



HAL
open science

Canaux artificiels d'eau : des membranes biomimétiques pour le dessalement

Mihail Barboiu

► **To cite this version:**

Mihail Barboiu. Canaux artificiels d'eau : des membranes biomimétiques pour le dessalement. L'Actualité Chimique, 2022, 470, pp.30-34. hal-03749680

HAL Id: hal-03749680

<https://hal.science/hal-03749680>

Submitted on 11 Aug 2022

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.

Canaux artificiels d'eau : des membranes biomimétiques pour le dessalement

Résumé :

Le dessalement de l'eau de mer est un défi économique important. Un des procédés industriels actuels utilise l'osmose inverse (sous pression) avec des membranes constituées d'une mince couche de polyamide, mais ceci est coûteux et énergivore. Nous développerons ici les progrès réalisés depuis une dizaine d'années avec la fabrication de membranes biomimétiques principalement destinées au dessalement de l'eau de mer. La découverte des canaux de protéines naturelles comme les aquaporines permettant le transport de l'eau a été suivie de nombreuses recherches sur l'élaboration de membranes synthétiques avec des incorporations de canaux artificiels d'eau, mimant la nature dans des membranes polymères stables et conduisant à des procédés plus rentables et respectant davantage l'environnement.

Mots-clés : Aquaporines, Canaux d'eau, Auto-assemblage, Dessalement, Membranes Biomimétiques

Abstract: The sea water desalination is an important economic challenge. One of the current industrial processes uses reverse osmosis (under pressure) with membranes made of a thin layer of polyamide, but this is expensive and energy consuming. We will present here the progress made in the last ten years with the fabrication of biomimetic membranes mainly for seawater desalination. The discovery of natural protein channels such as aquaporins allowing water transport has been followed by numerous researches on the elaboration of synthetic membranes with incorporations of artificial water channels, mimicking nature in stable polymeric membranes and leading to more cost effective and environmentally friendly processes.

Keywords: Aquaporines, Water channels, Self-assembly, Desalination, Biomimetic membranes

La manque de l'eau est un problème très important : plus de 2 milliards d'êtres humains (soit un tiers de la population mondiale) manquent d'eau potable. Dessaler l'eau de mer est une solution. Actuellement environ 100 millions de m³ / jour d'eau sont dessalés dans le monde basée sur le procédé d'osmose inverse sous pression. Plus d'un demi-siècle s'est écoulé depuis la conception de la première membrane et aujourd'hui on utilise dans l'industrie une membrane constituée d'une mince couche de polyamide avec des perméabilités de 1 à 1,5 litre / m² / bar (LMH/bar) et un taux de rejet de 99 % de chlorure de sodium. [1]

Or le dessalement par osmose inverse de l'eau de mer demeure un procédé coûteux et énergivore que l'on doit améliorer en modifiant le procédé technologique, la structure et la composition des membranes, dont la porosité et la morphologie sont contrôlées. En effet l'augmentation de la porosité de la membrane peut facilement conduire à des gains significatifs et simultanés de perméabilité à l'eau et aux ions, mais avec une diminution préjudiciable de la sélectivité !

Membranes bio-assistées à base de Aquaporines

Les aquaporines (AQPs) sont des protéines s'insérant dans la bicouche lipidique de la membrane des cellules des organismes vivants, qui jouent un rôle essentiel dans le transfert de l'eau au sein des cellules [4]. Leur découverte a valu à Peter Agre le Prix Nobel de chimie en 2003. Ils se présentent sous la forme de canaux d'eau naturels et sont connus pour leur haute perméabilité à l'eau osmotique et leur rejet parfait des ions [2]. Voir figure 1 et Encadré N°1 ci-dessous.

ENCADRE N°1

Aquaporines

La perte des fonctions de circulation d'eau de l'eau au sein des cellules pourrait peut conduire à certaines maladies graves. Aussi il a été envisagé d'insérer des canaux synthétiques dans les membranes cellulaires pour résoudre ce problème. Si de grands nombres de canaux synthétiques ont été réalisés au cours de ces trois décennies, peu d'entre eux peuvent s'y insérer. Cependant une molécule tubulaire avec des groupes ammonium terminaux présente une forte capacité à s'insérer dans des bicouches lipidiques constituées de phosphatidylcholine et formant des canaux transmembranaires unimoléculaires. Il a été démontré dans cet exemple que l'interaction électrostatique entre les charges positives des cations ammonium du canal et les charges négatives des groupes phosphates des molécules lipidiques est responsable de leur forte insertion dans la membrane cellulaire. Ainsi ces canaux ont permis une efficacité élevée les cellules cancéreuses HepG2 à des concentrations supérieures à 5,1 μM ! [3].

