

Les 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 couche mince de polyamide, mais ceci est coûteux et énergivore. Cet article présente 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 Artificial water channels: biomimetic membranes for desalination

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. This article presents 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 an important number of research works 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.

Plus de 2 milliards d'êtres humains, soit un tiers de la population mondiale, manquent d'eau potable ; dessaler l'eau de mer est donc une solution pour remédier à cet important problème. Actuellement, environ 100 millions de m³ d'eau par jour sont dessalés dans le monde avec le procédé d'osmose inverse sous pression. Plus d'un demi-siècle s'est écoulé depuis la conception de la première membrane. 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].

Mais le dessalement de l'eau de mer par osmose inverse 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 d'aquaporines

Insérées dans la bicouche lipidique des membranes cellulaires des organismes vivants, les aquaporines (AQP) sont des protéines qui jouent un rôle essentiel dans le transfert de l'eau au sein des cellules [2] – leur découverte a valu à Peter Agre le prix Nobel de chimie en 2003. Elles se présentent sous la forme de canaux d'eau naturels et sont connues pour leur haute perméabilité à l'eau osmotique et leur rejet parfait des ions [3] (voir figure 1 et encadré).

Au cours des dernières décennies, les chercheurs ont tenté de tirer profit des propriétés uniques des AQP pour concevoir des membranes pour le dessalement [2]. Des AQP naturelles ont été intégrées dans des liposomes et par la suite dans des

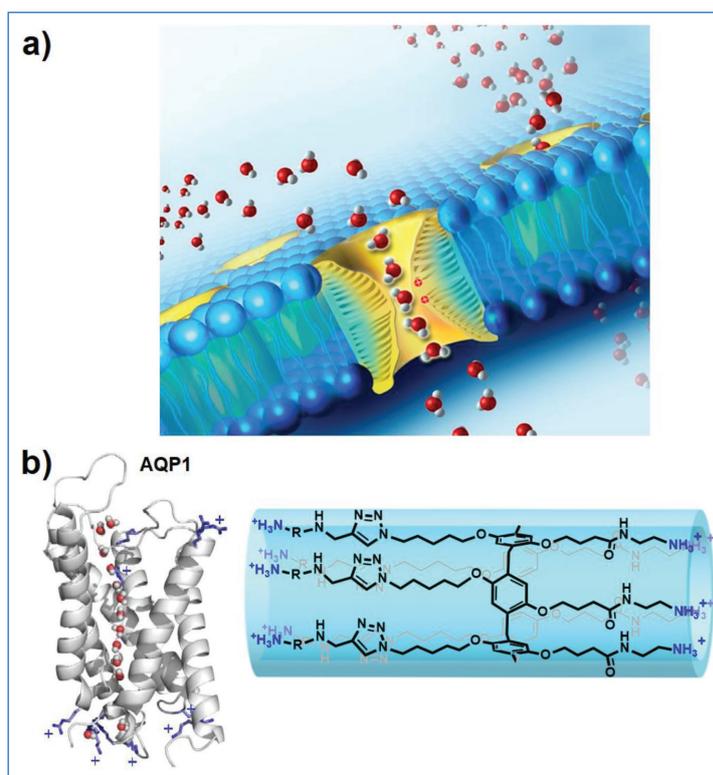


Figure 1 - Structures de l'AQP1 montrant les canaux naturels d'eau (a, b). AQP-A artificielles, utilisées pour rétablir la cicatrization des cellules malades contenant des AQP déficientes (b).

matrices membranaires polymères hôtes (polyamides), constituant des membranes dites « bio-assistées » [5-7]. L'incorporation d'AQP entraîne 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,

Encadré

Les aquaporines

La perte de la circulation de l'eau au sein des cellules 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 un grand nombre 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 phosphate des molécules lipidiques est responsable de leur forte insertion dans la membrane cellulaire. Ainsi ces canaux ont permis une efficacité élevée contre les cellules cancéreuses HepG2 à des concentrations supérieures à $5,1 \mu\text{M}$ [4].

et 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 compatible dans le fonctionnement biologique ! Un nombre important d'études a été aussi consacré aux porines, qui sont également une classe d'aquaprotéines formant des pores avec des diamètres plus larges ($\sim 10\text{-}20 \text{ \AA}$) remplis de clusters d'eau transportant 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 (AWC, « artificial water channel ») a été découvert dans notre laboratoire en 2011 [9].

