

Le filet « chiral » d'eau dans des canaux transmembranaires : un procédé de dessalement !

La pénurie d'eau et les problèmes liés au manque d'eau potable sont bien connus comme une priorité de premier ordre [1]. Les mers et les océans, qui représentent 97,5 % de la quantité totale d'eau du globe, sont de loin la source la plus abondante [2]. Aujourd'hui, environ cent millions de m³ d'eau dessalée sont produits chaque jour, et cette production augmente chaque année de plus de 10 %. Produire de l'eau potable à partir de l'eau de mer est devenue une priorité. Plusieurs technologies de pointe ont été explorées : les procédés thermiques ou les procédés membranaires – osmose inverse (RO), électrolyse (ED), distillation membranaire (MD) et osmose directe (FO), le procédé RO étant le plus employé pour le dessalement de l'eau de mer ou des eaux saumâtres [3]. Ces procédés sont très énergivores et les coûts du dessalement sont considérablement plus élevés que ceux liés à l'utilisation des eaux de surface ou souterraines. Augmenter l'efficacité du dessalement dans les années à venir est possible en modifiant les conditions du procédé de production ou en améliorant les membranes.

Procédés de dessalement de l'eau de mer

Le dessalement par RO, qui utilise des membranes composites, a beaucoup évolué au fil des années, permettant de réduire considérablement les coûts. L'osmose inverse en circuit fermé permettra bientôt de fonctionner à des régimes de récupération élevés, mais avec des exigences énergétiques effectives probablement plus grandes. 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 à celles des membranes RO traditionnelles. Il a été récemment souligné que la sélectivité compte autant, sinon plus, que la perméabilité [4]. Il faut donc 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 (« thin film composite », TFC) pour osmose inverse [5]. De nouveaux matériaux ont été mis au point par la suite pour accroître la productivité accrue dans le dessalement, conduisant à des champs de recherche émergents comme par exemple les membranes nanocomposites (« thin film nanocomposites », TFN) qui englobent des nanoparticules de zéolites et présentent une perméabilité améliorée (2-3,5 LMH/bar, LMH = L m² h⁻¹), mais en même temps des sélectivités réduites avec un taux de réjection* du chlorure de sodium (NaCl) diminué à 95-97 % [6]. L'objectif de la membrane du futur est d'augmenter synergiquement la perméabilité à l'eau de trois à cinq fois par rapport aux meilleures membranes RO traditionnelles (1 LMH/bar), tout en assurant un taux de réjection de NaCl supérieur à 99 %.

Membranes bio-assistées et aquaporines

Dans notre société actuelle, les technologies inspirées par la nature sont nombreuses. Au sein des organismes vivants, les processus physiologiques sont régis en partie par les transferts d'ions et de 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

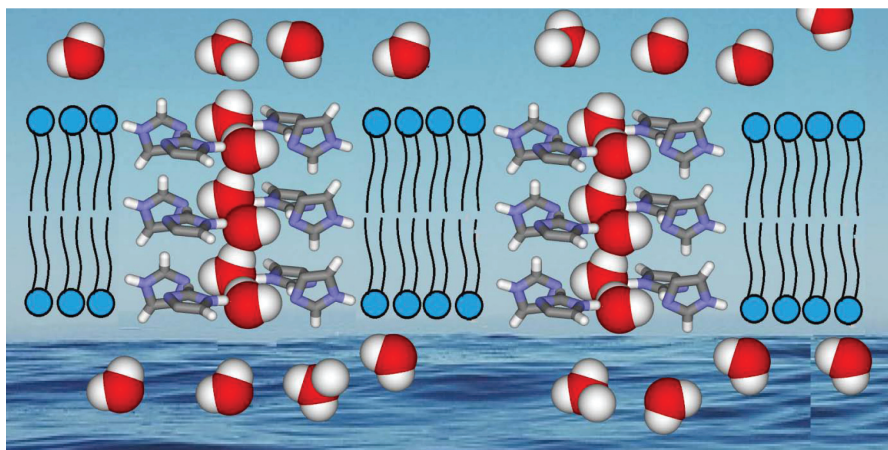
membranaires connues pour leur haute perméabilité à l'eau osmotique et leur rejet parfait des ions. Ces travaux, qui ont valu le prix Nobel à Peter Agre en 2003 [7], ont inspiré l'incorporation d'aquaporine dans des membranes RO destinées au dessalement. Une première tentative de production d'une membrane polymère incorporant de l'aquaporine a été réalisée. Par rapport aux productivités de la membrane RO classique (1 µm/s/bar) et de la membrane support polymère sans AQP (2 µm/s/bar), la membrane polymère avec AQP affichait une productivité de 167 µm/s/bar [8a]. Par contre, cette amélioration de la perméabilité d'environ deux 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 AQP 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 : AQP, liposomes dans lesquels les AQP sont incorporées à des fins de protection, et un support en polyamide (PA) englobant les liposomes [8b]. Les membranes hybrides PA-AQP se sont révélées plus perméables (4 LMH/bar), mais avec une sélectivité diminuée (réjection de 97 % en NaCl) [8c]. Cependant, les applications à grande échelle de tels systèmes souffrent toujours des coûts élevés de production des AQP, de la faible stabilité des AQP incorporés dans des membranes artificielles et des contraintes de fabrication des conditions de fonctionnement de la membrane et du dessalement [8d].