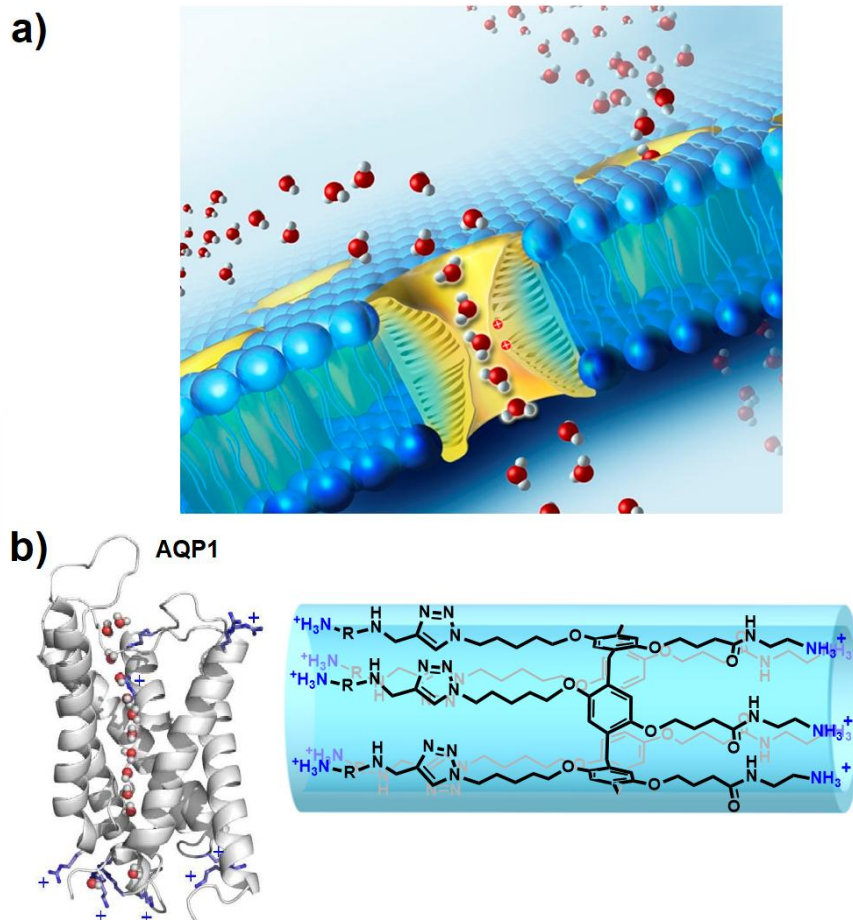


Figure 1. a, b) Structures de l'AQP1 montrant les canaux naturels d'eau ; b) les AQP-A artificiels, utilisées pour rétablir la cicatrisation des cellules malades qui contiennent des AQP déficients

Au cours des dernières décennies, les chercheurs ont tenté de tirer profit des propriétés uniques des AQP pour concevoir des membranes pour le dessalement [4]. Des AQP naturelles ont été intégrées dans des liposomes et par la suite dans des matrices membranaires polymères hôtes (polyamides) et constituent des membranes dites « bio-assistées » [5], [6] et [7]. L'incorporation d'AQP produit une amélioration de la perméabilité d'environ deux ordres de grandeur (4,5 LMH/bar) mais une sélectivité réduite avec 97 % de sel. Cependant le coût de fabrication à grande échelle de ces membranes reste élevé. Mais l'inconvénient majeur est la stabilité relative des protéines (rupture des vésicules) dans les conditions difficiles de l'osmose inverse (sel dans l'eau à 35.000 ppm de NaCl, et 70 bars) peu compatibles dans le fonctionnement biologique !

Un nombre important d'études a été aussi consacré aux **porines**, qui sont également une classe d'aqua-protéines formant des pores avec des diamètres plus larges ~ 10-20 Å remplis de clusters d'eau, qui transportent des ions, de l'eau ou de petits solutés moléculaires. Les membranes porines possèdent une porosité plus élevée que les membranes AQP permettant une augmentation de la perméabilité à l'eau, mais elles n'atteignent pas la sélectivité eau/ion requise pour le dessalement. [8]

Canaux d'eau artificiels

Les chimistes ont aussi tenté de reproduire (« mimer ») les canaux des AQP naturelles par des composés synthétiques plus accessibles et moins coûteux. Le premier canal synthétique, (AWCs : pour Artificial Water Channels) a été découvert dans notre laboratoire en 2011. [9]

L'intérêt de ces membranes biomimétiques s'est considérablement accru ces dix dernières années pour comprendre l'organisation structurale de l'eau et sa translocation dynamique dans des conditions confinées à travers les canaux sélectifs et déterminer l'impact des canaux d'eau sur l'amélioration des performances de filtration de l'eau pour le dessalement. [10-12]

