



Université des Antilles

École doctorale numéro 589 :

**Milieu insulaire tropical à risques : protection, valorisation, santé et
développement**

Thèse

Présentée par : Nicolas HOURIZADEH

Pour obtenir le titre de : Docteur en chimie

Valorisation du traitement d'eaux usées à partir de piles à combustibles microbiennes benthiques

Soutenue le 15 décembre 2015 à Schœlcher

N° 2015-0926

Jury :

François BURET , Professeur des Universités, École Centrale de Lyon	Rapporteur
Charafeddine JAMA , Professeur des Universités, Université Lille 1	Rapporteur
Philippe THOMAS , Professeur des Universités, Université des Antilles	Examineur
Olivier ONDEL , Maître de conférences, Université Claude Bernard Lyon 1	Examineur
Paule SALVIN , Maître de conférences, Université des Antilles	Co-encadrant de thèse
Florent ROBERT , Maître de conférences HDR, Université des Antilles	Directeur de thèse



Université des Antilles
École doctorale numéro 589 :
**Milieu insulaire tropical à risques : protection, valorisation, santé et
développement**

Thèse

Présentée par : Nicolas HOURIZADEH

Pour obtenir le titre de : Docteur en chimie

Valorisation du traitement d'eaux usées à partir de piles à combustibles microbiennes benthiques

Soutenue le 15 décembre 2015 à Schœlcher

N° 2015-0926

Jury :

François BURET , Professeur des Universités, École Centrale de Lyon	Rapporteur
Charafeddine JAMA , Professeur des Universités, Université Lille 1	Rapporteur
Philippe THOMAS , Professeur des Universités, Université des Antilles	Examineur
Olivier ONDEL , Maître de conférences, Université Claude Bernard Lyon 1	Examineur
Paule SALVIN , Maître de conférences, Université des Antilles	Co-encadrant de thèse
Florent ROBERT , Maître de conférences HDR, Université des Antilles	Directeur de thèse

Cette thèse a bénéficié du soutien de la Région Guyane et de l'Europe grâce à un financement FSE et au projet PO-FEDER AMABIO (Fonds européen de développement régional, n° PRESAGE 30927).

Elle a également été effectuée avec le soutien de l'UMR Ampère de Lyon et du Laboratoire des Moyens Analytiques (LAMA) du Centre IRD de Cayenne.

Le CNRS a également soutenu ce projet par le financement PEPS 2013 : "Gestion d'énergie de pile autonome microbienne issue de la mangrove Guyanaise" ainsi que le Ministère des Outre-Mer par le projet MOM 2013, "Valorisation de la biodiversité microbienne des sols de mangroves de Guyane en tant que source d'énergie renouvelable pour l'alimentation de capteurs autonomes".

La coopération de la SGDE et du groupe Cogit, de Nikkal, de la Solam ainsi que de Lait-Quateur ont permis de mener à bien ces travaux de recherche.

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier mon directeur de thèse M. Florent Robert pour m'avoir accueilli dans son équipe et encadré tout au long de cette thèse. Merci également à Madame Paule Salvin, co-encadrante pour son suivi durant ces 3 ans.

Merci aux membres du jury, Messieurs François Buret, Professeur des Universités à l'École Centrale de Lyon et Charafeddine Jama, Professeur des Universités à l'Université de Lille 1 qui me font l'honneur d'être les rapporteurs de ce travail.

Je remercie également Messieurs Philippe Thomas, Maître de conférence à l'Université des Antilles et Olivier Ondel, Maître de conférence à l'Université Claude Bernard Lyon 1 pour avoir accepté d'évaluer ce travail et de participer à ce jury.

Merci à Christophe Roos, directeur de l'équipe d'EcoFoG-L3MA de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Qui dit projet de recherche, dit équipe, je remercie donc toute l'équipe du L3MA pour l'aide sur le terrain, au labo, pour la bonne humeur et les bons moments passés à l'université, fêtes de Noël, galette et autres apéros du jeudi soir aux Chinois !

Une pensée particulière pour Pierre-Alain et Xavier, nos supers techniciens qui, sans aucune hésitation, m'ont accompagné sur le terrain, sur l'eau, dans la boue... !

Merci aux collègues doctorants, Lakhdar, Caroline, Fabienne, Maxime, Margaux pour leur bonne humeur dans le bureau, pour les pauses, les discussions, les idées ...

Merci Baptiste pour tes conseils, ta motivation de tous les instants dans la découverte de la Guyane, ton soutien sans faille dans l'avancement de la thèse, un grand merci !

Margaux, je te remercie à nouveau grandement, pour tous les midis au chinois, pour les randos en forêt, le marché du samedi matin, les madras du dimanche soir, enfin pour tous les bons moments !

Un grand merci à l'équipe de la Canopée des Sciences, Olivier Marnette et Georges Grepin pour les discussions autour de la recherche, de l'université, merci pour les rencontres lors des Fêtes de la Science, de l'Experimentarium !

Je remercie également toute la coloc Mapaou pour ces 3 ans, Anne-Laure, Adrien, Yi, Margaux, Amandine, Touille entre repas, apéros, grillades, siestes, bricolages, nous avons bien fait vivre la maison !

Des remerciements spéciaux à toute la joyeuse troupe de l'ASPTT Cayenne notamment Isabelle, Muriel, Michel, et Édouard pour les détente sportives ! Merci à tous les copains et copines de Guyane, du badminton, des rando, des carbets...

Merci Marine pour ton grand soutien et nos riches échanges téléphoniques malgré la distance !

Je remercie également ma famille, parents, frerot qui m'aident toujours à avancer dans les études mais aussi dans la vie, merci et bisous.

Merci à tous les amis de métropole, Marine, Clément, Mathieu, Marion, Anja pour leurs encouragements outre atlantique ! Par téléphone, mails, courriers, colis, tous les moyens de communication sont bons !

Un de mes plus grands remerciements va à Rachel pour m'avoir aidé, soutenu et encouragé durant ces longs mois de fin de thèse !

Plus largement je remercie toutes les personnes que j'ai croisées qui m'ont aidé et soutenu personnellement ou professionnellement à avancer et que j'ai pu, malencontreusement, oublier de citer.

Résumé

La forte démographie, le développement de l'industrie, l'accroissement de la demande en besoin énergétique, ainsi que l'augmentation des déchets associés sont les principaux facteurs qui conditionnent un développement durable des territoires d'Outre-Mer et de la Guyane en particulier. Des solutions doivent être trouvées pour deux problématiques majeures : le traitement des effluents urbains et l'autonomie énergétique.

Le travail décrit dans ce document s'oriente vers la valorisation du traitement d'eaux usées à partir de piles à combustibles microbiennes (PCM) benthiques, appelées biopiles dans ce document, pour la production d'électricité. Cette technologie permet la production d'électricité à partir de micro-organismes électro-actifs (EA) et d'un substrat carboné qui peut être de l'eau usée.

Quatre types d'eaux usées issues de l'activité anthropique sont sélectionnées. La présence de micro-organismes électro-actifs est mise en évidence par deux méthodes électrochimiques. Il en ressort une différence de potentiels des milieux en fonction de la technique utilisée. En condition réelle, le milieu lagunaire présente les meilleures performances électriques ($6,6 \text{ mW/m}^2$).

Le milieu lagunaire propose l'environnement le plus favorable à l'installation de PCM benthiques *in-situ*. Différents paramètres (concentrations en oxygène, surfaces d'électrodes, consommations des nitrates...) y sont étudiés. Les résultats montrent une forte influence des micro-algues sur l'activité des biofilms EA et donc sur la production d'électricité. En condition lagunaire, avec un cycle jour/nuit, cette production varie en suivant les cycles d'éclairage. Les micro-algues, par leurs activités photosynthétiques apportent l'oxygène nécessaire aux réactions cathodiques. Il n'est donc pas nécessaire d'ajouter des systèmes d'aération mécaniques traditionnels pour avoir une production électrique. Les PCM améliorent également la consommation de polluants notamment en matières organiques du milieu cathodique.

L'alimentation de petits dispositifs tels que des capteurs passe obligatoirement par une augmentation de la tension délivrée par les biopiles. Différentes techniques d'élévation de la tension comme la mise en série et en parallèle de plusieurs piles ou l'utilisation de convertisseurs DC/DC sont effectuées et analysées. Un capteur de température et d'humidité a fonctionné durant plus de quinze heures directement alimenté par une de nos biopiles benthiques avec une puissance de $328 \mu\text{W}$. Sa tension de sortie est augmentée par un convertisseur de type Flyback, passant de 560 mV à plus de $5,5 \text{ V}$. L'utilisation de PCM *in-situ* dans la lagune peut constituer une alternative à la production électrique et au traitement des eaux usées.

Abstract

The strong demographics, industry development, increase of global energy demand and the associated growth in waste volume are the main factors affecting the sustainable development of overseas territories and the French Guyana particularly. Solutions must be found for two major issues : the treatment of urban effluents and the energy autonomy.

The work described in this document is oriented to enhancing the treatment of wastewater from benthic microbial fuel cell (BMFC) for electricity production. This technology allows the production of electricity from electro-active (EA) microorganisms and carbonated substrate which may be the wastewater.

Four types of wastewater from human activity are selected. The presence of electro-active microorganisms (EA) is highlighted by two electrochemical methods. This shows a potential difference depending on the technique used. In real conditions, the lagoon environment has the best electrical performance ($6,6 \text{ mW/m}^2$).

The lagoon environment offers the most favorable environment for installation BMFC *in-situ*. Different parameters (oxygen concentrations, electrode surfaces, nitrates consumption...) are explored. The results show a strong influence of microalgae on the EA bio-films activities and thus on the production of electricity. In lagoon conditions, with a day/night cycle, this production varies according to the lighting cycles. Microalgae, by their photosynthetic activities bring oxygen necessary for cathode reactions at lower cost. It is thus not necessary to add conventional mechanical ventilation systems for electricity production. BMFC also improve the consumption of pollutants including organics.

Electrical supply by small devices such as sensors necessarily requires an increase of the voltage delivered by BMFC. The different voltage boosting techniques such as series and parallel connections of several units or the use of DC/DC converters are performed and analyzed. A temperature and humidity sensor worked for more than fifteen hours directly powered by a BMFC with a power of $328 \mu\text{W}$. Its output voltage is increased by a flyback type DC/DC converter, from 560 mV to more than $5,5 \text{ V}$. The use of PCM *in-situ* in the lagoon can be an alternative to the power generation and the treatment of wastewater.

Table des matières

Remerciements	i
Résumé	iv
Abstract	vi
Table des matières	vii
Introduction générale	1
1 Synthèse bibliographique	7
1.1 L'épuration des eaux domestiques et industrielles	7
1.1.1 Le lagunage naturel de type calme	8
1.1.2 Les stations d'épuration à boues activées	9
1.1.3 Les procédés à cultures fixées	10
1.1.4 Élimination de la matière organique et des nutriments	13
1.2 La production d'électricité par piles à combustibles microbiennes	20
1.2.1 Les piles à combustibles microbiennes	20
1.2.2 Principe de fonctionnement des piles à combustibles microbiennes	24
1.2.3 Piles à combustible microbiennes à architecture benthique	29
1.2.4 Problématique des réactions de réductions à la cathode	31
1.2.5 Utilisation de micro-organismes photosynthétiques dans les bio- piles microbiennes	33
1.3 Valorisation de l'énergie produite par les PCM	38
1.3.1 Récupération d'énergie basse tension	38
1.3.2 Power management system (PMS)	39
1.3.3 Convertisseurs DC/DC	40
1.3.4 Montage multi-piles	43
2 Matériels et méthodes	45
2.1 Caractéristiques des eaux des milieux d'étude	45
2.1.1 Lagune de dépollution d'eau urbaine	45

2.1.2	Industrie laitière	46
2.1.3	Usine de peinture	47
2.1.4	Ferme laitière	47
2.2	Détermination des caractéristiques des milieux aqueux	47
2.2.1	Demande Chimique en Oxygène	47
2.2.2	Dosage des indicateurs normatifs	48
2.2.3	Comptage des micro-algues	51
2.2.4	Microscope électronique à balayage environnemental (MEBE)	53
2.2.5	Microscope à épifluorescence	54
2.3	Détermination de l'électroactivité des milieux	56
2.3.1	Formation de biofilms électroactifs sous polarisation électrochimique	56
2.3.2	Montage pile benthique	58
2.3.3	Expériences <i>in-situ</i>	62
2.4	Modélisation de piles benthiques	63
3	Détermination du potentiel d'électroactivité et d'épuration de différentes eaux usées	69
3.1	Formation de biofilms électroactifs sous polarisation électrochimique	71
3.2	Formation de biofilms électroactifs en piles benthiques	82
3.3	Dépollution dans les milieux d'études	89
4	Détermination des paramètres de biopiles benthiques sur la production électrique et la dépollution	93
4.1	Influence des micro-algues en milieu cathodique sur la production électrique	94
4.1.1	Effet de la photosynthèse	94
4.1.2	Effet de la concentration en oxygène	105
4.2	Influence des paramètres, taille et matériau, des électrodes sur la production électrique	108
4.3	Paramètres influençant la dépollution de l'eau	115
4.3.1	Présence d'oxygène	115
4.3.2	Taille des électrodes	121
5	Valorisation de l'énergie produite par les PCM	125
5.1	Association électrique de plusieurs PCM	125
5.1.1	Dans des milieux séparés	126

5.1.2	Dans un même milieu	128
5.1.3	Expérience <i>in-situ</i> , cas d'une lagune	135
5.2	Modélisation d'associations de piles benthiques	139
5.3	Amplification de la tension avec des convertisseurs DC/DC	147
5.4	Alimentation d'un capteur de température et d'humidité	151
Conclusion générale et perspectives		155
Références bibliographiques		159

Introduction générale

Cela fait aujourd'hui plus de 20 ans que la communauté scientifique a tourné son effort de recherche vers la création d'énergies alternatives visant à compléter voire à remplacer l'utilisation de composés fossiles (pétrole, gaz, charbon). La Convention-Cadre des Nations-Unies sur les changements climatiques (CCNUCC) de Rio de Janeiro en 1992 a été le point de départ de ce shift des thématiques de recherches scientifiques concernant les énergies.

Le cinquième rapport d'évaluation du GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat)¹, publié en 2014, souligne que le dérèglement climatique, causé par l'activité humaine, est incontestable ("extrêmement probable" soit 95 % de certitude) [1] et que l'augmentation de la température d'ici 2100 devrait être comprise entre 0,3 à 4,8°C.

En décembre 2015 a lieu la Conférence de Paris sur les changements climatiques ou COP 21. Elle doit aboutir à un nouvel accord international sur le climat, applicable à tous les pays, dans l'objectif de maintenir le réchauffement mondial en deçà de 2°C.

Afin de limiter les émissions de gaz à effet de serre, un effort est mis sur la production d'électricité à partir d'énergies renouvelables². En 2011, la production électrique de la planète était formée à partir de 41 % de charbon, 22 % de gaz naturel et 5 % de pétrole. La part des renouvelables s'élevait à 20 % (en incluant l'hydraulique), deux fois plus que le nucléaire.