L'intérêt porté à 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 de ces canaux 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 : des canaux moléculaires, qui sont des entités moléculaires pouvant recouvrir toute la longueur de la membrane, et des canaux supramoléculaires autoassemblés à partir de plusieurs briques moléculaires qui ont été particulièrement étudiées.

En 2011, notre groupe a découvert les canaux I-quartets, 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 $2,6 \text{ \AA}$, 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 lipidiques. Les activités de transport d'eau

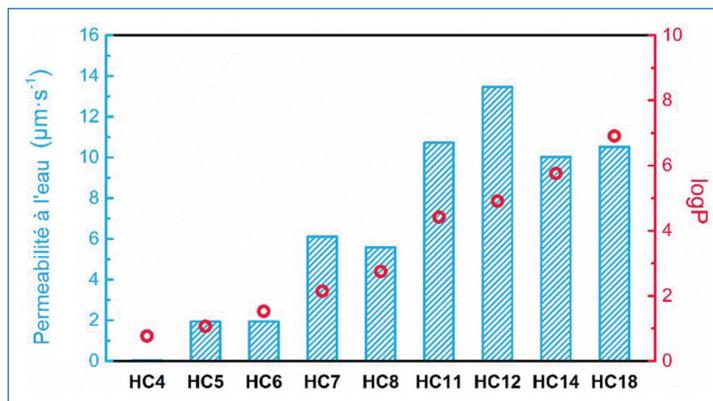


Figure 2 - Perméabilité à l'eau dans les membranes bicouches des I-quartets avec des chaînes alkyle de longueurs variables (adapté avec la permission de [16] ; © 2021 American Chemical Society).

augmentent fortement avec l'hydrophobicité de la chaîne alkyle greffée sur les I-quartets [16-17] (figure 2).

Le tableau présente quelques structures d'I-quartets construits à partir de structures des rayons X sur monocristal des composés 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 hydrogène formées par les molécules dipolaires d'eau 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'applications pour la filtration et la purification de l'eau [19].

Par ailleurs, des études de diffraction X sur monocristaux montrent que l'on peut assembler sur la même surface de la membrane dix canaux I-quartets à la place d'un seul canal d'AQP. Ce qui démontre que la perméabilité de l'eau par unité de surface des I-quartets à travers une membrane plane est de deux ordres de grandeur supérieurs ($227 \text{ LMH}/\text{bar}$) à celles observées pour les membranes en polyamide actuellement utilisées pour le dessalement. Ces découvertes ouvrent de nouvelles voies dans la recherche sur les canaux d'eau dans des membranes bicouches 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 l'activité observée au niveau du canal unique dans les membranes et d'obtenir une densité élevée de canaux sur des surfaces à l'échelle du m^2 . Plusieurs concepts sont proposés pour produire ce type de membranes, notamment : l'inclusion physique des canaux d'eau dans des couches minces de polymères ; la synthèse de polymères à partir de monomères de canaux d'eau. Un avantage évident est que les canaux d'eau peuvent être

