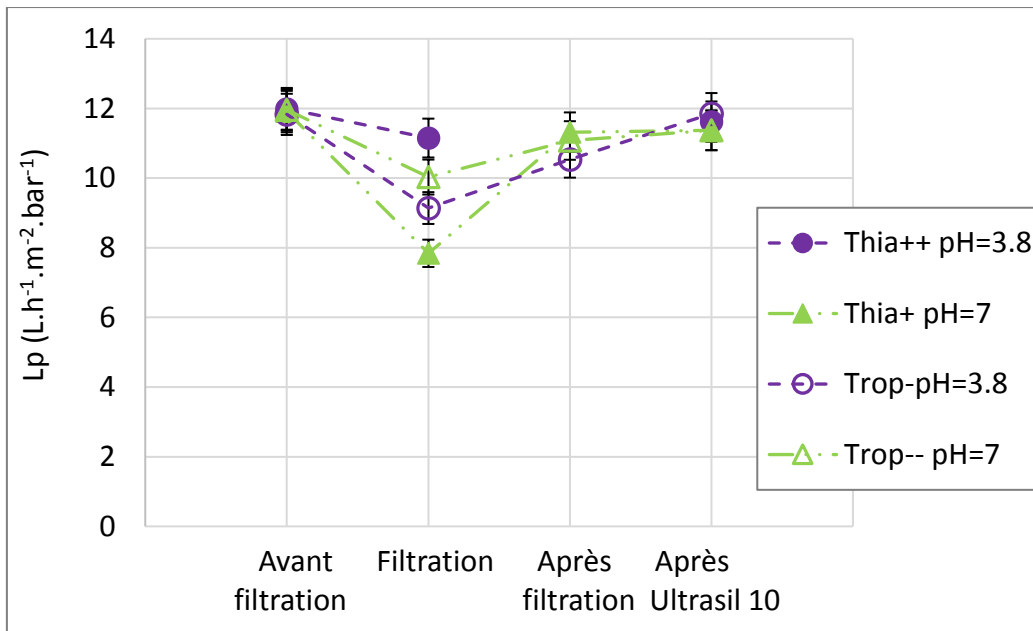
Ces deux molécules ont des masses molaires proches, 293 et 265 g.mol⁻¹ pour la tropaeoline et la thiamine respectivement. Ces masses molaires sont supérieures au seuil de coupure de la membrane (\approx 200 g.mol⁻¹).

La charge de ces molécules a été modulée pour essayer de mettre en évidence son impact potentiel sur la rétention de la molécule.

Chacune a été étudiée indépendamment, à deux valeurs de pH, 3.8 et 7 et dans deux solvants, l'eau et un mélange eau/éthanol 70/30. Dans ces conditions, flux et rétention ont été exploités en détail.

I. Flux

Les flux de perméat ont été mesurés à différentes étapes de la filtration. Pour les filtrations en milieu strictement aqueux, le flux à l'eau initial, le flux au cours de la filtration du composé, le flux à l'eau après filtration (après rinçage à l'eau) et enfin le flux à l'eau après nettoyage à l'Ultrasil 10 sont déterminés. Les perméabilités correspondantes sont présentées dans la **Figures 7-1**. Pour les filtrations dans l'eau/éthanol 70/30, le flux à l'eau initial, le flux à l'eau/éthanol 70/30 avant filtration du composé donné, le flux en cours de filtration, le flux à l'eau après filtration (après rinçage à l'eau) et le flux à l'eau après nettoyage à l'Ultrasil 10 sont mesurés. Les perméabilités correspondantes sont présentées dans la **Figures 7-2**. Ces deux **Figures (7 - 1 et 7 - 2)** montrent que la perméabilité en cours de filtration est plus faible que celle obtenue avec le solvant seul. En mélange eau/éthanol, l'écart de la perméabilité de la solution avec la molécule ou avec le solvant seul est bien plus faible qu'en milieu aqueux. Cette diminution indique la présence de colmatage (adsorption de molécules sur la membrane, polarisation de concentration, etc.). Néanmoins après rinçage à l'eau, la perméabilité initiale est complètement récupérée. Ce résultat montre que le colmatage existant est réversible. Par ailleurs, la perméabilité à l'eau après filtration (et rinçage à l'eau) et celle à l'eau après nettoyage à l'Ultrasil 10 sont équivalentes. Cela montre que le colmatage irréversible n'existe pas ici, ou, s'il existe, est négligeable par rapport au colmatage réversible.



Figures 7-1 : Permeabilité au cours des étapes filtration dans l'eau

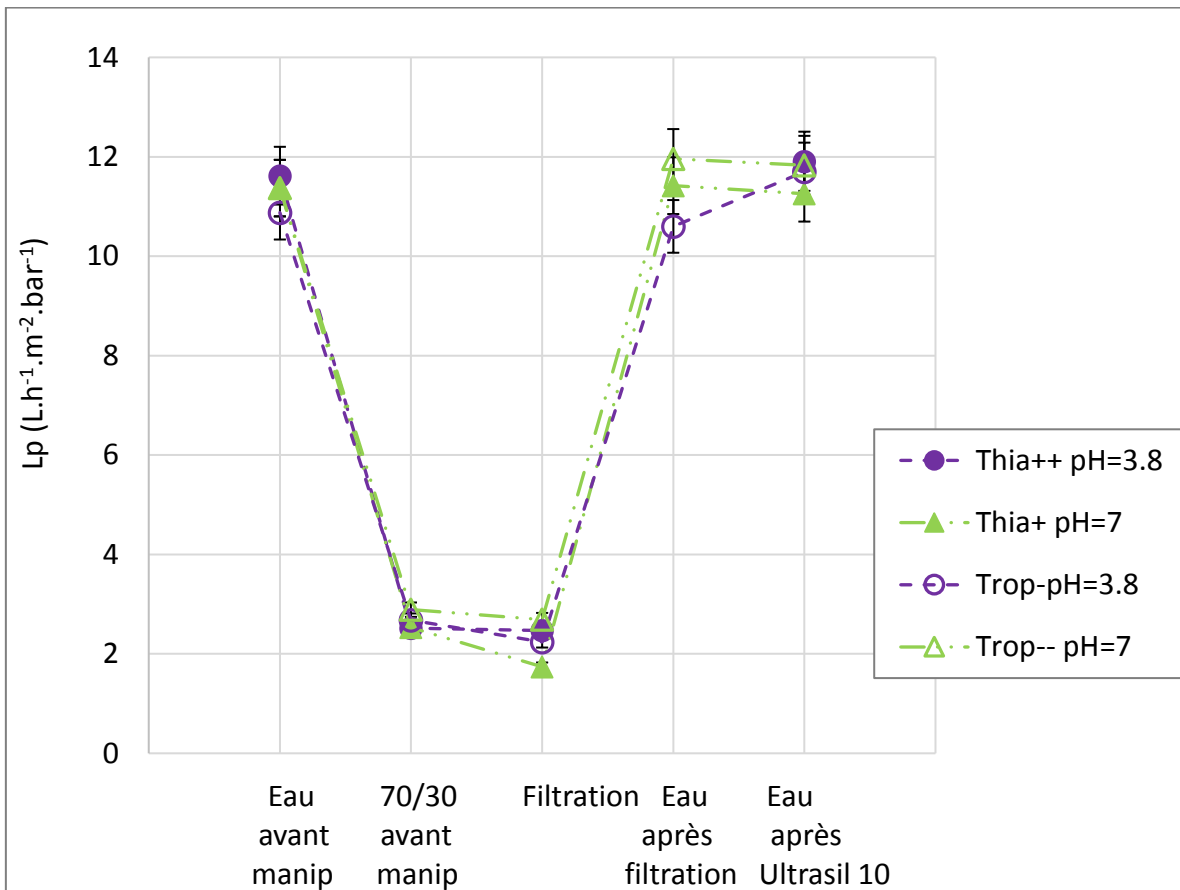


Figure 7 -2 : Perméabilité au cours des étapes de filtration dans l'eau/éthanol 70/30

II. Rétention de solutés

II.1. Effet du solvant

Les **Figures 7-3, 7-4, 7-5 et 7-6** présentent la rétention des solutés dans les deux solvants, eau et eau/éthanol 70/30, pour chacune des molécules à leur pH naturel (3.8 ou 7 pour la thiamine et la tropaeoline respectivement).

Les résultats montrent que la rétention est la même à un flux et un pH donné quelque soit le solvant utilisé, eau ou eau/éthanol 70/30. La présence d'éthanol n'a donc pas d'influence sur la rétention de la tropaeoline O ni sur celle de la thiamine. Les deux molécules ont une rétention proche ou assez proche de 100% quelque soit le solvant étudié.

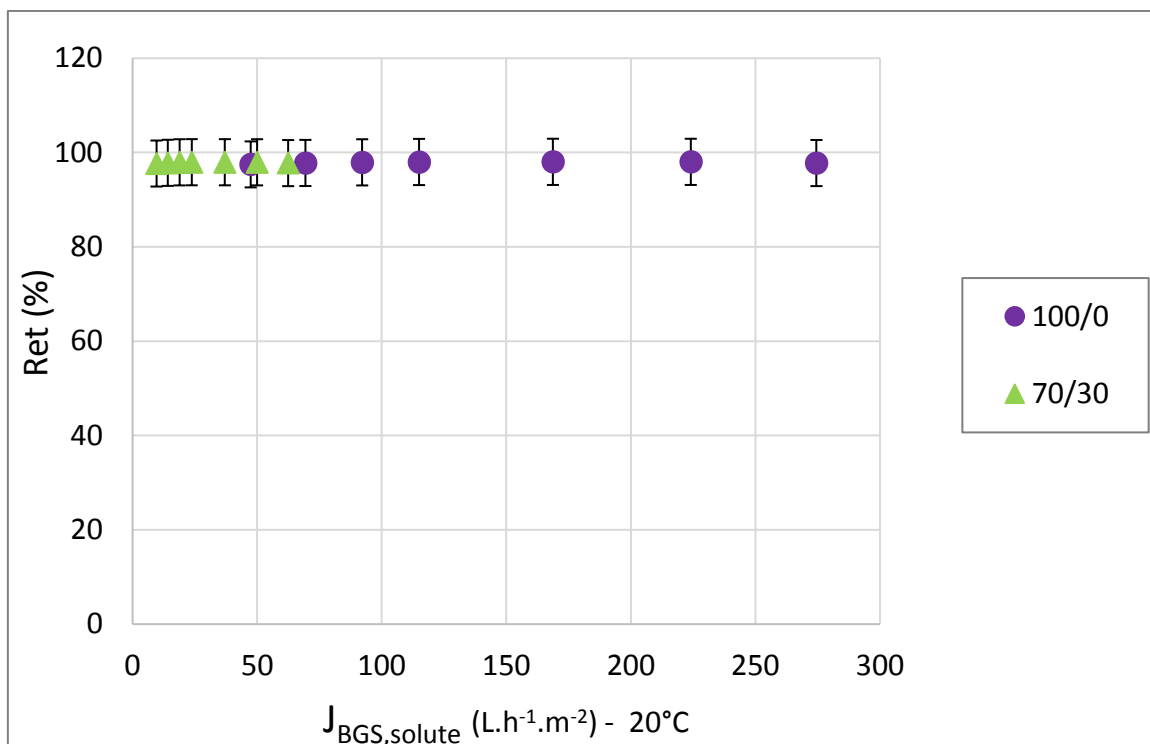


Figure 7 - 3 : Rétention de Thia++ à pH naturel (pH = 3.8)