En France, en 2009, la loi de programmation relative à la mise en œuvre du Grenelle de l'environnement (1) [2] fixe comme objectifs de porter la part des énergies renouvelables à au moins 23% (actuellement 14 %) de la consommation d'énergie finale en 2020. L'article 56 spécifique à l'Outre-Mer ambitionne l'utilisation de 50 % d'énergie renouvelable dans les DOM d'ici 2020 et l'autonomie énergétique à l'horizon 2030.

1. Le GIEC est créé en 1988 par l'Organisation météorologique mondiale et le Programme des Nations unies pour l'environnement afin d'asseoir les débats sur une base scientifique solide et indépendante.

2. Une énergie renouvelable traduit le fait qu'elle se reconstitue et non qu'elle ne produise aucune pollution ou aucun déchet.

Ce texte prévoit également une réduction dans tous les territoires français de la consommation énergétique finale de 50% en 2050 par rapport à 2012 et de diviser par quatre les émissions de gaz à effet de serre à l'horizon 2050.

Depuis la catastrophe nucléaire de Fukushima en mars 2011, de nombreux pays et notamment la France ont décidé de baisser significativement la part de l'énergie nucléaire en faveur d'un mix de production électrique plus diversifié.

Tous ces objectifs énergétiques ne peuvent être réalisés que dans le cadre d'une utilisation complémentaire de tous les potentiels de production d'énergies renouvelables. L'efficacité énergétique passe également par une gestion intelligente du réseau de distribution d'électricité de la production à la consommation. C'est la notion de "smart grid" ou "réseau électrique intelligent" [3]. Cette technologie en utilisant des technologies informatiques cherche à améliorer l'efficacité énergétique de l'ensemble des mailles du réseau électrique reliant producteurs et consommateurs. Elle permet donc d'optimiser le rendement des centrales, de limiter la construction de nouvelles lignes électriques, de minimiser les pertes dues au transport et enfin d'optimiser l'insertion de productions décentralisées (notamment d'origine renouvelable) tout en diminuant les problèmes liés à l'intermittence de certaines sources (photovoltaïque, éolien ...). C'est dans cette optique d'insertion sur les réseaux du mix de production électrique que l'effort scientifique met l'accent sur la diversification des sources d'énergies. Même les faibles ou très faibles productions et récoltes d'électricité deviennent intéressantes pour alimenter de petits appareils. La récupération d'énergie au sens "Energy Harvesting" consiste à exploiter les sources d'énergie faible et diffuse présentes dans notre environnement (piézoélectricité, thermoélectricité, énergie cinétique, électromagnétisme ...) [4].

La production d'énergie électrique peut également passer par l'utilisation et la valorisation de "déchets". Les produits finaux que l'on considérerait comme déchets deviennent des matières premières de production énergétique. C'est par exemple le cas des déchets ménagers, déchets verts ou eaux usées utilisés en méthanisation ou en incinération. Depuis la mise en vigueur de l'article L 541-1 du Code de l'Environnement, seuls les déchets ultimes³ peuvent être enfouis. De nouvelles voies d'utilisation sont donc obligatoirement envisageables pour nos "déchets". La problématique est notamment importante pour les eaux usées. Après épuration, celles-ci doivent atteindre un état acceptable, défini dans les textes de lois français et européens, avant d'être rejetées

3. Déchets qui ne sont plus valorisables, ni par recyclage, ni par valorisation énergétique. A ce titre, ils sont réglementairement les seuls à pouvoir être stockés (enfouis) dans un Centre de Stockage des Déchets Ultimes (CSDU).

dans le milieu naturel.

La Guyane Française est un département d’Outre-Mer français situé sur le sous-continent Sud-Américain. Elle est bornée au sud et à l’est par le Brésil et à l’ouest par le Surinam. Bien qu’étant sur le continent, ses réseaux d’eaux et d’électricité s’apparentent à ceux d’un milieu insulaire. En effet, il n’y a pas, à ce jour, de connexions de ces réseaux avec les pays voisins. De plus beaucoup d’habitants sont en sites isolés, c’est à dire que les réseaux ERDF et communaux n’arrivent pas jusqu’à eux.

En Guyane française, la dépollution des eaux usées domestiques récoltées dans le réseau est en grande partie assurée par des stations de lagunage de type calme⁴. L’ensoleillement important et les températures élevées tout au long de l’année ne soumettent pas la dépollution à une saisonnalité. Ces deux facteurs permettent ainsi une croissance importante des micro-algues nécessaire à l’oxygénation de la colonne d’eau et à l’épuration aérobie. De plus, ce genre de procédé n’est que faiblement impacté par d’importants pics d’arrivée d’eau (en saison des pluies par exemple).

La forte démographie, le développement de l’industrie, l’augmentation de la demande en courant, ainsi que l’augmentation des déchets associés sont les principaux facteurs qui conditionnent un développement durable de la Guyane dans les prochaines années. Des solutions doivent être trouvées pour deux problématiques majeures : le traitement des effluents urbains et l’autonomie énergétique. C’est dans ce contexte que s’inscrit l’ensemble de nos travaux visant au développement et à l’optimisation des piles à combustibles microbiennes (PCM). Les PCM constituent en effet une piste sérieuse de production d’électricité par conversion directe de l’énergie électrique issue de l’oxydation d’une grande variété de matières organiques à bas coûts à partir de microorganismes électroactifs (EA). D’autre part, le traitement des effluents urbains et plus généralement des eaux usées produits par l’homme constitue également un défi majeur de nos territoires enclavés.

En s’appuyant sur les travaux antérieurs du laboratoire sur l’utilisation de biofilms bactériens électro-actifs (EA) d’origine guyanaise issus de la mangrove pour la réalisation de piles à combustibles microbiennes, nous nous sommes intéressés à cette double problématique de la valorisation du traitement d’eaux usées et de la production d’électricité. Généralement, dans les études présentées sur l’utilisation d’eaux usées en PCM [5, 6], la récupération de l’électricité se fait par des piles microbiennes de type

4. La première station d’épuration à boues activées de Cayenne a commencé son fonctionnement au printemps 2014.

cathode-air plus ou moins complexes. Notre choix s'est porté sur un dispositif de pile microbienne le plus simple possible avec un impact environnemental très faible pour une utilisation *in-situ* dans une station de lagunage naturel par exemple. L'originalité de notre travail est de voir si l'utilisation de piles microbiennes benthiques à priori plus adaptées pour des environnements marins que pour des eaux usées est possible pour la valorisation des eaux usées.

Ainsi cette thèse s'organise au départ autour des problématiques suivantes :

- La production d'électricité à partir de bactéries issues d'eaux usées de notre environnement équatorial au sein de piles à combustibles microbiennes benthiques est-elle possible ?
- La mise en place de ces biopiles joue-t-elle un rôle dans la dépollution de manière positive ou négative ?
- L'électricité produite par ces dispositifs peut-elle servir à alimenter des appareils électriques déjà en place sur les lieux sélectionnés (lagunes de traitement des eaux usées) et fonctionnant habituellement grâce à d'autres sources d'alimentation ?

Dans la première partie de ce manuscrit, nous allons analyser par des techniques électrochimiques le potentiel, en tant que sources de bio-catalyseurs, de diverses eaux usées, municipales et industrielles. Est-ce que ces combustibles (fuel) sont susceptibles de fournir des biofilms EA ? Si oui, quelles sont leurs performances au niveau électrique et leur efficacité au niveau de la dépollution ? À travers cette étude, le lagunage naturel, qui est un processus de dépollution très présent en Guyane et dans de nombreux pays, est mis en évidence.

Afin d'approfondir les caractéristiques de fonctionnement de ce milieu particulier, la seconde partie traite de l'architecture particulière des PCM benthiques. La présence de deux zones dans la lagune (zone anaérobie et zone aérobie) permet à priori le fonctionnement de ce type de dispositif. Il s'est avéré que la différence de luminosité entre le jour et la nuit a une influence sur la production électrique des PCM benthiques mises en place dans le milieu lagunaire. Ce chapitre met en évidence l'influence de la présence de micro-algues et de leurs activités photosynthétiques dans le fonctionnement de biopiles. La présence de micro-algues en grand nombre dans le milieu cathodique permet-elle l'oxygénation nécessaire au fonctionnement des PCM ? Les paramètres (surface d'électrode, tailles...) influençant la dépollution sont mesurés et corrélés avec l'activité électrique de nos biopiles.

La dernière partie montre que notre dispositif de PCM benthiques peut fonctionner en application réelle pour l'alimentation d'un capteur de température et d'humidité. Une des limites à l'utilisation de l'énergie fournie par les PCM est la tension et l'intensité qui restent faibles dans leurs productions électriques. Avant une utilisation directe de l'électricité, elles doivent donc être augmentées. Plusieurs techniques sont mises en place comme la connexion en série et parallèle de piles ou encore l'élévation de la tension à l'aide de dispositifs électroniques tels que des convertisseurs DC/DC.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

Dans ce chapitre, nous allons présenter les méthodes existantes concernant la dépollution des eaux domestiques et industrielles. Nous nous intéresserons ensuite à la production d'électricité à travers un dispositif original ; la pile à combustibles microbienne, en ciblant une architecture bien particulière. Nous verrons ensuite les moyens utilisés pour mesurer l'efficacité de la consommation de la matière organique, de l'azote et du phosphore. Un aspect également fondamental est de connaître la législation qui entoure les eaux usées pour connaître l'efficacité de notre dispositif du point de vue du traitement. Nous compléterons ce chapitre par les différents moyens de conversion de récolte d'énergie basse tension qui sont aujourd'hui un des verrous technologique des piles microbiennes.

1.1 L'épuration des eaux domestiques et industrielles

Il existe plusieurs technologies concernant l'épuration des eaux usées domestiques et industrielles. Deux techniques d'épuration présentées ci-dessous font partie des processus dit "par cultures libres" ; le lagunage naturel de type calme et les stations à boues activées. Ces 2 technologies sont basées sur des bactéries de type aérobie principalement, qui se développent en suspension dans le milieu aqueux. L'oxygène nécessaire à la flore bactérienne et à l'oxydation des polluants provient du bullage ou du mélange de l'eau par des procédés mécaniques (hélices, turbine...) ou par la photosynthèse dans le lagunage naturel de type calme¹.

Elles sont les plus largement utilisées que ce soit en Europe ou en Guyane Française

1. Dans les lagunes de type calme, aucun apport externe d'oxygène n'est mis en place. Contrairement aux lagunes oxygénées où du matériel d'oxygénation est installé.

(44% pour les boues activées et 28% pour le lagunage [7]). Une autre technique, plus moderne (développée par exemple par Degremont : Meteor®, Biofor®[8]), dites par cultures fixées (ou cultures hybrides) est basée sur des bactéries qui se fixent sous forme de biofilms sur des supports mobiles ou non.

D'une façon générale, le traitement des eaux usées commence toujours par des pré-traitements : le dégrillage, le dessablage et le déshuilage [9]. Pour ensuite se poursuivre par un traitement biologique, des micro-organismes libres, en flocs bactériens ou en biofilms se chargent de consommer les matières polluantes. La dépollution se finit dans le milieu naturel après rejet suivant les seuils acceptables définis par la législation.

1.1.1 Le lagunage naturel de type calme

Ce mode épuratoire s'appuie sur les processus d'autoépuration présents naturellement dans le milieu naturel. Les micro-organismes dégradent la matière organique et la transforment en éléments minéraux. Les lagunes se présentent sous forme de grandes étendues d'eaux. Les effluents circulent dans plusieurs bassins de faible profondeur (1m - 1,5m) par gravitation avant de rejoindre le réseau hydrologique naturel (Figure : 1.1). En général, trois bassins sont nécessaires, le premier occupant la moitié de l'emprise au sol assure la majeure partie de la dépollution, les deux autres servent de traitement de finitions. La photosynthèse est le mécanisme de base du lagunage naturel. La tranche d'eau supérieure des bassins étant exposée à la lumière, des algues peuvent exister et se développer. Celles-ci produisent l'oxygène nécessaire à la survie des bactéries aérobies. Ces bactéries sont les principales responsables de la dégradation de la matière organique. Le CO_2 rejeté par la respiration des micro-organismes et les sels minéraux provenant de l'eau usée permettent aux algues de se multiplier. Il y a donc dans les lagunes deux populations qui prolifèrent, bactérienne d'une part et phytoplanctonique d'autre part. Tant que l'énergie solaire et la matière organique sont présentes, ce système d'épuration fonctionne et s'auto-entretient.

Le fond des bassins, à l'obscurité, est colonisé par des bactéries anaérobies dégradant la matière organique qui a sédimenté. Il y a production de dioxyde de carbone et de méthane. Lors des phases nocturnes, l'oxygène est consommé par les micro-organismes. Sa concentration dans l'eau diminue, créant des zones d'anoxie propices à la mise en place d'autres processus nécessitant un milieu anaérobie.

Une stratification verticale due à la présence ou non d'algues productrices d'oxygène permet la mise en place de deux milieux où l'oxygénation diffère. En surface, l'eau riche en oxygène permet l'oxydation de la matière organique par les bactéries aé-

robies. Au contraire, en profondeur, ce sont les bactéries anaérobies qui prédominent permettant également la mise en place de processus anaérobies comme la dénitrification par exemple. Un bassin de lagunage est donc un réacteur algo-bactérien où une symbiose se crée entre bactéries et algues [10].

Les avantages du lagunage sont multiples : une bonne efficacité épuratoire pour des effluents faiblement chargés et une élimination importante des organismes pathogènes et des polluants azotés et phosphorés. Ce système ne demandant pas de fonctionnement mécanisé, les coûts de fonctionnement sont donc très faibles. Les principaux inconvénients sont l'importante surface d'occupation au sol et la variation saisonnière de la qualité de dépollution. Ces deux désavantages sont limités en Guyane Française, ce qui explique son importante utilisation. Le coût du foncier y est encore faible et les températures restent élevées et constantes tout au long de l'année. De plus, l'ensoleillement important permet une croissance importante des micro-algues nécessaire à l'oxygénation de la colonne d'eau et à l'épuration aérobie.

