

# Biopiles enzymatiques et microbiennes

Yaovi Holade, Manon Oliot, Alain Bergel et Karine Servat

## Résumé

Les biopiles enzymatiques et microbiennes sont des alternatives pour produire de l'énergie électrique à partir de combustibles renouvelables. Cet article met en lumière différentes approches développées pour améliorer leurs performances en termes de stabilité dans le temps et à faible coût. La première partie est dédiée aux biopiles enzymatiques, avec une approche novatrice qui consiste à substituer un catalyseur enzymatique par des métaux nanostructurés, et la seconde aux piles microbiennes, en traçant un bref historique de ce concept relativement récent et en donnant quelques éléments d'état de l'art.

## Mots-clés

**Électrochimie, bioélectrochimie, biopiles, enzyme, nanoparticules.**

## Abstract

### Enzymatic and microbial biofuel cells

Enzymatic and microbial biofuel cells are alternative options to produce electricity from renewable fuels. This article highlights the different approaches developed to improve their performances in terms of long-term stability and low cost. The first part concerns the enzymatic biofuel cells with an innovative approach based on the substitution of the biocatalytic catalyst by nanostructured metals and the second part presents microbial fuel cells with a brief history of this relatively recent concept and some elements of state of the art.

## Keywords

**Electrochemistry, bioelectrochemistry, biofuel cells, enzyme, nanoparticles.**

Une biopile est dite enzymatique si l'un au moins des catalyseurs est une enzyme et microbienne s'il est d'origine microbienne. Le combustible est oxydé à la surface de l'anode alors que la cathode est le siège de la réduction du comburant : l'oxygène. Ainsi, lorsque ces deux électrodes plongent dans une solution riche en combustible et en comburant, une tension électrique est générée qui dépend des catalyseurs et des concentrations des espèces électroactives (figure 1).

## Biopile enzymatique : du modèle aux applications bionanotechnologiques

Le premier avantage qu'offre une biopile enzymatique (BFC) est la sélectivité. En effet, la catalyse enzymatique utilise des protéines enzymatiques isolées et purifiées pour effectuer la catalyse spécifique d'une réaction chimique [1]. Le second avantage réside dans leurs notables performances catalytiques à basse température (37 °C) avec des conditions proches de celles physiologiques (pH 7,4). L'une des étapes clés est l'immobilisation de l'enzyme sur la surface de l'électrode. Cette dernière est généralement à base de substrat de carbone nanostructuré [2]. Ainsi, pour catalyser l'oxydation du glucose tout en améliorant la connexion entre l'enzyme et la surface de l'électrode, Szczupak *et al.* ont imaginé le système composé de la pyrroloquinoline quinone et de la glucose déshydrogénase [2]. À la cathode, la réduction de l'oxygène est catalysée par la laccase. Avec une densité de puissance maximale de  $40 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ , ce système opérant *in vivo* dans une palourde pouvait fonctionner pendant plusieurs jours [2]. En 2013, une étape supplémentaire a été franchie avec l'activation d'un stimulateur cardiaque alimenté en sérum humain.

Pour les rendre compétitives vis-à-vis des batteries au lithium qui alimentent à l'heure actuelle les dispositifs biomédicaux implantés, les biopiles doivent montrer une très bonne stabilité dans le temps. Dans cette perspective, un des catalyseurs enzymatiques peut être remplacé par un catalyseur abiotique, *i.e.* constitué de métaux ; il s'agit alors de biopile

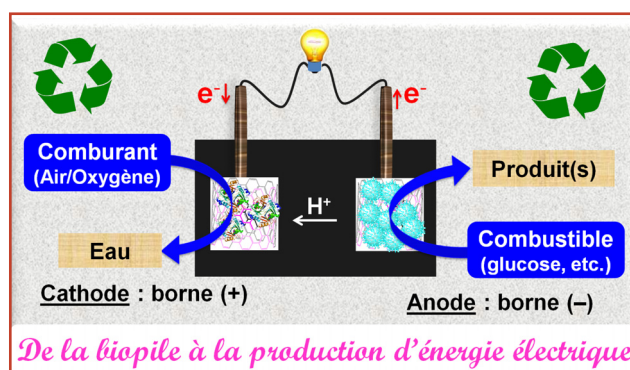


Figure 1 - Schéma général du principe de base d'une biopile enzymatique ou microbienne.