Ces membranes « biomimétiques » sont composées d'un canal central pour le passage de l'eau et d'une coque hydrophobe pour l'insertion dans les membranes. Il existe deux types de canaux artificiels d'eau : i) des canaux moléculaires qui sont des entités moléculaires pouvant recouvrir toute la longueur de la membrane ii) des canaux supramoléculaires autoassemblés à partir de plusieurs briques moléculaires qui ont été particulièrement étudiés

En 2011, notre groupe a découvert les canaux I-quartet, résultant de l'auto-assemblage d'alkyluréido-imidazoles, mutuellement stabilisés par liaisons hydrogène entre les groupements urée, les imidazoles et les molécules d'eau confinées. Les I-quartets, qui ont des pores de 2,6 Å, sont similaires aux canaux des AQP [13-15], permettant de transporter 10^6 à 10^7 molécules d'eau/seconde/canal à travers les membranes bicouches. Les activités de transport d'eau augmentent fortement avec l'hydrophobicité de la chaîne alkyle greffée sur les I-quartets (Figure 2) [16,17].

Le tableau suivant indique quelques structures des I-quartets construits à partir des structures des rayons X sur monocristal **HC6H**, **HC6**, **HC8**, **S-HC8** et **R-HC8**.

Dans les I-quartets, les molécules d'eau s'arrangent de façon très régulière en filet moléculaire orienté : l'eau est devenue « chirale » ! [17, 18] Cette orientation s'explique par les liaisons hydrogènes formés par les molécules d'eau dipolaires avec les parois des canaux hôtes. Dans ces superstructures la chiralité due à la dissymétrie des canaux est transférée aux molécules d'eau. Cette orientation collective des molécules d'eau joue un rôle important dans l'activation et la sélectivité de la membrane. Des expérimentations au laboratoire ont montré par des calculs de dynamique moléculaire que ces arrangements chiraux présentent des propriétés de transfert supérieures à leurs

équivalents achiraux où l'eau présente un arrangement aléatoire. En d'autres termes la chiralité de l'eau engendre une plus grande mobilité dans les nanocanaux favorisant ainsi les transports de matière avec un apport énergétique extérieur moins élevé ! Cette découverte ouvre un vaste champ d'application pour la filtration et la purification de l'eau [19] .