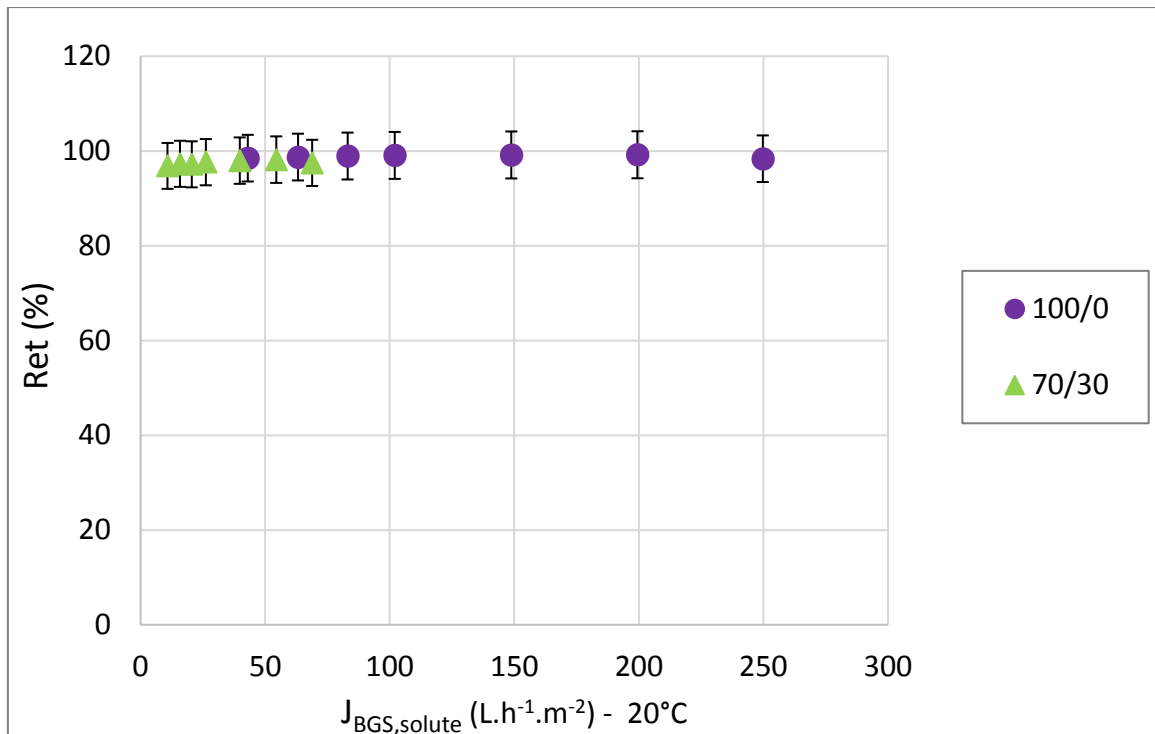


Figure 7 -4 : Rétention de la Trop- à pH ajusté (pH = 3.8)

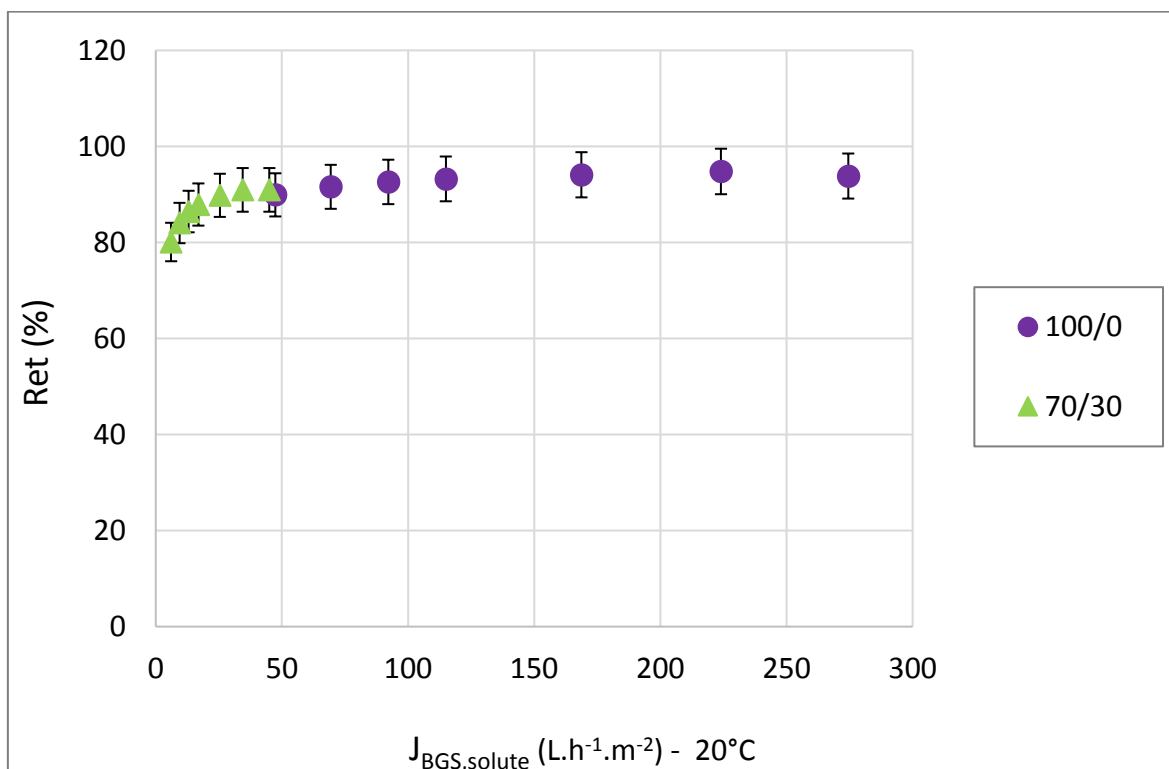


Figure 7 -5 : Rétention de Thia+ à pH ajusté (pH = 7)

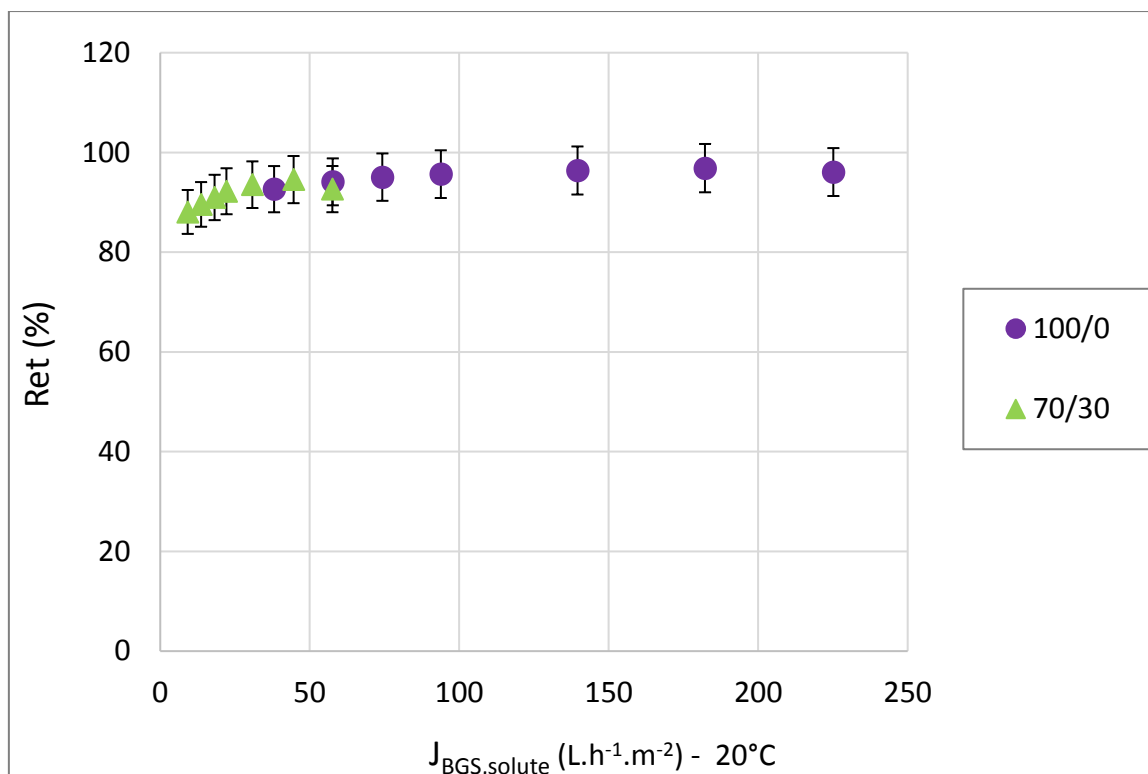


Figure 7 -6 : Rétention de Trop-- à pH naturel (pH = 7)

II.2. Effet du pH

Comme développé dans le chapitre 2, les charges de la tropaeoline O et de la thiamine dépendent du pH. La thiamine présente deux charges positives à pH 3.8 et une seule charge positive à pH 7. La tropaeoline présente deux charges négatives à pH 7 et une seule charge négative à pH 3.8.

