

Comment ça marche ?

Un **générateur électrochimique** transforme l'énergie contenue dans des espèces chimiques (atomes, ions ou molécules) en énergie de déplacement des électrons. Cela permet de faire fonctionner des lampes, des moteurs, des transistors, etc.

Dans un conducteur métallique, certains électrons peuvent se mouvoir librement, mais en solution aqueuse, les seuls porteurs de charge sont les **anions** (négatifs) et les **cations** (positifs). **Il n'y a pas d'électrons libres en solution.**

Chaque espèce attire ou repousse les électrons plus ou moins fortement selon son affinité électrique. Si l'on permet à des espèces différentes d'**échanger des électrons via un conducteur métallique**, il en résulte un courant électrique.

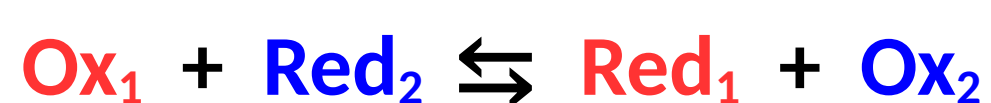
Pour que ce courant puisse circuler dans la solution sans que les espèces échangent directement des électrons, on les sépare à l'aide d'un **pont salin** ou d'une **paroi sélectivement perméable**, qui permet aussi d'équilibrer les charges. Par exemple, une **membrane échangeuse de protons (MEP)** ne laisse passer que les protons hydratés, H_3O^+ , toujours présents dans l'eau.

Les **électrodes** sont les parties solides du circuit électrique en contact avec la solution. Celle qui envoie les électrons dans le circuit métallique (pôle négatif) est appelée l'**anode** et attire les anions. Celle qui reçoit les électrons du circuit métallique (pôle positif) est appelée la **cathode** et attire les cations.

Dans un générateur électrique, l'**oxydant** prend les électrons à la cathode, tandis que le **réducteur** donne des électrons à l'anode, selon un processus réversible :



Si un oxydant Ox_1 prend des électrons à un réducteur Red_2 , on aura l'équation-bilan :



Une réaction chimique où a lieu un transfert d'électrons s'appelle une **réaction d'oxydoréduction**.

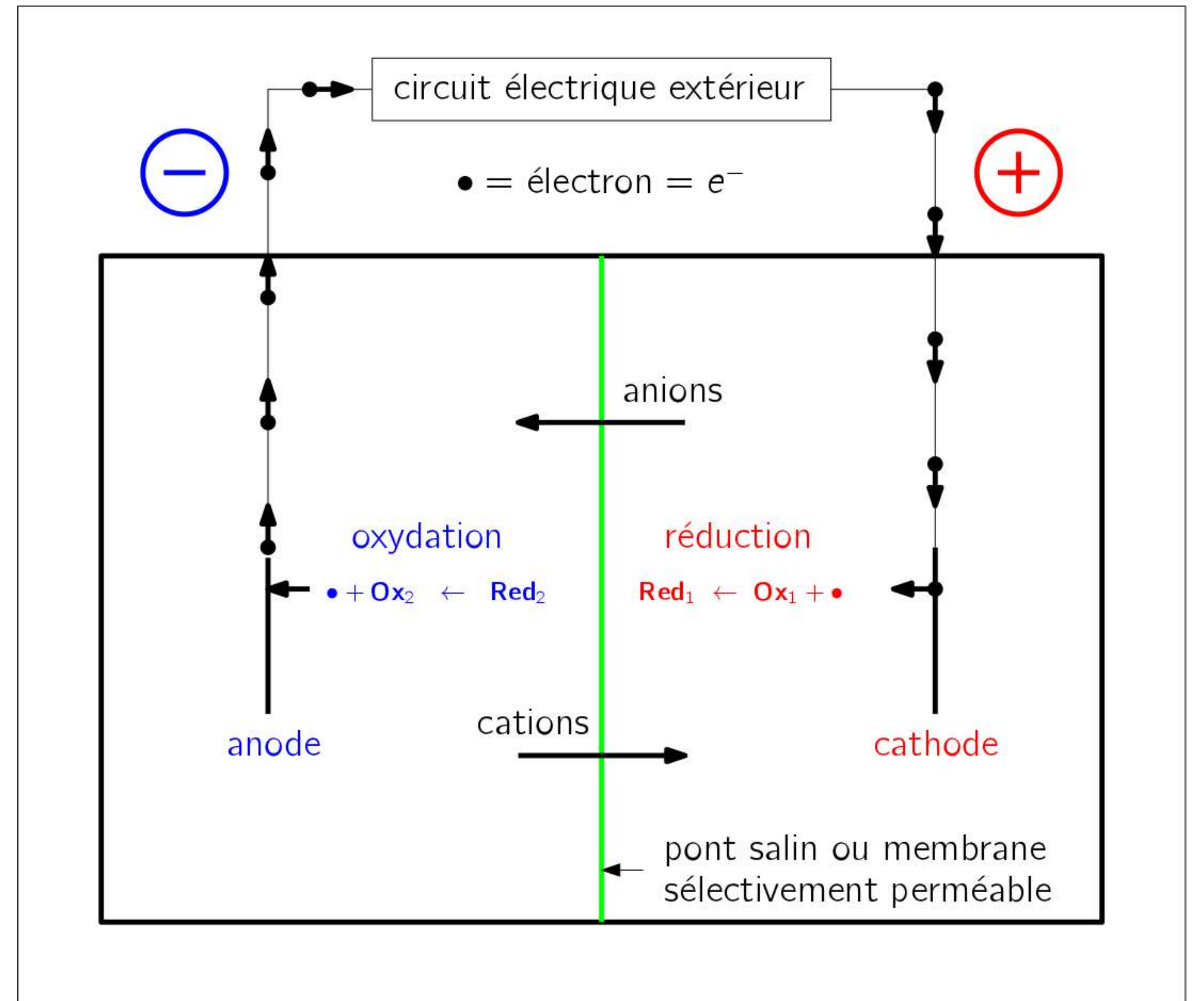


Schéma fonctionnel d'un générateur électrochimique.

Certaines électrodes (cuivre, zinc, ...) fournissent le réducteur et sont consommées par la réaction chimique. Les électrodes de platine facilitent la réaction chimique sans être consommées.

Dans une **biopile à champignons**, on remplace le **platine**, métal précieux et cher, par un **feutre de carbone mêlé à un champignon filamenteux** capable de lui transférer les électrons.

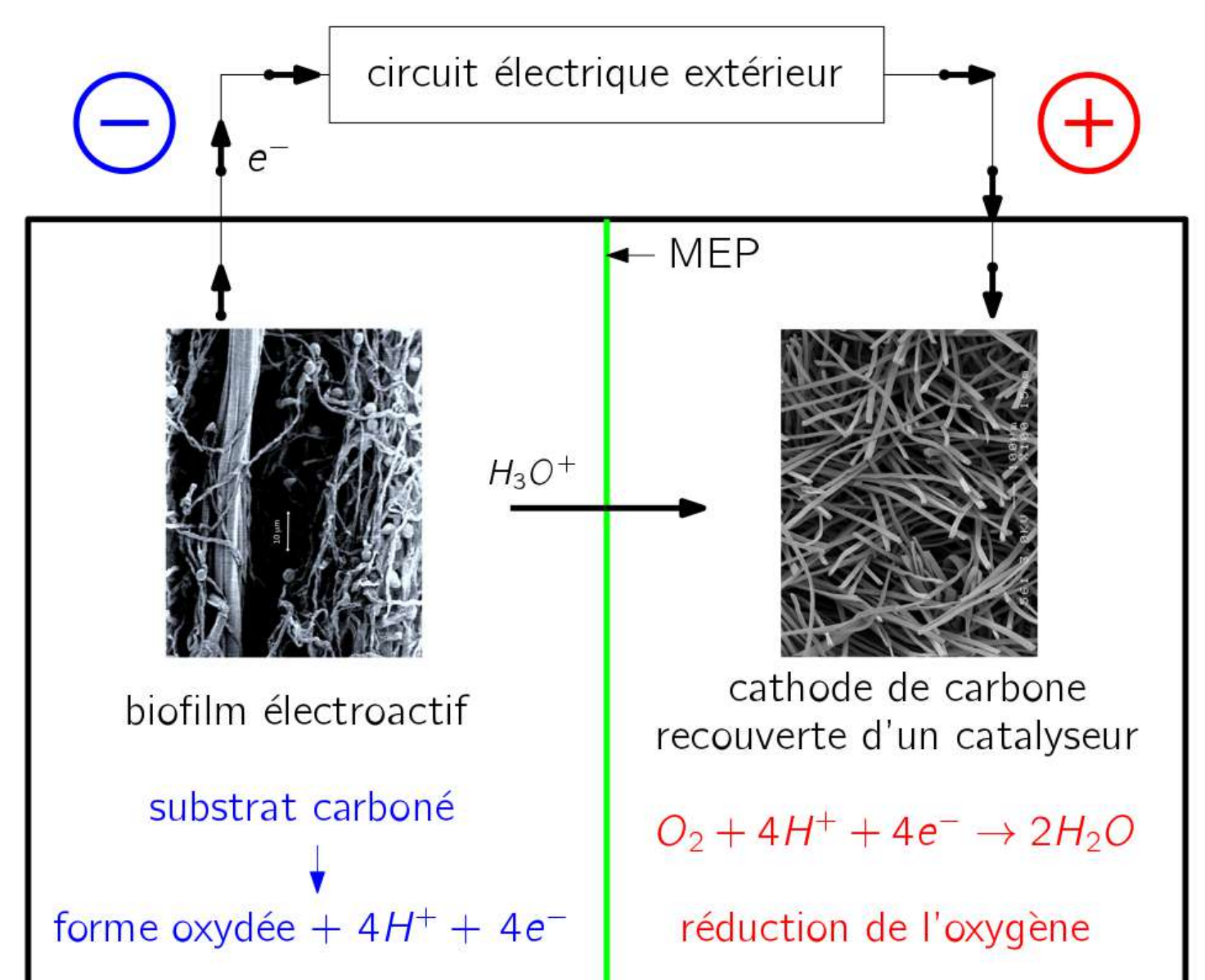
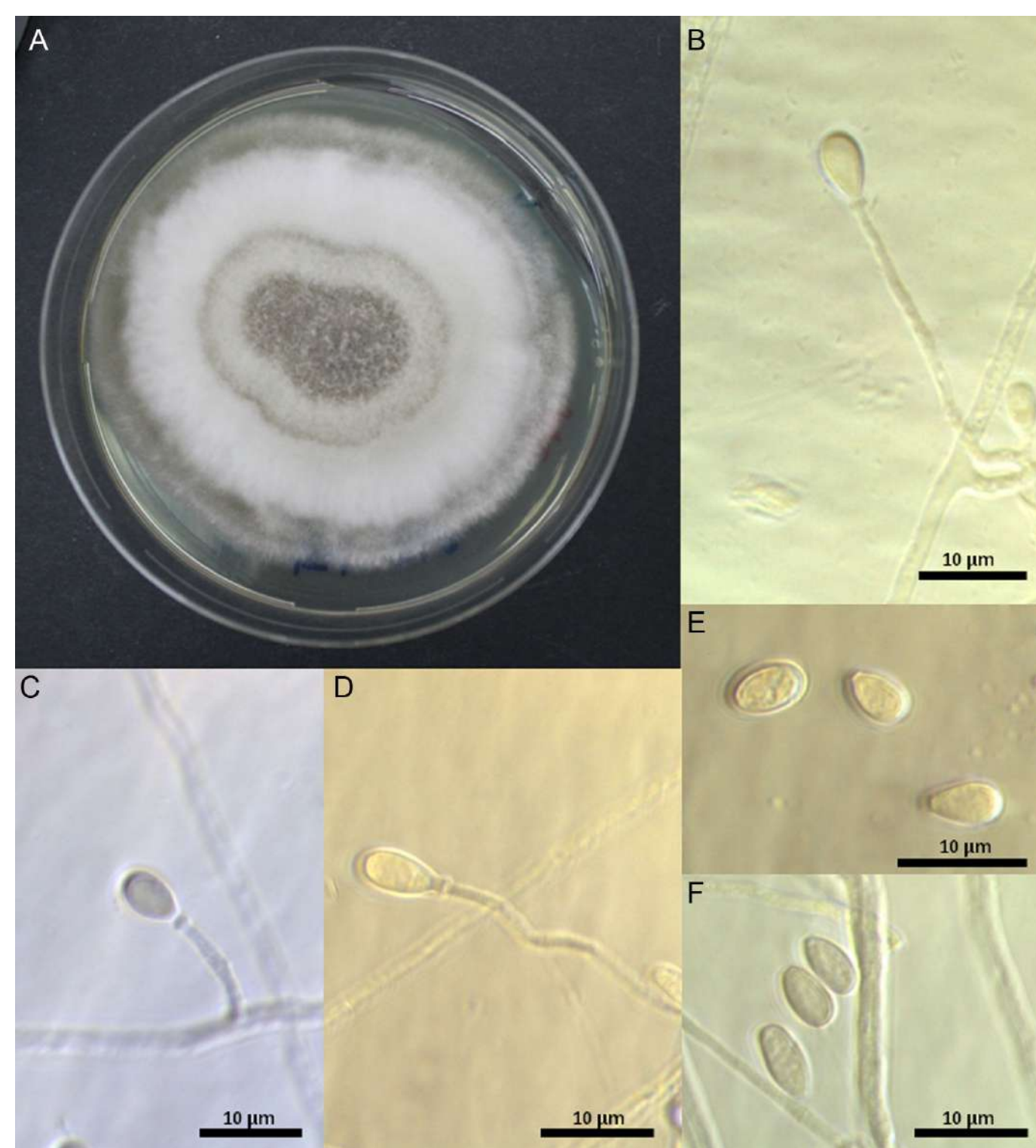


Schéma fonctionnel d'une biopile carbone-champignon.