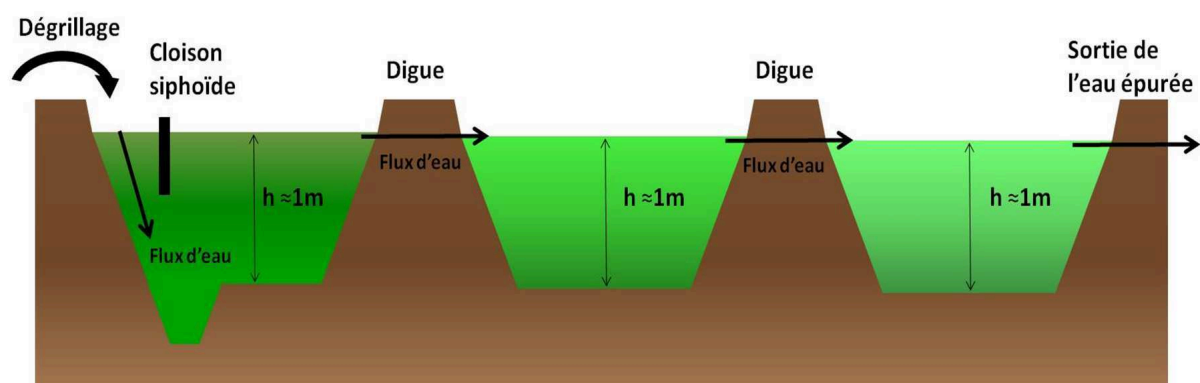


FIGURE 1.1 – Schéma d'une lagune de type calme, inspiré de Cemagref, 1997 [11]

1.1.2 Les stations d'épuration à boues activées

Le procédé par boues activées est le plus répandu dans le monde pour traiter les eaux usées. Il consiste en un bassin d'aération avec de la biomasse en suspension, sous forme de floccs, où de l'air est injecté pour oxygéner le milieu (bullage, hélice) (Figure : 1.2) [9].

Le traitement primaire (ou physico-chimique) est un ajout de produits coagulants et floculants permettant l'agglomération des colloïdes. Les floccs sont ensuite éliminés par décantation. Les produits coagulants sont à base de cations à nombre important d'oxydation ($FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$). Au cours de cette opération, les phosphates sont précipités sous forme de sels métalliques insolubles.

Le décanteur primaire permet ensuite de séparer les floccs et l'eau encore chargée en polluants dissous.

Le bassin d'aération biologique ou traitement secondaire est le cœur de la station d'épuration à boues activées. C'est la culture microbienne aérobie qui dégrade la charge polluante dissoute en présence de dioxygène dissous. L'apport du dioxygène représente 50 à 70% du coût énergétique total de la station d'épuration (30% du coût total de fonctionnement) [9].

En fin de station, le décanteur secondaire (clarificateur) permet de séparer la boue riche en bactéries et l'eau épurée. Une partie de cette boue est renvoyée dans le bassin d'aération pour le réensemencer. La boue en excès est extraite de la station d'épuration.

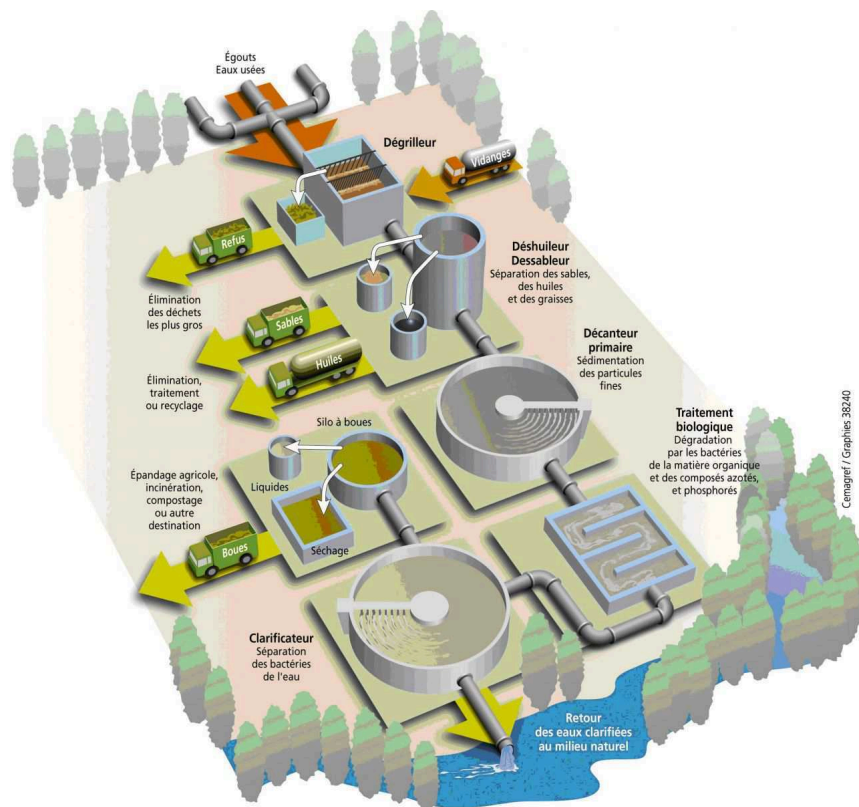


FIGURE 1.2 – Schéma d'une station d'épuration à boues activées, [12].

1.1.3 Les procédés à cultures fixées

1.1.3.a Le biofilm microbien

Dans les milieux naturels, les micro-organismes vivent sous deux formes principales : planctonique (libre en suspension dans leur milieu) ou de biofilm (en colonies

fixées sur un support). Le dernier modèle décrit un biofilm composé de 5 à 10 % de micro-organismes au sein de 90 à 95 % de matrice. Un biofilm est défini comme un ensemble de micro-colonies bactériennes engluées dans leurs propres exopolymères et adhérant à une surface vivante ou inerte [13]. Cette structure ouverte, non homogène et à diffusions limitées conduit à la formation de gradients de concentration en oxygène mais aussi en composés organiques ou inorganiques [14, 15]. La matrice (ou EPS, substance extra-cellulaire polymérique) synthétisée par tous les types de micro-organismes (bactéries, archées, champignons et micro-algues) contient des sucres, des protéines, de l'ADN et des substances humiques [16]. Cette matrice assure plusieurs fonctions dont la principale est le maintien des cellules entre elles et leur fixation aux substrats [14, 17]. D'autres fonctions lui sont attribuées comme la rétention d'eau afin d'éviter la dessiccation, la protection des micro-organismes contre des agents extérieurs potentiellement toxiques, l'absorption de composés organiques pour leur nutrition ou encore les transferts d'électrons pour les réactions énergétiques d'oxydo-réduction.

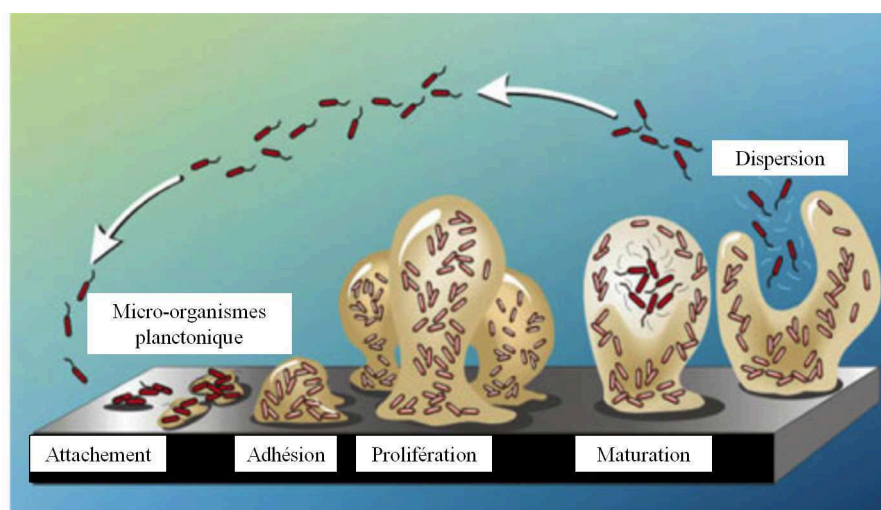


FIGURE 1.3 – Schéma de la formation de biofilm (source : Center for Biofilm Engineering at MSU-Bazeman).

Dès qu'une surface est mise en contact avec un milieu non stérile, des molécules s'y adsorbent, permettant par la suite l'attachement des premiers micro-organismes. C'est la première phase de formation d'un biofilm dite d'adhésion (Figure : 1.3) [16, 18]. Les premiers organismes, en général aérobies, colonisent ensuite le support (phase d'attachement). Durant l'adhésion, ces organismes créent des conditions favorables à la multiplication d'autres types d'organismes (anaérobies facultatifs, fermentatifs) complétant la diversité biologique du biofilm. Celui-ci se met en place et se structure durant les

phases de prolifération et de maturation. La sortie d'une partie des micro-organismes est alors possible pour la colonisation de nouvelles surfaces.

1.1.3.b Principes de l'épuration

L'intensification des processus naturels d'épuration par le sol permet la mise en place de procédés biologiques à cultures bactériennes fixées. Le procédé le plus ancien est celui du lit bactérien. Plus récemment, des recherches dans les années 1980 ont abouti à la mise au point de procédés biologiques à biomasse fixée sur milieux granulaires fins : les biofiltres [19]. Le principe d'épuration est le même pour les deux procédés, l'eau à traiter passe à travers un biofilm. Les nutriments contenus dans l'eau diffusent à travers les différentes strates du biofilm pour y être consommés par les micro-organismes. Plusieurs réactions biologiques ont donc lieu en fonction de l'environnement local : présence ou non d'oxygène par exemple. Selon l'épaisseur du film, des zones anaérobies peuvent se former.

Le principe de fonctionnement d'un lit bactérien consiste au ruissellement de l'eau à traiter, préalablement décantée, sur une masse de matériaux servant de support aux micro-organismes épurateurs organisés en biofilm. L'oxygène est apporté dans l'eau soit par tirage naturel soit par aération forcée. L'eau contenant les polluants et l'oxygène passe à travers les réacteurs contenant les biofilms. Les sous-produits et le dioxyde de carbone sont éliminés dans les fluides en circulation. Le film biologique comporte des bactéries hétérotrophes généralement proches de la surface et des autotrophes (bactéries nitrifiantes) près du support. Les lits bactériens sont un système d'épuration robuste et simple nécessitant peu d'entretien et de contrôle par rapport aux procédés par boues activées, les dépenses énergétiques sont également plus réduites. Par contre, les performances épuratoires sont moins élevées avec un risque d'odeurs.

Les réacteurs à biofiltres, où le film bactérien grandit sur un support granulaire de petite taille propose une surface d'échange très supérieure à celle des procédés à lits bactériens et à boues activées [8]. Le procédé se présente comme un filtre garni de matériaux de granulométrie suffisamment faible pour obtenir un effet de filtration efficace. Le matériau sert donc simultanément de support à la biomasse de type fixée et de filtration. Le colmatage du filtre est évité par des lavages cycliques, cette technique d'épuration est donc discontinue [19]. L'implantation de ce type de réacteurs peut se faire sur des surfaces de terrains réduites et il est possible de les intégrer dans des bâtiments clos, facilitant la lutte contre les odeurs et le bruit. De plus, la qualité de l'eau traitée est supérieure en sortie par rapport aux stations d'épuration à boues activées.

Le biofilm fixé sur un support confère des avantages décisifs par rapports aux bac-

téries en suspension. La biomasse en suspension peut être éliminée par l'écoulement liquide alors que la biomasse fixée est davantage protégée de ce phénomène de lessivage [20]. Les biofilms permettent également le développement de micro-organismes avec un faible taux de croissance spécifique [20], ceux-ci étant protégés du lessivage dans la partie basale du biofilm. Son rôle de "barrière" est également important, sa structure physique permet aux bactéries qui le composent de créer des "niches" facilitant le développement de micro-organismes qui ne pourraient pas survivre dans une culture libre [20].

1.1.4 Élimination de la matière organique et des nutriments

1.1.4.a Consommation de la matière organique

Comme indiqué précédemment, le traitement d'effluents urbains et industriels fait majoritairement appel à un procédé biologique sous conditions aérobies ou anaérobies. Les micro-organismes peuvent être libres dans l'eau ou fixés à un support. La dégradation aérobie est assurée par une biomasse adaptée (hétérotrophe, consommant des constituants organiques préexistants), en concentration constante et suffisante. Une culture bactérienne riche en hétérotrophes et bien oxygénée suffit à dégrader par voie oxydative la matière organique. La pollution dissoute présente dans les eaux usées est partiellement transformée en boues par les micro-organismes. Ces boues se composent de matières organiques non dégradées, de matières minérales, de micro-organismes et d'eau. Une autre partie est minéralisée, libérant dans le milieu du dioxyde de carbone, de l'eau, des ions (sulfates, ammonium, etc). La respiration aérobie (en présence de dioxygène) est thermodynamiquement le métabolisme le plus efficace, le dioxygène est préférentiellement utilisé comme accepteur terminal par les procaryotes hétérotrophes aérobies (Figure : 1.4). Pour un même substrat, la méthanogénèse est beaucoup moins efficace au niveau du rendement énergétique que la respiration aérobie. Pour une mole d'acétate (produit final de dégradation) respiré, la respiration aérobie apporte 479 kJ d'énergie tandis que la méthanogénèse n'en apporte que 136 au maximum [21].

La matière organique peut également être dégradée en conditions anaérobies. Dans ces conditions suboxiques et anoxiques, les procaryotes sont pratiquement les seuls organismes capables de se développer. La quantité d'énergie récupérée est proportionnelle à la différence de potentiel entre donneur et accepteur d'électrons. Dans l'ordre décroissant, on retrouve la dénitrification, la réduction du manganèse, la réduction du fer, la sulfato-réduction et la méthanogénèse. Cette dernière est due à l'activité d'archées

anaérobies strictes : les méthanogènes. En fonction des conditions du milieu (oxique, suboxique, anoxique), toutes ces sources d'énergies peuvent être utilisées par des micro-organismes dans les stations d'épuration.

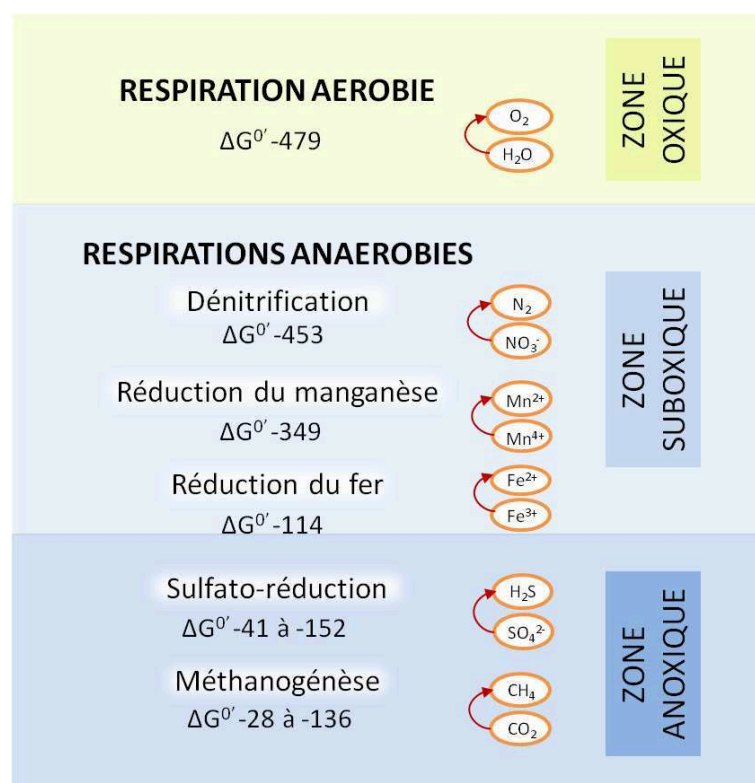


FIGURE 1.4 – Les différentes voies de transformation de la matière organique [21], les valeurs des $\Delta G^{0'}$ sont exprimées en $kJ.mol^{-1}$ d'acétate respiré [22], les $\Delta G^{0'}$ représentent l'énergie libre de Gibbs standard d'un système biologique c'est à dire à pH=7 et avec une concentration constante dans l'eau.

