



**HAL**  
open science

# Un filet “ chiral ” d’eau dans des canaux transmembranaires : un procédé de dessalement !

Mihai Barboiu

► **To cite this version:**

Mihai Barboiu. Un filet “ chiral ” d’eau dans des canaux transmembranaires : un procédé de dessalement !. *L’Actualité Chimique*, 2019. hal-03030977

**HAL Id: hal-03030977**

**<https://hal.science/hal-03030977v1>**

Submitted on 31 Oct 2021

**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.

## **Un filet« chiral » d'eau dans des canaux transmembranaires : un procédé de dessalement de l'eau !**

### ***Contexte***

La pénurie d'eau et les problèmes liés au manque d'eau potable sont bien connus comme une priorité de premier ordre.<sup>[1]</sup> En ce qui concerne l'eau, la source la plus abondante est de loin celle des océans et des mers, qui représentent 97,5% de la quantité totale d'eau du globe.<sup>[2]</sup> Aujourd'hui, environ 100 millions de m<sup>3</sup> / jour d'eau dessalée sont produits, avec une augmentation annuelle de plus de 10%. *Produire l'eau potable à partir de l'eau de mer devient une priorité.* Plusieurs technologies de pointe ont été explorées : les procédés thermiques ou les procédés membranaires (osmose inverse, RO, électrodialyse-ED, distillation membranaire-MD et osmose directe-FO), avec le procédé d'osmose inverse RO étant dominant pour le dessalement de l'eau de mer ou des eaux saumâtres.<sup>[3]</sup> Ces procédés sont très énergivores et les coûts de dessalement sont considérablement plus élevés que les coûts d'utilisation des eaux de surface ou souterraines. Le dessalement est un procédé relativement coûteux. L'efficacité peut augmenter dans les années à venir en modifiant a) les conditions du procédé de production ou b) en améliorant les membranes.

### ***Procédés de dessalement de l'eau de mer***

Le dessalement par RO, qui utilise des membranes composites, a considérablement évolué au fil des années, ce qui a permis de réduire considérablement les coûts. L'osmose inverse en circuit fermé permettra bientôt de fonctionner à ces régimes de récupération élevée, mais avec des exigences énergétiques effectives probablement plus élevées. Dans tous les cas, une augmentation de la perméabilité induit toujours une baisse de la sélectivité sans que les deux performances soient simultanément améliorées par rapport aux celles des

membranes RO traditionnelles. *Il a été récemment souligné que la sélectivité compte autant, sinon plus, que la perméabilité.*<sup>[4]</sup> Donc, il faut innover dans le domaine des membranes.

Plus d'un demi-siècle s'est écoulé depuis la conception de la première membrane en polyamide-PA en couche mince TFC pour osmose inverse.<sup>[5]</sup> Des nouveaux matériaux pour une productivité accrue dans le dessalement, ont été mis au point par la suite, ce qui a conduit aux champs de recherche émergents comme par exemple les membranes nanocomposites (Thin Film Nanocomposites-TFN) qui englobent des nanoparticules des zéolite et qui présentent une perméabilité améliorée (2-3.5 LMH/bar, LMH= L.m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>) mais en même temps, des sélectivités réduites avec un taux de rejet des NaCl diminué à 95-97%.<sup>[6]</sup> L'objectif de la membrane du futur est d'augmenter synergiquement la perméabilité à l'eau de 3 à 5 fois par rapport aux meilleures membranes RO traditionnelles (1 LMH/bar) tout en assurant un taux de rejet des NaCl de plus de 99 %.

### ***Membranes bio-assistées- les Aquaporines***

Dans notre société actuelle, les technologies inspirées par la nature sont nombreuses. Dans les organismes vivants, les processus physiologiques sont régis en partie par les transferts d'ions et des molécules de part et d'autre de la membrane cellulaire, la membrane la plus efficace par excellence. Les membranes cellulaires contiennent des canaux protéiques, dédiés spécifiquement à ces échanges. À titre d'exemple, s'inspirer des canaux protéiques biologiques, les transporteurs les plus parfaits dans notre monde, devient très important pour la conception future de nouveaux systèmes artificiels, permettant un transfert optimal à travers la membrane.