L'anode (⊖) est recouverte d'un champignon filamenteux qui oxyde un substrat carboné (biomasse ou molécules indésirables), tandis que la cathode (⊕) est purement minérale.

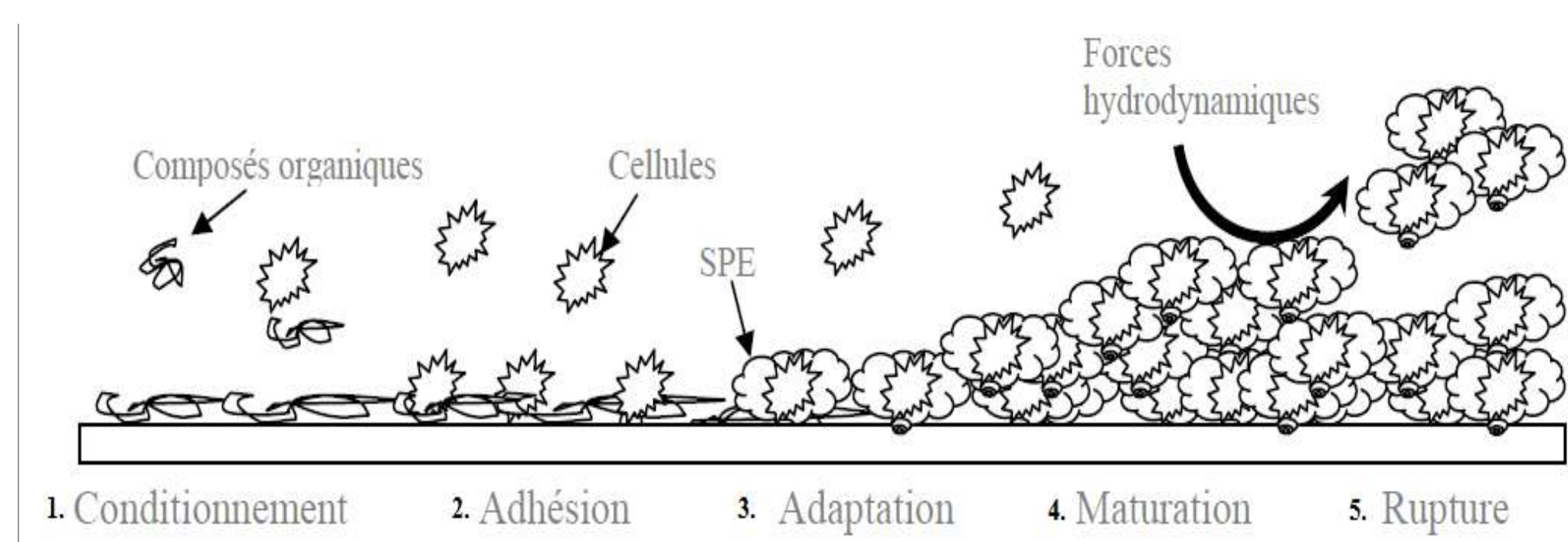
Composition d'une **bioanode** carbone-champignon

Pour faire circuler les électrons, il faut les extraire de la solution et les transférer vers le conducteur métallique. La surface de l'anode doit donc accueillir les espèces réductrices, donneuses d'électrons. Dans une biopile à champignon, ce processus est assuré par une **électrode hybride, formée de fibres de carbone mêlées à un champignon filamenteux, *Scedosporium dehoogii***.



Les filaments et les spores du champignon *S. dehoogii*.

L'anode est alors recouverte d'un **biofilm**, constitué de matières organiques à dégrader (par oxydation) et du champignon mêlé aux fibres de carbone.



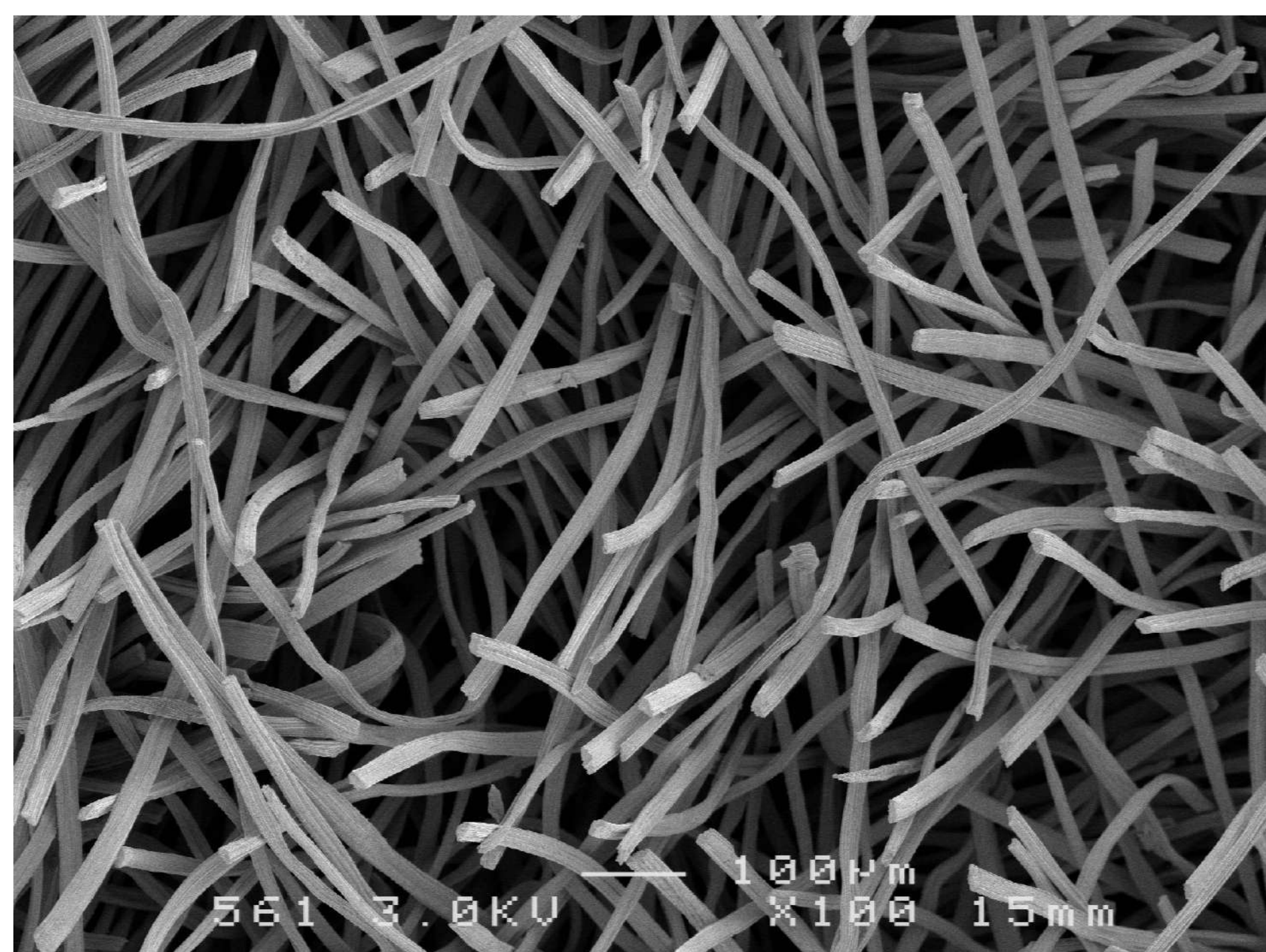
Un biofilm utilise la multiplication cellulaire pour amplifier la réaction chimique.

(SPE = Substances Polymériques Extracellulaires protégeant les cellules).

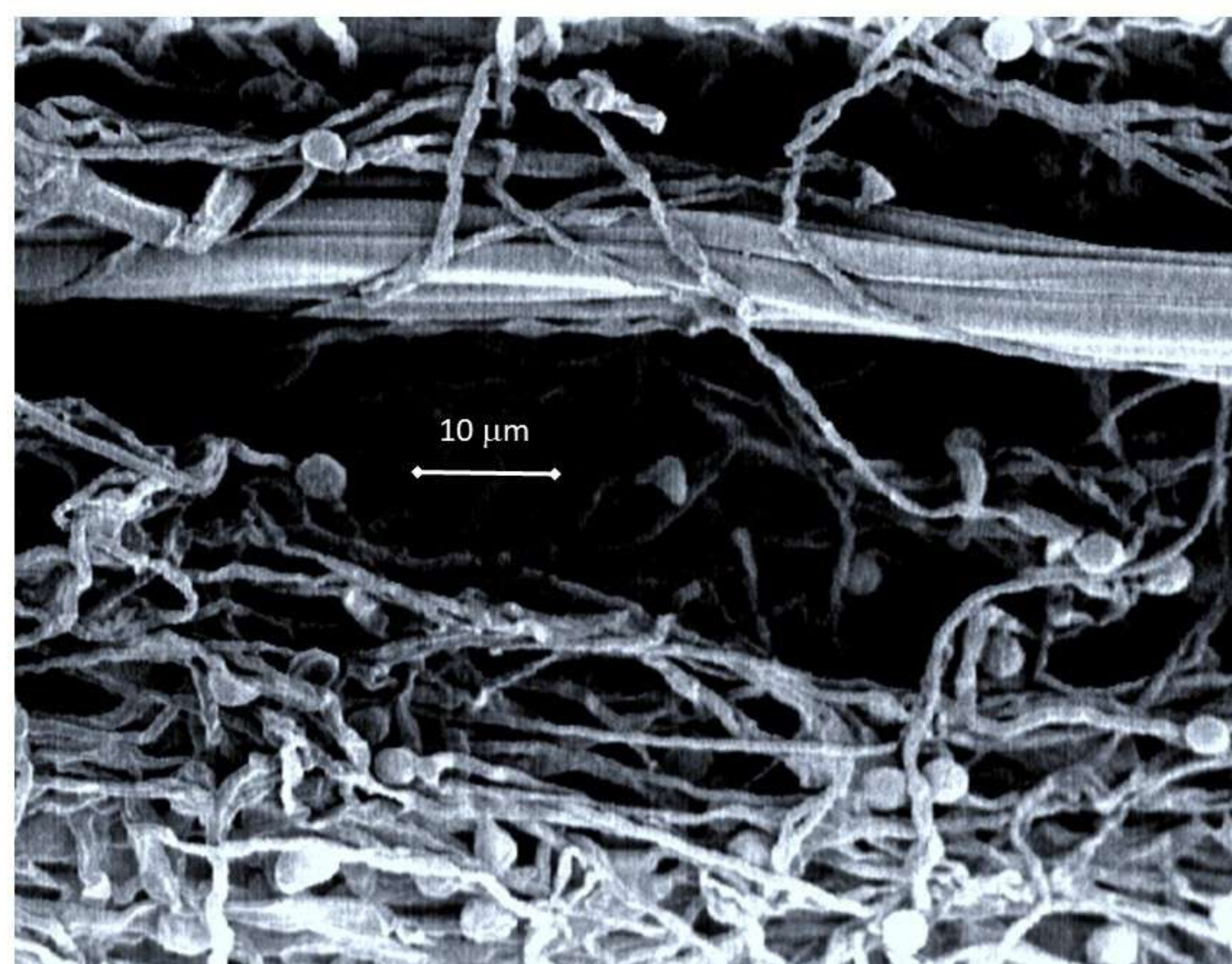
Les champignons du genre *Scedosporium* se nourrissent de matière organique en décomposition et vivent avec ou sans oxygène. On les rencontre dans les sols et dans les eaux très polluées des effluents urbains. **Leur prolifération est un bio-indicateur de l'activité humaine.**

Grâce à ses enzymes, *Scedosporium* peut dégrader les molécules constitutives des végétaux (cellulose, hémicellulose, lignine). **Il peut aussi décomposer des molécules aromatiques** (qui ont un cycle carboné plan) **ou aliphatiques** (avec une chaîne carbonée mais sans cycle aromatique). Certaines espèces de *Scedosporium* sont pathogènes pour l'Homme, mais pas *S. dehoogii*.