1.1.4.b Élimination de l'azote

L'azote est l'un des éléments nutritifs majeurs utilisés par les végétaux et les animaux. Très peu d'organismes sont capables d'assimiler directement l'azote sous forme de diazote (N_2) malgré sa grande disponibilité dans l'atmosphère. Le cycle de l'azote est constitué d'une succession de réactions d'oxydo-réduction permettant la transformation des composés azotés. L'azote sous ses formes polluantes d'ammonium (-III) ou de nitrate (+V) dans les eaux usées est assimilé pour être transformé en diazote (dégazé dans l'atmosphère) ou refixé dans les tissus vivants par les micro-organismes. L'ammonium (NH_4^+) est issu de la minéralisation de la matière organique. C'est la forme

préférentiellement assimilée par les micro-organismes, alors que les nitrates sont celles que préfèrent assimiler les végétaux et quelques micro-organismes. Lors de la nitrification, l'ammonium est transformé en nitrate (NO_3^-) et nitrite (NO_2^-), processus réalisé en aérobiose par des micro-organismes spécialisés (Équation : 1.1).

Au cours de la dénitrification, les nitrates sont transformés en diazote (N_2) (Équation : 1.2). En anaérobiose, la dénitrification est un processus alternatif à la respiration aérobie des bactéries. Le nitrate sert d'accepteur final d'électrons à la place du dioxygène.

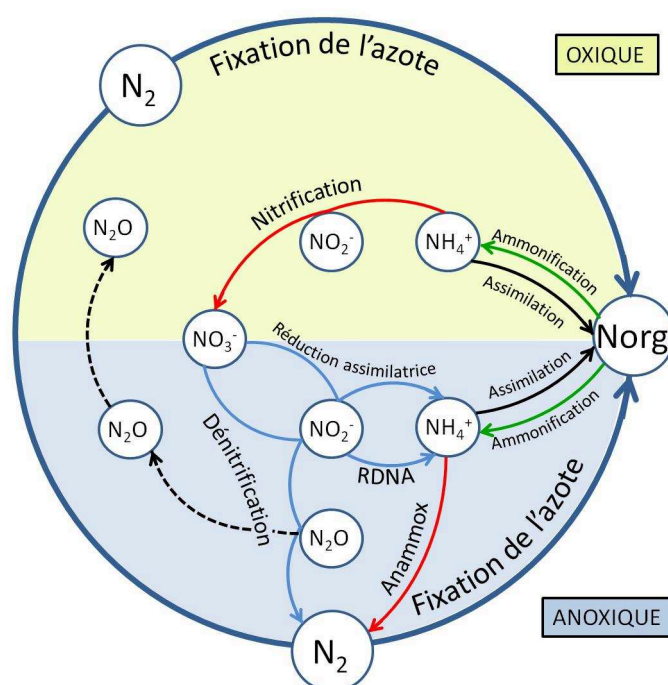


FIGURE 1.5 – Le cycle de l'azote [21]

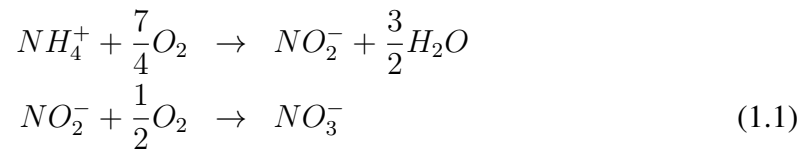
L'anammox (ANAérobie AMMonium OXidation) est un processus microbien anaérobie au cours duquel le nitrite (NO_2^-) et l'ammonium (NH_4^+) sont directement convertis en diazote (N_2) (Équation : 1.3). L'ammonium sert de donneur d'électrons et le nitrite d'accepteur [23].

L'assimilation du nitrate par réduction est une réaction consommatrice d'énergie. C'est la voie préférentielle chez les plantes supérieures et en l'absence d'ammonium chez les

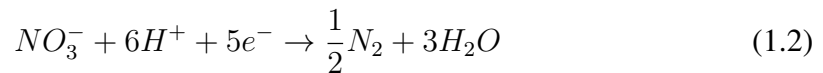
micro-organismes.

La Réduction Dissimilative du Nitrate en Ammonium (RDNA) conduit à la production d'ammonium disponible pour la chaîne trophique (contrairement à la dénitrification). Cette réduction peut être du type respiratoire ou fermentative. La RDNA se distingue de la réduction assimilatrice par deux critères importants : son inhibition par le dioxygène et sa non inhibition par l'excès d'ammonium.

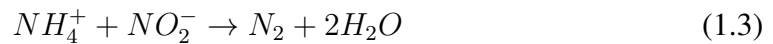
La nitrification en phase aérobie



La dénitrification en phase anaérobie

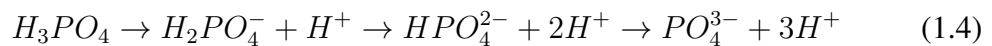


Anammox



1.1.4.c Élimination du phosphore

Le phosphore est un élément qui entre dans la composition de l'ADN, ARN, ATP, phospholipides, phosphoprotéines et à la base de processus vitaux. Le phosphore est essentiellement présent dans l'eau sous forme d'ions phosphates (Équation : 1.4).



On utilise dans les stations d'épuration à boues activées plusieurs techniques chimiques ou biologiques d'élimination du phosphate. L'ajout de sels de fer (sulfate ferreux, chlorure ferreux, chlorosulfate ferrique) directement dans les bassins permet la précipitation des phosphates sous forme de $FePO_4$ (Équation : 1.5). Les phosphates de fer et hydroxydes de fer restent dans la boue d'épuration.



Le principe de la déphosphatation biologique consiste en une sur-accumulation de phosphore, sous forme de polyphosphates servant de réserves, par des bactéries acétogènes anaérobies facultatives. Ce mécanisme de suraccumulation nécessite de placer la biomasse alternativement en phase anaérobie et aérobie. En condition anaérobie, ces bactéries libèrent du phosphate dans le milieu pour leurs fonctionnements métaboliques. En condition aérobie, elles reconstituent des réserves de polyphosphates cellulaires. Cette réabsorption est plus importante que ce qui avait été relargué en anaérobiose. Ainsi, par succession de phases anaérobies/aérobies, on peut obtenir une accumulation progressive du phosphore dans ces micro-organismes. Lors de la décantation secondaire, les cellules bactériennes riches en phosphates sont éliminées [24].

Dans les lagunes de traitement d'eaux usées, les phosphates sont également consommés par le phytoplancton. Celui-ci est dix fois plus efficace que les macro-algues pour absorber rapidement les sels nutritifs peu concentrés. Le phosphore sous la forme de phosphoesters joue un rôle extrêmement important dans la photosynthèse et le métabolisme énergétique.

1.1.4.d Aspects réglementaires

En France, c'est sous Napoléon Bonaparte que le cadre législatif sur l'eau et les milieux aquatiques prend forme. Vers 1804, ils déterminent le régime de la propriété de l'eau et donc l'usage des cours d'eau, des sources, des plans d'eau. Le 8 avril 1898 [25], une loi est promulguée sur la salubrité, la sécurité et l'accès à la ressource. Elle annonce que tout le monde doit avoir accès à une eau de bonne qualité.

Il faut ensuite attendre 1964 [26] pour qu'une nouvelle loi sur l'eau et les milieux aquatiques soit promulguée. Elle organise la gestion de l'eau par bassins versants (6 en France métropolitaine et 4 dans les Départements et Régions d'Outre-Mer - Collectivités d'Outre-Mer) et la création des agences de l'eau et des comités de bassin. C'est également la première fois que le principe de "pollueur-payeur²" est énoncé.

Entre 1964 et 1992, plusieurs lois importantes sont intervenues dans le domaine des protections de l'environnement et de l'eau. En particulier la Loi du 10 juillet 1976 [27] affirme pour la première fois que la protection de la nature est d'intérêt général.

L'article 1^{er} de la loi du 3 janvier 1992 [28], codifié à l'article L 211-1 du Code de l'Environnement unifie le régime juridique de l'eau, qui devient un "bien collectif". Dès lors, la collecte et le traitement des eaux usées domestiques est obligatoire pour les

2. qui pollue paie, qui réduit la pollution ou aménage la ressource est aidé

communes avant 2005, transcrivant ainsi en droit français la directive européenne de mai 1991 [29] sur les eaux résiduaires urbaines (DERU).

L'Europe vote le 23 octobre 2000 sa Directive Cadre sur l'Eau (DCE) [30]. La DCE instaure en premier lieu un objectif environnemental ambitieux, avec une échéance précise : tous les milieux aquatiques doivent avoir atteint un bon état en 2015. Cette directive vise à prévenir et réduire les pollutions des eaux, promouvoir leurs utilisations durables, protéger l'environnement, améliorer l'état des zones humides et atténuer les effets des inondations et sécheresses. La DCE est transposée en droit français par la loi du 21 avril 2004 [31].

Les fondements de la politique française de l'eau sont renouvelés par la Loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques (LEMA) du 30 décembre 2006 [32] redéfinissant le cadre global. Elle comprend 102 articles et réforme plusieurs codes (environnement, collectivités territoriales, santé publique).

Le traitement des eaux usées peut être dit collectif lorsque l'habitation est raccordée aux égouts par un réseau communal d'assainissement. Dans le cas contraire, elle doit être équipée d'une installation autonome dite d'assainissement non collectif pour traiter individuellement ses eaux usées domestiques. Les limites de rejets dans le cas d'un assainissement non collectif sont transcrites dans l'arrêté du 7 mars 2012 [33] modifiant l'arrêté du 7 septembre 2009 [34] fixant les prescriptions techniques applicables aux installations d'assainissement non collectif recevant une charge brute de pollution organique inférieure ou égale à 1,2 kg/j de DBO_5 .

Le 22 juin 2007 [35] est voté l'arrêté relatif à la collecte, au transport et au traitement des eaux usées des agglomérations d'assainissement ainsi qu'à la surveillance de leur fonctionnement et de leur efficacité, et aux dispositifs d'assainissement non collectif recevant une charge brute de pollution organique supérieure à 1,2 kg/j de DBO_5 . Le tableau 1.1 donne les objectifs en concentrations maximales et en rendements pour les stations d'épurations³.

Enfin la loi du 27 Janvier 2014 [36] de modernisation de l'action publique territoriale et d'affirmation des métropoles (Loi Mapam) a été publiée au Journal Officiel. Ce texte marque notamment la création des métropoles ainsi que de nouvelles dispositions en matière de gestion des milieux aquatiques et de prévention des inondations.

3. L'EH, Équivalent Habitant est l'unité de mesure de la pollution organique biodégradable représentant la charge moyenne de cette pollution par habitant et par jour ; elle est définie et fixée par la directive 91/271/CEE [29] à 60 grammes de DBO_5 .

Paramètres	Concentration maximale avant rejet	Rendement minimal de l'épuration
Matières en suspension	35 mg/L	90%
DCO	125 mg/L	75%
DBO_5	25 mg/L	— 70% (pollution organique reçue compris entre 120 et 600 kg/j de DBO_5) et — 80% (pollution organique reçue supérieure à 600 kg/j de DBO_5)
Phosphore total	— 2 mg/l (pollution organique reçue compris entre 600 et 6000 kg/j de DBO_5) et — 1 mg/l (pollution organique reçue supérieure à 6000 kg/j de DBO_5)	80%
Azote global	— 15 mg/l (pollution organique reçue compris entre 600 et 6000 kg/j de DBO_5) et — 10 mg/l (pollution organique reçue supérieure à 6000 kg/j de DBO_5)	70%

Tableau 1.1 – Performances minimales des stations d'épuration des agglomérations devant traiter une charge brute de pollution organique supérieure à 120 kg/J de DBO_5 , arrêté du 22 juin 2007 [35]. Les normes de rejet pour l'azote et le phosphore ne concernent que les zones dites "sensibles à l'eutrophisation".

Dans les départements d'Outre-mer, ce sont les Offices de l'eau qui sont chargés de la gestion de l'eau et des milieux aquatiques à l'instar des Agences de l'eau en France hexagonale. Les Offices de l'Eau ont été créés par la loi numéro 2000-1207 du 13 décembre 2000 d'orientation pour l'outre-mer [37]. En Guyane, l'office de l'eau a été

créé en octobre 2005, dix ans après le Comité de Bassin en 1995. Trois missions sont attribuées à l'Office de l'eau en Guyane : l'étude et le suivi des ressources en eau des milieux aquatiques et littoraux et de leurs usages, le conseil et l'assistance technique aux maîtres d'ouvrages, la formation et l'information dans le domaine de la gestion de l'eau et des milieux aquatiques, et sur proposition du comité de bassin, la programmation et le financement d'actions et de travaux. La Loi numéro 2003-660 du 21 juillet 2003 [38] de programme pour l'outre-mer instituant la redevance pour le prélèvement d'eau (article 54).

La Guyane de part son statut de département d'Outre-mer, ne dispose pas du même arsenal législatif concernant la qualité et le suivi des eaux de surface que la France métropolitaine.

1.2 La production d'électricité par piles à combustibles microbiennes

Les piles à combustibles microbiennes (PCM) appelées aussi biopiles microbiennes (ou Microbial Fuel Cell, MFC en anglais) sont des dispositifs de génération d'électricité. Elles fonctionnent sur le principe des piles à combustibles avec une partie anodique, productrice d'électrons et une partie cathodique consommatrice d'électrons. Ces transferts d'électrons sont réalisés par des micro-organismes vivants sous forme de biofilms. Ces biofilms qui se développent sur les deux électrodes permettent la multiplication de communautés bactériennes dites électroactives (EA). L'électroactivité bactérienne est définie pour un biofilm comme étant sa capacité à échanger des électrons avec une surface conductrice, sans avoir recours à des médiateurs extérieurs [39]. Les électrons sont produits par leur métabolisme respiratoire (chaîne respiratoire d'oxydo-réduction), l'anode étant utilisée comme accepteur final. Dans leur métabolisme, toutes les bactéries doivent consommer un substrat qui peut être des sucres simples, complexes, mais également de la matière organique.