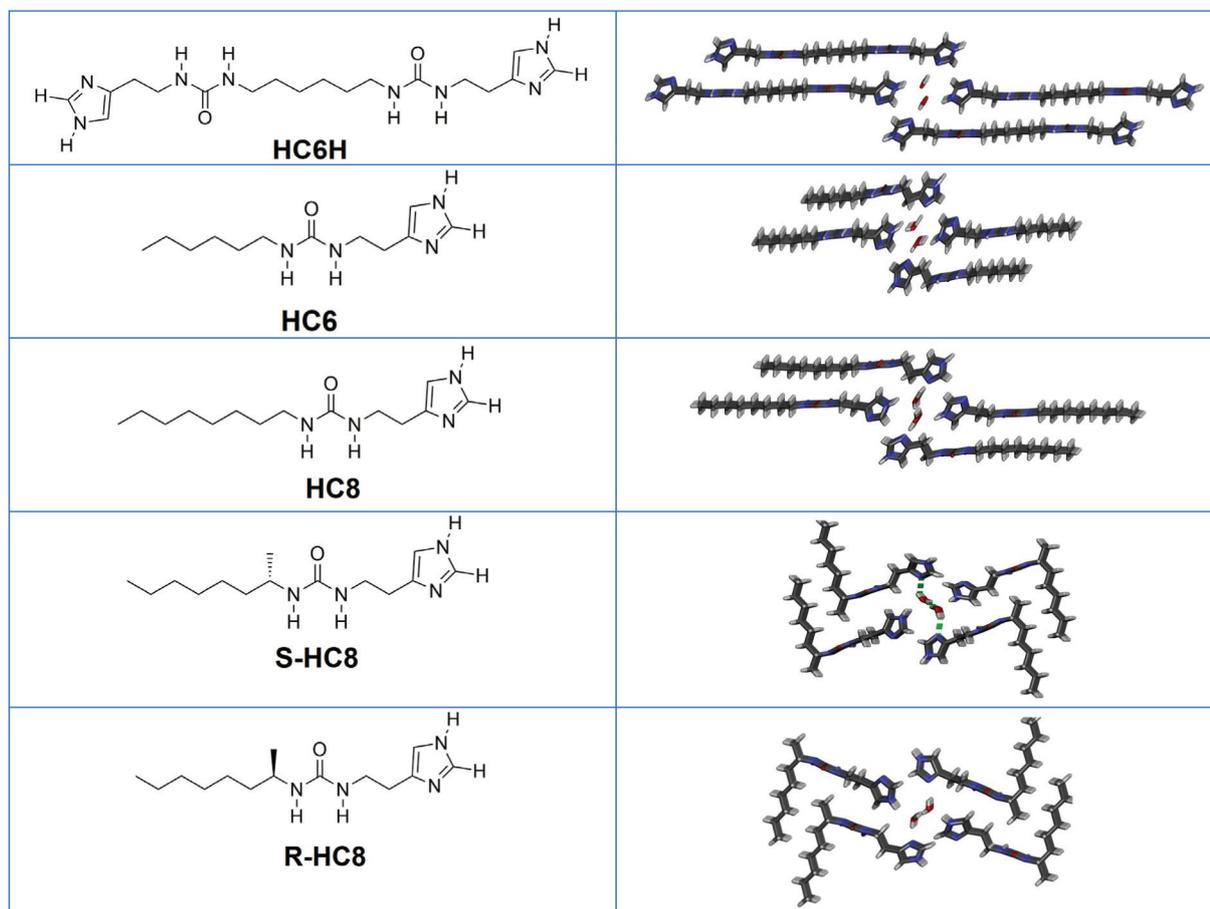


Tableau - Quelques structures d'I-quartets.

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.

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

Avec le développement des nanomatériaux et des nanocomposites, des nanocristaux (zéolithes, MOF 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 AWC avec les polyamides précédents ; tout l'enjeu étant d'intégrer les canaux AWC sans créer de défauts dans la membrane. Nous avons ainsi inséré les I-quartets dans une couche de PA (*figure 3a*) [20, 22]. L'incorporation de « nos canaux d'eau artificiels » dans une matrice de polyamide 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 importants par rapport à la membrane PA seule pour laquelle la perméabilité est de $1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ (*figure 3e*).

Ceci nous a permis de fabriquer dans les mêmes conditions de filtration de l'eau de mer (35 000 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. Cette membrane biomimétique AWC-PA permet dans ces conditions de rejeter 99,5-99,8 % de NaCl, avec une perméabilité de $2,0\text{-}2,8 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ pour le dessalement de l'eau de mer. Ces performances représentent une augmentation de plus de 75 % par rapport à celles 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