II.2.1. Effet du pH sur la rétention de la tropaeoline O

Les **Figures 7-7 et 7-8** permettent de comparer les rétentions de la tropaeoline O, à pH = 3.8 (charge -, Trop-) et à pH = 7 (charge --, Trop--), dans l'eau et dans l'eau/éthanol 70/30, respectivement. La rétention n'est pas très différente entre ces deux pH. Néanmoins la rétention a globalement tendance à être plus faible à pH = 3.8 qu'à pH = 7, dans l'eau et dans le mélange hydro-alcoolique. La taille de la tropaeoline O est a priori grande par rapport au seuil de coupure commercial de la membrane ($M_{\text{tropaeoline O}} = 293 \text{ g.mol}^{-1}$, $MWCO \approx 200 \text{ g.mol}^{-1}$) mais pas forcément par rapport à la taille des pores de la membrane gonflée dans le BGS.

Les **Figures 7-7 et 7-8** montrent que la rétention de la tropaeoline O est très élevée (jusqu'à 99%) à son pH naturel de 7 mais qu'elle est significativement inférieure à pH 3.8. Comme la tropaeoline O est chargée, l'interaction électrostatique pourrait contribuer significativement à la rétention.

Les valeurs de point isoélectrique (pie) pour la membrane NF 270 trouvé dans la littérature pour la membrane NF 270 sont : 2.70 ± 1.50 [1], 3.3 [2], 3.5 [3,4], 3.6 [5], 4.1-4.4 [6], 5.2 [7,8] et surtout 3.4

[9], valeur mesurée par I. Mouhoumad (2016) sur un morceau de membrane coupé dans la même feuille que les membranes utilisées dans cette étude.

A pH = 7, la membrane NF 270 neuve de même que colmatée par la tropaéoline chargée négativement, serait donc chargée négativement. A ce pH, il y a interaction électrostatique répulsive entre la membrane et la Trop⁻, elle s'ajoute à l'effet stérique. La rétention est élevée quoi qu'il en soit.

A pH = 3.8, la membrane neuve est à priori proche de son point isoélectrique. Dans ces conditions, les interactions électrostatiques sont beaucoup plus faibles en cas d'adsorption légère de tropaéoline chargée négativement, la Trop⁻, passerait plus facilement au travers de la membrane que la Trop⁻ à pH = 7 qui subi une répulsion électrostatique plus forte.

Par ailleurs, après toutes les étapes de rinçage et de nettoyage, la membrane utilisée (en milieu aqueux ou en mélange hydro-alcoolique) pour la filtration de la tropaeoline O présente une coloration résiduelle jaune claire en surface (**Figure 7-9**). Or la couleur naturelle de la membrane NF 270 est blanche. Cela indique qu'il reste de la tropaeoline O adsorbée à la surface de la membrane malgré toutes les étapes de rinçage et de nettoyage réalisées et que cela n'est pas perceptible sur les mesures de flux. Cette coloration jaune est également observable dans la solution de conservation (eau/éthanol 70/30) après une semaine de stockage, signalant ainsi une désorption de la molécule (**Figure 7-10**). La tropaeoline O étant chargée négativement, l'adsorption observée serait également susceptible de moduler la charge négative de la membrane. Si la charge globale négative de la membrane augmente par l'adsorption de tropaeoline, les interactions électrostatiques seraient toujours plus fortes à pH 7 (interactions Trop⁻/Trop⁻) qu'à pH 3,8 (interactions Trop⁻ / Trop⁻) ce qui va également dans le sens des résultats obtenus.

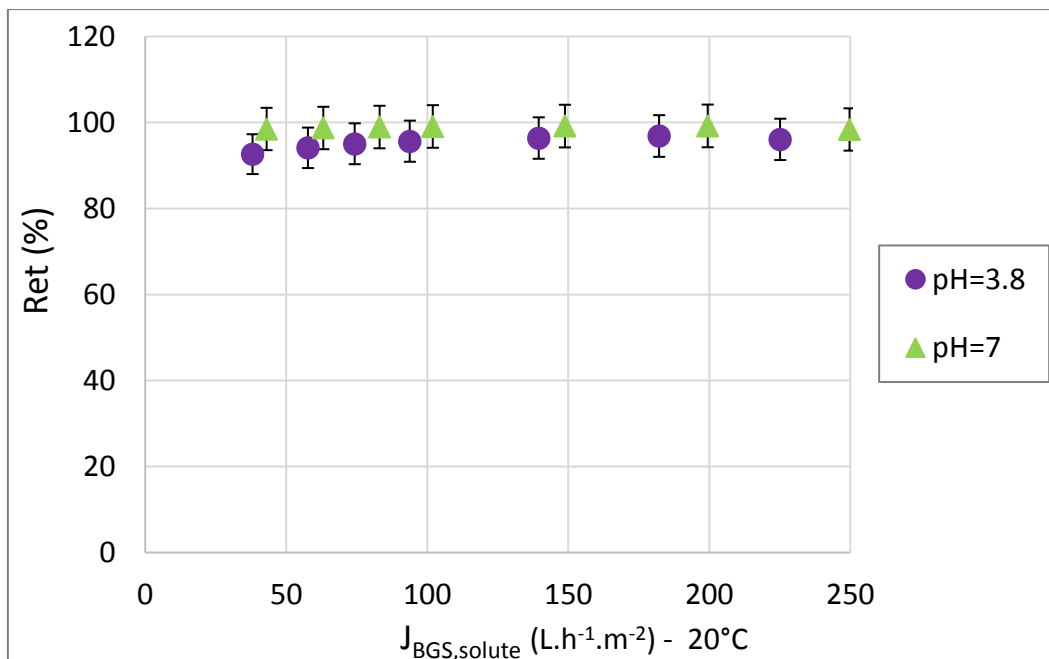


Figure 7 - 7 : Rétention de la tropaéoline O dans l'eau

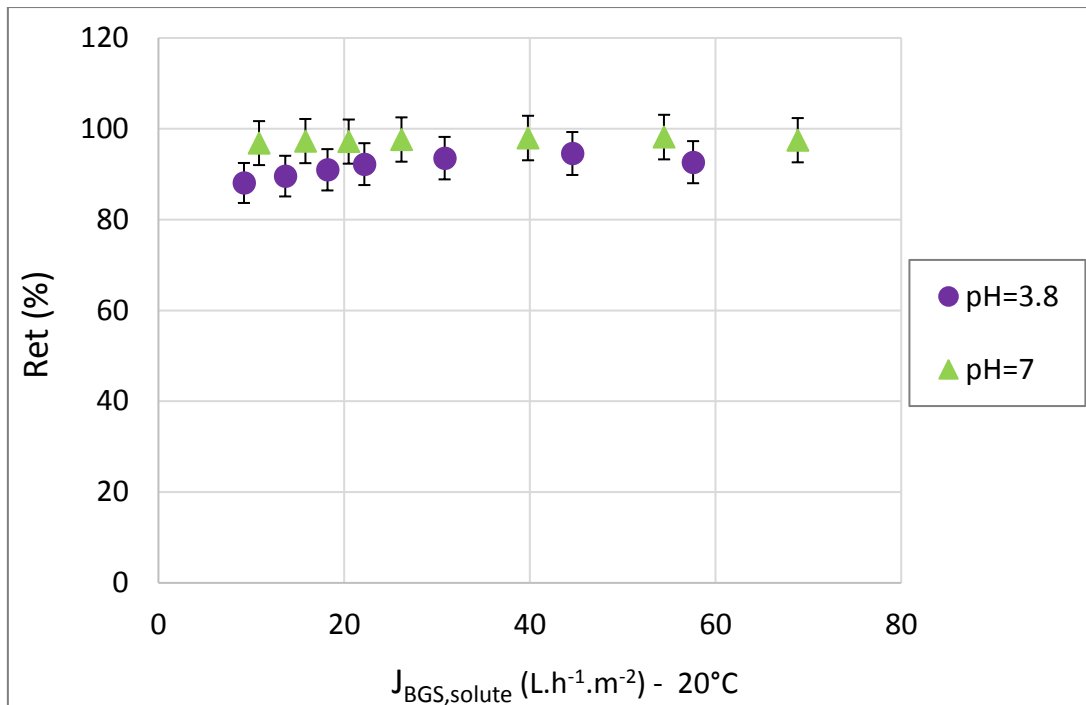


Figure 7 - 8 : Rétention de la tropaeoline O dans l'eau/ethanol 70/30



Figure 7 - 9 : Membrane jaunie après filtration de la tropaeoline O (et après les étapes de rinçage et nettoyage)

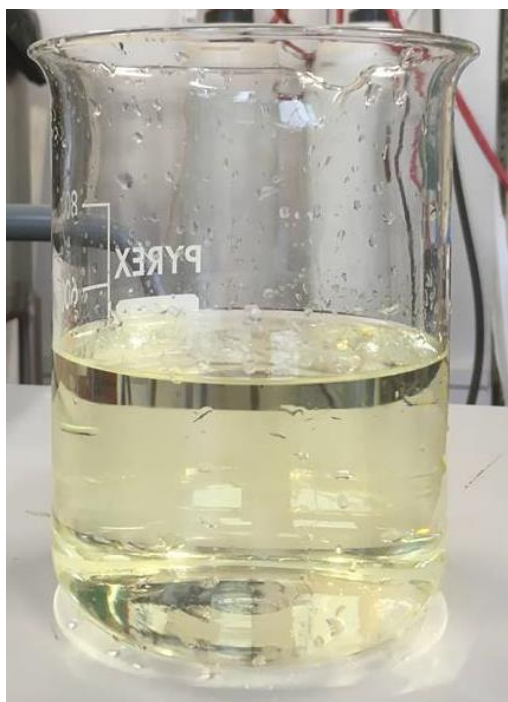


Figure 7 - 10 : Solution d'eau/éthanol 70/30 dans laquelle a été immergée la membrane (après filtration de la tropaeoline O) pendant une semaine et dont la coloration montre la désorption du colorant.

II.2.2. Effet du pH sur la rétention de la thiamine

Les **Figures 7-11 et 7-12** permettent de comparer la rétention de la thiamine à pH=3.8 (charge ++, Thia++) et à pH=7 (charge +, Thia+) dans l'eau et dans l'eau/éthanol 70/30, respectivement. Bien que la rétention soit également assez proche à ces deux pH, elle est globalement plus faible à pH=7 qu'à pH=3.8. La thiamine est chargée positivement et a une taille également supérieure au seuil coupure annoncé de la membrane ($M_{\text{thiamine}} = 265 \text{ g.mol}^{-1}$, $MWCO \approx 200 \text{ g.mol}^{-1}$) neuve dans l'eau. Cette fois encore nous ne savons pas avec certitude le seuil de coupure de la membrane gonflée dans les BGSs. La rétention de la thiamine est élevée mais pas totale. Elle est significativement plus faible à pH 7. Comme pour la tropaeolin O, la sélectivité de la thiamine pourrait être basée en partie sur des interactions électrostatiques.