Le transport de l'eau à travers la membrane cellulaire se produit spécifiquement le long des *Aquaporines (AQP)*, des protéines membranaires connues pour leur haute perméabilité à l'eau osmotique et leur rejet parfait des ions. Ces travaux qui ont valu le Prix Nobel 2003 à

Peter Agre,<sup>[7]</sup> ont inspiré l'incorporation d'AQP dans des membranes RO, destinées au dessalement. Une première tentative de production d'une membrane polymère incorporant de l'AQP a été réalisée. Par rapport aux productivités de la membrane RO classique (1  $\mu\text{m/s/bar}$ ) et de la membrane support polymère sans AQP (2  $\mu\text{m/s/bar}$ ) la membrane polymère avec l'AQP affichait une productivité de 167  $\mu\text{m/s/bar}$ . Par contre, cette amélioration de la perméabilité de  $\sim 2$  ordres de grandeur ne conduit pas forcément à une diminution de la consommation d'énergie par le même facteur. Dans une deuxième étape, visant à obtenir des membranes en AQPs à haute stabilité et performances élevées, une stratégie différente a été appliquée *via* l'utilisation d'une approche à matrice mixte de trois composants principaux : i) AQP ii) liposomes dans lesquels les AQP sont incorporés à des fins de protection et iii) un support en polyamide- PA englobant les liposomes.<sup>[8b]</sup> Les membranes hybrides PA-AQP se sont révélées plus perméables (4 LMH/bar), mais avec une sélectivité diminuée : rejection de 97% en NaCl.<sup>[8c]</sup> Cependant, les applications à grande échelle de tels systèmes souffrent toujours des coûts élevés de production des AQP, de la faible stabilité et des contraintes de fabrication des conditions de fonctionnement de la membrane et du dessalement.<sup>[8d]</sup>

### ***Membranes biomimétiques-les Canaux Artificiels d'Eau***

Après avoir approfondi leurs recherches sur AQPs englobées dans des *membranes bio-assistées* (le transport à travers des membranes est assisté par des produits naturels), les scientifiques se sont intéressés sur le fonctionnement des machines biologiques, dans l'espoir de reproduire leurs fonctions. Un moyen possible d'améliorer les performances consiste à remplacer le matériel biologique, les AQP, par des canaux synthétiques performantes et de les incorporer dans *membranes biomimétiques* (le transport à travers de membranes est effectué par de canaux d'inspiration biologique). C'est à dire s'inspirant des modèles

biologiques, apprendre le fonctionnement du vivant (AQPs) pour améliorer les membranes RO traditionnelles pour le dessalement.<sup>[9a]</sup> Dans ce contexte, de nombreuses membranes artificielles ont permis de réguler la conduction d'ions à travers des canaux ioniques spécialement dédiés à cette fonction. En revanche, très peu d'exemples de membranes synthétiques sont parvenus à mimer les canaux d'eau naturels d'Aquaporine, dont le rôle est d'assurer le transport sélectif de l'eau. Avec l'ambition de mettre au point des technologies de rupture appliquées à la filtration et la purification l'eau, les chercheurs ont développé des membranes dotées de canaux artificiels en s'inspirant des protéines constituant les pores des membranes biologiques : les Aquaporines.