Pour obtenir une **bioanode électroactive**, on soumet les fibres de carbone et le champignon à une tension électrique de - 0,15 V pendant une semaine. Cette étape, facultative, de **polarisation de l'anode** semble faciliter la connection entre les fibres de carbone et les filaments du champignon.



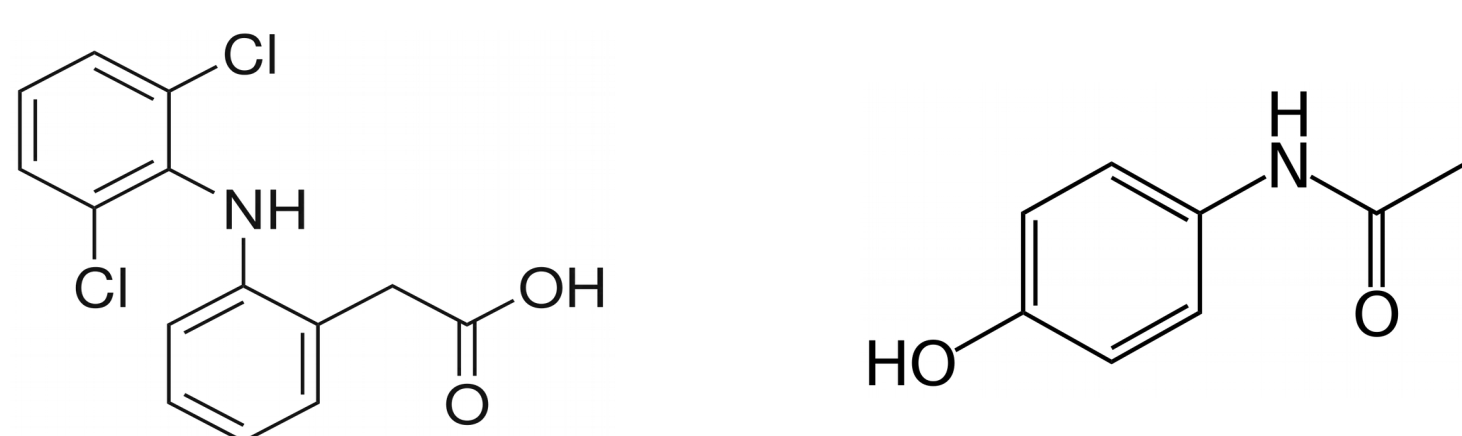
Les fibres de carbone d'un feutre nu, sans champignon.



Le champignon *S. dehoogii* autour d'une fibre de carbone.

Dépollution biologique des eaux usées

Dans les stations d'épuration des eaux usées, la dégradation des substances organiques est assurée principalement par des bactéries. Cependant, **certaines molécules sont réfractaires au traitement bactérien** et restent intactes après cette opération. C'est le cas du **diclofénac**, l'anti-inflammatoire non stéroïdien le plus utilisé au monde.

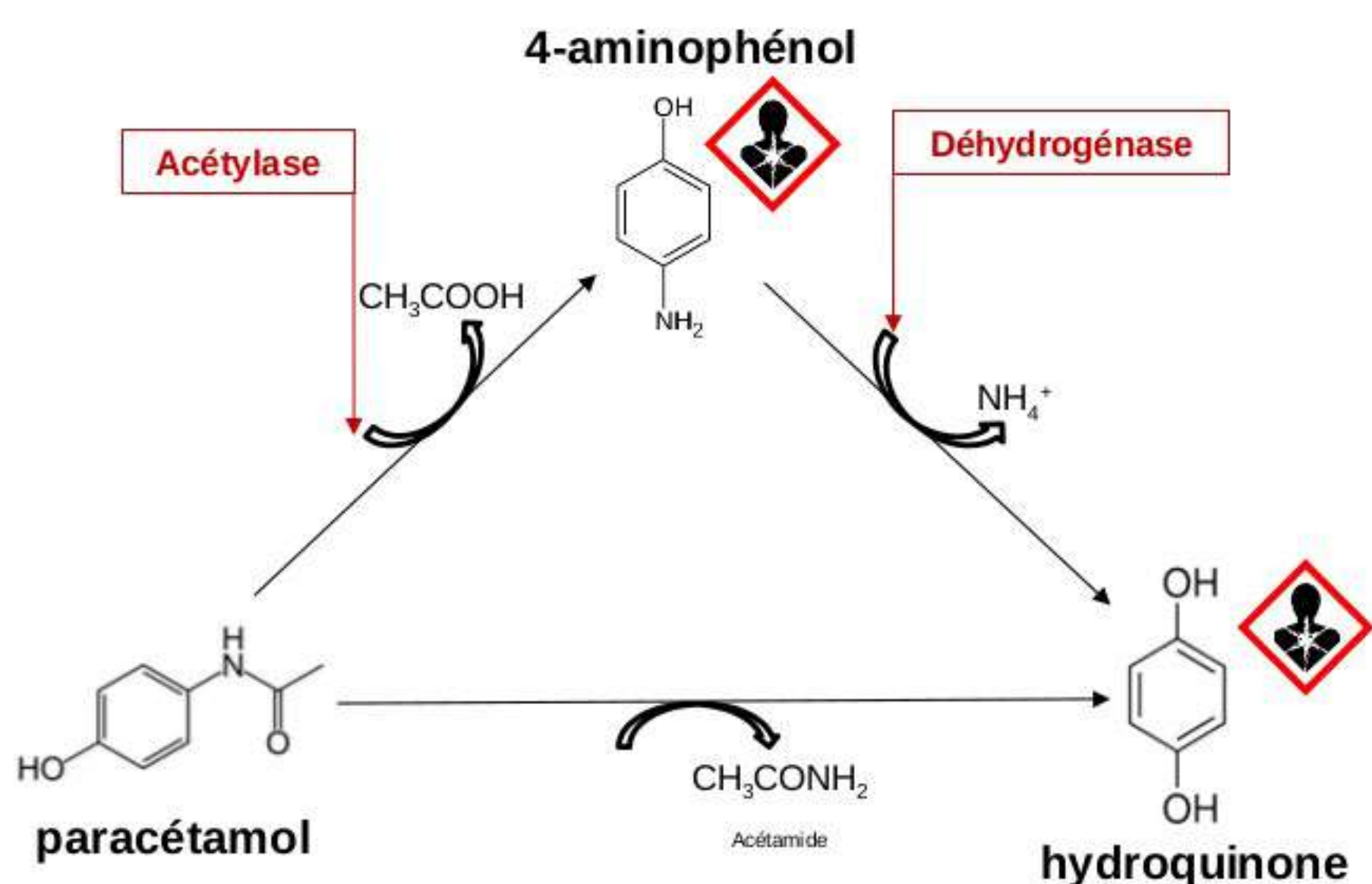


Les molécules de diclofénac (gauche) et de paracétamol (droite).

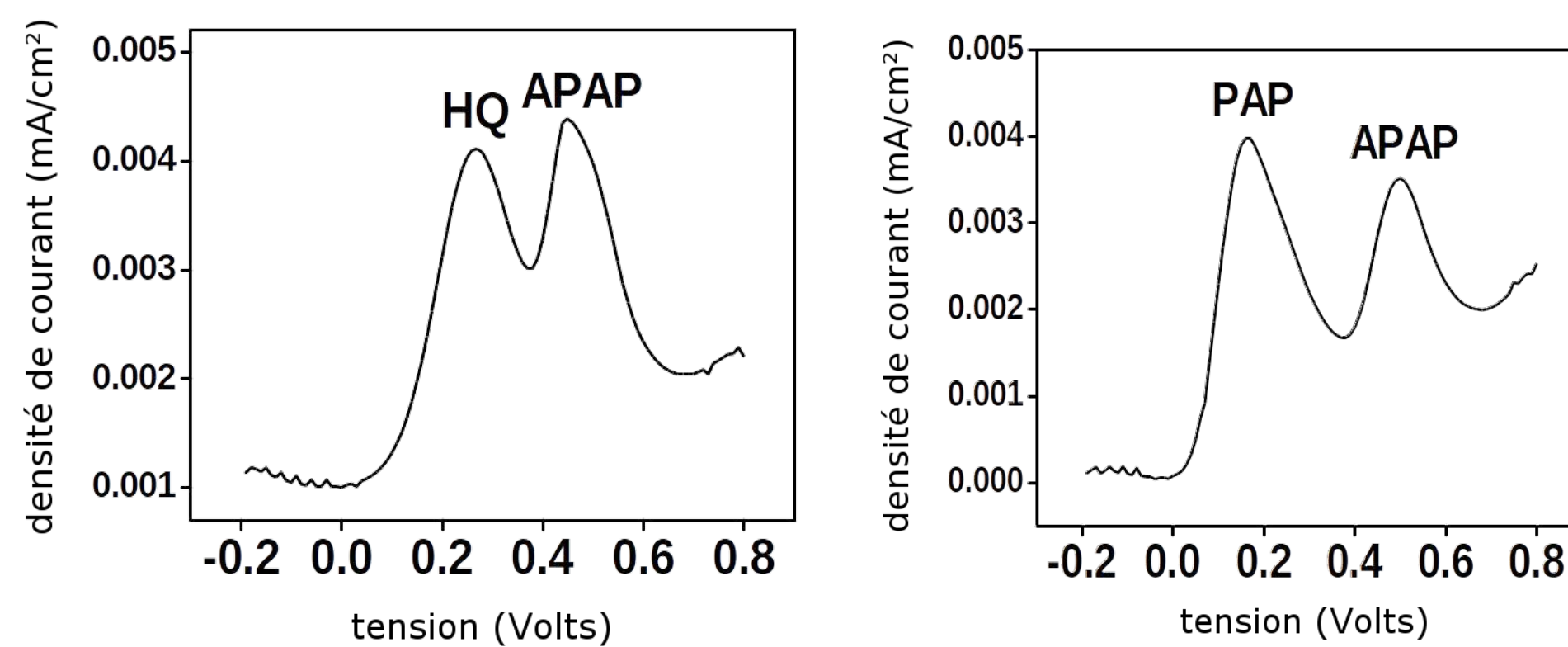
D'autres molécules peuvent être dégradées par des bactéries mais donnent des résidus indésirables. Le **paracétamol**, est ainsi décomposé en **para-aminophénol (PAP)** et en **hydroquinone (HQ)**, substances toxiques pour l'Homme et la faune aquatique.

Le champignon *S. dehoogii* peut dégrader ces molécules sans créer de produits toxiques et permettrait, à grande échelle, de se débarrasser proprement de résidus médicamenteux problématiques, tout en fournissant un peu d'énergie électrique.

La demi-vie du paracétamol (ou APAP = Acétyle-Para-Amino-Phénol) consommé par notre biopile en laboratoire est de 6,3 jours. **La moitié du paracétamol est donc décomposée en moins d'une semaine.** Les recherches actuelles tentent de diminuer cette durée.



La dégradation bactérienne du paracétamol (© Maxime Pontié).



Le para-aminophénol (PAP), l'hydroquinone (HQ) et le paracétamol (APAP) sont consommés par la bioanode pour des tensions de 0,25 V, 0,5 V et 0,2 V (© Maxime Pontié).

La puissance des biopiles à champignons actuelles est modeste (~ 50 mW par m² de bioanode) mais leur rendement est assez bon (> 50%). Les meilleures biopiles microbiennes fournissent environ 1W/m².