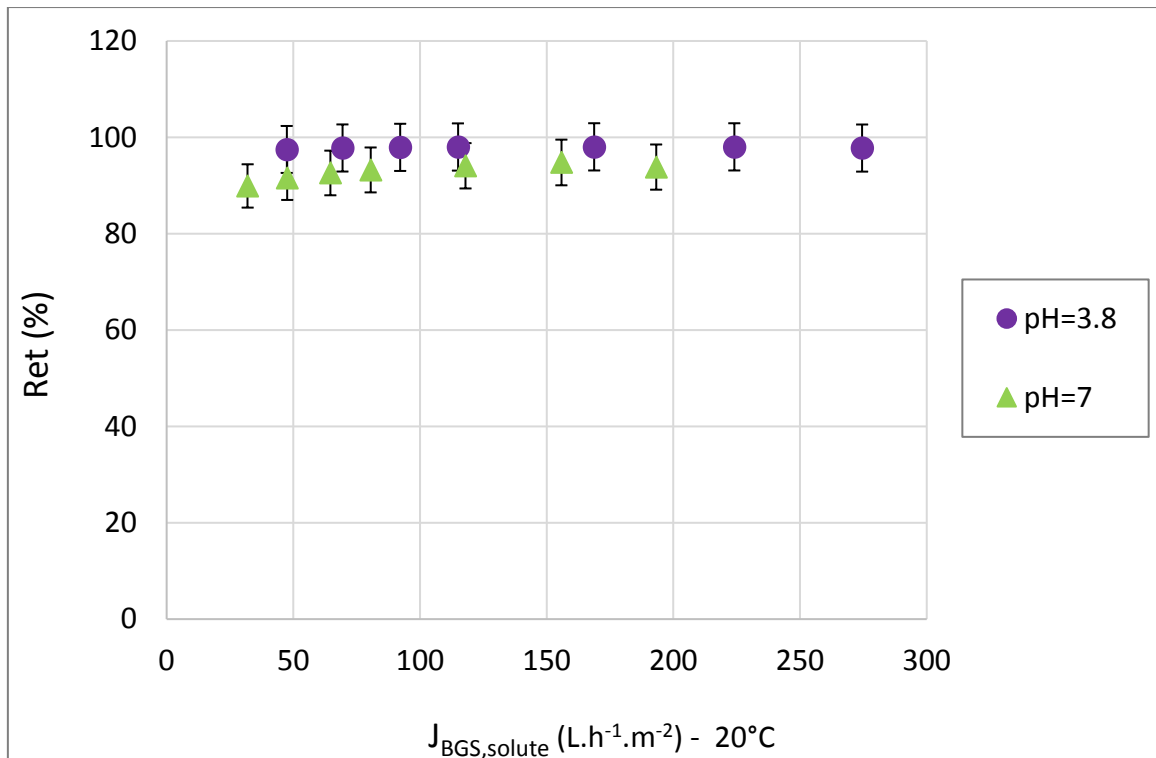


Figure 7 - 11 : Réention de thiamine dans l'eau

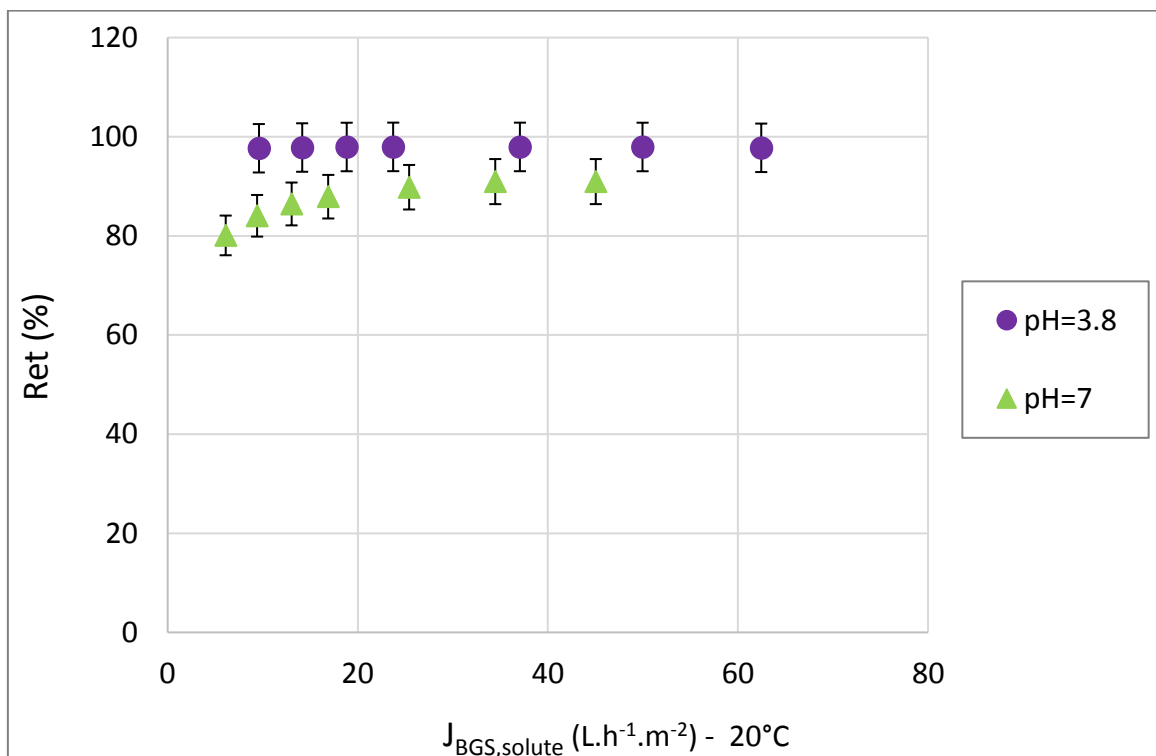


Figure 7 - 12 : Réention de thiamine dans l'eau/ethanol 70/30

Pour expliquer la rétention de la thiamine à ces pH, deux hypothèses peuvent être proposées :

➤ **Première hypothèse basée sur la dénaturation de la thiamine**

D'après la littérature, en solution, la thiamine est instable à température ambiante à pH=7 [10]. La thiamine pourrait donc s'être dénaturée au cours de la filtration. Ceci influencerait sa rétention. L'analyse d'échantillons de thiamine en cours de filtration par spectrophotométrie UV ne montre pas de modification de la forme des spectres, ce qui montre qu'il n'y a pas de dénaturation de la vitamine. Les **Figures 7-13 et 7-14** représentent le spectre UV de la solution initiale C0 (solution d'alimentation avant de démarrer la filtration sur le pilote) et le dernier rétentat R7 (prélevé lorsque la TMP = 25 bar) lors de la filtration de la thiamine à pH=7 dans l'eau et dans l'eau/éthanol 70/30, respectivement.

➤ **La deuxième hypothèse est basée sur la charge de la membrane gonflée et colmatée:**

A pH=7, la membrane neuve est à priori chargée négativement en surface, donc, une interaction électrostatique attractive entre le Thia⁺ et la membrane existerait favorisant l'adsorption et soit la diminution de la charge négative soit son inversion pour une charge positive.

A pH=3.8, la membrane neuve serait proche de son point isoélectrique. Cependant là) encore l'adsorption de la thiamine chargée peut tout changer. Or, la rétention de la thiamine divalente à pH=3.8 est plus élevée qu'à pH=7 où elle est monovalente.

Les mesures de flux mettent en avant un colmatage, mais celui-ci est réversible (au sens hydraulique du terme), pendant la filtration qui comme dans le cas de la tropaeoline pourrait conduire à une modification de la charge en surface de la membrane.

On peut suspecter que si l'adsorption, sur et dans la membrane, des molécules organiques chargées, est importante, alors la charge de la membrane devienne uniquement négative (tropaeoline) ou uniquement positive (thiamine) en amont et dans les pores. Le comportement de pore bipolaire observé avec les sels inorganiques (chapitre 4) disparaissant potentiellement, mais pas forcément l'hétérogénéité de la distribution de charge.

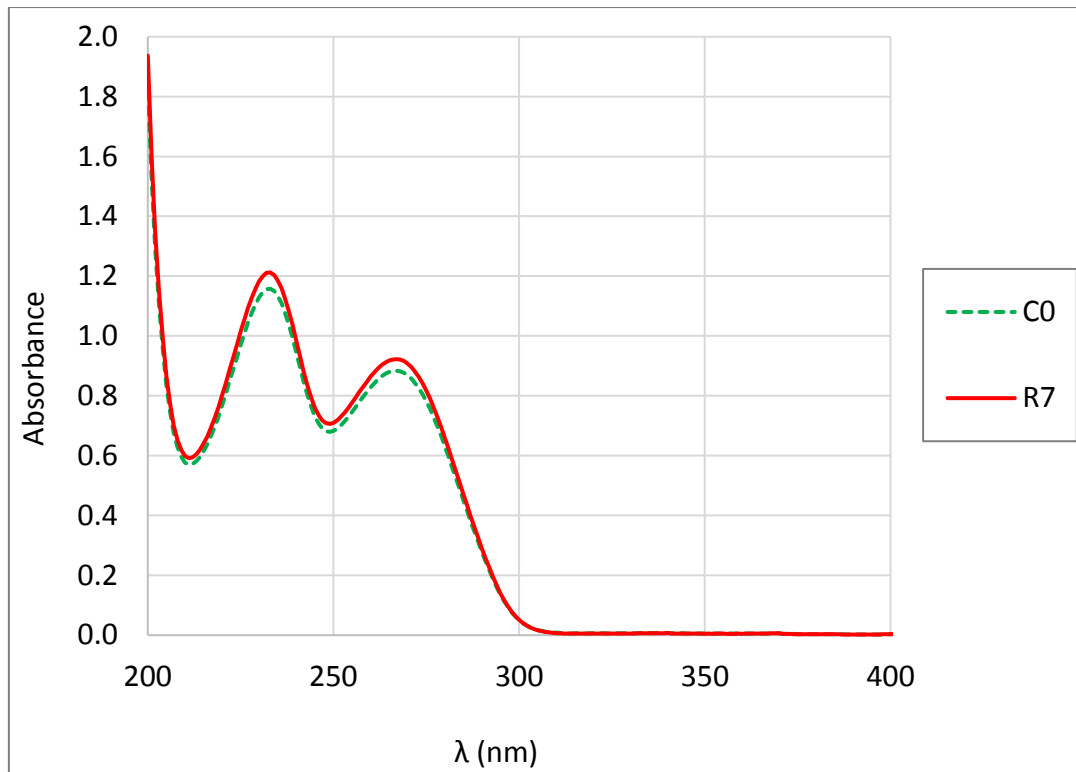


Figure 7 - 13 : Spectre UV de solution initiale C0 et du dernier rétentat R7 (prélevé à TMP = 25 bar) lors de la filtration de la thiamine à pH=7 dans l'eau