hybride. Afin de réduire le coût final du système, les nanoparticules alliées d'or (Au) et de platine (Pt) sont finement dispersées dans une poudre carbonée conductrice (20 % en masse). Cette approche permet de mettre en synergie les excellentes propriétés catalytiques de chacun des métaux impliqués. Les images et les distributions en taille des nanoparticules (3-5 nm) préparées pour l'oxydation du glucose dans une biopile hybride sont présentées sur la figure 2a (Au monoatomique) et b ( $\text{Au}_{80}\text{Pt}_{20}$  en composition atomique). L'ajout de platine permet d'améliorer de façon très significative la densité de puissance par surface d'électrode en passant de  $35 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour Au à  $58 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour  $\text{Au}_{80}\text{Pt}_{20}$  (figure 2c). Par la suite, l'idée de remplacer les deux catalyseurs par des nanomatériaux a abouti à une pile testée avec succès pour l'activation d'un pacemaker [3] ou d'un dispositif de transmission d'information sans fil.

## Biopiles microbiennes

En 1999, des chercheurs coréens et japonais démontraient la capacité de certains microorganismes à catalyser des réactions électrochimiques, mais ce sont deux articles

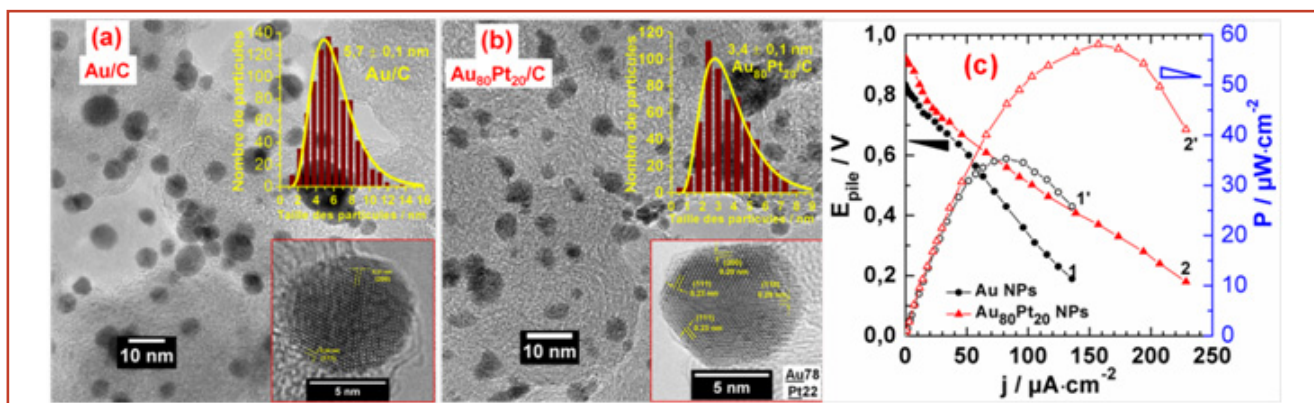


Figure 2 - Clichés de microscopie électronique en transmission des nanoparticules Au (a) et alliage Au<sub>80</sub>Pt<sub>20</sub> (b) dispersées sur du carbone. (c) Performances électriques de la biopile hybride glucose/oxygène : cathode enzymatique (bilirubine oxydase) et anode abiotique (nanoparticules).

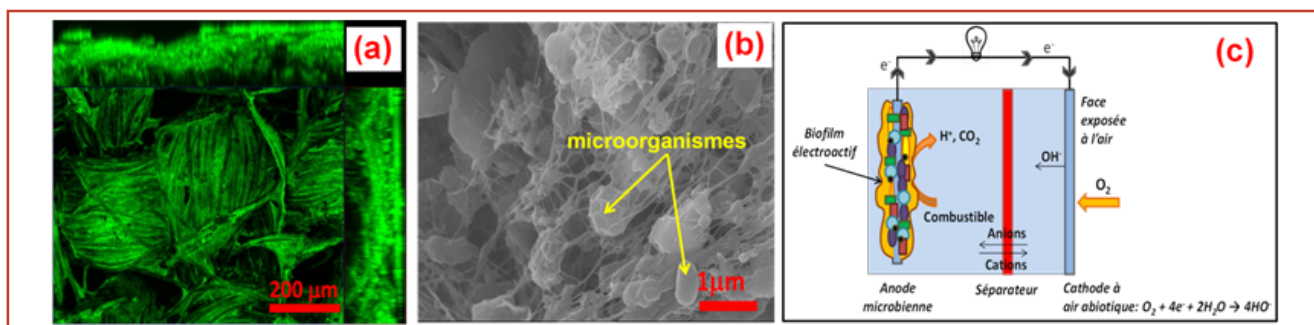


Figure 3 - Biofilm microbien déposé sur une électrode : (a) imagerie par épifluorescence d'un biofilm déposé sur une anode en tissu de carbone ; (b) imagerie par microscopie électronique à balayage. (c) Schéma de principe d'une pile microbienne équipée d'une cathode à air.