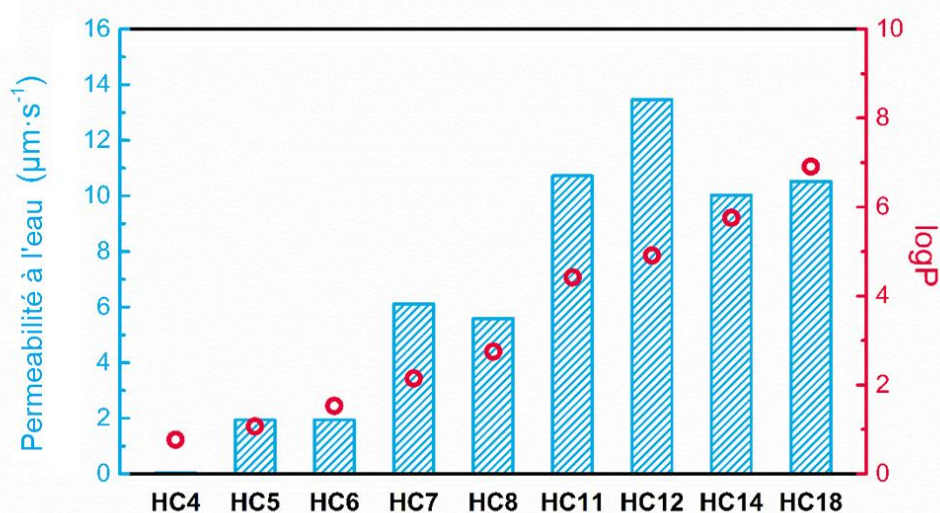
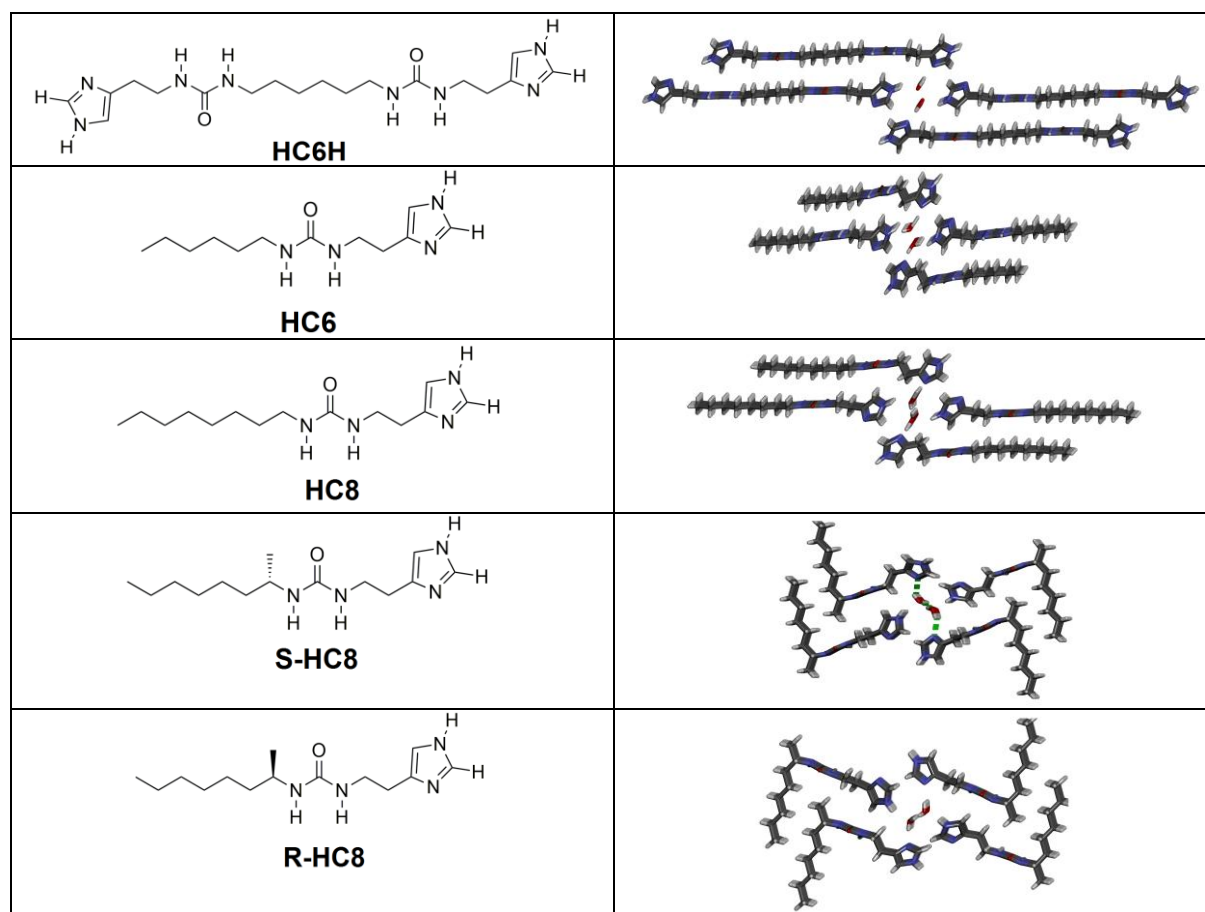


Figure 2 : Perméabilités à l'eau dans les membranes bicouche des I-quartets avec des chaînes alkyle des longueurs variables. Adapté avec la permission de référence [16] Copyright © 2021 American Chemical Society.

Par ailleurs, des études de diffractions X sur monocristaux, montrent que l'on peut assembler sur la même surface de la membrane 10 canaux I-quartets à la place d'un seul canal d'AQP. Ce qui justifie

que la perméabilité de l'eau par unité de surface des I-quartets à travers une membrane plane est deux ordres de grandeur supérieur (227 LMH/bar) à celles observées pour les membranes en polyamide actuellement utilisés pour le dessalement. Ces découvertes ouvrent de nouvelles voies dans la recherche sur des canaux d'eau dans des membranes bicouche lipidiques, vers la construction de membranes polymères sélectives pour le dessalement à grande échelle [20,22].

Vers des membranes biomimétiques hautement sélectives pour la désalinisation

Les principaux défis sont de maintenir leur activité observée au niveau du canal unique dans les membranes et d'obtenir une densité élevée de canaux sur des surfaces de membrane à l'échelle du m^2 . Plusieurs concepts peuvent être proposés pour produire ce type membranes, notamment : i) l'inclusion physique des canaux d'eau dans des couches minces des polymères ii) la synthèse de polymères à partir de monomères de canaux d'eau. Un avantage évident est que les canaux d'eau peuvent être plus facilement stabilisés dans les structures membranaires. En d'autres termes, on peut s'attendre à ce que l'utilisation des canaux d'eau conduise à la formation de couches hybrides plus résistantes et hautement perméables avec un excellent rejet des sels.