1.2.1 Les piles à combustibles microbiennes

Une recherche encore embryonnaire

Une production de courant associée au métabolisme bactérien est pour la première fois évoquée il y a plus de cent ans par le professeur de botanique Michael Cressé Potter [40]. Le montage utilisé est constitué de deux électrodes de platine, une plongée

dans un bocal en verre et l'autre dans un cylindre poreux. Après inoculation par des micro-organismes de l'un ou l'autre milieu, M.C. Potter observe une activité de fermentation et enregistre une tension entre les deux électrodes augmentant graduellement. Son travail est surtout axé autour de l'utilisation de levures (*Saccharomyces cerevisiae*) et de la souche bactérienne *Bacillus coli communis*, connue maintenant sous le nom d'*Escherichia coli*. Vingt ans plus tard, Barnett Cohen communique lors du 21^e congrès annuel de la société américaine des bactériologistes sur la production d'électricité à partir de cultures microbiennes. En connectant en séries plusieurs piles microbiennes, B. Cohen arrive à une production de 35 volts à un courant de 2 mA [41]. Malgré ce balbutiement de recherche, la communauté scientifique reste sceptique, comme le dit J.B. Davis en 1963, l'énergie électrique produite est faible [42]. Dans les années 1960, la NASA cherche à recycler en électricité les déchets produits par les spationautes lors des missions dans l'espace [43]. La recherche sur les biopiles microbiennes est relancée. Malheureusement, les avancées importantes des autres technologies, tel que le photovoltaïque et le prix bas des combustibles fossiles conduisent à nouveau à une baisse d'intérêt pour les biopiles microbiennes. Les années 1980 voient un faible regain d'attention pour les biopiles microbiennes notamment par les travaux de Bennetto qui communique sur cette technologie à l'attention du grand public [44]. Cette idée d'ouvrir la technologie des MFC au public est reprise par Stuart Wilkinson [45] ou Ioannis Ieropoulos [46] qui proposent d'utiliser l'énergie fournie par les bactéries pour l'alimentation de robots autonomes.

Dans ces années de transition entre les deux siècles, bien que l'intérêt du public soit au rendez-vous, il n'y a que peu de publication sur les Microbial Fuel Cell (MFC). Cela peut être expliqué par plusieurs raisons.

D'une part, les performances sont longtemps restées faibles, en général en dessous de $100 \mu A.cm^{-2}$. Mais ces performances limitées ne sont pas la seule raison. En effet, avec l'utilisation de médiateurs⁴ tel que des phenazines, des phenothiazines, des phenoxazines, ou des quinones [47, 48], les densités de courant obtenues vont jusqu'à $0,5 mA.cm^{-2}$ (avec une cathode composée de grains de carbone) [49] correspondant aux valeurs obtenues de nos jours.

Ces médiateurs permettent le transfert des électrons des bactéries aux électrodes. L'utilisation de médiateurs permet une production importante de courant mais n'est ni pra-

4. Molécules utilisées par les micro-organismes pour assurer le transfert électronique vers l'électrode. Elles peuvent être sécrétées directement par les micro-organismes ou être artificielles et ajoutées au milieu.

tique ni durable. En effet, en concentration élevée, ils sont toxiques pour les bactéries mais également pour l'homme, nécessitant une utilisation coûteuse et complexe (précautions d'emploi, recyclage...). En outre, ils détournent les électrons aux dépens des micro-organismes, ceux-ci sont donc limités dans leur croissance. De plus, l'utilisation de médiateurs redox externes nécessite leurs ajouts réguliers à la solution, ce qui est ni économique, ni écologique. D'autre part, le manque d'applications concrètes a également été un frein au développement des biopiles microbiennes, l'utilisation de médiateurs ne permettant pas une application à grande échelle. La période n'était pas propice à la réduction d'émission de CO_2 par récupération (harvesting) d'énergie de faible intensité.

Années 2000 : l'essor des énergies vertes

Après les années 2000, la prise de conscience de production d'énergies alternatives à l'utilisation de composés fossiles (pétrole, gaz, charbon) prend de l'ampleur (Convention-cadre des Nations-Unies sur les changements climatiques (CCNUCC), Rio de Janeiro, 1992). L'effort scientifique mondial met l'accent sur le développement durable et la réduction de l'utilisation de combustibles fossiles. C'est dans ce contexte de changements politiques que la recherche sur les biopiles microbiennes connaît un nouvel essor. De nouvelles applications aident également leurs développements. En premier lieu, l'enjeu de dépollution et de traitement d'eaux usées qui font partie des challenges de ce nouveau millénaire. Dans les pays industrialisés, l'énergie utilisée pour la dépollution des eaux est, par exemple au États-Unis, de 1,5% de l'électricité produite [50]. C'est en 2001 que Chang et al. proposent pour la première fois d'utiliser de l'eau usée comme "carburant" et source de bactéries pour piles à combustibles microbiennes [51, 52]. Il nomme ce type de PCM : "Pile à combustible microbienne sans médiateurs artificiels" [53]. La PCM a ainsi un double avantage, produire de l'électricité, et dépolluer les eaux en consommant la matière organique. C'est cette nouvelle application phare qui a permis une reprise de cette technologie [54, 55]. De plus, l'utilisation de sources naturelles de bactéries permet d'éviter la culture de souches pures spécifiques à un substrat. La culture de souches pures bactériennes reste complexe, contraignante et nécessite un substrat adapté ne permettant pas une consommation de source de carbone (comme des polluants) variées. L'utilisation de sources naturelles d'inoculum bactérien a été une avancée majeure [52]. Il n'est plus nécessaire de sélectionner des souches bactériennes pour leur capacité de dégradation d'un substrat donné mais utiliser les sources naturelles de consortium bactérien comme les eaux usées ou les sols. Les critères de sélection sont désormais de deux ordres : la capacité de consommation du substrat fourni

et la capacité d'émission et de transferts d'électrons (par la présence de bactéries électroactives) ne nécessitant pas de conditions stériles facilitant ainsi la mise en œuvre [56].

Derek Lovley qui étudiait la réduction des oxydes métalliques par les bactéries, note l'importance de ces bactéries réductrices de métaux (comme *Geobacter sulfur-reducens*) dans les transferts d'électrons au sein de PCM [57, 58]. D'autres espèces bactériennes sont toujours découvertes avec des propriétés électroactives. Elles peuvent être réductrices d'oxydes métalliques (DMRB pour dissimilatory metal reducing bacteria en anglais) comme *Shewanella putrefaciens*, *Aeromonas hydrophila*, *Rhodospirillum rubrum* et *Desulfovibrio propionicus* ou fermentaires comme *Clostridium butyricus* et *Enterococcus gallinarum* [53, 59, 60]. À partir de ces travaux, il est devenu évident que le transfert d'électrons extracellulaires ne nécessite pas obligatoirement de médiateurs annexes. En effet ces bactéries dites électroactives ont la capacité de transférer leur électrons à une surface conductrice soit directement à travers la paroi cellulaire, soit par l'intermédiaire de *pili* conducteurs, soit par le concours de molécules navettes d'électrons [61].

Les réactions cathodiques : frein au développement des PCM

Jusqu'au milieu des années 2000, la majeure partie des recherches sur les PCM était centrée sur la compréhension et l'optimisation des processus microbiens à l'anode. D'autres études se focalisent sur les électrodes, leur biocompatibilité par modification de leurs surfaces [62] ou par le développement d'électrodes tridimensionnelles [63, 64, 65]. Dans ce contexte, les réactions cathodiques n'étaient que peu suivies et étudiées. L'utilisation de cathodes abiotiques (ferricyanure, platine) était de mise. Ces dernières années, la communauté scientifique a pris conscience que ce type de cathode n'est ni durable ni économiquement viable pour espérer un développement de la technologie des piles à combustibles microbiennes [66]. Des efforts de recherche sur la mise au point de cathodes simples et bon marché commencent. Ces recherches s'orientent notamment vers les biocathodes, c'est-à-dire l'utilisation de bactéries réductrices et consommatrices d'électrons.

1.2.2 Principe de fonctionnement des piles à combustibles microbiennes

Les systèmes électrochimiques microbiens dont les PCM font partie, utilisent des micro-organismes pour convertir l'énergie chimique stockée dans la matière organique (biodégradable) en courant électrique et produits chimiques. Cette technologie innovante (Tableau : 1.2) offre de nouvelles solutions [67] dans le traitement de déchets, la production électrique [68, 69] et la récupération de molécules d'intérêts [70], le dihydrogène (Microbial Electrolysis Cell, MEC) [71, 72, 73], le peroxyde d'hydrogène [64] ou des pigments [74].

Des composés organiques peuvent également être synthétisés dans le compartiment cathodique (Microbial Electro-Synthesis, MES) ou encore, les électrons peuvent servir à la décontamination, de sédiments ou de sols.

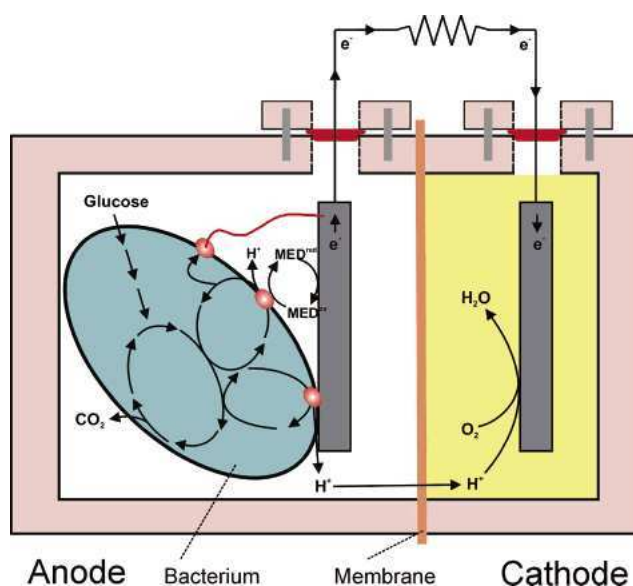


FIGURE 1.6 – Schéma de pile à combustible microbienne, [66].

Le principe général est expliqué par une division en deux compartiments de la pile (Figure : 1.6). Un compartiment anodique où des micro-organismes produisent des électrons et des protons tout en dégradant de la matière organique (du glucose par exemple). Ces réactions sont possibles en présence de ces micro-organismes anaérobies⁵ dans un

5. Les micro-organismes anaérobies n'ont pas besoins d'oxygène pour leurs respirations, l'accepteur final d'électrons est une substance minérale autre que le dioxygène. Pour les anaérobies strictes, l'oxygène est toxique.

milieu dépourvu d'oxygène. Les électrons produits sont transmis à l'électrode par différents moyens : par contact direct (à travers la paroi cellulaire), par l'intermédiaire de "*pili*" conducteurs ou avec l'aide de médiateurs (molécules navettes d'électrons) (Figure : 1.7).

Les électrons migrent ensuite vers la cathode qui est plongée dans le deuxième compartiment, à travers le circuit électrique externe mis en place entre les deux électrodes. Un composant de type résistif est placé sur ce circuit pour permettre le "travail" de la pile. Les deux milieux, anodique et cathodique, sont séparés par une membrane échangeuse de protons. Celle-ci permet le transfert des protons du milieu anodique vers celui cathodique tout en limitant le passage de l'oxygène dans l'autre sens. À la cathode, qui peut être biotique ou abiotique⁶, les électrons et les protons participent à la réduction de l'oxygène qui peut être sous forme gazeuse ou dissoute.

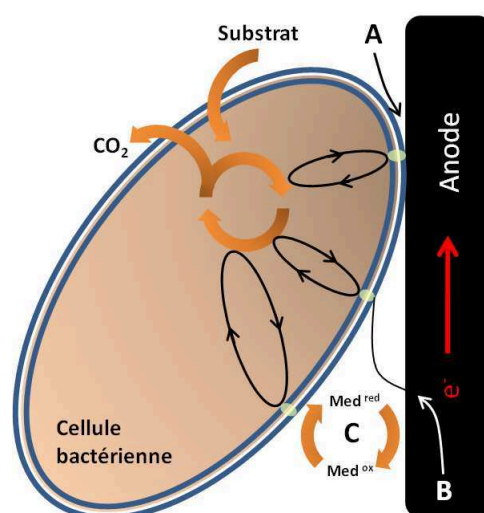


FIGURE 1.7 – Les transferts d'électrons entre une bactérie électro-active et l'anode, d'après Viridis et al. 2011 [61]. A : par contact direct, B : par l'intermédiaire d'un *pili* conducteur, C : avec l'aide de médiateurs.

Certains réacteurs "grands volumes" et pilotes ont d'ores et déjà été mis en place [75, 76]. C'est le cas de la démonstration en pleine mer par l'équipe de Tender d'une alimentation électrique d'un capteur météorologique par une PCM [76]. Un autre exemple est celui du traitement des eaux usées de la brasserie Foster à Yatala (Queensland, Aus-

6. Une cathode biotique, également appelée biocathode, est une électrode colonisée par des micro-organismes participants aux réactions. Au contraire, lorsqu'elle est abiotique, c'est exclusivement des réactions ne mettant pas en jeu de micro-organismes qui ont lieu (exemple des cathodes-air).

tralie) en 2008. Cette étude est menée par le Advanced Water Management Center à l'université du Queensland sous la direction de Jurg Keller et Korneel Rabaey. Le réacteur est constitué de douze modules tubulaires de trois mètres chacun pour un volume total d'un mètre cube (Figure : 1.8). Le principe de fonctionnement est le même que l'étude réalisé au laboratoire par Korneel Rabaey [77]. On en sait peu sur l'efficacité de dépollution et sur la production d'électricité [78].



FIGURE 1.8 – Pile à combustible microbienne tubulaire utilisant l'eau usée de la brasserie Foster à Yatala en Australie.