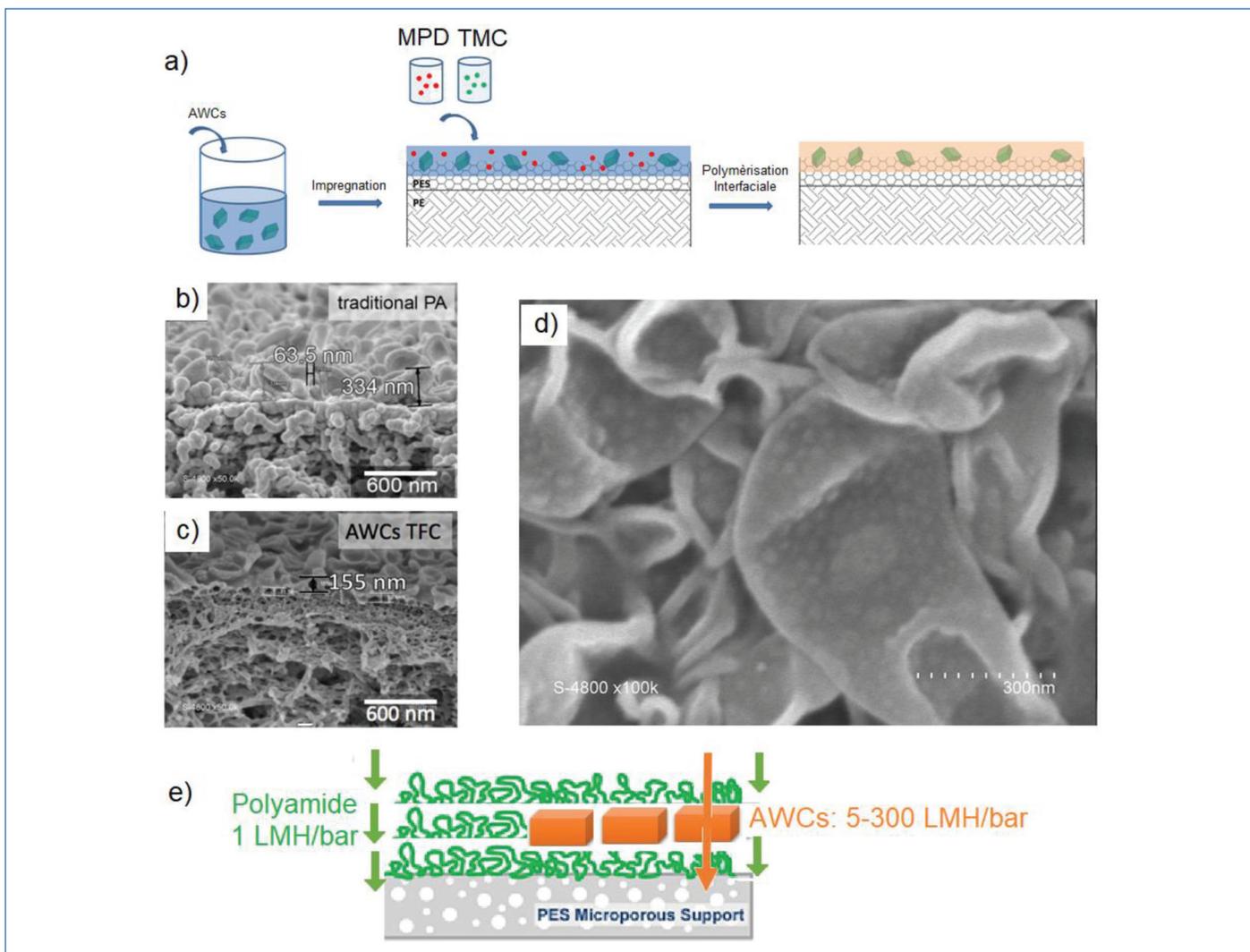


Figure 3 - a) Fabrication d'une membrane AWC-PA avec des I-quartets incorporés dans une membrane en polyamide (PA). Micrographies représentatives par microscopie électronique à balayage (MEB) de b) vue de dessus de la surface d'une membrane PA traditionnelle, c) PA/AWC et d) vue en coupe de la couche active supérieure comprenant des nanoparticules des AWC de 30-40 nm uniformément distribués dans la couche PA. e) Modèle de membranes hybrides PA-AWC avec une perméation élevée, composées avec des régions de diffusion lente (PA) et facilité (AWC).

des éléments de la membrane affecte le coût du procédé d'osmose inverse.