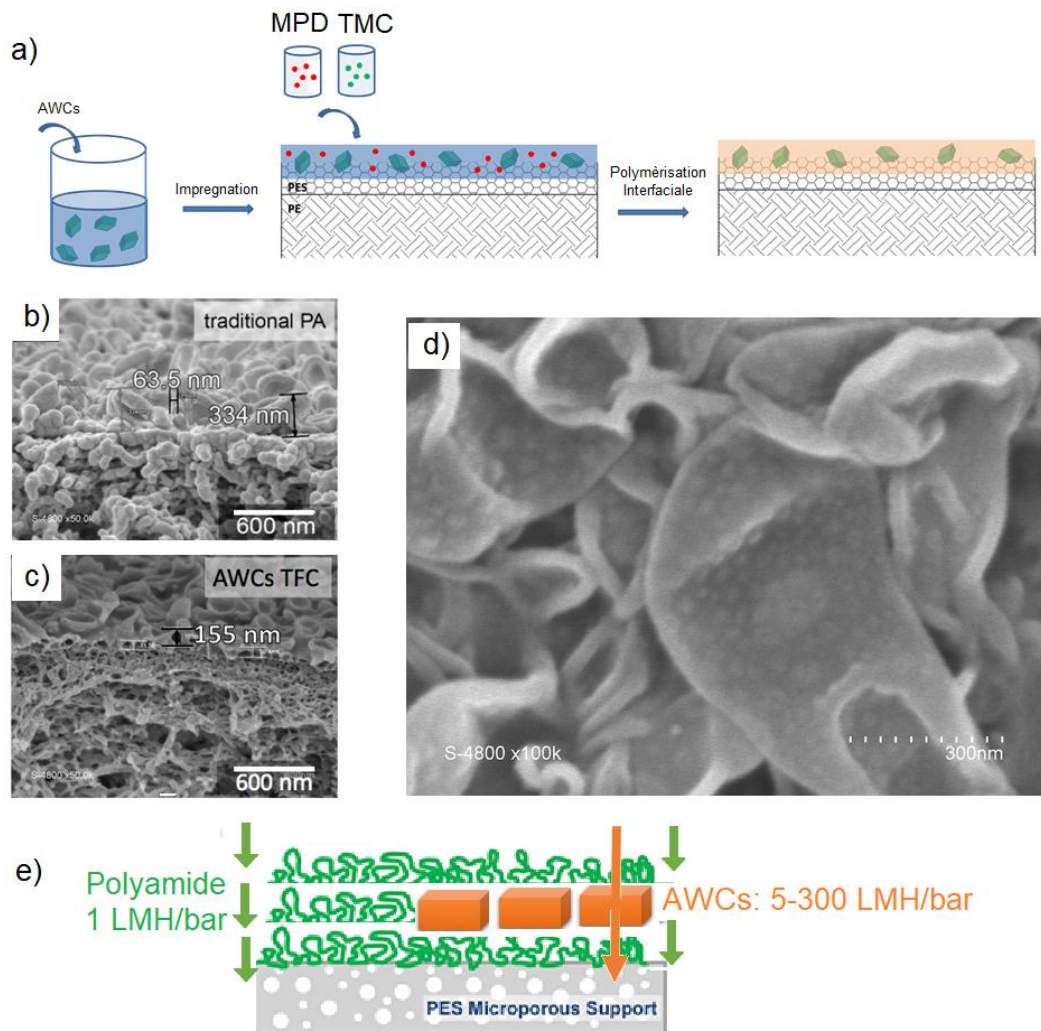


Figure 3. a) Fabrication d'une membrane AWC-PA avec des I-quartets incorporées dans une membrane en polyamide-PA. Micrographies représentatives par microscopie électronique à balayage (MEB) de b) vue de dessus de la surface d'une membrane PA traditionnelle, c) PA/AWC et d) vue en coupe de la couche active supérieure comprenant des nanoparticules des AWCs de 30-40 nm

uniformément distribués dans la couche PA. e) Modèle des membranes hybrides PA-AWC avec une perméation élevée composés avec des régions de diffusion lente (PA) et facilité (AWC).

Pendant ce temps des modifications pour augmenter la robustesse des membranes industrielles en polyamide ont été réalisées. Cadotte et coll. ont réalisé des membranes composites de type polyamide -polyamide, (PA) par copolymérisation interfaciale de diamines et des triacylchlorures. Les membranes PA actuellement utilisées dans l'industrie présentent une bonne perméabilité et un bon rejet de sels mais cela reste encore coûteux [21].

Avec le développement des nanomatériaux et des nano-composites, des nanocristaux (zéolithes, MOFs ou cellulose, etc.) ont été insérés dans la couche de polyamide entraînant une augmentation de la perméabilité mais hélas avec une perte de sélectivité.