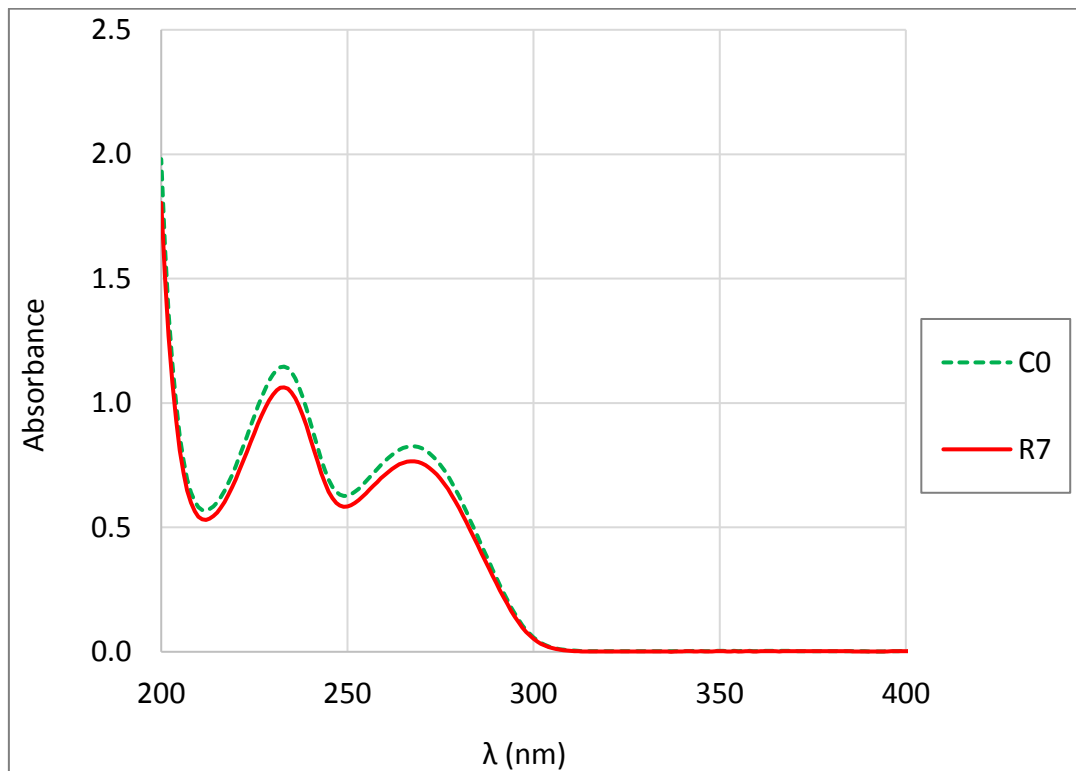


Figure 7 - 14: Spectre UV de solution initiale C0 et du dernier rétentat R7 (prélevé à TMP = 25 bar) lors de la filtration de la thiamine à pH = 7 dans l'eau/éthanol 70/30

II.3. Rétention du proton

Au cours de la filtration de la tropaeoline O et de la thiamine, les pH du rétentat et du perméat ont été mesurés.

Durant la filtration de la tropaeoline O à pH=3.8, le pH du rétentat est inférieur à celui du perméat (**Figure 7-15**).

Ceci n'est, en revanche, pas le cas pour la tropaeoline O à pH=7 ou la thiamine à pH=3.8 et pH=7, car le pH du rétentat est, dans ces cas, toujours supérieur à celui du perméat (**Figures 7-16, 7-17 et 7-18**). Dans ces dernières conditions, la concentration en proton est donc plus importante dans le perméat que dans le rétentat. Ceci provoque une rétention négative du proton (H^+). La rétention du proton (H^+) est présentée sur les **Figures 7-19 et 7-20** pour les différentes filtrations avec tropaeoline O et thiamine, respectivement. A pH proche de 7 une telle valeur de rétention négative du proton n'est cependant pas significative car les teneurs en H^+ en solution sont très faibles dans ces conditions et la variation concerne donc de très faibles concentrations, contrairement au cas du pH 3.8.

Pour la tropaeoline (**Figure 7-19**), il existe une différence très nette de rétention du proton en fonction du pH, mais aucun effet du solvant. La rétention de H^+ est légèrement positive à pH 3.8 et. Cette différence de rétention en fonction du pH indiquerait un état de charge de surface très différent, ce qui est cohérent avec la charge de la tropaeoline en fonction du pH. Le colmatage par la Trop- à pH 3.8 conduirait à un état de charge de surface moins négatif qu'à pH 7 où c'est la Trop-- qui imposerait sa charge sur la membrane.

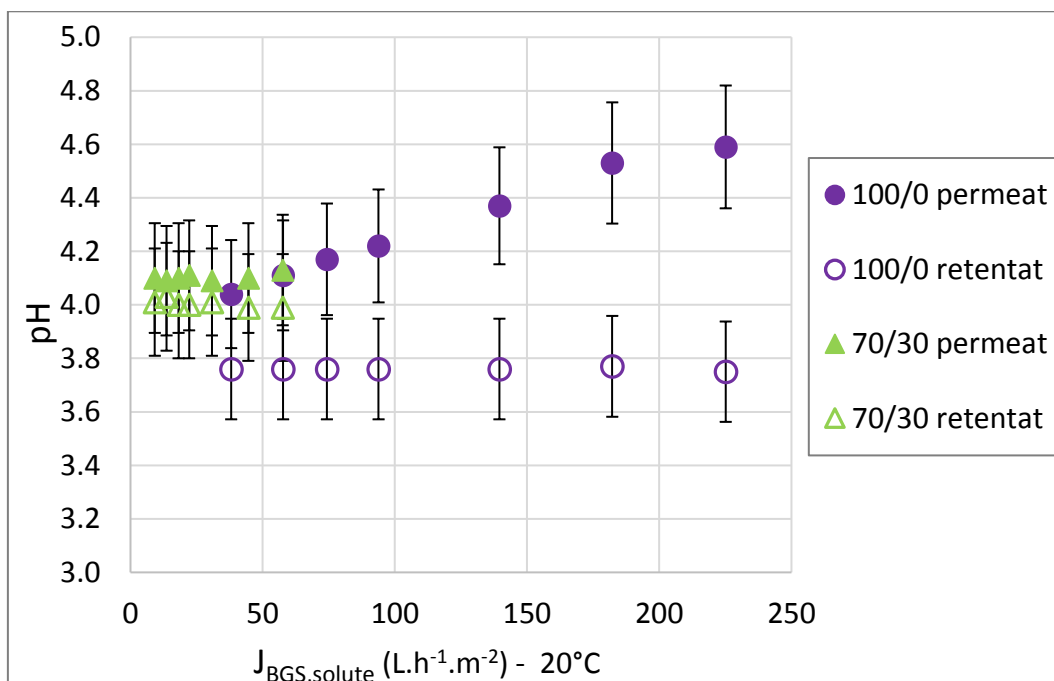


Figure 7 - 15 : pH de rétentat et perméat au cours de la filtration de la tropaeoline O à pH=3.8 dans l'eau et dans l'eau/ethanol 70/30

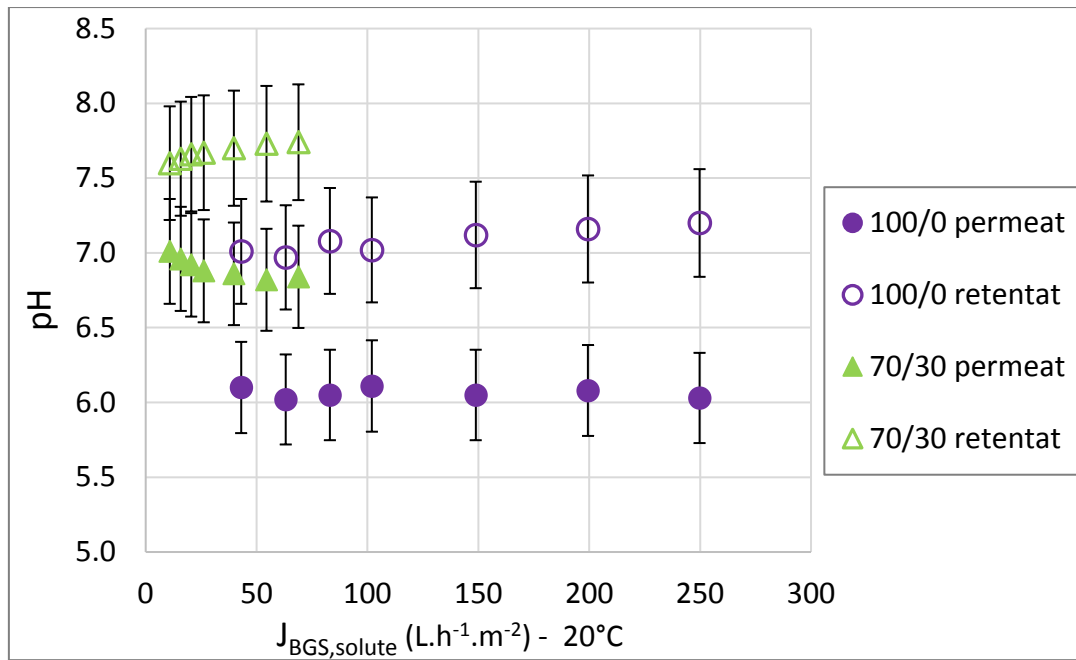


Figure 7 - 16 : pH de rétentat et permeat au cours de filtration de tropaeoline O à pH=7 dans l'eau et dans l'eau/ethanol 70/30