Types de cellule électrochimique microbienne	Donneur d'électrons anodique pour l'oxydation	Accepteur d'électrons cathodique pour la réduction	Produit/utilisation principal(e)	
MFC-based systems for electricity generation Microbial fuel cells (MFCs) — in general	Toutes substances biodégradables	Oxygène, potassium ferricyanide ou tout autres oxydants	Electricité	Kim et al., 1999 [79], Tanaka et al., 1983 [80]
Tubular microbial fuel cell (tubular MFC)	Acétate, glucose, eau usée domestique, eau usée d'hôpital, effluent du digesteur d'une usine de transformation de pomme de terre	Potassium ferricyanide	Electricité	Rabaey et al., 2005 [77]
Upflow microbial fuel cell	Sucrose	Potassium ferricyanide, oxygène	Electricité	He et al., 2005 [81], He et al., 2006 [82]
Baffled air-cathode microbial fuel cell (BAFMFC)	Glucose, liquide issu du process d'explosion des cannes de maïs	Oxygène	Electricité	Feng et al., 2010 [83]
Up-flow anaerobic sludge blanket reactor-microbial fuel cell (UASB-MFC)	Glucose, sulfure	Oxygène, sulfate	Electricité	Zhang et al., 2012 [84]
Slalom-flow cassette-electrode microbial fuel cell	Amidon, extrait de levure, peptone, huile végétale, détergent	Oxygène	Electricité	Miyahara et al., 2013 [85]
Plug flow microbial fuel cell (PF-MFC)	Eau usée, acétate de sodium	Oxygène	Electricité	Karra et al., 2013 [86]
Complete mixing microbial fuel cell (CM-MFC)	Eau usée, acétate de sodium	Oxygène	Electricité	Karra et al., 2013 [86]
Stacked microbial fuel cell (stacked MFC)	acétate de sodium	Potassium ferricyanide	Electricité	Aelterman et al., 2006 [87]
Submersible microbial fuel cell (SBMFC)	Eau usée domestique	Oxygène	Electricité	Zhang and Angelidaki, 2012 [88]
Benthic microbial fuel cell (BMFC)	Sédiment	Oxygène	Electricité	Gong et al., 2011 [89], Nielsen et al., 2007 [90], Tender et al., 2008 [76]
Sediment microbial fuel cell (AKA benthic unattended generator or BUG)	Acétate et autres produits de fermentation des sédiments	Oxygène	Electricité	Lovley, 2006 [57]
Self-stacked submersible microbial fuel cell (SSMFC)	Sédiment, acétate	Oxygène	Electricité	Zhang and Angelidaki, 2012 [91]
Microbial remediation cell (MRC)	Diesel, éthanol, 1,2-dichloroethane, pyridine, phénol	Solvants chlorés, perchlorate, chrome, uranium	Réduction de produits chimiques non toxiques	Aulenta et al., 2008 [92], Butler et al., 2010 [93], Gregory and Lovley, 2005 [94], Kim et al., 2007 [95], Luo et al., 2009 [96], Morris et al., 2009 [97], Pham et al., 2009 [98], Zhang et al., 2009 [99], T. Zhang et al., 2010 [100]
Photo-microbial fuel cell (p-MFC)	Eau	Potassium ferricyanide	Electricité	Thorne et al., 2011 [101]
Microbial photoelectrochemical solar cell	Sédiments marins	Oxygène	Electricité, glucose, oxygène	Malik et al., 2009 [102]
Solar-powered microbial fuel cell	Succinate, propionate	Oxygène	Electricité, dihydrogène	Cho et al., 2008 [103], Strik et al., 2011 [104]
Photobioelectrochemical fuel cell	Acides organiques, alcool	Potassium ferricyanide	Electricité, dihydrogène	Rosenbaum et al., 2005 [105]
Photosynthetic microbial fuel cells (PMFCs)	Eau	Oxygène	Electricité	Zou et al., 2009 [106]
Photosynthetic electrochemical cell	Eau, glucose	Potassium ferricyanide	Electricité	Yagishita et al., 1997 [107]
Solar-driven microbial photoelectrochemical cell (solar MPC)	Milieu de culture Trypticase soy broth (TSB)	Proton	Electricité	Qian et al., 2010 [108]
Plant microbial fuel cell (PMFC)	Dérivés organiques de végétaux (extrait racinaire)	Oxygène, Potassium ferricyanide	Electricité	Deng et al., 2012 [109]
Phototrophic microbial fuel cells (phototrophic MFCs)	Sédiments	Oxygène	Electricité	He et al., 2009 [110]
Photosynthetic algal microbial fuel cell (PAMFC)	Algues	Potassium ferricyanide	Electricité	Strik et al., 2008 [111]
Microbial electrochemical snorkel (MES, AKA short-circuited microbial fuel cell)	Eau usée	Oxygène	Traitement d'eau usée, pas pour l'électricité	Erable et al., 2011 [112]
Acid-mine drainage fuel cell (AMD-FC)	Ion ferreux	Oxygène	Electricité, élimination du fer	Cheng et al., 2007 [113]
Integrated photobioelectrochemical system	Eau usée	Oxygène	Electricité, biomasse algale	Xiao et al., 2012 [114]
Osmotic microbial fuel cell (OsMFC)	Acétate de sodium	Oxygène	Dilution de la solution d'extraction par osmose, électricité	Zhang et al., 2011 [115]
Microbial reverse electrodialysis cell (MRC)	Acétate de sodium	Oxygène	Electricité	Cusick et al. 2012 [116], Kim and Logan, 2011 [117]
Microbial reverse-electrodialysis chemical-production cell (MRCC)	Acétate de sodium	Oxygène	Electricité, acides, bases	Zhu et al. 2013 [118]

Types de cellule électrochimique microbienne	Donneur d'électrons anodique pour l'oxydation	Accepteur d'électrons cathodique pour la réduction	Produit/utilisation principal(e)	
MEC-based systems for chemical production Microbial electrolysis cells (MECs) — in general	Toutes substances biodégradables	Proton	Dihydrogène, peroxyde d'hydrogène, méthane, hydroxyde de sodium	Cheng et al., 2009 [119], Liu et al., 2005 [120], Rabaey et al., 2010 [121], Rozendal et al., 2009 [122]
Bioelectro-chemically assisted microbial reactor (BEAMR) Solar-powered microbial electrolysis fuel (solar MEC) Microbial reverse-electrodialysis electrolysis cell (MREC) Microbial electrolysis struvite-precipitation cell (MES-C) Submersible microbial electrolysis cell (SMEC)	Eau usée Acétate Acétate Acétate de sodium Acétate	Proton Proton Proton Proton Proton	Dihydrogène Dihydrogène Dihydrogène Dihydrogène, struvite Dihydrogène	Ditzig et al., 2007 [123] Chae et al., 2009 [124] Kim and Logan, 2011 [117] Cusick and Logan, 2012 [125] Zhang and Angelidaki, 2012 [126]
MES-based systems for chemical production Microbial electrosynthesis (MES) — in general	Substances organiques, sulfure d'hydrogène, eau	Acide acétique, et autres produits organiques, dioxyde de carbone	Ethanol, acetate, 2-oxobutyrate, formate	Gong et al., 2013 [127], Nevin et al., 2010 [128], Nevin et al., 2011 [129], Rabaey and Rozendal, 2010 [130], Rabaey et al., 2011 [131], Steinbusch et al., 2010 [132]
Microbial carbon capture cell (MCC)	Glucose	Dioxyde de carbone	Biomasse algale, électricité	Wang et al., 2010 [133]
MDC-based systems for water desalination and beneficial reuse Microbial desalination cells (MDCs) — in general	Toutes substances biodégradables	Oxygène, potassium ferricyanide, composés organiques et autres oxydants	Eau désalée	Cao et al., 2009 [134]
Microbial saline-wastewater electrolysis cell (MSC) Osmotic MDC (OsMDC, MODC) Microbial desalination cell with capacitive adsorption capability (cMDC) Microbial desalination cell packed with ion-exchange resin (R-MDC) Microbial electrolysis desalination cell (MEDC) Microbial electrolysis desalination and chemical production cell (MEDCC) Microbial capacitive desalination cell (MCDC) Capacitive deionization coupled with microbial fuel cell (CDI-MFC) Upflow microbial desalination cell (UMDC) Stacked microbial desalination cell (SMDC) Recirculation microbial desalination cell (rMDC) Submerged microbial desalination–denitrification cell (SMDDC)	Acétate de sodium Acétate de sodium, xylose, eau usée Acétate de sodium Acétate de sodium Acétate de sodium Acétate de sodium Acétate de sodium Acétate de sodium Acétate de sodium Acétate de sodium Xylose Acétate de sodium	Dihydrogène Oxugène, potassium ferricyanide, proton Potassium ferricyanide Oxygène Proton Oxygène Oxygène Oxygène Potassium ferricyanide Oxygène Oxygène Nitrates	Eau usée traitée désalée, électricité Eau désalée, électricité Eau désalée Eau désalée, électricité Dihydrogène, eau désalée Eau désalée, hydroxyde de sodium Eau désalée Eau désalée Eau désalée, électricité Eau désalée, électricité Eau désalée, électricité Electricité, azote	Kim and Logan, 2013 [135] Kim and Logan, 2013 [136], Zhang and He, 2012 [137] Forrestal et al., 2012 [138] Morel et al., 2012 [139] Luo et al., 2011 [140] Chen et al., 2012 [141] Forrestal et al., 2012 [142] Yuan et al., 2012 [143] Jacobson et al., 2011 [144] Chen et al., 2011 [145] Qu et al., 2012 [146] Zhang and Angelidaki, 2013 [147]

Tableau 1.2 – Différents systèmes électrochimiques microbiens, les donneurs et accepteurs d'électrons utilisés et leurs utilisations principales, extrait de [148]

1.2.3 Piles à combustible microbiennes à architecture benthique

Parmi les différents types de systèmes électrochimiques listés dans le tableau 1.2, les biopiles benthiques présentent des caractéristiques intéressantes car elles pourraient permettre le couplage de la production d'électricité à la dépollution d'eaux usées. En effet, ce type de pile utilise des milieux "naturellement" riches en bactéries et en nutriments, ne nécessitant donc pas d'installations lourdes pour conserver des cultures pures. Les facilités de conception, d'installation et de suivi sont également des atouts. Enfin, leurs installations dans des infrastructures préexistantes (lagunes de dépollution, bassins, littoraux maritimes...) permettrait d'éviter des surcouts de construction.

Les biopiles benthiques ont la particularité de ne pas avoir de membranes séparatrices entre les deux milieux anodique et cathodique. La séparation est à la fois physique par la densité des milieux (boue et eau) et chimique par la concentration en dioxygène dissous. Le milieu anodique est anaérobie tandis que le milieu cathodique est aérobie ou riche en nitrates. L'anode, est enfouie dans la boue tandis que la cathode "baigne" dans l'eau surnageante.

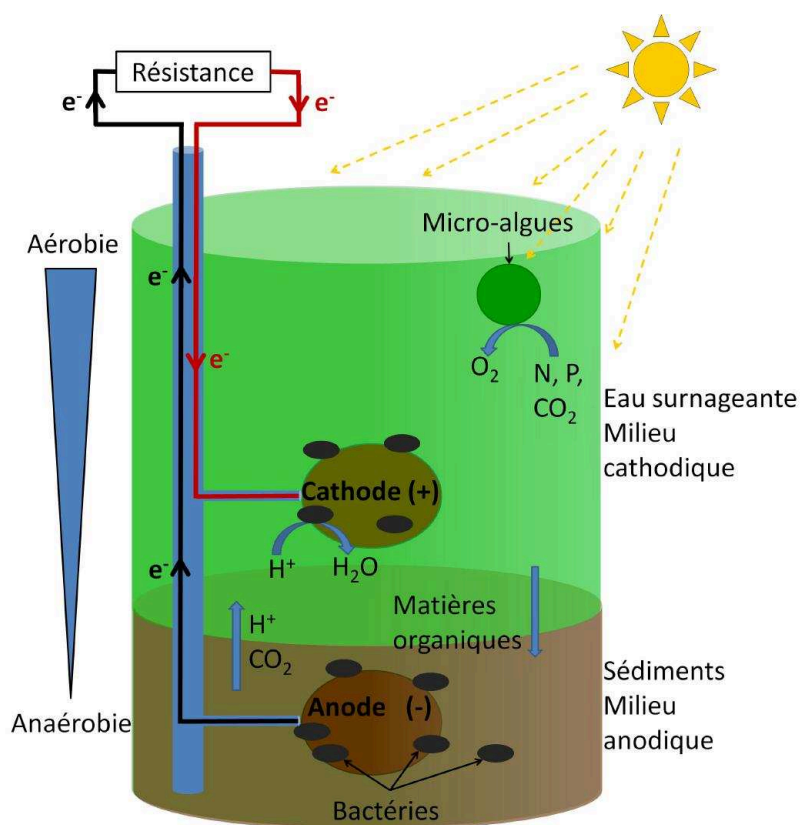


FIGURE 1.9 – Schéma de principe d'une biopile microbienne benthique montée dans un bioréacteur.

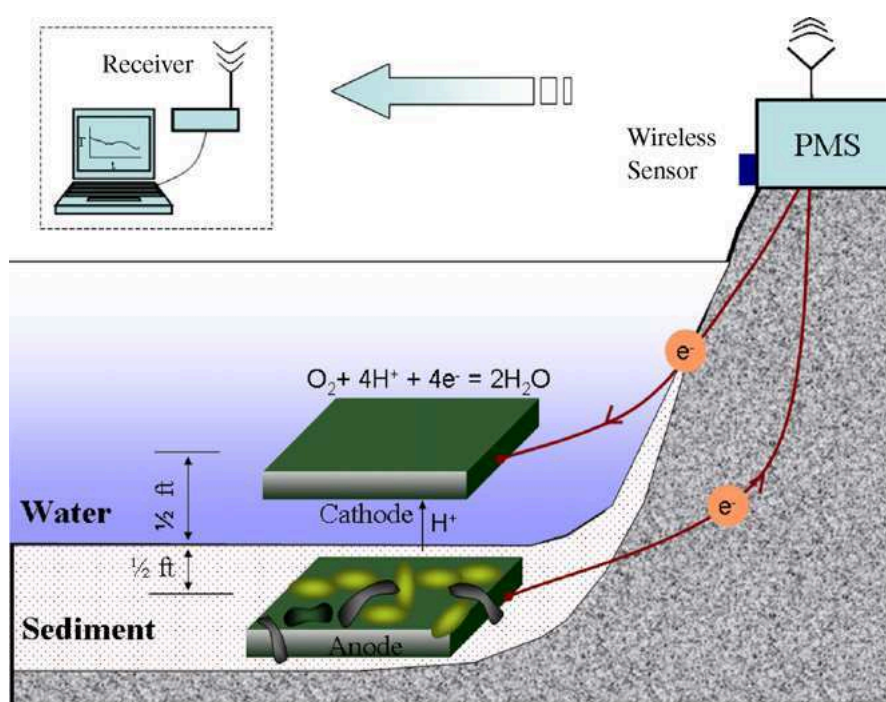


FIGURE 1.10 – Schéma du dispositif de biopile benthique, [149].

Les Benthic Microbial Fuel Cell (BMFCs) en anglais aussi connu sous le terme de Sediment MFCs (SMFCs) sont des systèmes utilisant la différence naturelle de potentiel entre les sédiments anoxiques (sans oxygène) et l'eau surnageante oxygène (avec de l'oxygène) pour produire de l'électricité [57]. Les micro-organismes oxydent les substrats organiques des sédiments à l'anode, les électrons fournis sont transférés vers la cathode à travers le circuit externe. L'oxygène dissous y est réduit en eau (Figure : 1.10) [149]. L'importante disponibilité du substrat biodégradable dans les sédiments, fait des BMFCs une source d'alimentation prometteuse pour des capteurs autonomes. En effet, ils fournissent une alimentation électrique constante, sans entretien durant une longue période de temps et sans avoir recours à l'utilisation externe de batteries. C'est un énorme avantage sur les batteries car leur remplacement tous les 2 à 4 ans peut s'avérer très coûteux, notamment dans des lieux difficiles d'accès (en eau profonde par exemple). Bien que le concept n'ait été introduit qu'en 2001 par Reimers et al., c'est la technologie biopile microbienne la plus proche d'une utilisation commerciale. Reimers et al. démontrent pour la première fois qu'il est possible d'exploiter les fonds marins pour produire de l'électricité. La puissance récoltée est de l'ordre de 10 mW par mètre carré d'électrode [150]. En 2008, Tender et al. ont alimenté une bouée météorologique d'une puissance de 18 mW durant 7 mois grâce à une biopile benthique [76]. Une autre étude montre l'utilisation d'une biopile benthique avec un compartiment anodique

fermé, pour l'alimentation de capteurs océanographiques durant 50 jours avec une densité de puissance moyenne de 44 mW/m^2 [89]. Nielsen et al. en intégrant une anode en suspension et semi fermée arrivent à une puissance de 380 mW/m^2 [90].