Nous avons envisagé la combinaison des AWCs avec les polyamides PA précédents Tout l'enjeu était d'intégrer les canaux AWCs sans créer des défauts dans la membrane. Ainsi nous avons inséré les I-quartets dans une couche de polyamide - PA (Figure 3a) [20, 22]. L'incorporation de « nos canaux d'eau artificiels » dans une matrice de polyamide PA a été réalisée avec succès au laboratoire à l'échelle de quelques dizaines de cm^2 . Elle consiste à injecter une solution colloïdale des I-quartets durant les étapes de polymérisation interfaciale [22]. La présence de l'eau, entraîne la cristallisation des canaux d'eau et leur incorporation dans le réseau de PA pendant le processus de polymérisation, comme le montrent les micrographies de microscopie électronique des membranes de référence PA (Figure 3b) et hybrides PA/AWC (Figure 3c, d) [20]. Des nanocanaux de 30-40 nm de diamètre sont ainsi intégrés de manière homogène dans la matrice PA. Nos membranes PA/AWC présentent une résistance mécanique et chimique exceptionnelle ce qui permet d'envisager leur usage dans des conditions de pression et de salinité élevées. Le transport de l'eau à cette échelle nanométrique conduit à des perméabilités de 300 LMH/bar, deux ordres de grandeur plus importantes par rapport à la membrane PA seule pour laquelle la perméabilité est de $1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ (Figure 3e).

Ceci nous a permis de fabriquer dans les mêmes conditions de filtration de l'eau de mer (35000 ppm de NaCl et 65 bars), des membranes avec un flux à $75\text{-}80 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, surpassant de 200 % celle des membranes de référence en polyamide PA. Cette membrane biomimétique AWC-PA permet dans ces conditions de rejeter 99,5- 99,8 % de NaCl, avec une perméabilité de $2,0\text{-}2.8 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ pour le dessalement de l'eau de mer. Ces performances représentent une augmentation de plus de 75% par rapport celle observées pour des membranes commerciales à polyamide seul, avec un rejet de sel équivalent. Une réduction notable de 12% de l'énergie permettra d'optimiser les modules et le procédé pour le dessalement : en effet une augmentation de 100 % de la perméabilité se traduit par une réduction de 15-40 % de l'énergie [22].

L'augmentation de la perméabilité à l'eau de la membrane réduit de 40-60% la surface de la membrane et les coûts CAPEX associés. Une limitation majeure de la plupart des publications existantes est que les performances sont évaluées en fonction des conditions initiales de fonctionnement. L'encrassement, doit également être pris en compte pour valider avec précision la façon dont la performance des éléments de la membrane affecte le coût de procédé d'osmose inverse.

La technologie de fabrication du laboratoire a été optimisée en vue d'une production industrielle de la membrane. Les composants technologiques ont été intégrés dans un dispositif de filtration plane en mode « osmose inverse à basse pression (20 bars) ce qui lui confère un gain significatif en termes de dépense de fonctionnement et d'infrastructure.

Le développement industriel de l'échelle du laboratoire (cm^2 des membranes) à l'étape la production à l'échelle industrielle (centaines de m^2 des membranes) est assurée grâce aux soutiens du groupe ALCEN et du CNRS-Innovation avec la construction en particulier d'une plateforme préindustrielle de fabrication de membrane plane (dizaines de m^2). Ce projet a pour objectif la fabrication des membranes qui peuvent être utilisés pour la préparation des cartouches/modules de 2,5 '' pour des osmoseurs portables ou domestiques. La manipulation des membranes avec des dimensions de quelques m^2 n'est possible que si on utilise une machine à tambours, qui devrait effectuer automatiquement les opérations de fabrications décrite pour l'étape laboratoire. Nous avons déjà construit une machine prototype WATERLAND qui présente des performances proches des celles qui devraient être obtenues avec une machine industrielle et pour laquelle les paramètres de productions (vitesse, surfaces et mode opératoire) sont totalement automatisés et contrôlables. Les membranes de dimensions 3 m x 1 m sont ainsi assemblées par la suite dans des modules de filtration qui seront testés, dans des osmoseurs placés dans des bateaux.

Evolution historique des procédés de fabrication des membranes de filtration

Nous pouvons représenter la complexité croissante des membranes à l'aide la Figure 4.