Les défis de l'industrialisation

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 celle de la production industrielle (centaines de m^2), est assuré grâce aux soutiens du groupe ALCEN et de CNRS Innovation, avec la construction en particulier d'une plateforme préindustrielle de fabrication de membranes planes (dizaines de m^2). Ce projet a pour objectif la fabrication de membranes pouvant être utilisées pour la préparation des cartouches/modules de 2,5" pour des osmoseurs portables ou domestiques. La manipulation de membranes ayant des dimensions de quelques m^2 n'est possible que si on utilise une machine à tambours, qui devrait effectuer automatiquement les opérations de fabrication décrites pour l'étape laboratoire. Nous avons déjà construit

une machine prototype, WATERLAND, qui présente des performances proches de celles qui devraient être obtenues avec une machine industrielle et pour laquelle les paramètres de production (vitesse, surfaces et mode opératoire) sont totalement automatisés et contrôlables. Les membranes de dimensions 3 m x 1 m seront ainsi assemblées par la suite dans des modules de filtration qui seront testés dans des osmoseurs placés dans des bateaux.

Pour conclure, la *figure 4* résume l'évolution des membranes de filtration. 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 de 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 biologique (2021). L'étape suivante concerne la mise à l'échelle industrielle des membranes et des processus de filtration [22-24].