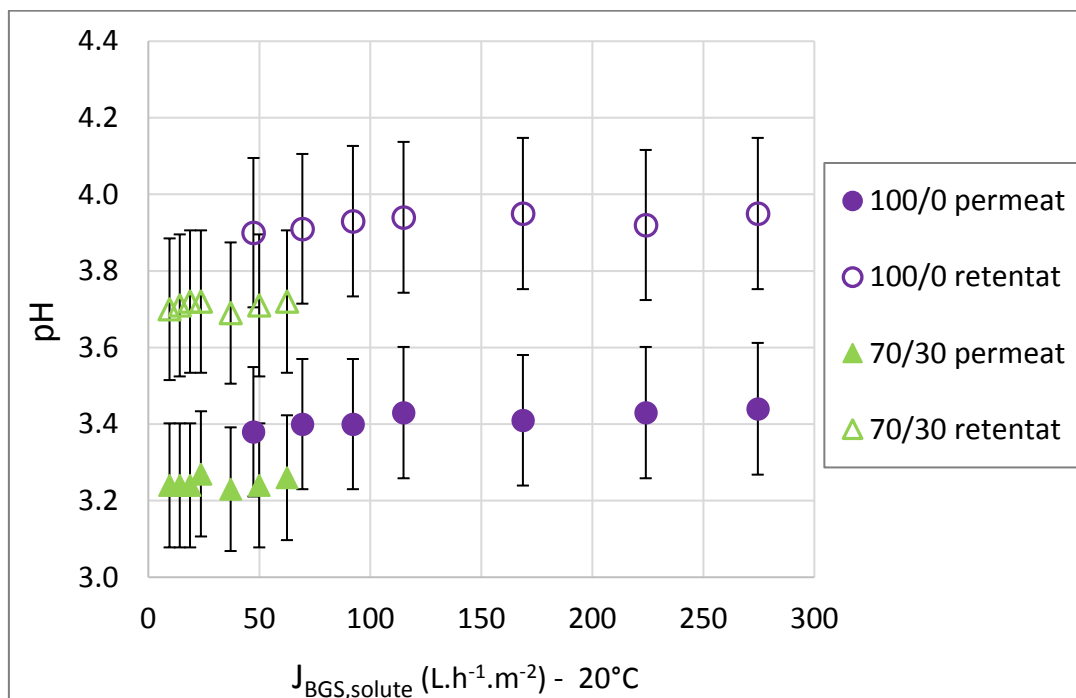


Figure 7 - 17 : pH de rétentat et permeat au cours de filtration de la thiamine à pH=3.8 dans l'eau et dans l'eau/ethanol 70/30

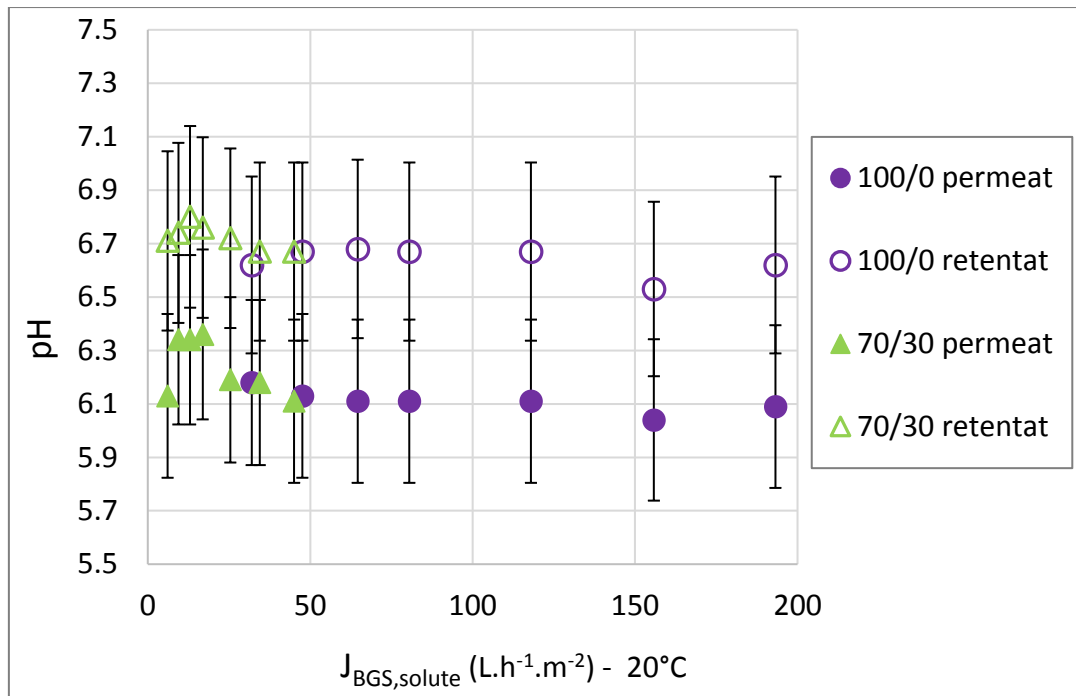


Figure 7 - 18 : pH du rétentat et du perméat au cours de la filtration de la thiamine à pH=7 dans l'eau et dans l'eau/ethanol 70/30

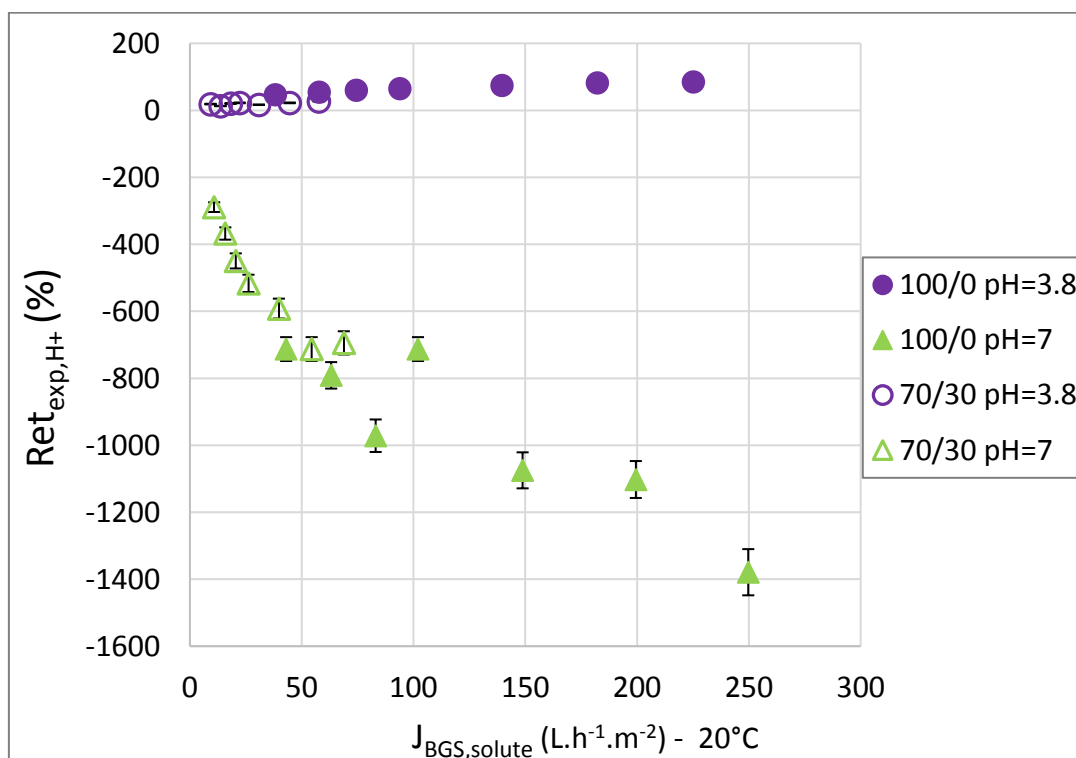


Figure 7 - 19 : Rétention de H⁺ lors de la filtration de la tropaeoline O dans l'eau et dans l'eau/ethanol 70/30

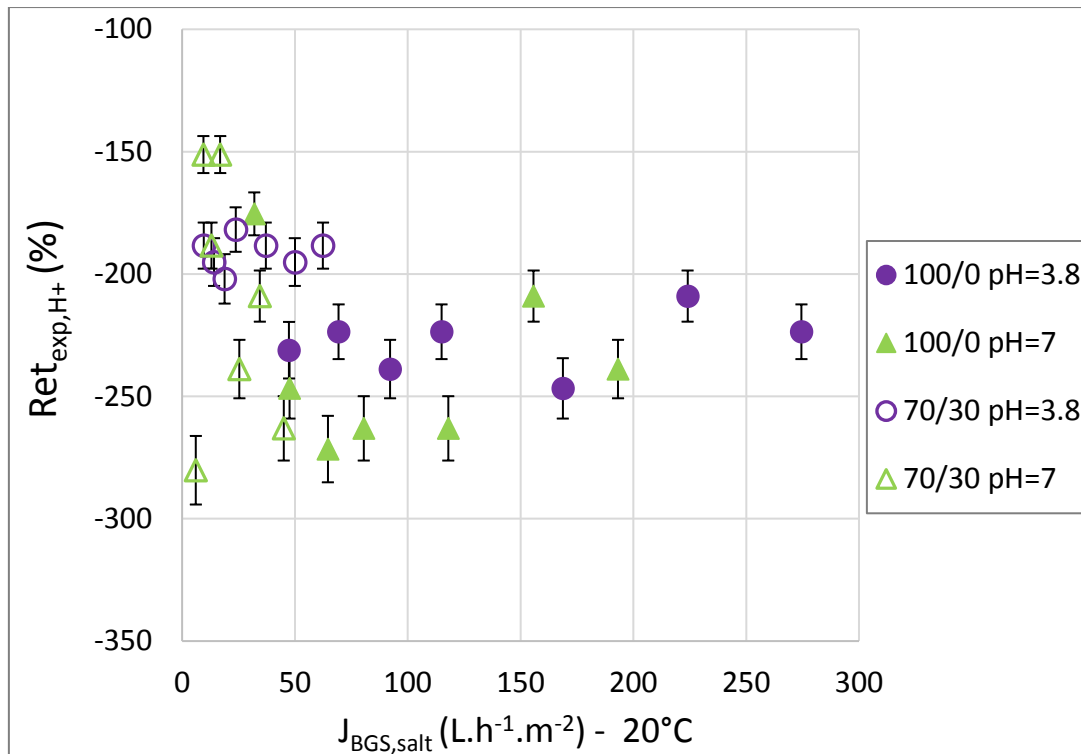


Figure 7 - 20 : Rétention de H⁺ lors de la filtration de la thiamine dans l'eau et dans l'eau/ethanol 70/30

Pour la thiamine, la rétention négative des protons apparait assez stable avec le flux (proche de -200%) quelque soit le pH ou le solvant (**Figure 7-20**). Les protons comme la thiamine sont des contre ions de la membrane gonflée et colmatée. Cette relative stabilité de la rétention négative avec le pH irait dans le sens d'une uniformisation de la charge de surface de la membrane dans la gamme de pH étudiée. Ceci pourrait s'expliquer par l'adsorption de la Thia⁺ monovalente sur la membrane qui serait plus importante à pH neutre lorsque la membrane est chargée négativement. Lorsque la membrane est proche de son pie, l'adsorption serait moindre, mais la charge de la Thiamine Thia⁺⁺ est plus élevée.