Un monde au-delà des membranes d'osmose inverse classiques

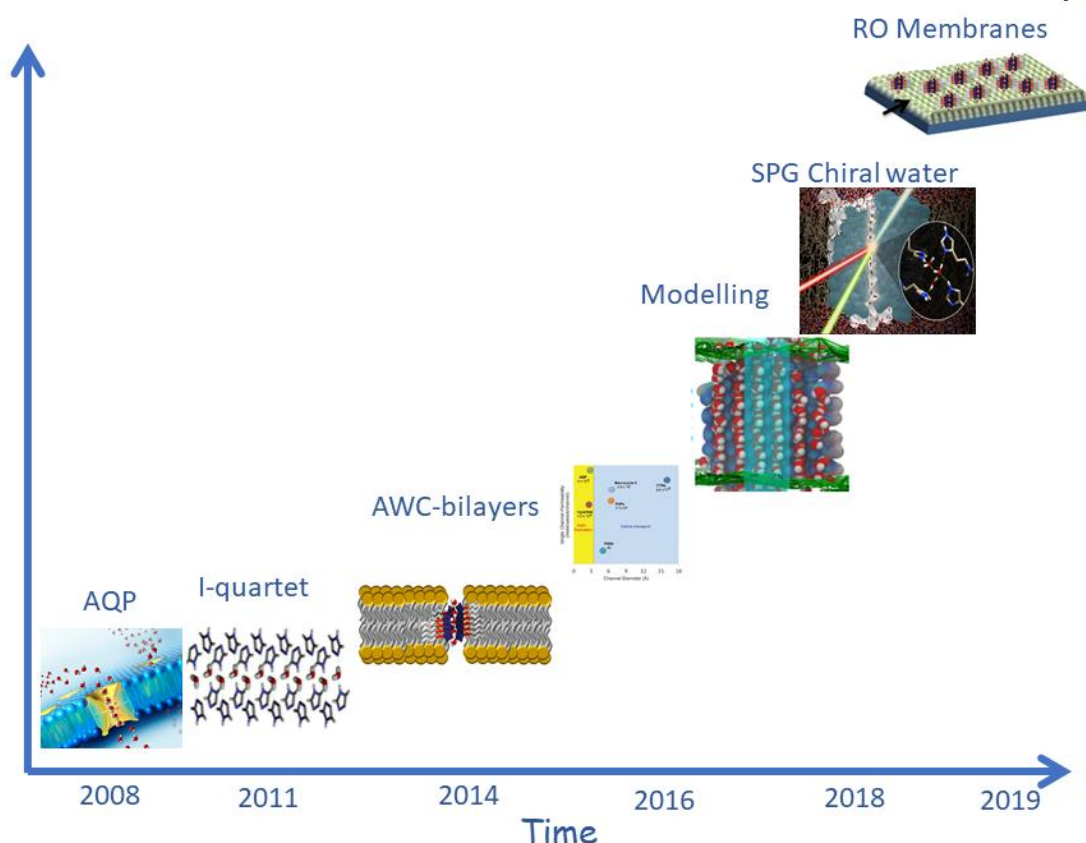


Figure 4. Histoire des développements des canaux d'eau artificiels : apprendre des aquaporines pour fabriquer des membranes biomimétiques hautement compétitives pour le dessalement.

Les canaux d'eau artificiels inspirés des structures complexes des protéines, présentent des structures à la fois robustes et adaptatives (2011), Ils transportent sélectivement l'eau à travers la membrane (2014) et plusieurs types des canaux artificiels d'eau avec des propriétés différentes ont été

développés (2016) On peut s'inspirer et apprendre de canaux biologiques pour construire des canaux super performants (2018). Différentes avancées scientifiques expérimentales et de modélisation théorique ont permis une compréhension plus complète de la structuration de l'eau et des mécanismes de translocation de l'eau dans les voies de transport d'inspiration biologiques (2021) L'étape suivante concerne la mise à l'échelle industrielle des membranes et des processus de filtration [22 -24]

Remerciements

Ce travail a été financé par l'Agence Nationale de la Recherche ANR-18-CE06-0004-02, WATERCHANNELS et par le CNRS-Programme interdisciplinaire MITI -BIOMIMÉTISME. Ces travaux ont bénéficié de collaboration avec : Prof. Marc Baaden (IBPC Paris), Prof. Jun Li Hou (Fudan University), Prof. Guillaume Maurin (ICG Montpellier), Prof. Suzana Nunes (KAUST) Prof. George Belfort (Rensselaer Polytechnic Institute), Prof. Manish Kumar (University of Texas), Prof. Alberto Tirraferi (Politecnico di Milano)

Références bibliographiques :