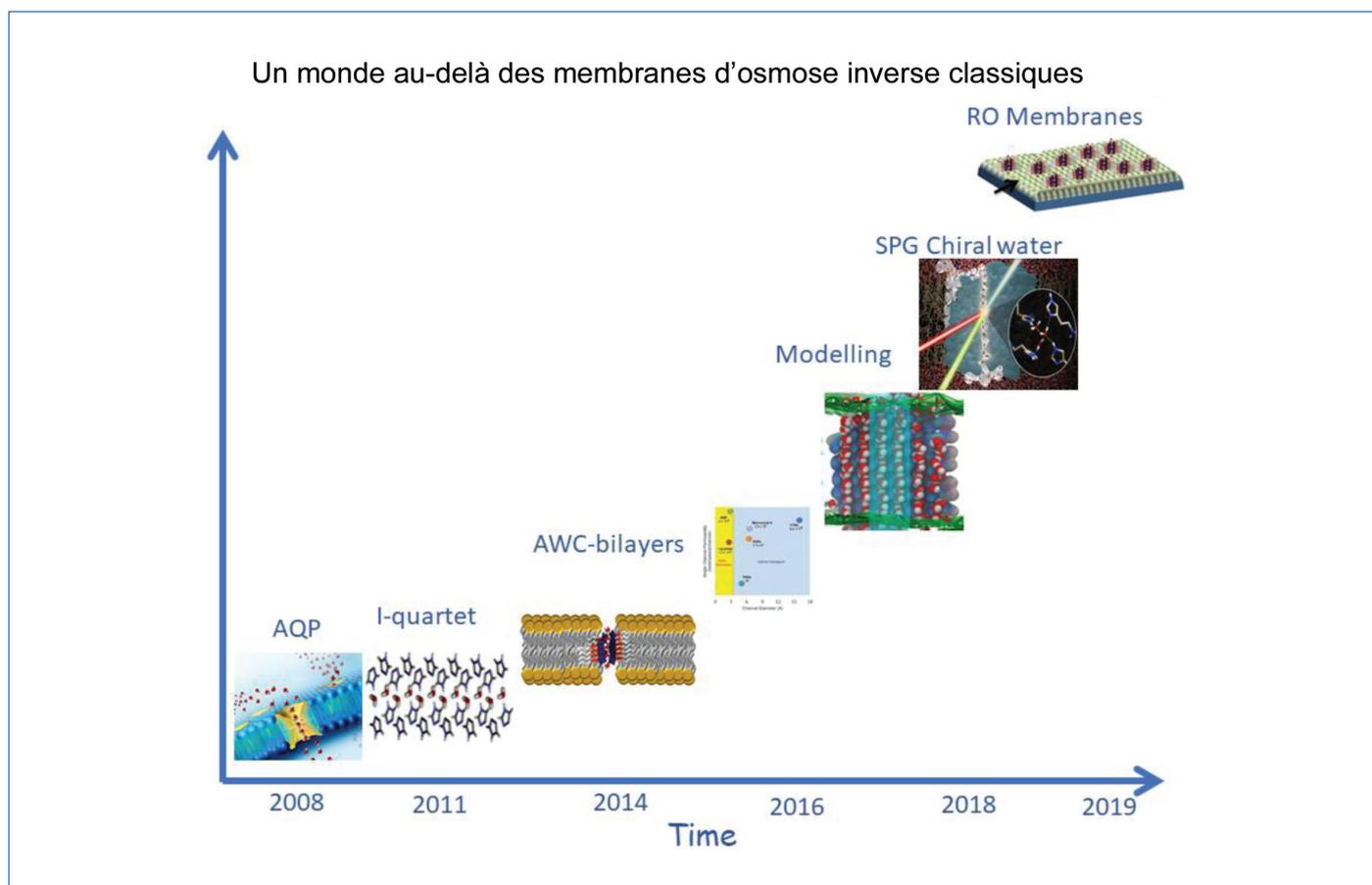


Figure 4 - Histoire des développements des canaux d'eau artificiels : apprendre des aquaporines pour fabriquer des membranes biomimétiques hautement compétitives pour le dessalement.

L'auteur remercie l'Agence nationale de la recherche (ANR-18-CE06-0004-02, Waterchannels) et le CNRS (programme interdisciplinaire MITI Biomimétisme) pour leur financement, ainsi que Marc Baaden (IBPC Paris), Jun Li Hou (Fudan University), Guillaume Maurin (ICG Montpellier), Suzana Nunes (KAUST), George Belfort (Rensselaer Polytechnic Institute), Manish Kumar (University of Texas), et Alberto Tirraferri (Politecnico di Milano) pour leur collaboration.

[1] M. Barboiu, Dessaler l'eau de mer grâce aux membranes bio-inspirées, *CNRS-Le Journal*, **2021**, 303, p. 62-63.
 [2] P. Agre, Aquaporin water channels, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2004**, 43, p. 4278-90.
 [3] Z.-J. Yan, D.D. Wang, Z.J. Ye, T. Fan, G. Wu *et al.*, Artificial aquaporin that restores wound healing of impaired cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, p. 15638-43.
 [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. USA*, **2007**, 104, p. 20719-24.
 [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. 56123-36.
 [9] Y. Le Duc, M. Michau, A. Gilles, V. Gence, M. Barboiu *et al.*, Imidazole I-quartet water and proton dipolar channels, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2011**, 50, p. 11366-72.
 [10] M. Barboiu, Artificial water channels, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, p. 11674-676.
 [11] M. Barboiu, Artificial water channels - incipient innovative developments, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, p. 5657-65.
 [12] Artificial water channels, *Faraday Discuss.* 209, The Royal Society of Chemistry, **2018**.
 [13] E. Licsandru, I. Kocsis, Y.X. Shen, S. Murail, M. Barboiu *et al.*, Salt-excluding artificial water channels exhibiting enhanced dipolar water and proton translocation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, p. 5403-09.

[14] L.-B. Huang, A. Hardiagon, I. Kocsis, C.-A. Jegu, M. Barboiu *et al.*, Hydroxy channels-adaptive pathways for selective water cluster permeation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, p. 4224-33.
 [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. 2224-39.
 [16] L.-B. Huang, M. Di Vincenzo, M. Göktuğ Ahunbay, A. van der Lee, M. Barboiu *et al.*, Bilayer versus polymeric artificial water channel membranes – structural determinants for enhanced filtration performances, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, p. 14386-93.
 [17] M. Barboiu, Le filet « chiral » d'eau dans des canaux transmembranaires : un procédé de dessalement !, *L'Act. Chim.*, **2019**, 444, p. 121-122.
 [18] S. Murail, T. Vasiliu, A. Neamtu, M. Barboiu, M. Baaden *et al.*, *Faraday Discuss.*, **2018**, 209, p. 125-148.
 [19] I. Kocsis, M. Sorci, H. Vanselous, S. Murail, M. Barboiu *et al.*, Oriented chiral water wires in artificial transmembrane channels, *Science Adv.*, **2018**, 4, ea05603.
 [20] M. Di Vincenzo, A. Tirraferri, V.E. Musteata, S. Chisca, M. Barboiu *et al.*, 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, US Patent 4,277,344 A.C., **1981**.
 [22] M. Di Vincenzo, A. Tirraferri, V.-E. Musteata, S. Chisca, 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.

Mihail BARBOIU,

Directeur de recherche au CNRS, Institut Européen des Membranes (CNRS UMR 5635), Université de Montpellier.

* mihail-dumitru.barboiu@umontpellier.fr