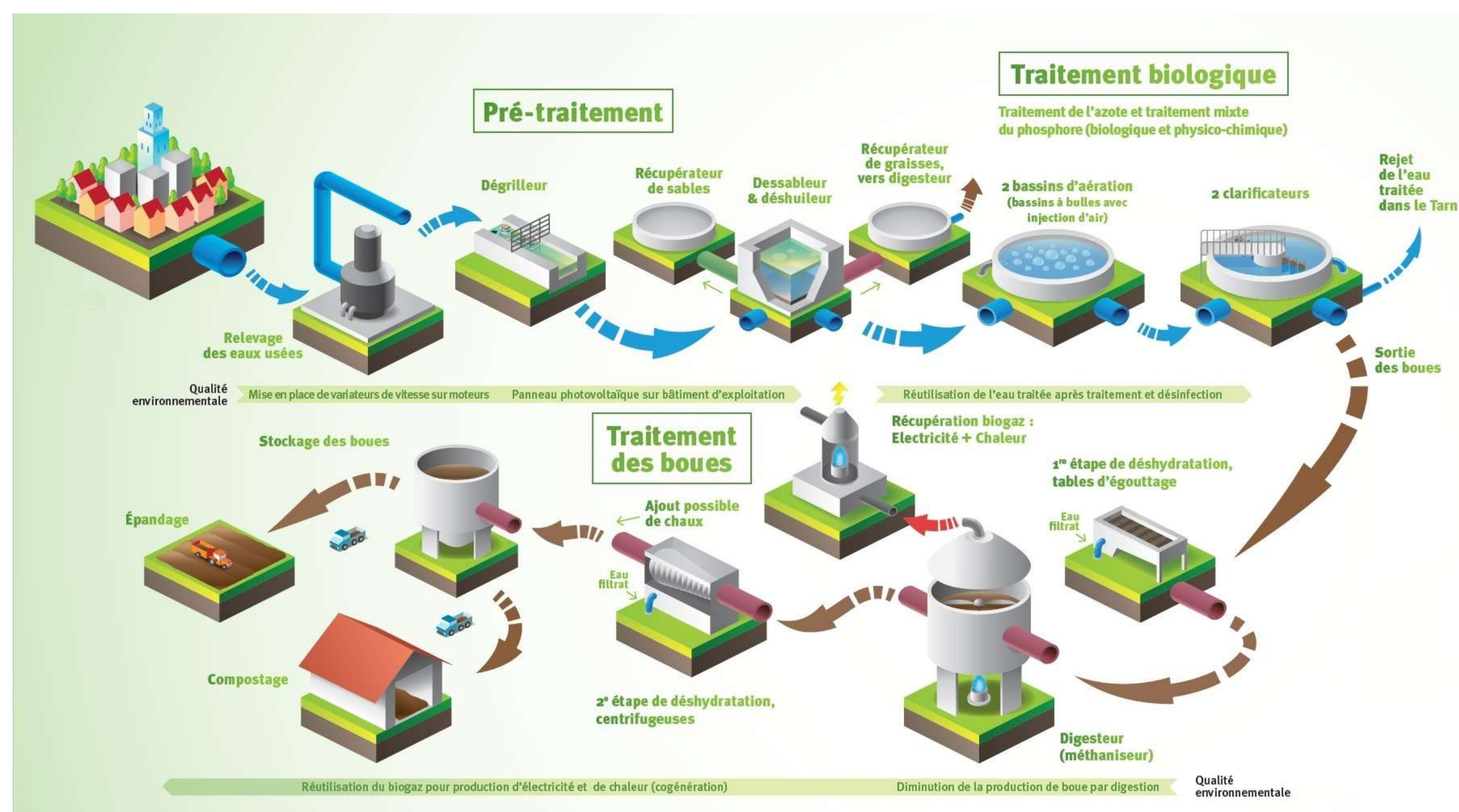
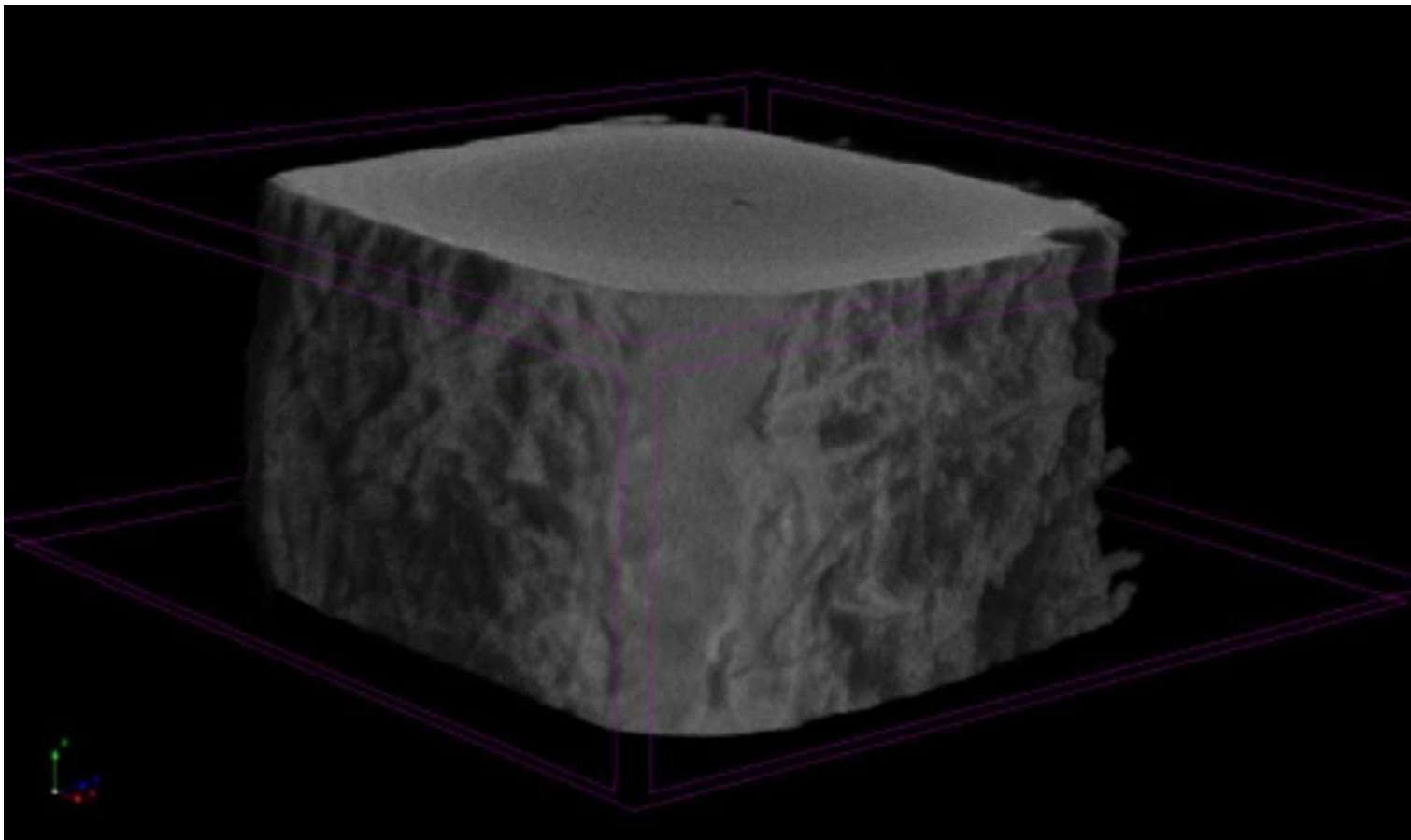


Schéma d'une station d'épuration sur le Tarn (© droits réservés).

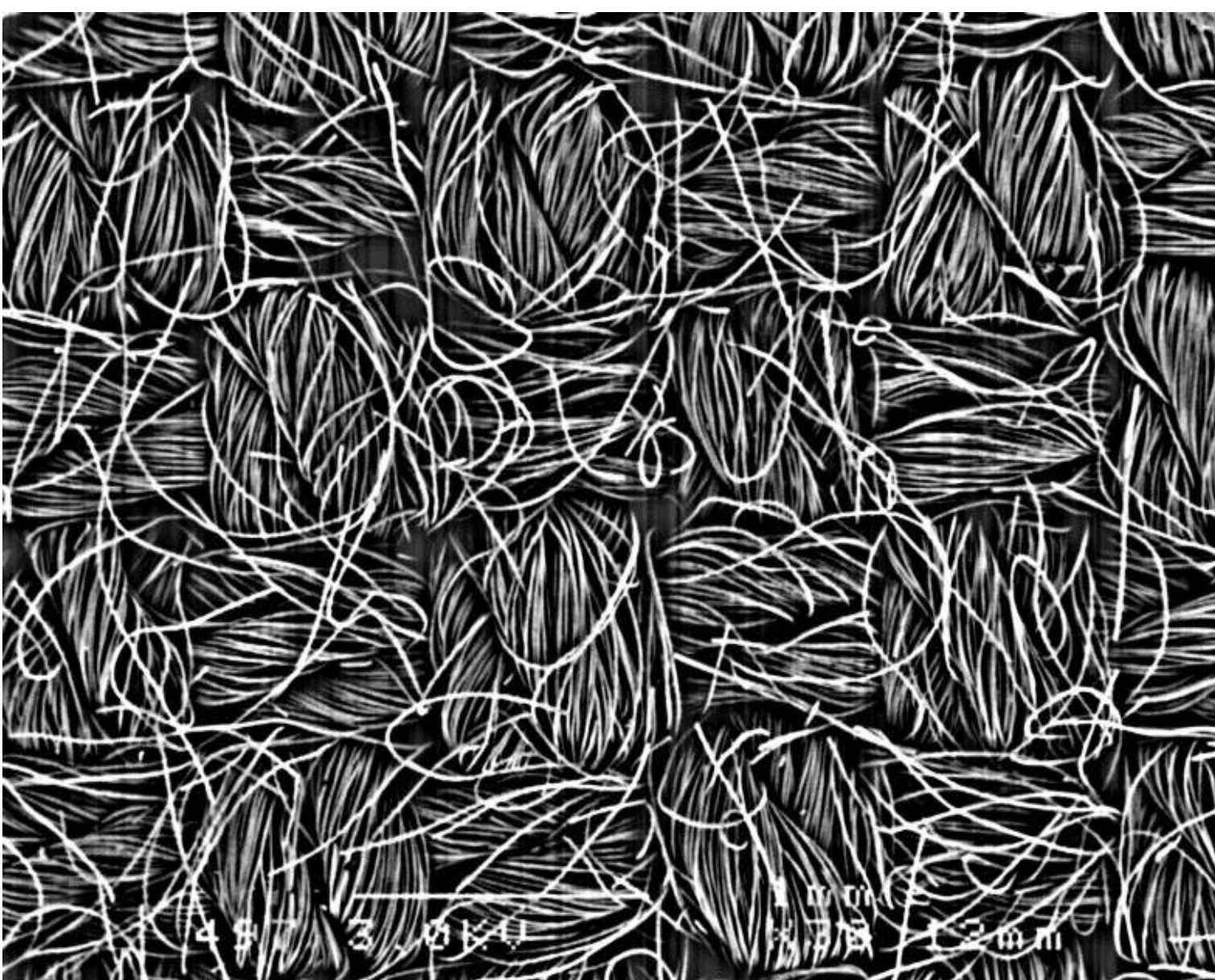
Défis technologiques des biopiles à champignon

Pour augmenter la puissance de la biopile carbone-champignon et affiner les mesures de la concentration des pesticides dans l'eau, plusieurs stratégies sont à l'étude :

1) **Améliorer l'anode carbonée.** Le champignon ne colonise pas l'intérieur du feutre de carbone (3D). Pour augmenter leur surface de contact, on peut remplacer ce feutre par du tissu de carbone (2D).



Feutre de carbone observé en tomographie (3D).



Tissu de de carbone (~ 4 mm).

On teste actuellement **des tissus de carbone plus aérés**, donc **mieux colonisables par le champignon**.

2) **Changer de source de carbone** pour le champignon. Les molécules aromatiques, comme certains résidus médicamenteux, sont en réalité si peu concentrées dans les eaux usées (quelques microgrammes par litre) qu'elles n'engendrent pas assez d'électricité. Pour y remédier, on envisage d'alimenter le champignon avec des déchets végétaux contenant des composés organiques (lignine) qu'il utilise naturellement comme source de carbone.

3) **Développer des capteurs** pour un meilleur suivi de la consommation des différentes sources de carbone.