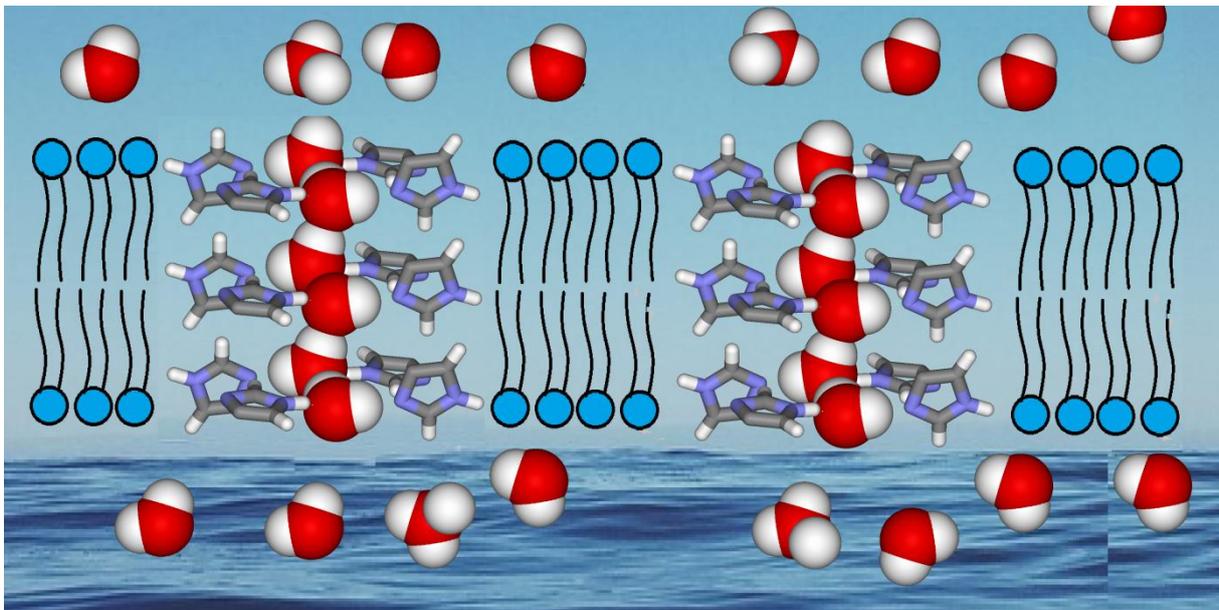


Figure 1 Les canaux constitués des quartets d'imidazole (I4) permettent l'alignement des molécules d'eau dans des tubes chiraux de molécules d'eau insérés dans des membranes bicouche lipidique, pour créer des canaux artificiels d'eau (AWC)

Les Canaux Artificiels d'Eau (Artificial Water Channels –AWC) ont été proposés comme alternatives aux AQPs pour la première fois par notre groupe<sup>[9b]</sup> et leur intérêt s'est considérablement accru pendant les huit dernières années.<sup>[9c]</sup> Les recherches sur les AWC

ce sont axées sur la conception de nouveaux canaux offrant des performances améliorées de transport de l'eau et de réjection de sels. Leurs composants sont : a) le canal central pour le passage sélectif de l'eau et b) une coque hydrophobe pour l'insertion dans les membranes.

Il existe deux types des Canaux Artificiels d'Eau: 1. des *canaux moléculaires*, en tant qu'entité unique pouvant couvrir la longueur de la membrane; 2. des *canaux supramoléculaires*, auto-assemblés à partir de plusieurs briques moléculaires.

Dans la deuxième catégorie, les alkyluréido-imidazoles, forment par auto-assemblage de canaux d'Imidazole-quartet- *I-quartet*- un canal d'eau formé d'un empilement tubulaire de quartet ( $I_4$ ) de molécules d'imidazole, stabilisés mutuellement par des molécules d'eau (Figure 1).<sup>[9d]</sup> Les I-quartets présentant des structures similaires aux AQPs, avec une taille de pores  $\sim 2.6 \text{ \AA}$ , sont capables de transporter  $\sim 1,5 \times 10^6$  molécules d'eau/s/canal à travers la membrane bicouche, ce qui correspond à deux ordres de grandeur inférieurs aux AQPs ( $10^8$  molécules d'eau/s/canal). Mais le plus important est qu'ils rejettent tous les ions.<sup>[9e]</sup> Cette sélectivité par exclusion d'ions est extrêmement importante pour la construction des membranes AWC à haute sélectivité. Elle est basée sur des raisons stériques dimensionnelles dans les pores dans le canal d'AQP, alors que les effets hydrodynamiques semblent moins importants.

Dans ces canaux se forment des fils d'eau moléculaires, enchainements de molécules d'eau orientées et liées entre elles par liaison hydrogène entre canaux-eau et eau-eau. Notre équipe a montré que le rejet d'ions est étroitement lié à l'arrangement des molécules d'eau et plus particulièrement à leur polarisation. Ainsi une propriété de dissymétrie comme la chiralité peut engendrer des arrangements dipolaires asymétriques de clusters d'eau. Les expérimentations menées en laboratoire, étayées par les calculs de dynamique moléculaire, ont montré que les clusters chiraux présentent des propriétés de transfert supérieures à

leurs congénères achiraux, où l'eau présente un agencement moléculaire aléatoire. En d'autres termes, la chiralité de filets de molécules d'eau engendre une plus grande mobilité dans les nano-canaux, favorisant ainsi les transports de l'eau, avec un apport énergétique extérieur réduit.