Faute de temps, la charge de surface de la membrane n'a pas été déterminée dans ces conditions. Si une adsorption de la thiamine sur la membrane entraîne une inversion de la charge de cette dernière, alors ces résultats seraient en accord avec Donnan. En revanche, si la charge de la membrane reste négative, ces résultats iraient, comme en présence de CaCl₂ dans le chapitre 4, dans le sens d'une hétérogénéité de charge dans le pore et d'une membrane dite bipolaire.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, le transfert de deux solutés organiques chargés (tropaeoline O et thiamine) a été étudié dans l'eau et dans le mélange eau/éthanol 70/30.

La diminution de la perméabilité lors de filtration a été observée. Cette diminution est due au colmatage fortement réversible au sens hydrodynamique (visible par mesure de flux). Le colmatage irréversible existe mais a un effet négligable sur le flux, mais probablement pas sur la charge de la membrane.

La tropaeoline O et la thiamine sont chargées et ont une taille un peu plus grande que le seuil coupure de la membrane dans l'eau ($M_{\text{tropaeolin O}} = 293 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{thiamine}} = 265 \text{ g.mol}^{-1}$, $\text{MWCO} \approx 200 \text{ Da}$, mais on ne connaît pas le seuil de coupure de la membrane gonflée/colmatée). La rétention de ces solutés est très élevée (tropaeoline O jusqu'à 99% et thiamine jusqu'à 98%) mais elle n'est pas totale et est parfois bien inférieure à 100%. La sélectivité de la membrane vis-à-vis de ces molécules n'est manifestement pas uniquement basée sur l'effet stérique mais fait intervenir des interactions électrostatiques répulsives.

L'effet du solvant organique et l'effet du pH sur le transfert de ces solutés ont également été étudiés. Quel que soit le pH, les rétentions de la tropaeoline O ou de la thiamine dans l'eau sont identiques à celles dans l'eau/éthanol 70/30. La présence d'éthanol n'influence donc pas la rétention de ces deux solutés malgré le gonflement de la membrane.

Quel que soit le solvant utilisé (eau, eau/éthanol 70/30), la rétention de la tropaeoline O a globalement tendance à être plus faible à $\text{pH}=3.8$ qu'à $\text{pH}=7$. C'est le contraire pour la thiamine, sa rétention est globalement plus faible à $\text{pH}=7$ qu'à $\text{pH}=3.8$. Ces tendances peuvent être expliquées par les interactions électrostatiques entre la membrane colmatée par la molécule organique chargée et le soluté organique chargé et libre en solution. Cette interaction dépend du pH de la solution qui va modifier à la fois la charge de la membrane et celle du soluté et de l'interaction physico-chimique entre la membrane et le soluté (adsorption, écrantage).

La rétention négative du proton a également été observée dans cette partie de l'étude. Elles se basent sur des différences de pH significatives entre le rétentat et le perméat. Des travaux complémentaires de mesures de charge de surface associée à de la modélisation (SEDE ?) seraient intéressants pour confronter ces résultats avec ceux des sels du chapitre 4.

Une autre perspective serait d'envisager l'effet de la force ionique sur le transfert de ces solutés. Une étude expérimentale complémentaire à ce travail devrait être réalisée pour considérer l'effet de sels inorganiques sur la rétention des solutés organiques chargés, en milieu aqueux et eau/éthanol 70/30, avec la membrane NF 270.

Référence

- [1] A. Azais, J. Mendret, S. Gassara, E. Petit, A. Deratani, S. Brosillon, Nanofiltration for wastewater reuse: Counteractive effects of fouling and matrice on the rejection of pharmaceutical active compounds, *Sep. Purif. Technol.* 133 (2014) 313–327. doi:10.1016/j.seppur.2014.07.007.
- [2] J. Tanninen, M. Mänttari, M. Nyström, Effect of salt mixture concentration on fractionation with NF membranes, *J. Membr. Sci.* 283 (2006) 57–64. doi:10.1016/j.memsci.2006.06.012.
- [3] L.D. Nghiem, A.I. Schäfer, M. Elimelech, Pharmaceutical Retention Mechanisms by Nanofiltration Membranes, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 7698–7705. doi:10.1021/es0507665.
- [4] Y.-L. Lin, P.-C. Chiang, E.-E. Chang, Removal of small trihalomethane precursors from aqueous solution by nanofiltration, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 20–29. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.11.050.
- [5] A.J.C. Semião, A.I. Schäfer, Estrogenic micropollutant adsorption dynamics onto nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 381 (2011) 132–141. doi:10.1016/j.memsci.2011.07.031.
- [6] D.L. Oatley, L. Llenas, R. Pérez, P.M. Williams, X. Martínez-Lladó, M. Rovira, Review of the dielectric properties of nanofiltration membranes and verification of the single oriented layer approximation, *Adv. Colloid Interface Sci.* 173 (2012) 1–11. doi:10.1016/j.cis.2012.02.001.
- [7] M. Mänttari, A. Pihlajamäki, M. Nyström, Effect of pH on hydrophilicity and charge and their effect on the filtration efficiency of NF membranes at different pH, *J. Membr. Sci.* 280 (2006) 311–320. doi:10.1016/j.memsci.2006.01.034.
- [8] B. Qi, J. Luo, X. Chen, X. Hang, Y. Wan, Separation of furfural from monosaccharides by nanofiltration, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 7111–7118. doi:10.1016/j.biortech.2011.04.041.
- [9] E. Idil Mouhoumed, Études des propriétés de charge et de transport de membranes de nanofiltration, Thèse de l'université de Rennes 1, 2016.
- [10] R.M.C. Dawson, D.C. Elliot, W.H. Elliot, K.M. Jones, *Data for biochemical research*, 3rd ed., Clarendon Press Oxford, 1987.

Conclusion générale

La nanofiltration (NF) est apparue après l'osmose inverse (OI) et l'ultrafiltration (UF) et ses mécanismes de transfert sont intermédiaires entre ceux de l'OI et de l'UF à condition d'y ajouter un rôle important des interactions physico-chimiques

La NF en milieu aqueux est apparue la première et aujourd'hui ses mécanismes de transfert sont bien documentés, en particulier les effets dûs aux interactions électrostatiques et ceux dûs aux interactions diélectriques. Par contre, rien n'est dit d'explicite sur les interactions hydrophobes.

L'OSN est apparu récemment et ses mécanismes de transfert font encore l'objet d'études contradictoires, même si dans le cas des membranes polymères les propositions les plus récentes tentent à prouver que la solution-diffusion est le mécanisme de base. Cependant il faut y intégrer le rôle prépondérant de la modulation des interactions membrane-soluté et membrane-solvant en fonction des milieux filtrés. Ceci crée une difficulté majeure pour la simulation des performances.

La NF dans des mélanges eau/alcool peut être utilisée pour purifier et concentrer des molécules cibles après leur extraction à partir de ressources renouvelables avec ces mêmes mélanges voire des alcools purs qui seraient ensuite redilués pour faciliter la filtration. Cependant il existe peu de littérature concernant la NF dans ces milieux eau/alcool pour lesquels les mécanismes de transfert devraient être fortement liés à la viscosité et à la constante diélectrique du milieu solvant. Le changement de solvant est donc susceptible d'impacter le transfert du soluté comparativement aux filtrations réalisées en milieu aqueux et en milieu organique purs. Pour être force de proposition par la suite et pour orienter la filtration de milieux complexes d'intérêt industriel, cette thèse a réalisé une étude fondamentale sur les mécanismes de transfert lors de NF des solutés neutres et chargés dans des mélanges eau/alcool.

L'étude de la NF des mélanges eau/alcool seuls (sans soluté) de composition variable allant jusqu'à 23% de méthanol, 30% d'éthanol et 21% d'isopropanol a été réalisée (présenté dans le **Chapitre 3**). Ces trois alcools sont partiellement retenus par la membrane NF 270, le flux dans l'eau/alcool a diminué de manière significative par rapport à celui dans l'eau. Les rétentions expérimentales ont été modélisées de manière qui semblait (si on ne prend pas de précautions) satisfaisante en couplant les modèles Solution-Diffusion et film (SD-F) qui considèrent que la membrane est dense. Mais les valeurs obtenues de coefficient de transfert dans la membrane étaient supérieures à celle dans le bulk ce qui n'est pas logique. Avec ce résultat, nous déduisons que la membrane NF 270 possède un comportement de membrane poreuse dans des mélanges eau/alcool ; ce n'est pas illogique dans la mesure où la NF270 est connue pour être une membrane poreuse dans l'eau. La rétention expérimentale des alcools a été aussi modélisée de manière satisfaisante cette fois en couplant les équations de Spiegler-Kedem et du Film (SK-F). Les coefficients de transfert dans le bulk et dans la membrane ont aussi été déterminés. Le rayon de pore a été estimé en couplant les équations de SK-F au modèle Steric Hindrance Pore (SHP) et appliqué aux alcools considérés comme solutés neutres. Avec l'augmentation du rayon des pores obtenue, le gonflement de la membrane est mis en évidence. Cependant avec l'approche utilisée pour analyser les flux, en estimant les effets osmotiques à partir de la loi de van't'Hoff utilisable pour des solutions diluées, la résistance intrinsèque de la membrane semble constante, ce qui n'est pas logique et est en désaccord avec l'augmentation des

pores en raison du gonflement de la membrane en présence de solvant organique. Même si la diminution du flux de perméat avec la teneur en alcool semble être totalement expliquée par la combinaison de 3 effets: (1) l'augmentation de la viscosité, (2) la polarisation de concentration et (3) la différence de pression osmotique (van't Hoff) ce résultat ne semble pas satisfaisant au plan physique. Il faudra dans un avenir proche reconsidérer l'hypothèse van't Hoff et étudier si une approche plus fine du calcul de la pression osmotique conduirait à une conclusion sur R_m ayant un sens physique plus satisfaisant.