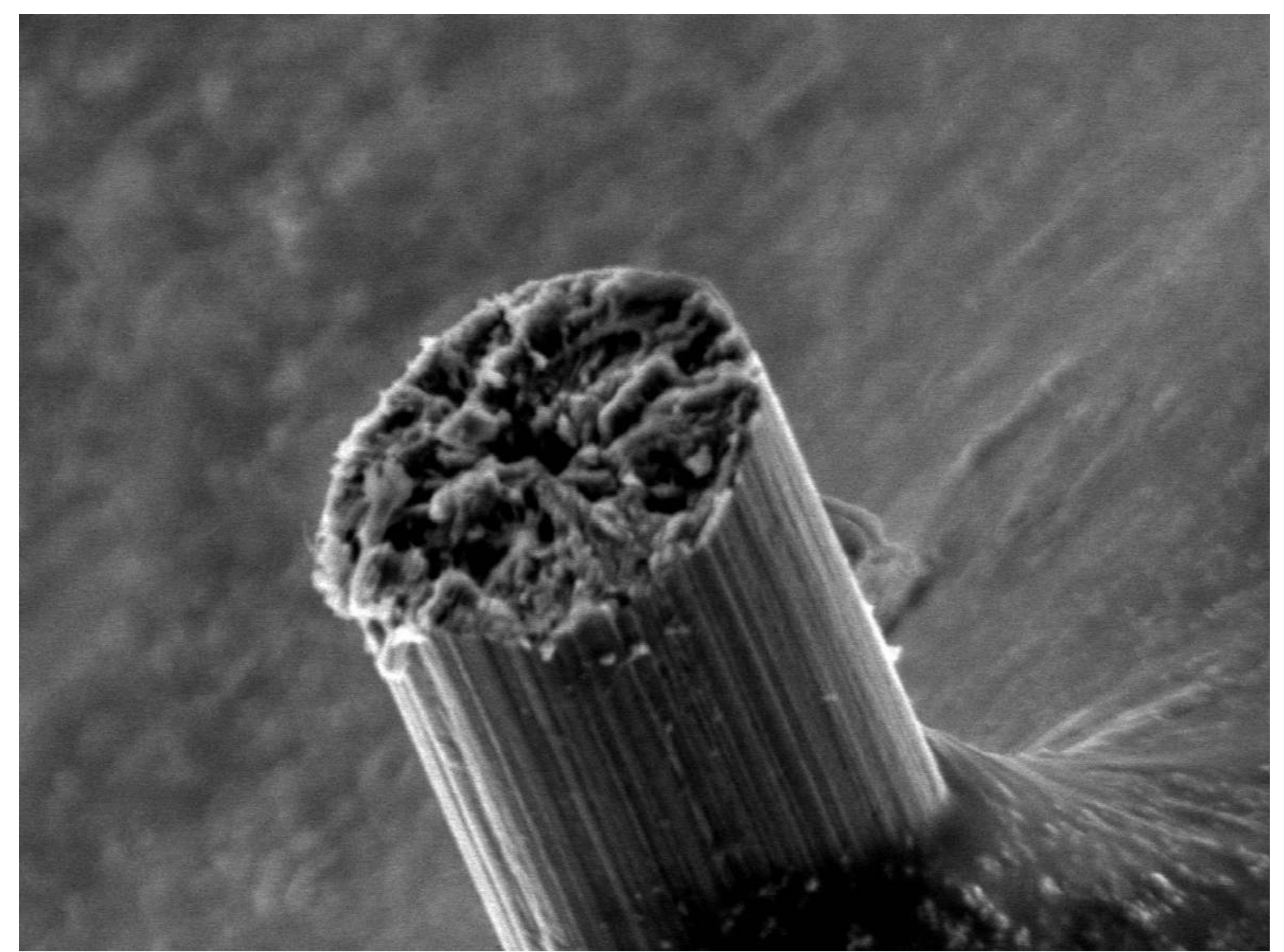
4) **Le changement d'échelle.** Il faudra être capable de reproduire les performances de la biopile de laboratoire à plus grande échelle (quelques litres) avant d'envisager une production industrielle.

5) **Faire fonctionner la biopile en continu** pendant plusieurs semaines voire plusieurs mois (savoir l'alimenter, gérer le remplacement de l'anode pour régénération, etc.).

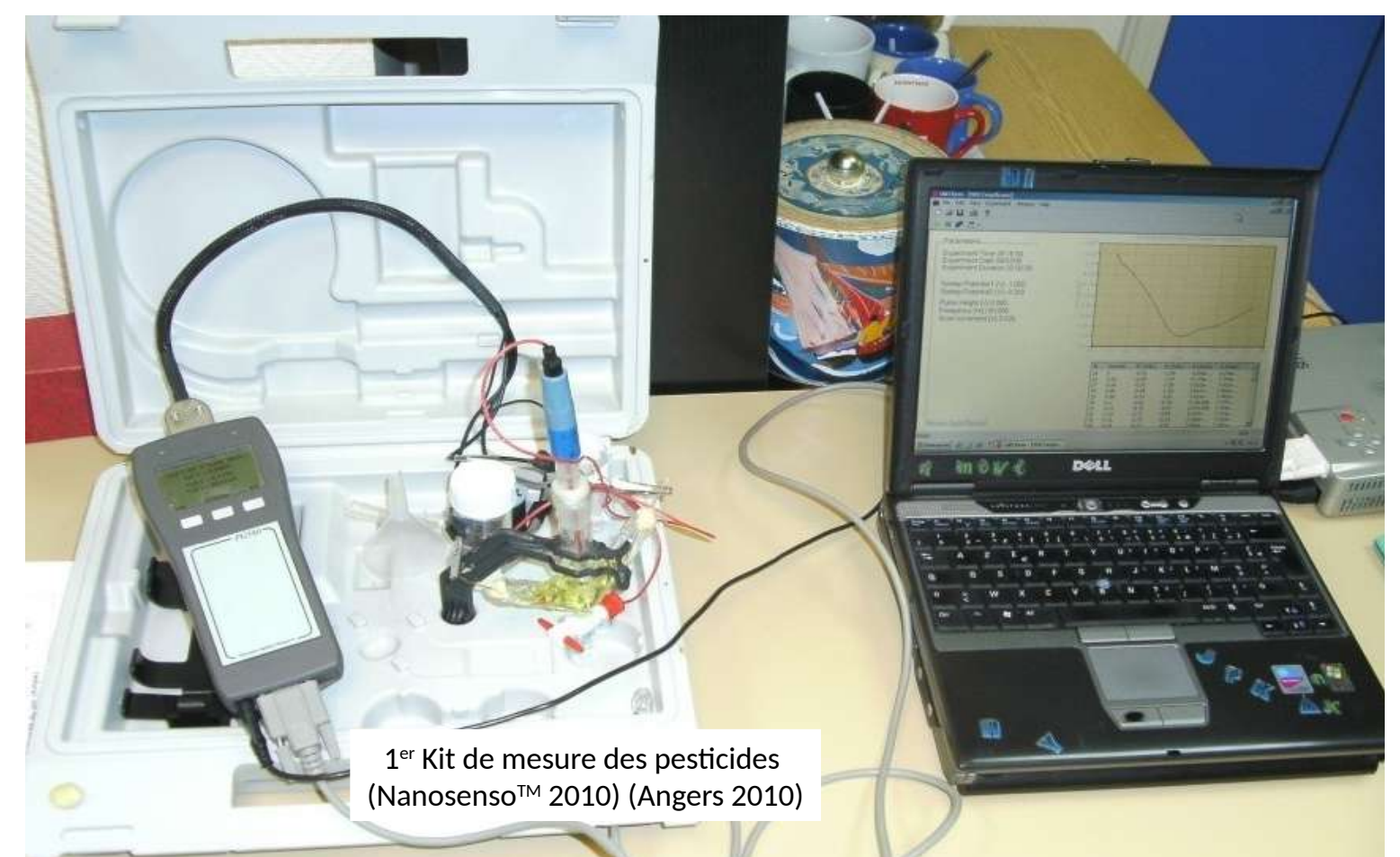
6) **Tester d'autres champignons** plus performants peut-être que *Scenedosporium dehoogii*.

7) **Limiter l'encrassement des membranes.** Développer des stratégies antibiofilms (*antifouling*), ou élaborer de nouvelles membranes moins sensibles au biofilms.

8) **Développer des ultramicroélectrodes**, alimentées par une biopile, pour des kits portables de mesure *in situ* de concentration en polluants.



Une ultramicroélectrode constituée d'une seule fibre de carbone (© Maxime Pontié).



Cette ultramicroélectrode est utilisée dans le kit Nanosenso™ destiné à mesurer directement sur le terrain la teneur en pesticides des eaux des rivières (© Maxime Pontié).

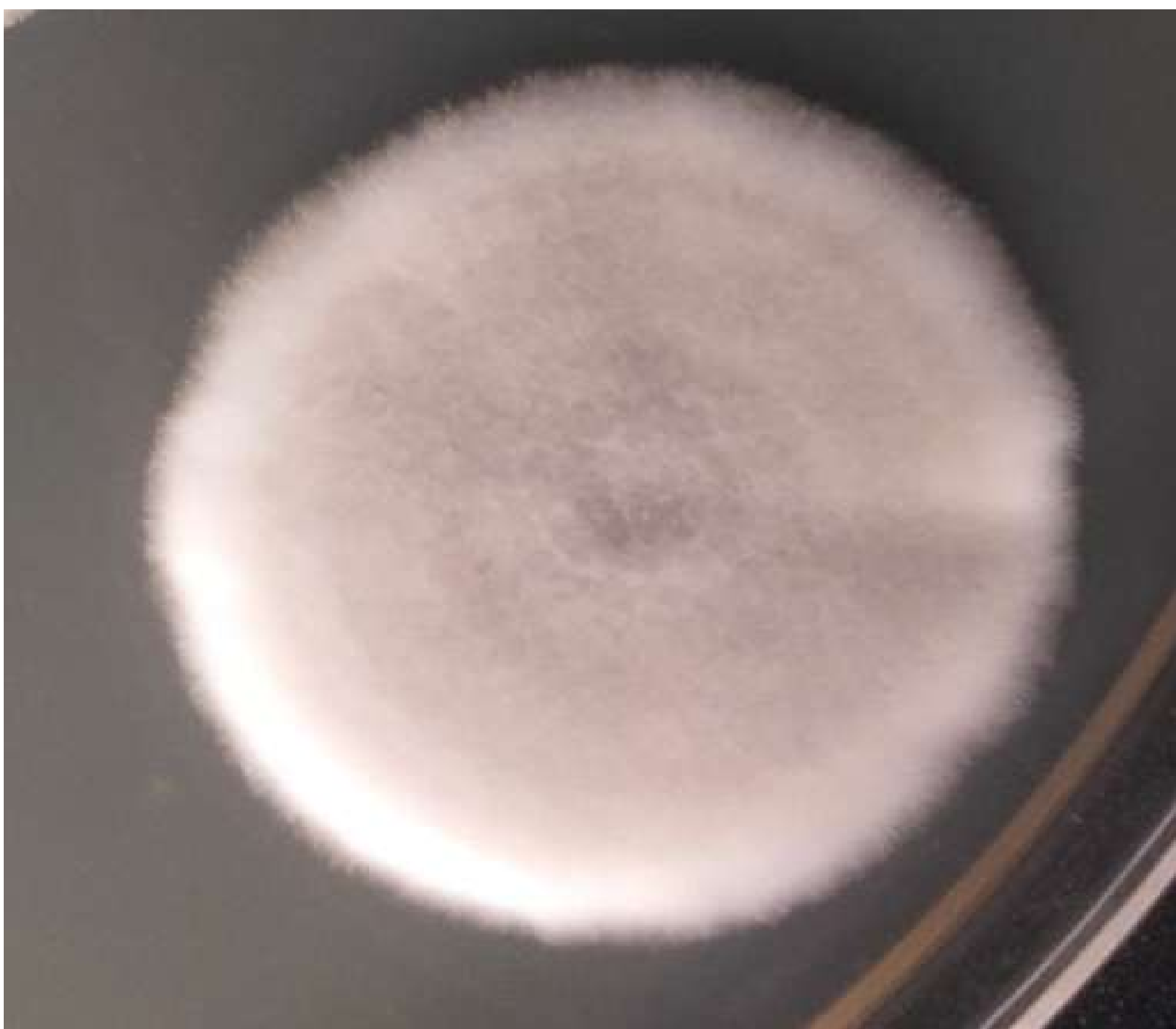
Les champignons du genre *Scedosporium*

Les *Scedosporium* sont des **moisissures du sol**. Elles sont **thermotolérantes** (jusqu'à 50°C) et peuvent survivre avec peu d'oxygène.

Elles sont capables de se développer dans des milieux fortement impactés par l'activité humaine, comme les **effluents des usines de traitement des eaux**.