D'autres types de biopiles sont également enfouis dans les sédiments sans être des piles benthiques. C'est le cas pour Zhang et Angelidaki qui ont combiné une anode enfouie dans les sédiments avec une cathode-air abiotique (Figure : 1.11) [151] pour arriver à une densité de puissance de 294 mW/m^2 [91]. Cette biopile s'apparente plus aux piles dites "à cathode-air" nécessitant une membrane échangeuse de proton (PEM) entre l'anode et la cathode.

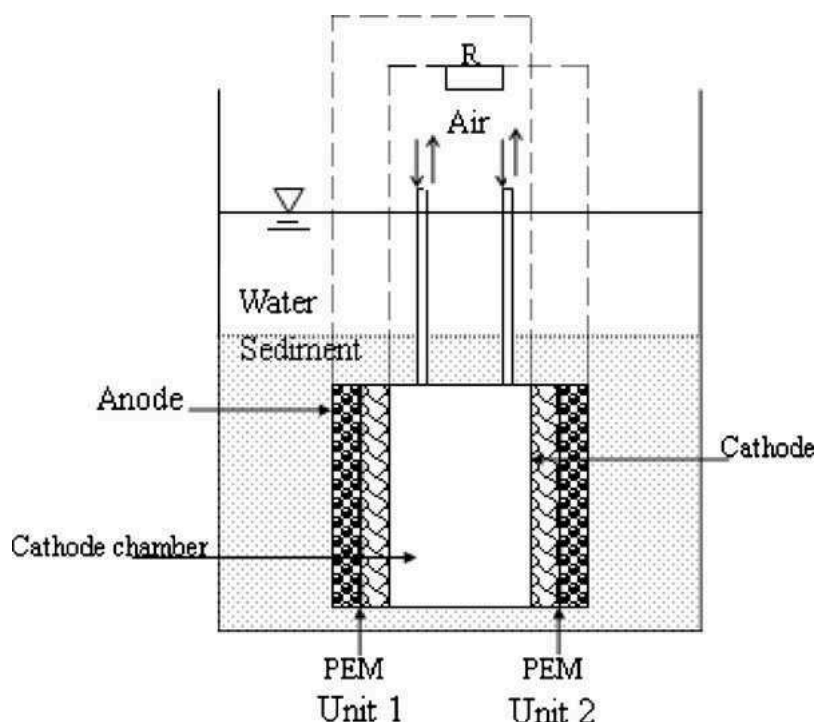


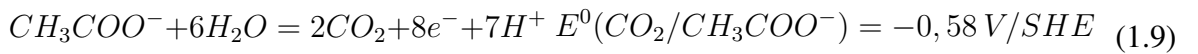
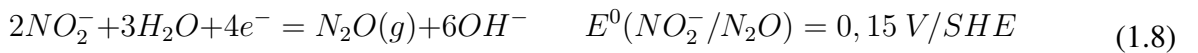
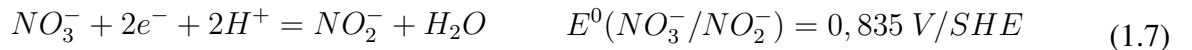
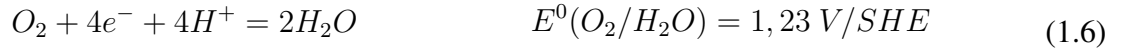
FIGURE 1.11 – Schéma du dispositif de biopile de Zhang et Angelidaki, [91], anode enfouie dans les sédiments couplée à une cathode-air.

1.2.4 Problématique des réactions de réductions à la cathode

À ce jour, l'oxygène est l'accepteur d'électrons le plus "durable" connu pour les biopiles, en raison de sa disponibilité dans l'environnement et de son potentiel redox élevé. Mais certaines caractéristiques limitent son efficacité comme accepteur d'électron. Tout d'abord, la faible solubilité de l'oxygène dans l'eau réduit sa disponibilité à l'électrode. Avec l'utilisation de cathodes-air, cette limitation de transfert de masse dans la phase liquide est atténuée [152]. Mais la concentration en dioxygène ne pourra jamais dépasser

ser la saturation de 7,8 mg/L à 25°C, en effet la cathode-air doit être recouverte par une pellicule d'eau permettant les transferts de cations et de protons. De plus, la réduction de l'oxygène dans l'eau a besoin d'être catalysée. L'utilisation de l'hexacyanoferrate ($Fe(CN)_6^{3-}$) comme médiateur redox soluble ne fonctionne pas en raison du taux faible de réoxydation du composé ferreux à l'état ferrique [153]. En s'inspirant des piles à combustibles classiques, l'ajout de platine à la cathode améliore significativement les taux de réduction de l'oxygène même à de faibles charges de l'ordre de 0,1 mg/cm^2 [154]. Néanmoins, le platine présente des inconvénients majeurs. Son coût est prohibitif et il est soumis à l'empoisonnement par les sulfures lorsqu'il est notamment utilisé dans le traitement d'eaux usées. D'autre part, la production de platine engendre de forts impacts environnementaux, il faut traiter entre 150 et 250 kg de minerai pour produire 1 g de platine [155].

Un des principaux facteurs limitant la production électrique des biopiles microbiennes est la consommation des électrons par réduction à la cathode. Différents accepteurs d'électrons offrent des potentiels redox plus ou moins intéressants énergétiquement. La réduction de l'oxygène en eau avec son potentiel redox élevé, est la réaction préférentielle à la cathode (Équation : 1.6). En l'absence d'oxygène, d'autres réactions sont possibles avec les nitrates (Équation : 1.7) ou les nitrites (Équation : 1.8). Par comparaison, l'oxydation de l'acétate en dioxyde de carbone est la référence pour les réactions anodiques (Équation : 1.9).



Cette consommation d'électrons peut être limitée par la cinétique de la réaction ou par une quantité insuffisante d'oxygène dans le milieu. La majorité des biopiles utilisent une aération mécanique (bulleur, rotor, mélangeur...) pour apporter suffisamment d'oxygène dissous dans le milieu cathodique.

1.2.5 Utilisation de micro-organismes photosynthétiques dans les biopiles microbiennes

L'intégration de micro-organismes photosynthétiques au sein de biopiles microbiennes pour aider la production électrique est en plein développement. Ces micro-organismes peuvent être utilisés de trois manières différentes : (a) comme un substrat aux producteurs d'électrons, (b) en catalysant les réactions à l'anode, (c) en catalysant les réactions cathodiques.

1.2.5.a La biomasse algale comme substrat

La plupart des bactéries sont hétérotrophes. C'est à dire que leur source de carbone est une molécule organique déjà existante comme par exemple des micro-algues. Les micro-algues par contre, sont autotrophes, leurs sources de carbone sont le dioxyde de carbone de l'air ou les ions carbonates et bicarbonates du milieu aqueux.

La biomasse algale peut servir de source d'énergie lors de la digestion anaérobie à l'anode [156]. Celle-ci peut être utilisée directement (après culture ou produit naturellement) ou sous forme de matière sèche. En 2008, Strik et son équipe [111] ont connecté un photobioréacteur⁷ à une biopile microbienne. Celui-ci fournit la biomasse algale comme substrat anodique. De l'électricité est produite mais l'efficacité reste faible avec 2,8 % d'efficacité coulombique (rendement faradique).

Les cyanobactéries (anciennement appelées algues bleues-vertes), naturellement présentes dans les milieux pollués et eutrophes sont utilisées par Yuan [157] dans une biopile à cathode air. Les cyanobactéries d'origine naturelle ajoutées dans le milieu anodique sont consommées par les bactéries anaérobies présentes à l'anode. De plus, les toxines (microcystines) produites par les cyanobactéries sont également consommées à plus de 90 %.

De la matière sèche issue de micro-algues peut également être ajoutée au milieu anodique. La micro-algue *Scenedesmus* utilisée comme substrat mélangée à la boue a permis une augmentation de la densité de puissance [158]. Dans une pile simple compartiment, la production d'électricité à partir de matière sèche issue de deux espèces différentes est comparée. La biomasse de *Chlorella vulgaris* (micro-algue) permet de récupérer plus d'énergie qu'avec la macro-algue *Ulva lactuca* [159].

7. Système assurant la production de micro-organismes photosynthétiques en suspension dans l'eau et sous éclairage.

1.2.5.b Des micro-organismes photosynthétiques comme catalyseur à l'anode

L'utilisation de biofilms mixtes contenant un ensemble de micro-organismes dont certains phototrophes⁸ aérobies ou anaérobies passe par une compréhension plus approfondie de leurs rôles ainsi que leurs identifications. Certaines bactéries sont phototrophes et anaérobies. C'est par exemple le cas de la bactérie *Rhodopseudomonas palustris* qui a été isolée d'un biofilm anodique et qui montre une grande capacité dans le transfert direct d'électrons vers l'anode [160].

L'équipe de Chandra et Subhash [161] a montré que lors de l'utilisation d'un mélange de micro-algues au sein de la boue dans le milieu anodique, l'oxygène dissous limite les performances de la biopile microbienne. Une autre de leurs études [162] montre qu'en utilisant un mélange de micro-organismes phototrophes aérobies et anaérobies, la génération d'électricité est plus importante à la lumière qu'à l'obscurité malgré l'augmentation de la concentration en dioxygène dissous à l'anode. Cela serait dû à la présence en plus grand nombre des phototrophes anaérobies gardant leurs conditions anaérobies dans leurs micro-environnements autour de l'anode.

L'analyse microbienne d'une étude menée par Badalamenti et al. en 2013 [163] révèle que la famille des *chlorobi*, bactérie verte sulfureuse anaérobie est la famille dominante des photoautotrophes du biofilm anodique. Elles utilisent des ions sulfures, de l'hydrogène ou des ions ferreux comme donneurs d'électrons et produisent du soufre élémentaire. Des bactéries électroactives non phototrophes comme *Geobacter* ont également été retrouvées. Ces résultats suggèrent que les bactéries phototrophes jouent un rôle clé dans la production d'électricité au sein des biopiles microbiennes.

D'autres relations comme la syntrophie⁹ existent entre algues et bactéries. Par exemple, la bactérie électroactive *G. sulfurreducens* peut utiliser du formate produit par une algue verte *C. reinhardtii* [164]. Ces relations sont également montrées par des monocultures de *Chlorobium* (bactéries photosynthétique) et de *Geobacter* (bactérie électroactive) et une coculture des deux [165].

8. Qui utilisent la lumière par photosynthèse pour en récupérer de l'énergie. Le terme photoautotrophe ajoute l'information que le micro-organisme utilise le CO_2 comme source de carbone

9. La syntrophie est une relation mutualiste établie lors d'une co-culture de deux espèces et au cours de laquelle chaque espèce produit un élément nutritif essentiel au développement de l'autre. La syntrophie ne doit pas être confondue avec la symbiose qui est la vie en association étroite de deux ou plusieurs organismes dissemblables.

1.2.5.c Des micro-organismes photosynthétiques aidant les processus cathodiques

L'ajout de micro-organismes photoautotrophes dans le milieu cathodique (Figure : 1.12) permet plusieurs avantages : (i) la production de dioxygène, (ii) la consommation du dioxyde de carbone, (iii) la production de biomasses valorisables ou (iv) la dépollution d'effluents.

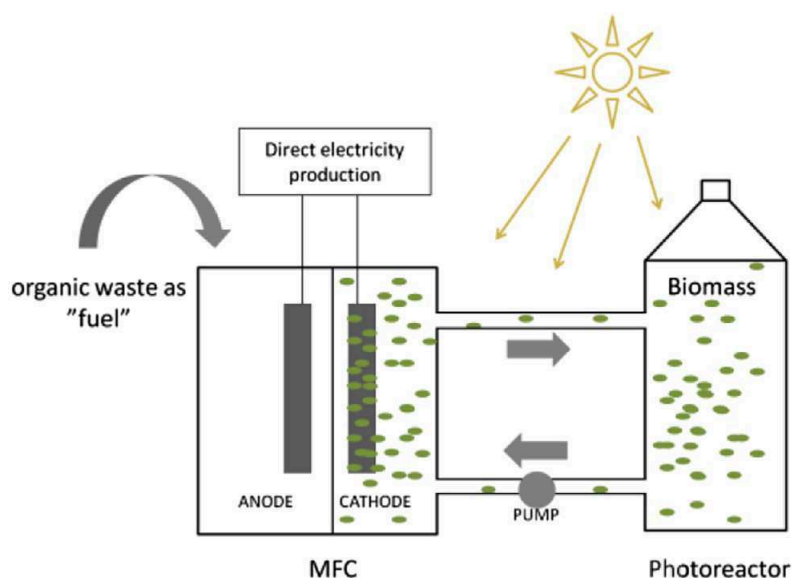


FIGURE 1.12 – Exemple d'une pile à combustible microbienne à double compartiment, avec une cathode biotique reliée à un photoréacteur [166].

(i) Production de dioxygène Pour qu'une pile microbienne fonctionne, une différence de potentiel est nécessaire entre les deux électrodes (anode et cathode). La concentration en dioxygène peut aller jusqu'à 20 mg/L , ce qui est comparable et même plus important qu'avec une aération mécanique [114, 167, 168]. Les résultats de différentes équipes montrent que la génération de courant dans des biopiles peut être stimulée par l'éclairage de micro-organismes photosynthétiques présents dans le milieu cathodique. De plus, les variations de la concentration en dioxygène simultanément à celles de la production d'électricité montre bien l'effet bénéfique de la production d'oxygène par photosynthèse [69, 114, 166, 167, 169, 170].

Par des études avec des cultures pures de micro-algues (*C.vulgaris* par exemple), il est clairement identifié que les micro-organismes photosynthétiques fournissent de l'oxygène à la cathode et que cet oxygène est réduit en accepteur d'électrons [167, 171]. Il est également intéressant d'examiner si ces micro-organismes phototrophes ont plus de fonctions que juste l'apport en oxygène au milieu, comme être un biocatalyseur de

la réduction de l'oxygène. E.E. Powell en 2009 a conclu dans son étude que *C.vulgaris* pouvait agir comme un accepteur d'électrons en présence d'un médiateur (le bleu de méthylène) [172]. Cai et al. montrent pour la première fois qu'un micro-organisme phototrophe, la cyanobactérie *Microcystis aeruginosa* IPP catalyse la réaction cathodique [173]. La biocathode photosynthétique augmente la densité de courant de 245% par rapport à l'utilisation d'une cathode identique mais abiotique.