Ces clusters supramoléculaires d'eau avaient déjà pu être observés dans des structures à l'état solide de composés naturels ou artificiels, mais sont difficilement observables en quand les canaux sont disposés dans la membrane, où les molécules d'eau sont très mobiles. Identifier de l'eau chirale dans les canaux artificiels de ces membranes lipidiques, dans des conditions physiologiques proches des pores naturels, était un tour de force. Nous avons pu observer que, dans l'espace très restreint de ces canaux traversant la membrane, les molécules d'eau s'organisent de façon très régulière, en filet moléculaire orienté appelé « eau chirale ».<sup>[9f]</sup> Nous avons utilisé une technique spectroscopique innovante : « Sum-frequency generation- SFG ». Il s'agit d'utiliser deux « photons incidents » avec des longueurs d'ondes en lumière visible et infrarouge qui ~~en~~ interagissent avec l'échantillon pour émettre un « photon résultant » qui est la somme de deux, quand ceci coïncide avec la fréquence de résonance de l'échantillon. Ceci permet d'identifier des bandes de vibration orientées pour les groupes O-H des fils de molécules d'eau qui due à leurs ordre dipolaire sont fortement amplifiées pour les échantillons contenant de l'eau chirale. Plus fascinant encore, le « Spin d'hydratation » se manifeste à travers des vibrations des liaisons O-H qui suivent une direction préférentielle au long des fils d'eau chiraux. Le tour de force pour cette expérience était d'identifier de l'eau chirale orienté dans les canaux artificiels insérés dans des membranes lipidiques sous conditions physiologiques, très proches de celles observées avec les canaux naturels.

***Perspectives. Vers des Membranes hautement sélectives pour le dessalement.***

Ces quartets d'imidazole semblent donc être des canaux d'eau synthétiques prometteurs pour le transport sélectif d'eau très pure, sans ions, comme dans les Aquaporines, les canaux d'eau naturels. Cette découverte ouvre un vaste champ d'application pour la filtration et la purification de l'eau.

On pourrait par exemple envisager leur utilisation pour la production d'eau ultra-pure nécessaire pour la fabrication des vaccins ou des composants en microélectronique, mais aussi en dessalement de l'eau saumâtre ou l'eau de mer. Actuellement, les chercheurs développent des membranes d'osmose inverse, couramment utilisées pour désaliniser l'eau de mer, obtenant déjà des résultats très prometteurs en termes d'amélioration de la perméabilité et de la sélectivité, les deux critères incontournables de la filtration. A l'heure actuelle, aucune membrane biomimétique, quelle que soit sa nature, ne satisfait les exigences drastiques des procédés de dessalement par RO. Bien que des études sur les membranes biomimétiques soient publiées dans la littérature, il subsiste encore des verrous technologiques à lever. Des membranes d'osmose inverse, couramment utilisées pour le dessalement d'eau de mer sont maintenant en cours de développement au laboratoire à base de ces canaux d'eau artificiels. Cela se traduit en particulier au niveau de l'augmentation synergétique de la perméabilité de l'eau (4-5 LMH/bar) ainsi qu'au niveau de sélectivité/rejection des NaCl (<99.5%) et de leur stabilité à long terme. Des résultats extrêmement prometteurs ont déjà été obtenus en termes d'amélioration de perméabilité et de sélectivité qui sont les deux critères incontournables dans le domaine de la filtration. Très bientôt, des membranes bio-inspirées permettront de convertir de l'eau de mer en eau potable. C'est pourquoi, l'incorporation d'AWC dans des membranes introduit une nouveauté importante dans le domaine.

## Références

- [1] J. Eliasson, *Nature* 2015, 517, 6–7.
- [2] J. Schewe, *et al. Proc. Natl. Acad. Sci.* 2014, 111, 3245–3250.
- [3] J. Imbrogno, G. Belfort *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2016, 7, 1–36.
- [4] H.B. Park, *et al. Science*, 2017, 356, eaab0530.
- [5] J. E. Cadotte, 1981, US Patent 4.277.344 A.C.
- [6] M. T. M. Pendergast *et al. Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 1946–1971.
- [7] P. Agre, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 4278–4290.
- [8] (a) M. Kumar, *et al. Proc. Natl. Acad. Sci.* 2007, 104, 20719–20724; (b) Y. Zhao, *et al. J. Membrane Sci.* 2012, 423–424, 422–428 ; (c) S. Qi, *et al. J. Membrane Sci.* 2016, 508, 94–103 ; (d) Y. Tang, *et al. Desalination* 2013, 308, 34–40.
- [9] (a) M. Barboiu, *Acc. Chem. Res.*, 2013, 46, 2814–2823; (b) M. Barboiu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51 11674-11676; (c) M. Barboiu, *Chem. Commun.*, 2016, 52, 5657- 5665 ; (d) Le Duc, Y. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 11366–11372; (e) E. Licsandru *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 5403-5409 ; (f) I. Kocsis, *et al. Science Adv.* 2018, 4, eaao5603.
- [10] *Artificial Water channels, Faraday Discuss*, 2018, volume 209

Cette fiche a été réalisée par Dr. Mihail BARBOIU, Directeur de Recherche au CNRS (Institut Européen des Membranes, [mihail-dumitru.barboiu@umontpellier.fr](mailto:mihail-dumitru.barboiu@umontpellier.fr))

---