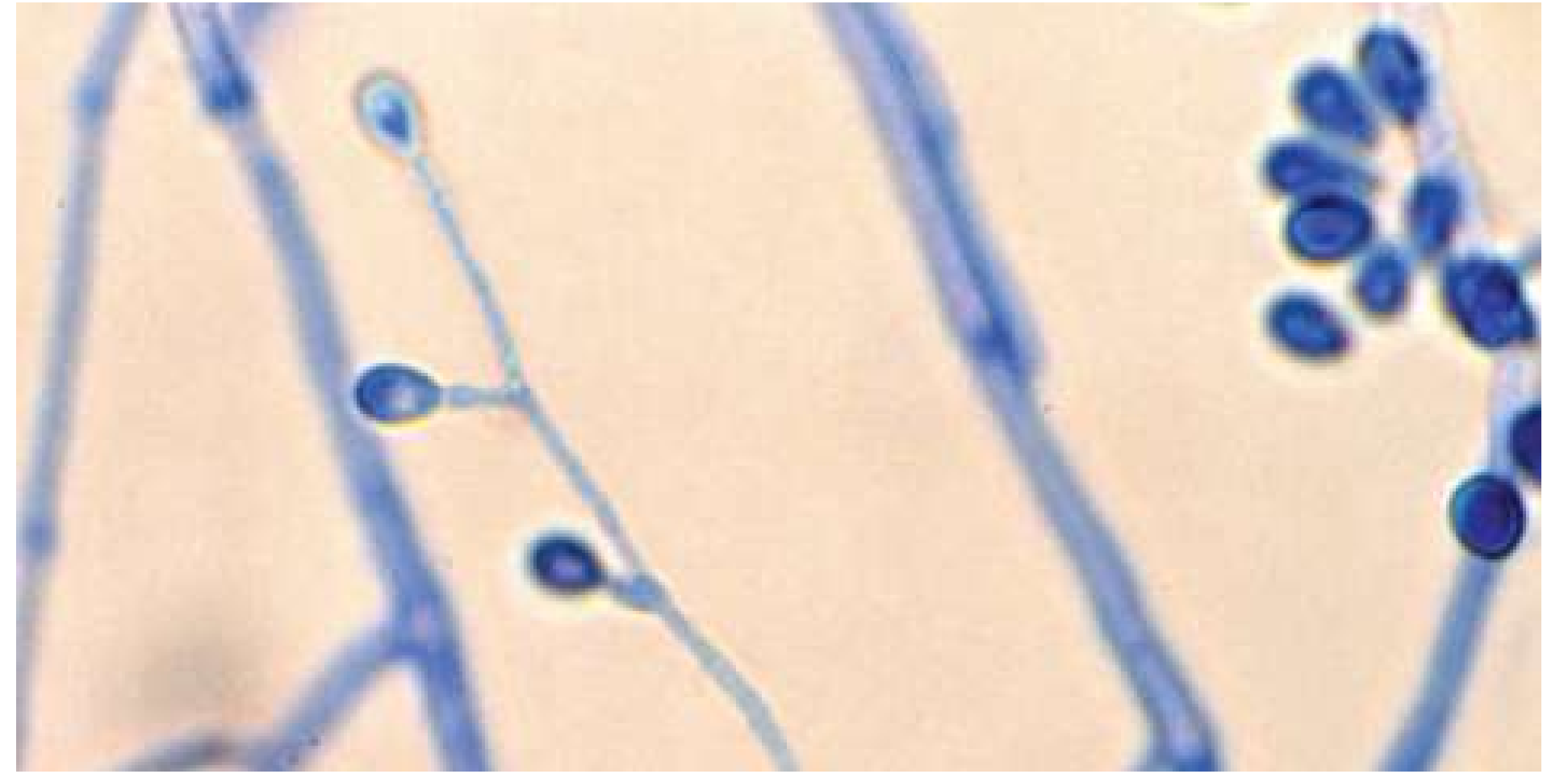
Ce sont des champignons peu exigeants, cultivables sur des milieux utilisés en laboratoire comme la gélose de Sabouraud. De croissance lente, ce champignon se développe de manière caractéristique après 5 à 7 jours de culture sur milieu riche à 37°C.

Le genre *Scedosporium* comprend dix espèces parmi lesquelles nous allons retrouver *S. apiospermum*, **opportuniste colonisant les poumons des patients atteints de mucoviscidose**, et *S. dehoogii*, très présent dans l'environnement, mais non pathogène.

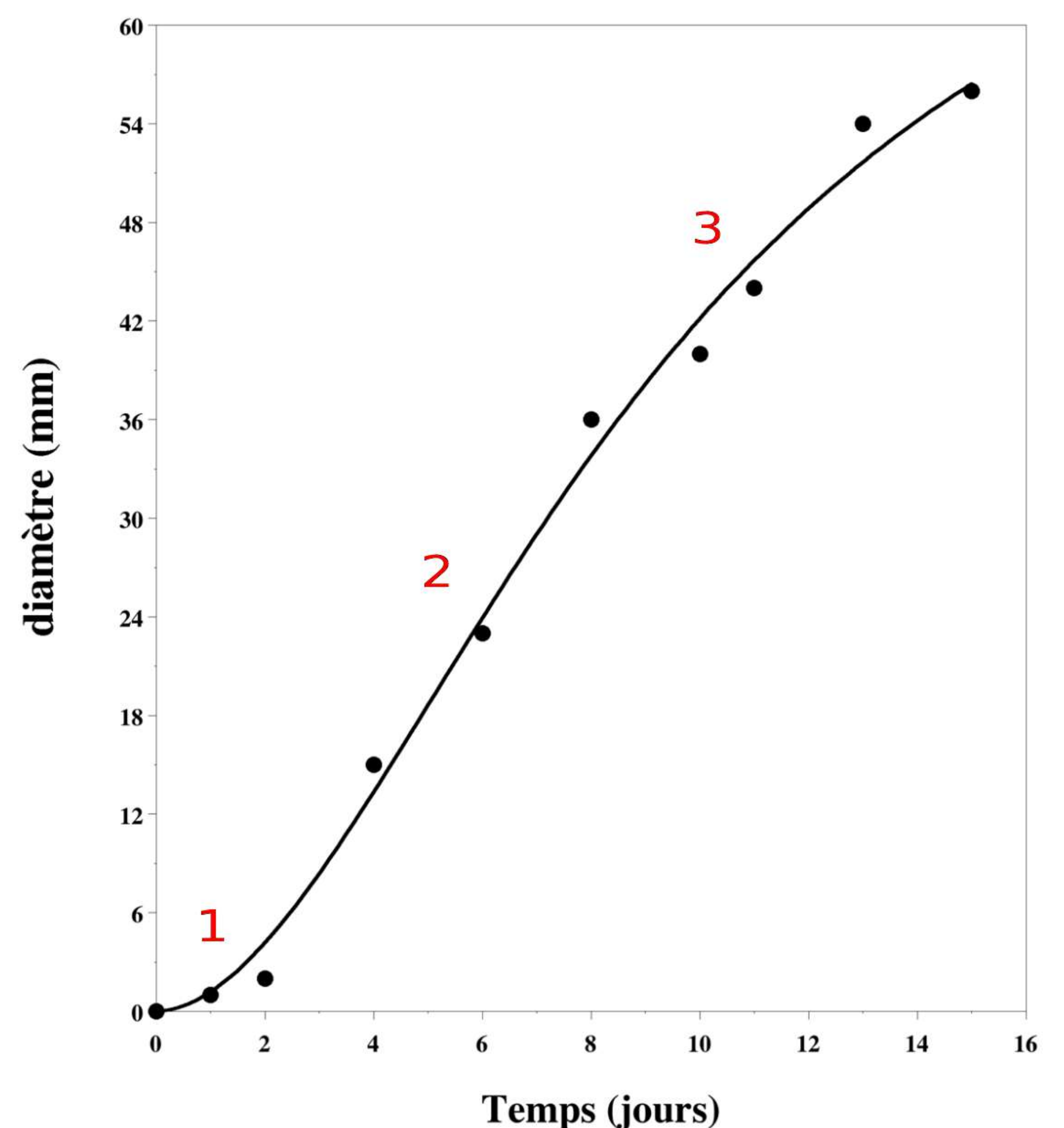


Un champignon *S. apiospermum* dans une boîte de Petri.

Les colonies sont cotonneuses, de couleur grise à brunâtre du fait de la présence de spores, cellules permettant la dissémination du champignon. Celles-ci produisent un pigment, la **mélanine**, identique à celui qui colore notre peau quand on bronze !



Les filaments et les spores du champignon *S. apiospermum*, vus au microscope (x 100).

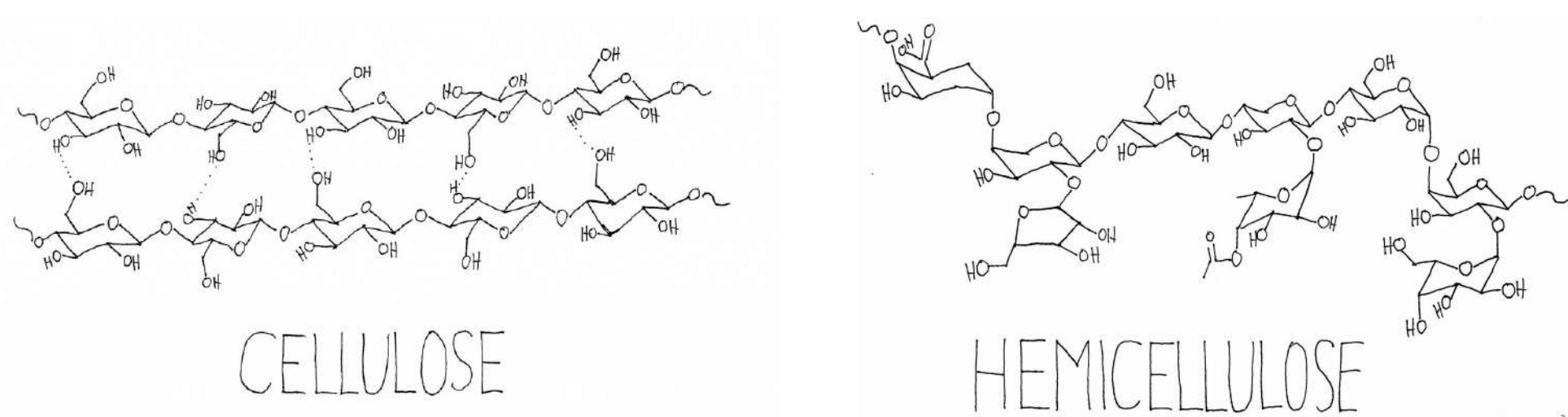


Courbe de croissance d'un *Scedosporium*, passant de 0 à 55 mm en deux semaines.

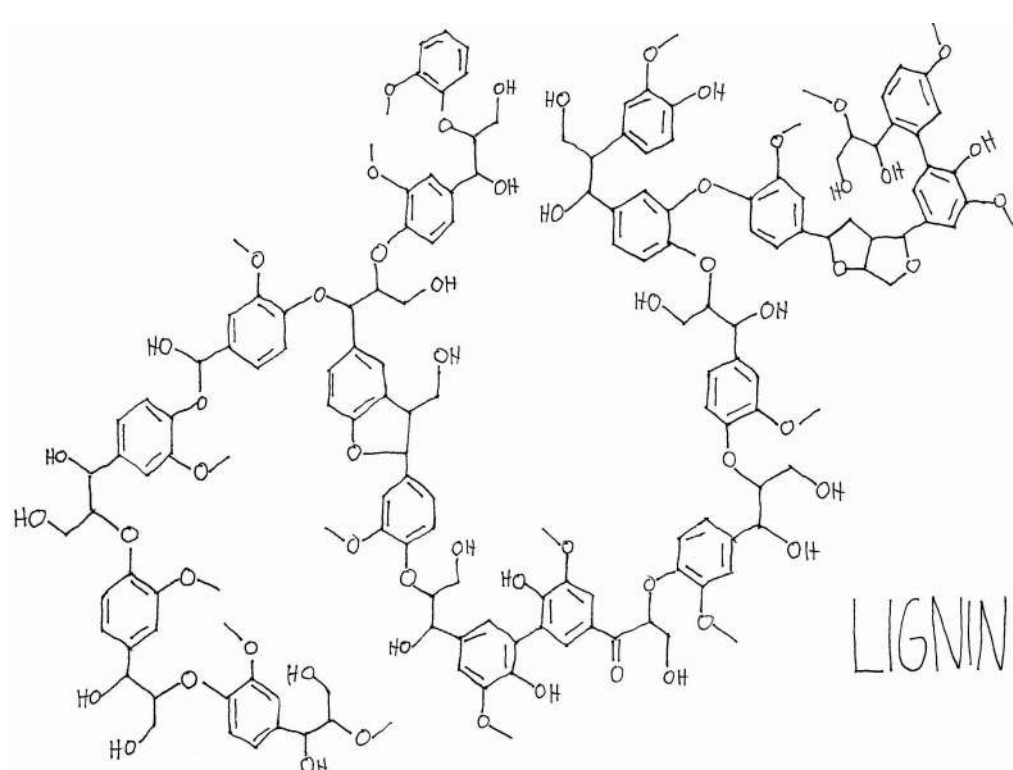
Dans la **phase initiale** de développement (1), on observe une croissance lente. Les micro-organismes doivent d'abord s'adapter au milieu qui les accueille. Dans la **phase exponentielle** (2) on observe une croissance rapide : les micro-organismes se multiplient, les nutriments du milieu ne sont pas encore limitants. Dans la **phase stationnaire** (3), les micro-organismes ralentissent leur multiplication et commencent à mourir car les nutriments ayant été consommés activement pendant la phase 2, il ne reste plus grand chose à manger.