publiés en 2002 par des équipes des Universités du Massachusetts, de l'Oregon et de la Naval Research (Washington) qui donnèrent l'impulsion décisive aux biopiles microbiennes. Lorsqu'une électrode de carbone est plongée dans des sédiments marins, elle est naturellement colonisée par des microorganismes présents dans le milieu qui forment à sa surface un film qu'il est convenu d'appeler biofilm (figure 3a-b). C'est un phénomène connu, dès leur contact avec une surface, les cellules microbiennes produisent des polymères extracellulaires et forment une matrice très adhérente qui pérennise leur adhésion. Ce qui fut mis en lumière en 2002 est la capacité de certains biofilms à catalyser l'oxydation électrochimique de composés organiques. Le biofilm devient en quelques jours une formidable couche électrocatalytique qui permet d'oxyder les composés organiques contenus dans les sédiments, l'acétate en particulier. Les exemples de biofilms électroactifs se sont ensuite multipliés, toutes sortes de milieux naturels mais aussi des effluents domestiques ou des rejets industriels ont formé d'excellentes anodes microbiennes [4]. Des acides gras volatils, des alcools, des sucres, de la chitine et autres composés disponibles à bas coût deviennent ainsi accessibles à l'oxydation électrochimique.

Couplée à une cathode de réduction de O<sub>2</sub> (figure 3c), les anodes microbiennes constituent le cœur des biopiles microbiennes. Sur des anodes à surface lisse, des densités de courant de l'ordre de 1 mA·cm<sup>-2</sup> sont atteintes, et jusqu'à 10 voire 39 mA·cm<sup>-2</sup> avec des électrodes tridimensionnelles poreuses ou multicouches. Les prévisions se sont emballées, voyant dans les piles microbiennes le procédé idéal pour transformer en énergie électrique l'énergie chimique contenue dans toutes sortes de déchets et effluents. En intensifiant l'oxydation des composés organiques, la pile microbienne offrirait même la base de nouveaux procédés de traitement des effluents.

## Conclusion

Les biopiles enzymatiques ou microbiennes délivrent des densités de puissance faibles, de l'ordre de quelques centaines de mW·m<sup>-2</sup>, mais elles se présentent d'ores et déjà comme des systèmes prometteurs pour l'alimentation d'instruments de faible puissance, des capteurs par exemple.

## Références

- [1] Comtat M., Quelques applications récentes de la bioélectrochimie en France, *L'Act. Chim.*, janv.-fév. 1992, 167, p. 115.
- [2] Szczupak A., Halamek J., Halamkova L., Bocharova V., Alfonta L., Katz E., Living battery-biofuel cells operating in vivo in clams, *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, p. 8891.
- [3] Holade Y., MacVittie K., Conlon T., Guz N., Servat K., Nappom T.W., Kokoh K.B., Katz E., Pacemaker activated by an abiotic biofuel cell operated in human serum solution, *Electroanalysis*, 2014, 26, p. 2445.
- [4] Bergel A., Basséguy R., Délia M.-L., Erable B., Etchevey L., Des biofilms pour produire de l'électricité, *Biofutur*, 2013, 341, p. 45.



Y. Holade



K. Servat



M. Oliot



A. Bergel

Yaovi Holade est doctorant et Karine Servat (auteur correspondant), maître de conférences, Université de Poitiers, Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers (IC2MP)\*.

Manon Oliot est doctorante et Alain Bergel, directeur de recherche au CNRS, Laboratoire de Génie chimique, Toulouse\*\*.

\* Université de Poitiers, Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers (IC2MP), UMR CNRS 7285, 4 rue Michel Brunet B27, F-86073 Poitiers.

Courriels : yaovi.holade@univ-poitiers.fr ; karine.servat@univ-poitiers.fr

\*\* Laboratoire de Génie chimique, 4 allée Émile Monso, F-31432 Toulouse. Courriels : manon.oliot@ensiacet.fr ; alain.bergel@ensiacet.fr