- [1] M. Barboiu, Dessaler l'eau de mer grâce aux membranes bio-inspires, CNRS- Le Journal, **2021**, 303, p. 62-63.
- [2] P. Agre, Aquaporin Water channels, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, 43, p. 4278-4290.
- [3] Z.-J. Yan, D. D. Wang, Z.J. Ye, T. Fan, G. Wu, L. Y. Deng, L. Yang, B. X. Li, J. W. Liu, T.H. Ma, C.Q. Dong, Z.-T. Li, L.H. Xiao, Y.F. Wang, W.N. Wang, J.-L. Hou, Artificial Aquaporin That Restores Wound Healing of Impaired Cells, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, p. 15638-15643
- [4] Z. Yang, H. Guo, C. Y. Tang, The upper bound of thin-film composite (TFC) polyamide membranes for desalination, *J. Membrane Sci.*, **2019**, 117297.
- [5] C. Y. Tang, Y. Zhao, R. Wang, C. Hélix-Nielsen, A. G. Fane, Desalination by biomimetic aquaporin membranes: Review of status and prospects, *Desalination* **2013**, 308, p. 34–40.
- [6] M. Kumar, M. Grzelakowski, J. Zilles, M. Clark, W. Meier, Highly permeable polymeric membranes based on the incorporation of the functional water channel protein Aquaporin Z, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, 104, p. 20719-20724.
- [7] C. Hélix-Nielsen, Biomimetic Membranes as a Technology Platform: Challenges and Opportunities, *Membranes*, **2018**, 8, 44.
- [8] S. Hernandez, C. Porter, X. Zhang, Y. Weib, D. Bhattacharyya, Layer-by-layer assembled membranes with immobilized porins, *RSC Adv.*, **2017**, 7, p. 56123 -56136.
- [9] Y. Le Duc, M. Michau, A. Gilles, V. Gence, Y. M. Legrand, A. van der Lee, S. Tingry, M. Barboiu, Imidazole I-quartet water and proton dipolar channels, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, 50, p. 11366-11372.
- [10] M. Barboiu, Artificial water channels, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, p. 11674-11676.
- [11] M. Barboiu, Artificial Water Channels –incipient innovative developments, *Chem. Commun.* **2016**, 52, p. 5657-5665.
- [12] Artificial Water Channels: *Faraday Discuss.* 209, The Royal Society of Chemistry, **2018**.
- [13] E. Licsandru, I. Kocsis, Y. X. Shen, S. Murail, Y. M. Legrand, A. van der Lee, D. Tsai, M. Baaden, M. Kumar, M. Barboiu, Salt-excluding artificial water channels exhibiting enhanced dipolar water and proton translocation, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, p.5403-5409.
- [14] L.-B. Huang, A. Hardiagon, I. Kocsis, C.-A. Jegu, M. Deleanu, A. Gilles, A. van der Lee, F. Sterpone, M. Baaden, M. Barboiu, Hydroxy Channels–Adaptive Pathways for Selective Water Cluster Permeation, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 4224-4233.
- [15] L.-B. Huang, M. Di Vincenzo, Y. Li, M. Barboiu, Artificial Water Channels-towards Biomimetic Membranes for Desalination, *Chem. Eur. J.*, **2021**, 27, p. 2224-2239.

- [16] L.-B. Huang, M. Di Vincenzo, M. Göktuğ Ahunbay, A. van der Lee, D. Cot, S. Cerneaux, G. Maurin, M. Barboiu, Bilayer *versus* polymeric artificial water channel membranes - structural determinants for enhanced filtration performances, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, p. 14386-14393.
- [17] M. Barboiu *Actualité Chimique* 2019, 444, p 121-122
- [18] S. Murail, T. Vasiliu, A. Neamtu, M. Barboiu, F. Sterpone, M. Baaden, *Faraday Discuss.* **2018**, *209*, p. 125–148.
- [19] I. Kocsis, M. Sorci, H. Vanselous, S. Murail, S. E. Sanders, E. Licsandru, Y. M. Legrand, A. van der Lee, M. Baaden, P. B. Petersen, G. Belfort, M. Barboiu, Oriented chiral water wires in artificial transmembrane channels, *Science Adv* **2018**, *4*, eaao5603.
- [20] M. Di Vincenzo, A. Tiraferri, V.E. Musteata, S. Chisca, M. Deleanu, F. Ricceri, D. Cot, S. P. Nunes, M. Barboiu, Tunable membranes incorporating artificial water channels for high-performance brackish/ low salinity water reverse osmosis desalination, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2021**, *118*, e2022200118.
- [21] J. E. Cadotte, Interfacially synthesized reverse osmosis membrane. 1981, US Patent 4,277,344 A.C.
- [22] M. Di Vincenzo, A. Tiraferri, V.-E. Musteata, S. Chisca, R. Sougrat, L.-B. Huang, S. P. Nunes, M. Barboiu, Biomimetic artificial water channels membranes for enhanced desalination, *Nature Nanotechnol.* **2021**, *16*, p. 190-196.
- [23] Y. Okamoto, J.H. Lienhard, How RO membrane permeability and other performance factors affect process cost and energy use: A review, *Desalination*, **2019**, *470*, 1114064.
- [24] G. Goel, C. Hélix-Nielsen, H. M. Upadhyaya, S. Goel, A bibliometric study on biomimetic and bioinspired membranes for water filtration, *npj Clean Water* **2021**, *4*, 41.