Membranes biomimétiques et canaux artificiels d'eau

Après avoir approfondi leurs recherches sur les AQP englobées dans des membranes bio-assistées (le transport à travers des membranes est assisté par des produits naturels), les scientifiques se sont intéressés au 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 performants et à les incorporer dans des membranes biomimétiques (le transport à travers les membranes est effectué par des canaux d'inspiration biologique), c'est-à-dire en s'inspirant des modèles biologiques, apprendre le fonctionnement du vivant (AQP) afin d'améliorer les membranes RO traditionnelles pour le dessalement [9a]. 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 de 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.

Les canaux artificiels d'eau (« artificial water channels », AWC) ont été proposés comme alternatives aux AQP pour la première fois par notre groupe [9b] et leur intérêt s'est considérablement accru durant les huit dernières années [9c]. Les recherches sur les AWC se sont axées sur la conception de nouveaux canaux offrant des performances améliorées de transport de l'eau et de réjection de sels. Ils sont composés d'un canal central pour le passage sélectif de l'eau et d'une coque hydrophobe pour l'insertion dans les membranes.

Il existe deux types de canaux artificiels d'eau : des canaux moléculaires, entité unique pouvant couvrir la longueur de la membrane,



Les canaux constitués des quartets d'imidazole (I_4) permettent l'alignement des molécules d'eau dans des tubes chiraux de molécules d'eau insérés dans des membranes bicouches lipidiques, pour créer des canaux artificiels d'eau (AWC).

somme de deux, quand ceci coïncide avec la fréquence de résonance de l'échantillon. Cela permet d'identifier des bandes de vibration orientées pour les groupes O-H des fils de molécules d'eau qui, du fait de leur 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 le long des fils d'eau chiraux. Le tour de force pour cette expérience était d'identifier de l'eau chirale orientée dans les canaux artificiels insérés dans des membranes lipidiques sous conditions physiologiques très proches de celles observées avec les canaux naturels.

Vers des membranes hautement sélectives pour le dessalement

et 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 constitué d'un empilement tubulaire de quartets (I_4) de molécules d'imidazole, stabilisés mutuellement par des molécules d'eau (voir *figure*) [9d]. Les I-quartets présentant des structures similaires aux AQP, avec une taille de pores d'environ 2,6 Å, sont capables de transporter $\sim 1,5 \times 10^6$ molécules d'eau/s/canal à travers la membrane bicouche, soit deux ordres de grandeur de moins par rapport aux AQP (10^8 molécules d'eau/s/canal). Mais le plus important est qu'ils rejettent tous les ions [9e]. 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 la réjection 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 montre un agencement moléculaire aléatoire. En d'autres termes, la chiralité de filets de molécules d'eau engendre une plus grande mobilité dans les nanocanaux, favorisant ainsi le transport 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 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 » [9f]. Nous avons utilisé une technique spectroscopique innovante, la SFG (« sum-frequency generation »), qui consiste à utiliser deux « photons incidents » avec des longueurs d'ondes en lumière visible et infrarouge qui interagissent avec l'échantillon pour émettre un « photon résultant » qui est la

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'applications 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 de 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. À 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 sélectivité/réjection des NaCl (< 99,5 %) et de leur stabilité à long terme. Des résultats extrêmement prometteurs ont déjà été obtenus (amélioration de la perméabilité et de la sélectivité). Très bientôt, des membranes bio-inspirées permettront de convertir de l'eau de mer en eau potable grâce à l'incorporation d'AWC : une nouveauté importante dans le domaine [10].

* Réjection : quantité de sels retenue par la membrane, souvent exprimée en %.

- [1] Eliasson J., *Nature*, **2015**, 517, p. 6.
- [2] Schewe J. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2014**, 111, p. 3245.
- [3] Imbrogno J., Belfort G., *Ann. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, **2016**, 7, p. 1.
- [4] Park H.B. et al., *Science*, **2017**, 356, eaab0530.
- [5] Cadotte J.E., *Interfacially synthesized reverse osmosis membrane*, brevet US4277344A, **1981**.
- [6] Pendergast M.T.M. et al., *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, p. 1946.
- [7] Agre P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 4278.
- [8] a) Kumar M. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2007**, 104, p. 20719 ; b) Zhao Y. et al., *J. Membrane Sci.*, **2012**, 423-424, p. 422 ; c) Qi S. et al., *J. Membrane Sci.*, **2016**, 508, p. 94 ; d) Tang Y. et al., *Desalination*, **2013**, 308, p. 34.
- [9] a) Barboiu M., *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46, p. 2814 ; b) Barboiu M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, p. 11674 ; c) Barboiu M., *Chem. Commun.*, **2016**, 52, p. 5657 ; d) Le Duc Y. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, p. 11366 ; e) Licsandru E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, p. 5403 ; f) Kocsis I. et al., *Science Adv.*, **2018**, 4, eaao5603.
- [10] Artificial water channels, *Faraday Discuss.*, **2018**, vol. 209.

Cette fiche a été réalisée par **Mihail BARBOIU**, directeur de recherche au CNRS (Institut Européen des Membranes, mihail-dumitru.barboiu@umontpellier.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.