Ensuite, en utilisant les caractéristiques des solvants (mélanges eau/alcool), le transfert de sels inorganiques (NaCl , CaCl_2) a été étudié à différentes forces ioniques dans l'eau et dans des mélanges eau/alcool (présenté dans le **Chapitre 4**). En présence de sels, la diminution du flux de perméat est principalement attribuée à l'alcool. Une réduction supplémentaire du flux a été attribuée aux effets de polarisation de concentration et de pression osmotique créés par le sel. La rétention de NaCl et de CaCl_2 dépend des interactions électrostatiques. Cependant, la sélectivité a été inversée dans l'eau/éthanol 70/30 par rapport à celle dans l'eau. La rétention de sels est modélisée, d'abord, selon le modèle SK-F et puis selon le modèle SEDE qui intègre des phénomènes subtils à l'intérieur de la membrane. La rétention négative du proton pendant la NF de CaCl_2 dans l'eau et dans des mélanges eau/éthanol ne peut pas s'expliquer à partir d'une distribution homogène de charge dans la membrane. Au contraire, l'hypothèse d'une distribution bipolaire des charges à l'intérieur des pores de la membrane a permis de décrire qualitativement les tendances des résultats expérimentaux.

Et puis, une étude de NF des solutés neutres dans l'eau et dans des mélanges eau/éthanol a été réalisée (présenté dans le **Chapitre 5**). Généralement, la présence d'éthanol, la présence de sel et la nature de sel n'ont pas d'impact significatif sur la rétention du glucose. Les résultats obtenus ont été modélisés par les différents modèles Spiegler-Kedem & Film, Hydrodynamique & Film, Pore-Flow & Film pour obtenir des paramètres de transfert, de structure de la membrane et de taille des solutés. Certains modèles sont plus ou moins satisfaisants. Mais dans tous les cas, à côté des données expérimentales, il est nécessaire de fournir certains paramètres physico-chimiques de solvant (viscosité) et de soluté (rayon de Stokes, volume molaire) pour faire la modélisation. Ces paramètres ne sont pas disponibles et ne sont pas faciles à mesurer. Dans la plupart des cas, la valeur de ces paramètres a donc été prise dans la littérature (dans l'eau) et ceci n'est pas parfaitement satisfaisant. Des campagnes de mesures pour obtenir ses paramètres de façon indépendante sont indispensables pour progresser au plan théorique.

Ensuite, une étude de NF de pesticides (diuron et isoproturon) dans l'eau et dans des mélanges eau/alcool (eau/isopropanol 79/21 et eau/éthanol 70/30 qui ont de même viscosité) a été réalisée (présenté dans le **Chapitre 6**). Il est montré que non seulement la propriété du pesticide (taille moléculaire, moment dipolaire, paramètre de Hildebrand, etc.) mais également la propriété du solvant (viscosité, paramètre de Hildebrand, constante diélectrique, etc.) influencent la rétention du pesticide. En effet, le diuron et l'isoproturon ont une taille (dans l'eau) et une structure similaire, mais la rétention du diuron est toujours plus faible que celle de l'isoproturon dans le même solvant. Cela est probablement dû au moment dipolaire plus élevé et dû à l'affinité avec la membrane plus grande pour le diuron que pour l'isoproturon. En général, la rétention des pesticides dans l'eau est

inférieure à celle dans l'eau/éthanol 70/30 (membrane gonflée) mais supérieure à celle dans l'eau/isopropanol 79/21. Surtout pour le diuron, la différence est plus accentuée que l'isoproturon. L'influence de sel est négligeable dans les mélanges eau/alcool. Mais dans l'eau, avec la présence de CaCl_2 , la rétention de pesticide est supérieure à celle sans sel. Cela pourrait être dû à la complexation du cation calcium Ca^{2+} avec les groupes carboxyliques $-\text{RCOO}^-$ à la surface de la membrane. Le modèle SK-F permet de fitter les résultats obtenus et d'estimer les coefficients de transfert.

Afin d'élargir ce travail, des molécules organiques chargées ont également été étudiées (présenté dans le **Chapitre 7**). Deux molécules : tropaeoline O et thiamine ont ainsi été choisies. La tropaeoline O et la thiamine sont chargées et ont une taille un peu plus grande que le seuil coupure commercial de la membrane neuve dans l'eau ($M_{\text{thiamine}} = 293 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{tropaeoline O}} = 265 \text{ g.mol}^{-1}$, $\text{MWCO} \approx 200 \text{ Da}$). La rétention de ces solutés est très élevée (tropaeoline O jusqu'à 99% et thiamine jusqu'à 98%). La rétention de ces molécules ferait intervenir les interactions électrostatiques. La rétention de ces deux solutés n'est pas influencée par le changement de solvants mais légèrement influencée par le changement du pH. La rétention de la tropaeoline O négative a globalement tendance à être plus faible à pH = 3.8 (divalent) qu'à pH = 7 (monovalent). C'est le contraire pour la thiamine positive, sa rétention est globalement plus faible à pH = 7 (monovalente) qu'à pH = 3.8 (divalente). Ces tendances peuvent être expliquées par les interactions électrostatiques (attractive (colmatage) et répulsive) entre la membrane et le soluté. Ces interactions dépendent du pH de la solution qui va modifier à la fois la charge de la membrane et celle du soluté et de l'interaction physico-chimique entre la membrane et le soluté (adsorption, écrantage).

Ce travail ouvre de nouvelles perspectives qui peuvent être intéressantes pour approfondir la compréhension des mécanismes de transfert dans des milieux hydro-alcooliques.

Afin de conforter les résultats obtenus par la modélisation avec les modèles (SK-F & SHP, HD-F et PF-F), il serait nécessaire de pouvoir déterminer expérimentalement ou par la simulation la taille (rayon) des solutés (alcool : méthanol, éthanol, isopropanol ; solutés neutres : glycol, glucose, PEG200) dans l'eau et dans des mélanges eau/alcool utilisés et d'évaluer sa variation en fonction de teneur en alcool et de l'environnement physico-chimique (nature des sels, force ionique). Il est probable que la présence d'alcool modifie significativement la sphère de solvatation des solutés organiques par rapport à l'eau.

Avec des résultats intéressants obtenus, nous espérons que cette thèse va promouvoir des nouvelles recherches dans l'avenir sur la NF dans des mélanges eau/alcool avec des nouvelles conditions expérimentales en changeant la membrane, la nature de l'alcool, la teneur de l'alcool, le soluté, l'environnement physico-chimique, etc.

Titre : Etude des mécanismes de transferts des solutés neutres et chargés en nanofiltration dans des milieux hydro-alcooliques

Mots clés : nanofiltration, mécanismes de transferts, mélange eau/alcool, solutés neutres, solutés chargés

Résumé : L'extraction de biomolécules à partir de ressources renouvelables devient l'un des thèmes clés dans les domaines de la biotechnologie, de la cosmétologie et de la pharmacie. Pour minimiser la consommation de solvant organique et augmenter l'efficacité, l'extraction avec des mélanges eau/alcool semble être une approche prometteuse. De plus, des étapes supplémentaires de purification et de concentration sont généralement nécessaires pour enrichir le milieu avec les molécules cibles. La nanofiltration (NF) est une technique de séparation idéale et durable pour de telles opérations car elle est propre, sobre et sûre. Il existe néanmoins peu de littérature concernant la NF dans ces mélanges eau/éthanol. Cette étude vise à mieux comprendre les mécanismes de transfert qui régissent la sélectivité dans ces milieux.

Dans un premier temps une étude fondamentale est réalisée sur la NF dans des mélanges eau/ alcool seuls ou en présence de solutés neutres et/ou chargés. Les résultats obtenus montrent que lorsque la teneur en alcool augmente, la membrane gonfle, le rayon des pores augmente mais la résistance intrinsèque reste constante. Les mécanismes de transfert bien connus en milieux aqueux (exclusion stérique, interaction électrostatique, interaction diélectrique) et en milieux organiques (interactions hydrophobes, affinité soluté-membrane-solvant) sont tous présents dans des mélanges eau/alcool mais leur intensité relative semble être différente. Différents modèles (Spiegler-Kedem & Film, Hydrodynamique & Film, Solution-Diffusion & Film, Pore-Flow & Film, Steric Electric and Dielectric Exclusion) ont été utilisés pour modéliser les rétentions et estimer les paramètres de transfert.

Title : Study of the transfer mechanisms of neutral and charged solutes in nanofiltration in hydro-alcoholic media

Keywords : nanofiltration, transfer mechanisms, water/alcohol mixtures, neutral solutes, charged solutes

Abstract : The extraction of bio-molecules from renewable resources is emerging as one of a key topics in the fields of biotechnology, cosmetology and pharmacy. To minimize the organic solvent consumption, as well as to increase the efficiency, extraction by water/alcohol mixtures appears to be a promising approach. Moreover, additional purification and concentration steps are generally required to enrich the medium with the target molecules. Nanofiltration is a *de-facto* separation technique for such operations because it is clean, sober and safe. Unfortunately, there is few literature on the transfer of water/ethanol mixtures regarding nanofiltration. This study aims to better understand the transfer mechanisms that govern selectivity in these media.

At the first step, a fundamental study is realized on nanofiltration in water/alcohol mixtures alone or with the presence of neutral or charged solutes. The obtained results show that when the alcohol content increases, the membrane is swelling, the pore radius increases but the intrinsic resistance is still constant. The well-known transfer mechanisms in aqueous media (steric exclusion, electric interaction, dielectric interaction) and in organic media (hydrophobic interaction, affinity solute-membrane-solvent) are all present in the water/alcohol mixtures, but relative intensity appears to be different. Different models (Spiegler-Kedem & Film, Hydrodynamics & Film, Solution-Diffusion & Film, Pore-Flow & Film, Electric Steric and Dielectric Exclusion) were used to model the retentions and estimate the transfer parameters.