Séparer les principaux constituants des végétaux

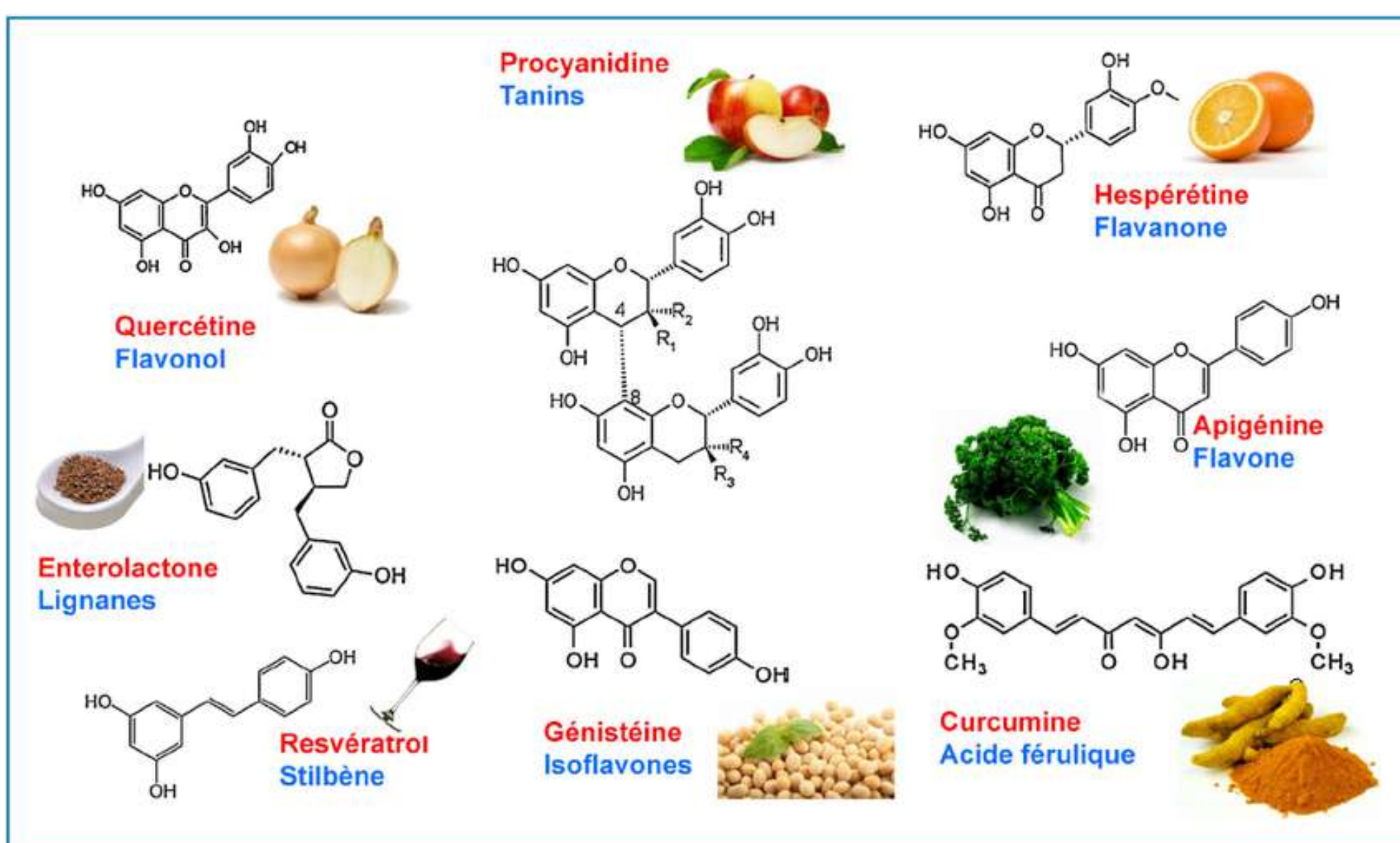
Le Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (LCA) de Toulouse développe des procédés industriels innovants à partir de matières végétales. La production de **biocarburant** à partir de **biomasse lignocellulosique** donne aussi des extraits riches en **hémicelluloses** et en **composés phénoliques**. Ces molécules peuvent être utilisées pour la **production de plastiques et de résines**.



La cellulose est un polymère de glucose non ramifié et rectiligne, tandis que l'hémicellulose est un polymère ramifié, composé de divers sucres.

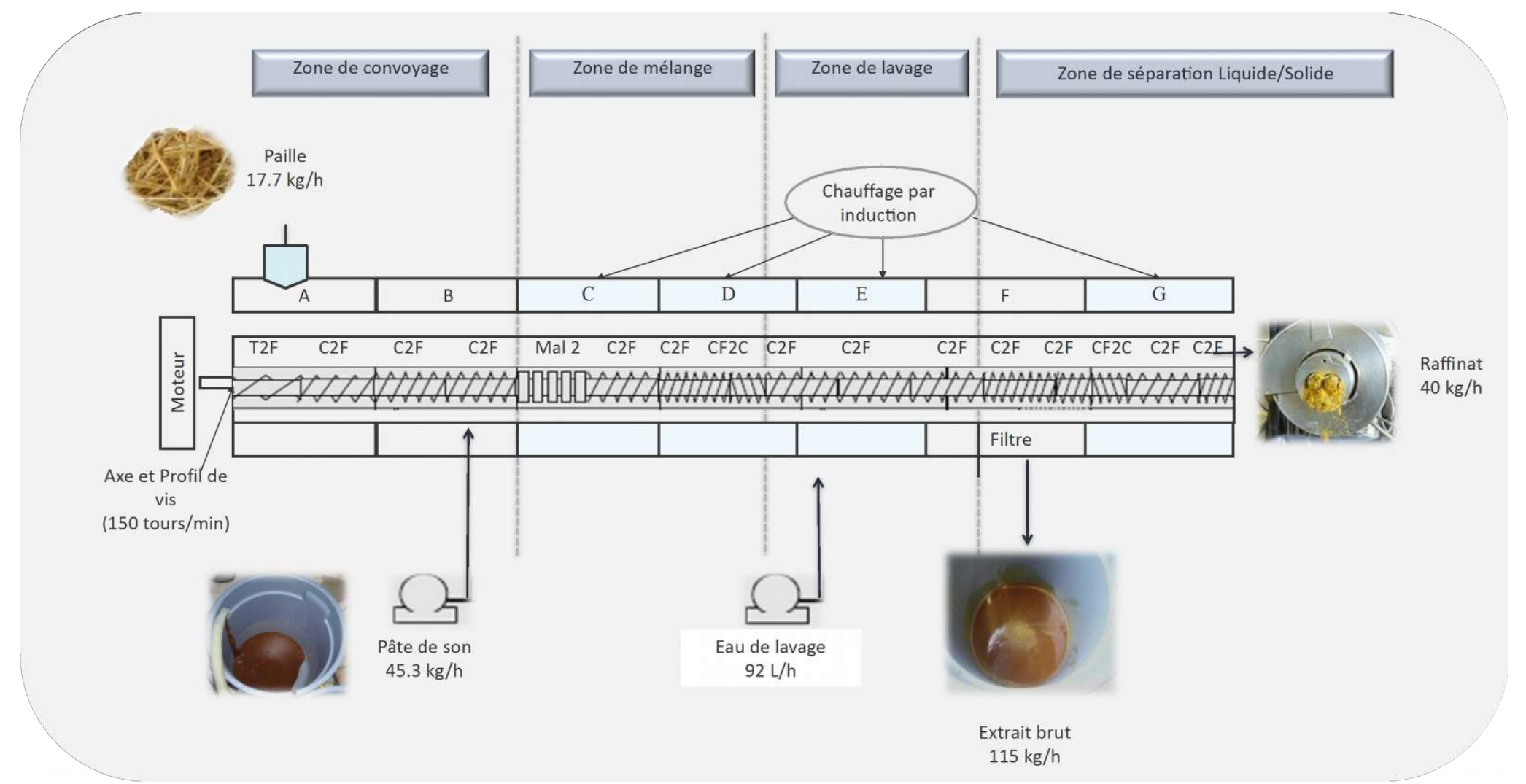


Un exemple de polyphénol contenu dans la lignine.

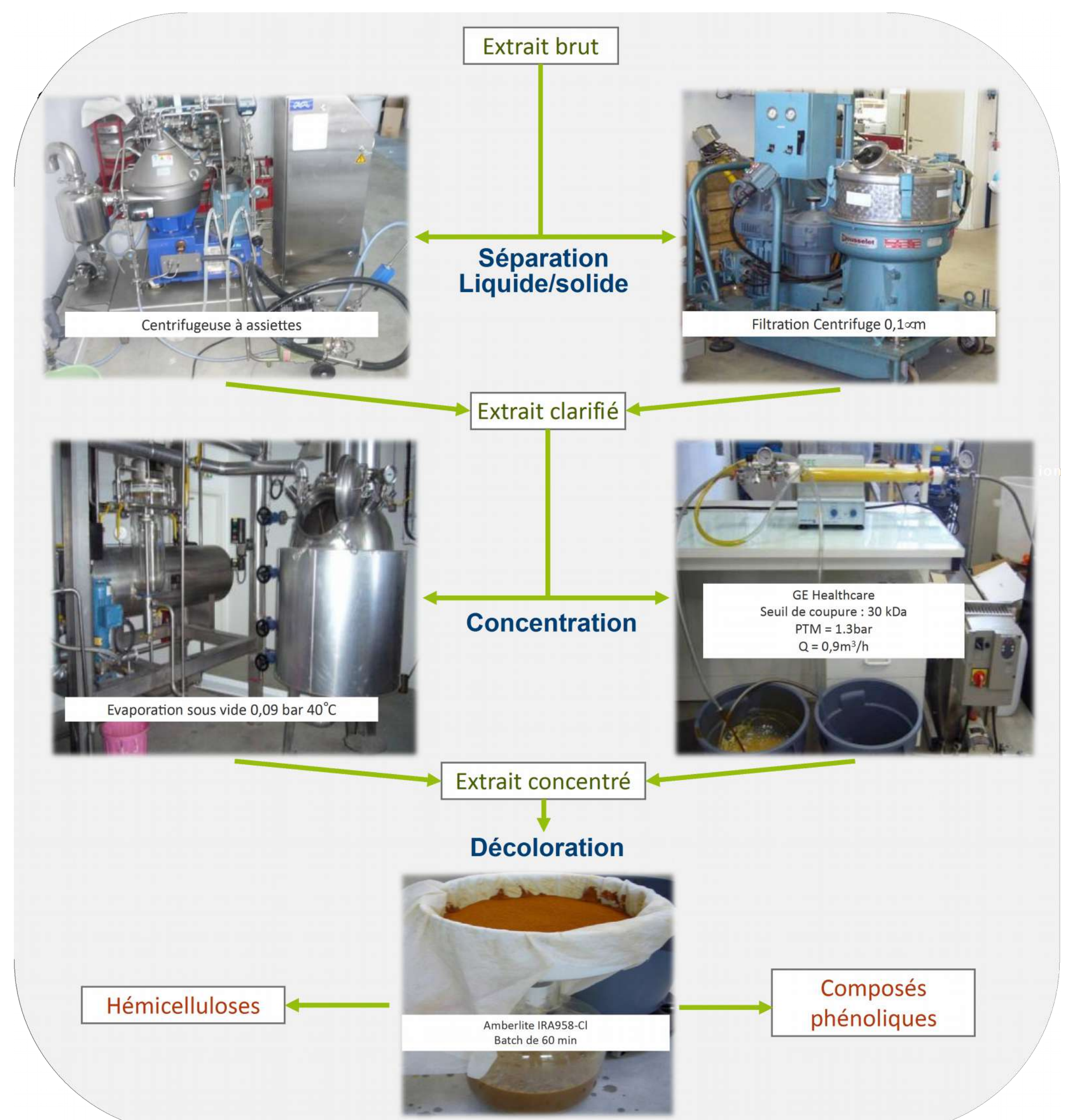


Les composés phénoliques, ou polyphénols, sont aussi des molécules importantes pour notre alimentation (tanins, flavonoïdes, etc.)

Ce projet a débouché sur un **procédé de fractionnement de paille et de son de blé**, permettant d'obtenir **une fraction enrichie en hémicelluloses** et **une fraction enrichie en composés phénoliques**. Les agro-matériaux peuvent ainsi fournir à la fois des plastiques et des **molécules spécifiques**, comme les **hémicelluloses** et des **polyphénols** issus de la lignine.



Fabrication d'un extrait brut liquide à partir de paille et de son (© Pierre-Yves Pontalier).



Séparation des hémicelluloses et des composés phénoliques (© Pierre-Yves Pontalier).

Les hémicelluloses sont actuellement très étudiées pour la **production d'éthanol par fermentation**. Il existe des procédés d'hydrolyse des résidus en voie acide, qui conduisent à la **production de xylose à partir d'hémicelluloses**. Au Laboratoire de Chimie Agro-industrielle de Toulouse, nous avons travaillé sur l'**hydrolyse basique**, qui ne dégrade pas les hémicelluloses et permet la **co-valorisation des lignines**.

On peut ainsi produire des molécules utiles dans l'industrie agro-alimentaire mais aussi des **solvants** ou des **plastiques**. Les lignines sont des composés phénoliques qui permettraient de synthétiser du benzène, du toluène et du xylène (BTX), actuellement issus de l'industrie pétrochimique. C'est la **plus grande source renouvelable de composés aromatiques** qui devront être produits quand il n'y aura plus de pétrole.

Capteurs électrochimiques pour l'analyse de l'eau

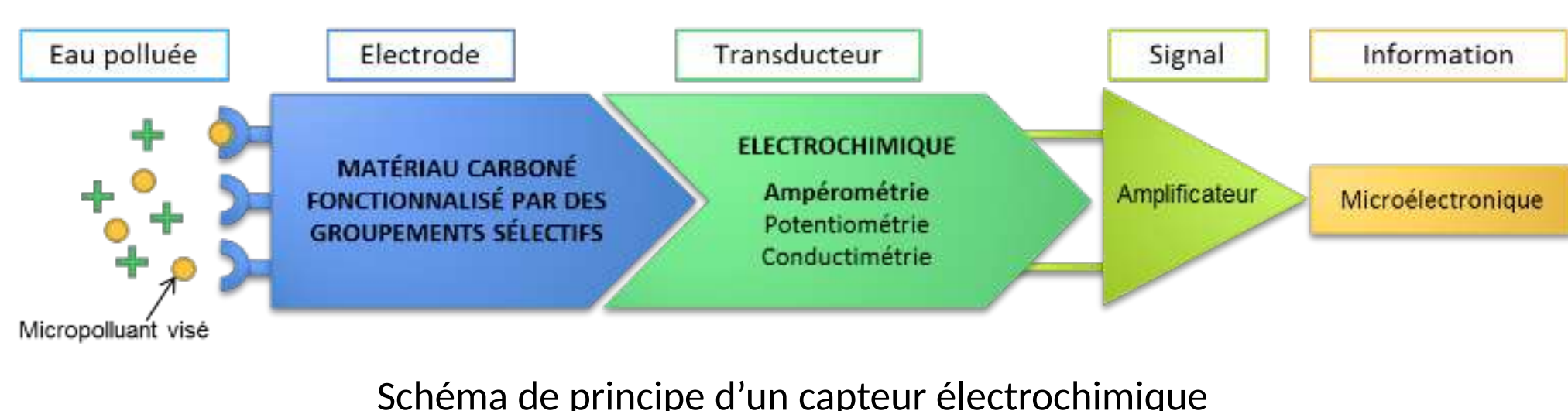
Les rivières, les lacs et les océans contiennent de nombreuses espèces chimiques présentes à l'état de traces, de concentration inférieure au microgramme par litre d'eau (soit 0,000001 g/L). On parle alors de **micro-polluants**. La législation européenne impose d'avoir un bon état chimique des eaux, donc un bon suivi de ces micro-polluants. Pour ce faire, **les techniques d'analyse doivent être à la fois sensibles et sélectives**.

Aujourd'hui, un échantillon prélevé dans une rivière est réfrigéré, acheminé puis analysé en laboratoire. Les résultats ne sont obtenus que plusieurs jours après et ces procédures sont longues et coûteuses.



La recherche se concentre sur le **développement de capteurs restant sur le site et pilotables à distance**. A l'ICMN, un laboratoire d'Orléans, le choix a été fait de développer des capteurs électrochimiques.

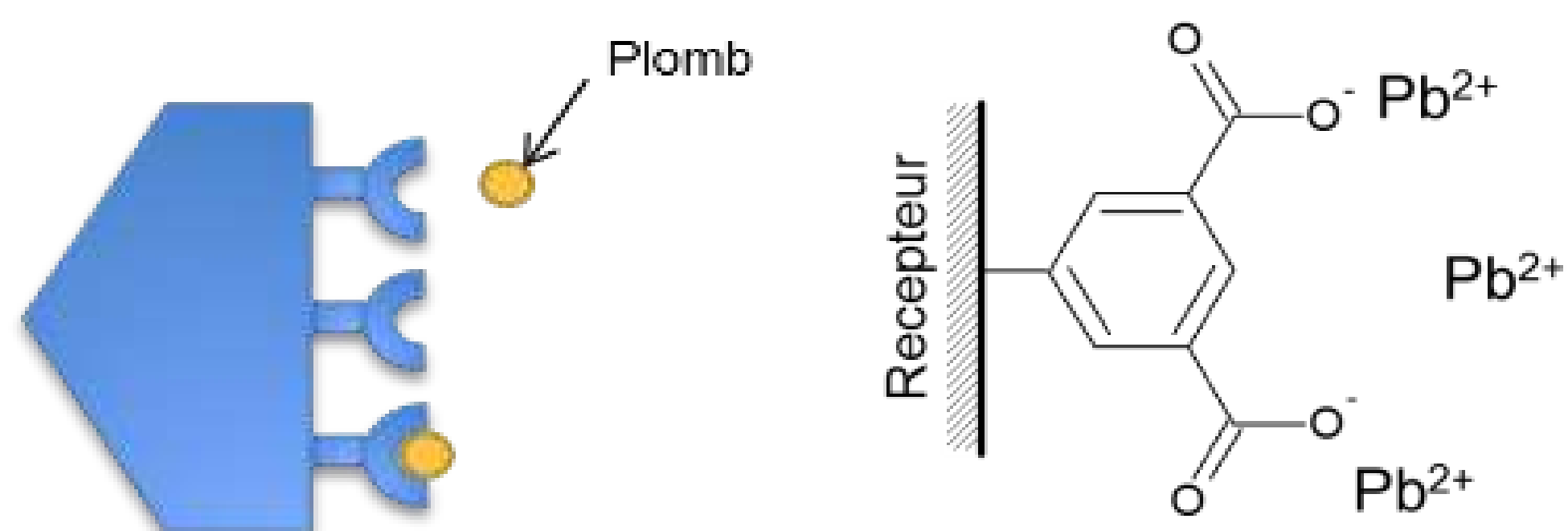
Qu'est qu'un capteur électrochimique ?



La partie principale du capteur est l'électrode, constituée d'un matériau conducteur de l'électricité auquel est liée une couche qui permet la **reconnaissance spécifique du polluant détecté** parmi un grand nombre d'autres espèces chimiques.

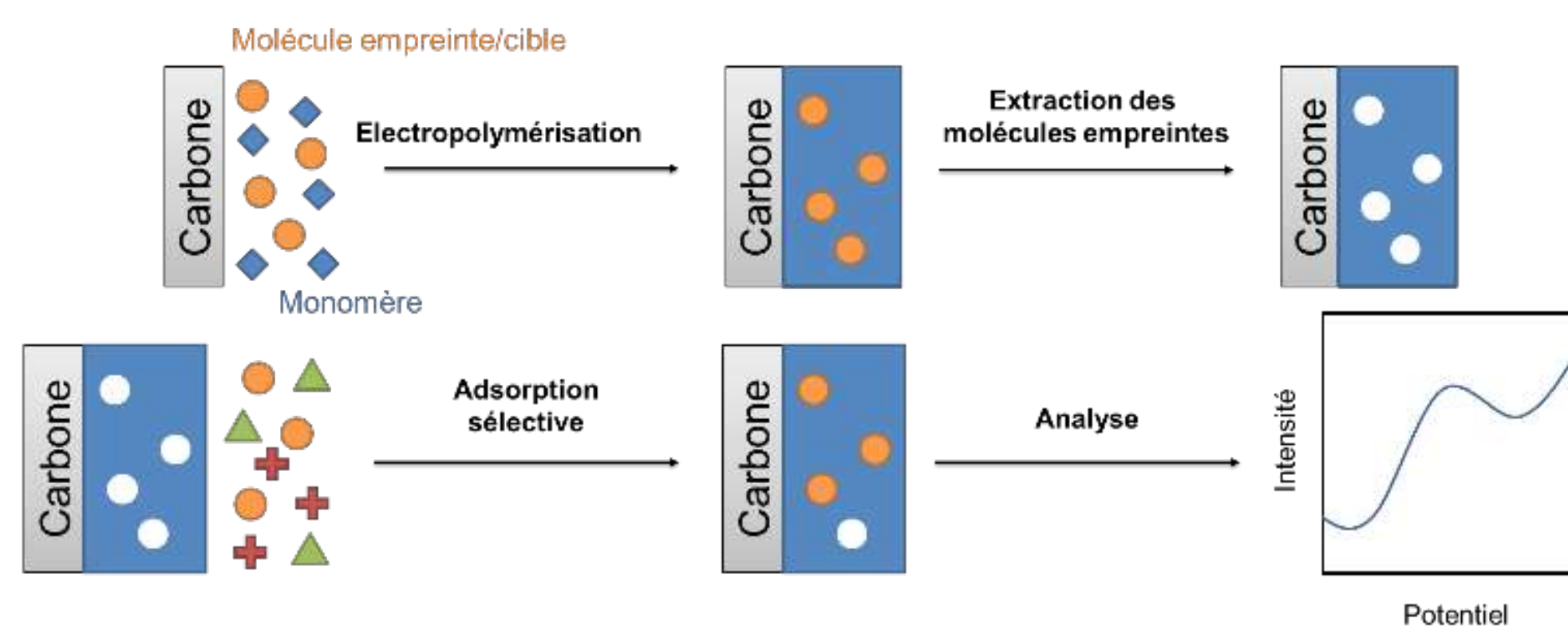
A l'ICMN, deux méthodes sont utilisées pour fabriquer cette couche :

Première méthode : des fonctions chimiques, présentant des groupements spécifiques, sont accrochées à la surface de l'électrode.



Groupement sélectif lié à la surface de l'électrode par électro-greffage.

Deuxième méthode : on synthétise un polymère qui présente des cavités dont la forme et la nature chimique sont spécifiques du micro-polluant ciblé. On parlera alors de **polymère à empreintes moléculaires**.



Synthèse et fonctionnement d'un polymère à empreintes moléculaires.

Les électrodes développées à l'ICMN sont constituées majoritairement de carbone, qui est un bon conducteur de l'électricité et peu coûteux. **Les électrodes de carbone peuvent être imprimées**, ce qui permet une production rapide et en grand nombre. On utilise des encres qui contiennent le matériau carboné, **en sérigraphie ou par impression à jet d'encre**.

Cette électrode est couplée à un **transducteur**, dispositif qui **traduit l'information chimique en un signal électrique** grâce à des réactions électrochimiques qui ont lieu à la surface de l'électrode réceptrice. Le signal obtenu est ensuite amplifié et traité pour obtenir l'information souhaitée, comme le nom et la concentration du micro-polluant ciblé.