(ii) Consommation de dioxyde de carbone Le dioxyde de carbone est la source carbonée pour les micro-organismes photosynthétiques et le procédé de photosynthèse implique la réduction du dioxyde de carbone. Les piles à combustibles microbiennes avec une biocathode photosynthétique peuvent donc “fixer” du CO_2 .

Le dioxyde de carbone peut provenir d'une source extérieure (usines, combustion d'énergies fossiles...) et ainsi diminuer l'impact carbone de l'industrie [174]. Le CO_2 peut également provenir du compartiment anodique de la pile à combustible microbienne, c'est le cas de l'étude réalisée par Wang et al. [133]. Dans cette “microbial carbone capture cell”, tout le CO_2 gazeux généré à l'anode est injecté et absorbé par la cathode pour la croissance des micro-algues *C.vulgaris*.

(iii) Production de biomasses valorisables Par la photosynthèse, la biomasse de micro-organismes photosynthétiques croît. Cette biomasse peut être utilisée dans la production d'énergie (biodiesel, éthanol, hydrogène, méthane...) ou de composés à valeurs ajoutée (compléments alimentaire, pigments, molécules pharmaceutiques...) [74, 175, 176]. Les informations données dans les études sont principalement sur la quantité de la biomasse algale en suspension dans le milieu aqueux.

La plus forte concentration en micro-algues a été obtenue dans une biopile benthique avec 4060 mg.L^{-1} mais la concentration initiale également élevée (3500 mg.L^{-1}) peut expliquer cette valeur [177]. Dans une biopile à deux compartiments, la concentration la plus importante est 2800 mg.L^{-1} . Le temps de rétention hydraulique affecte la concentration en biomasse. Un important temps de rétention (>10 jours) accumule plus de biomasse. Par exemple pour des biopiles en mode fed-batch¹⁰ en fonctionnement durant plus de dix jours, la biomasse algale produite est supérieure à 300 mg.L^{-1}

10. Une culture en continu-discontinu, dite de type fed-batch est discontinuée, sans soutirage et alimentée en continu par un milieu nutritif. Le volume du bioreacteur varie continuellement. Le fed-batch permet un gain de temps, une augmentation de productivité et une possibilité de modification du milieu en cours de culture. Ce mode de culture est utilisé lorsque l'on veut optimiser l'apport d'un nutriment susceptible d'avoir un effet retardateur sur la croissance.

[69, 178, 179]. Alors qu'un système fonctionnant en continu et avec un temps de rétention de 3 jours ne produit que 128 mg.L^{-1} de biomasse [114].

Xiao et al. ont fait une estimation énergétique de l'énergie produite par leur biopile ($0,012 \text{ kWh/m}^3$), de l'énergie potentielle présente dans la biomasse des micro-algues ($0,081 \text{ kWh/m}^3$) et de celle consommée dans le fonctionnement du dispositif (pompage : $0,011 \text{ kWh/m}^3$ et aération : $0,057 \text{ kWh/m}^3$) [114]. Le système est donc potentiellement producteur d'énergie avec un total positif de $0,016 \text{ kWh/m}^3$. Néanmoins, les auteurs admettent ne pas prendre en compte l'énergie nécessaire au processus d'extraction des molécules dans les cellules algales.

La récolte d'énergie issue de biomasse algale produite dans les systèmes de piles à combustible microbiennes reste un challenge important.

(iv) Dépollution d'effluents Bien que la croissance de micro-algues alimentées par de l'eau usée peut permettre à la fois l'élimination de contaminants et la production de biomasse [180], dans la plupart des PCM avec une cathode photosynthétique, l'eau usée naturelle ou synthétique n'est introduite que dans le compartiment anodique. La corrélation entre dépollution et présence de micro-organismes photosynthétiques n'est donc pas bien étudiée.

Certaines études suivent néanmoins les concentrations en matière organique, en azote et en phosphore. C'est par exemple le cas de Xiao et al. [114] ou de Zhang et al. [177]. Dans le cas de l'équipe de Xiao, leur dispositif IPB (pour Integrated Photo-bioelectrochemical) permet une diminution en azote de 96% et en phosphore de 55% dans le compartiment cathodique. La matière organique est quant à elle consommée à l'anode à hauteur de 92%. L'eau transite de l'anode vers la cathode à travers la membrane échangeuse de cations (Figure : 1.13).

Les micro-algues *Chlorella vulgaris* ensemencées par Zhang et al. dans l'eau surnageante montrent une efficacité de dépollution pour la matière organique, l'azote et le phosphore de respectivement de 99,8%, 87,6% et 69,8%.

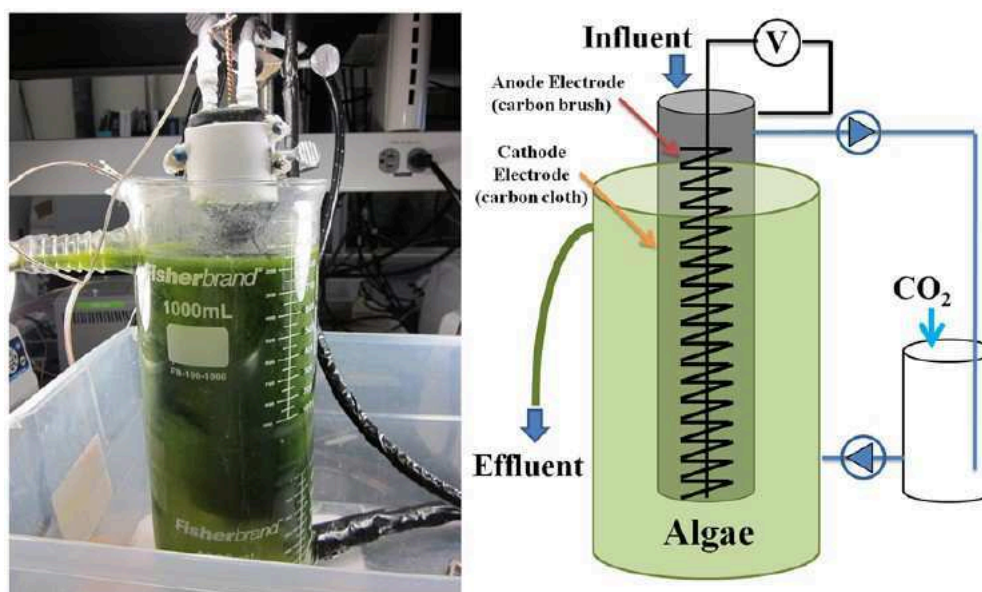


FIGURE 1.13 – Dispositif et son schéma du système photobioélectrochimique intégré [114], anode en brosse de carbone séparés de la cathode par une membrane échangeuse de cations. Le milieu cathodique estensemencé avec la micro-algue *Pseudokirchneriella subcapitata*.

1.3 Valorisation de l'énergie produite par les PCM

L'utilisation de l'électricité produite par les piles à combustibles microbiennes se heurte à la problématique des faibles tensions et intensités. Il existe différentes technologies et techniques permettant d'augmenter les tensions et intensités de l'électricité afin de prévoir son utilisation. Cette partie discute des différents systèmes et montages qui peuvent être mis en place.

1.3.1 Récupération d'énergie basse tension

La récupération ou le grappillage d'énergie "propres" (connu sous le nom "energy harvesting" en anglais) est le processus permettant d'extraire de l'énergie à partir de sources externes (solaire, éolienne, vibratoire, cinétique, chimique...), puis de la stocker pour au final permettre un fonctionnement autonome de dispositifs à faible consommation (comme des capteurs de mesures). Pour résumer, il s'agit de toutes les techniques permettant d'exploiter des sources d'énergies faibles, diffuses, présentes quasiment partout, et essentiellement gratuites. Par exemple, des gradients de température existent

dans le fonctionnement de tous les moteurs à combustion ou entre l'intérieur et l'extérieur de bâtiments. Dans les zones urbaines, est également présente une grande quantité d'énergie électromagnétique (ondes wifi, radio ...) qui peut être récupérée par des applications de type rectenna [181]. Ce sont des processus d'alimentation électrique idéals en substitution de batteries là où leur remplacement serait impraticable, dangereux ou tout simplement cher. Les deux principaux avantages sont, d'une part au niveau écologique puisque l'utilisation de batteries chimiques n'est plus nécessaire et d'autre part au niveau de l'agrément d'utilisation, le temps de charge est enlevé et l'absence d'orifices pour le passage de câbles est un plus. La plupart des dispositifs de récupération d'énergie ne génère que très peu de puissance (de l'ordre du μW). Une amplification est donc nécessaire pour pouvoir utiliser cette électricité. L'actuel engouement pour cette production d'énergie dite "propre" se situe surtout pour l'alimentation de réseaux de capteurs que ce soit au sein des habitations, de constructions ou dans les milieux naturels. Cette énergie permet d'alimenter ces capteurs, de garder en mémoire les informations ou bien de les transmettre par le biais de méthodes sans fils.

1.3.2 Power management system (PMS)

De par la dépendance aux conditions environnementales, la production électrique de ces sources d'énergie est très aléatoire et rend donc difficile l'alimentation de dispositif de mesures de façon continu. De plus, les niveaux d'énergies et de tensions récupérés ($< 1V$) ne permettent pas d'alimenter directement ces dispositifs. Un système de gestion d'énergie (PMS) est donc parfois utilisé pour rendre exploitable cette énergie et élever la tension à des niveaux acceptables permettant ainsi l'alimentation de matériels de types capteurs à distance par exemple.

Le PMS doit gérer la récupération d'énergie, son stockage (condensateurs, supercondensateurs) et contrôler intelligemment la distribution de l'électricité (tension et courant) entre le capteur et les sous-systèmes [181]. Les PMS sont des circuits électroniques composés de condensateurs, de pompes de charge, de convertisseurs, de diodes, des commutateurs de puissance ... ayant pour fonction la récupération de l'énergie des PCM pour la rendre utilisable.

Chaque équipe de recherche qui travaillent sur les PCM et sur l'utilisation de l'énergie produite, présente des PMS [89, 149, 182, 183, 184, 185] avec des architectures identiques (Figure : 1.14) : des convertisseurs DC/DC chargeant un dispositif de stockage d'énergie (condensateurs, ultracapacitor), une pompe de charge pour redémarrer automatiquement le système et un contrôleur numérique pour la gestion du stockage

ainsi que pour l'utilisation de l'énergie. L'électricité est ensuite utilisée de façon intermittente (charge et décharge des condensateurs).

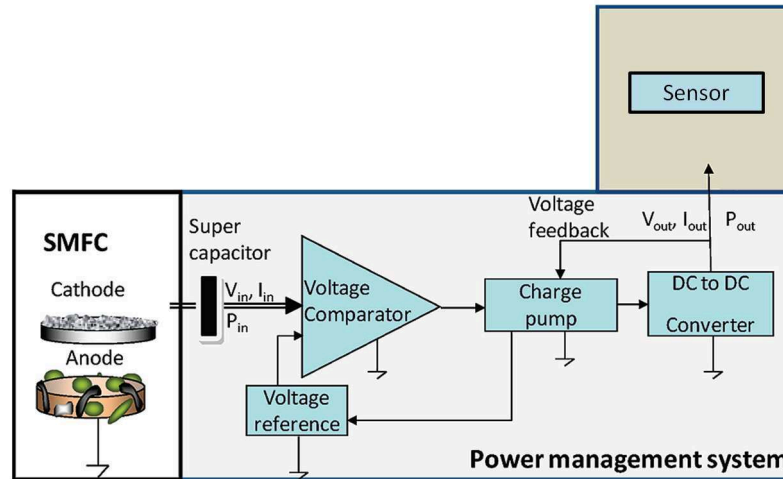


FIGURE 1.14 – Schéma de fonctionnement de PMS [186].

La plupart des PMS développés ne sont pas autonomes. Ils nécessitent un apport externe d'énergie au démarrage et pour alimenter le circuit électronique. Les deux facteurs clés pour le développement de PMS autosuffisants sont les stratégies de récupération et la réduction de la consommation des circuits électroniques. La recherche du point de puissance maximale (maximum power point tracking, MPPT en anglais) est une solution possible pour augmenter l'énergie récoltée en temps réel [181]. Les PCM sont des systèmes dynamiques de production d'électricité, leurs résistance interne et courbe de puissance varient au cours du temps dues aux changements de l'activité microbienne et des paramètres opératoires (concentration en substrat, pH, température ...). Les techniques de MPPT permettent de déterminer et de suivre la puissance maximale de PCM en temps réel [187, 188, 189, 190]. Les principaux défis restent l'optimisation des designs que ce soit pour augmenter l'efficacité de la récupération énergétique, ou pour diminuer les coûts.

1.3.3 Convertisseurs DC/DC

Différentes sources d'énergies dites de grappillage, ou harvesting utilisent des dispositifs de conversion DC/DC à très faible consommation, notamment dans le cas de piles à combustible microbiennes [191, 192, 193]. Ce genre de dispositif doit être optimisé en termes d'efficacité énergétiques et d'autonomies. Le transfert d'énergie entre

la source (PCM) et la charge (capteurs par exemple) doit être réalisé avec le meilleur rendement possible [194].

Si la tension délivrée par la micro-source est insuffisante, le fonctionnement du convertisseur DC/DC nécessite l'utilisation d'une source d'énergie auxiliaire ou d'un système d'amorçage pour son démarrage. Différentes aides extérieures au démarrage existent. Parmi elles les micro-batteries rechargeables [195], des capacités préchargées [196] ou des micro-sources d'énergies secondaires [197].

D'autres types de systèmes sont dit autonomes au démarrage. L'autonomie signifie que le système ne nécessite aucune source d'énergie auxiliaire au démarrage et doit fonctionner à son régime permanent sans aide extérieure. Des solutions au démarrage autonomes et à de faibles niveaux de tension ($<1V$) existent [194] mais ne sont pas optimisés pour le comportement des PCM.

Un oscillateur intégré, fonctionnant avec une faible tension d'entrée peut être utilisé. Cet oscillateur génère une tension en créneaux permettant la commande du convertisseur DC-DC. La tension de seuil des transistors impose la tension minimale d'alimentation du circuit. Une tension d'alimentation trop faible entraîne une chute des performances nominales puis si elle continue de baisser, à un non fonctionnement du dispositif. Une solution est de diminuer la tension de seuil des transistors [194]. Un autre est l'utilisation d'oscillateurs en anneaux [198].

Les convertisseurs faibles tension à base d'oscillateurs harmoniques ont le même principe de base que ceux en anneaux. Cependant l'intérêt majeur est qu'il est possible d'obtenir une tension continue d'amplitude plus importante en redressant le signal harmonique [188].

Salah-Eddie Adami et al. au sein du laboratoire Ampère de Lyon a mis au point l'association d'un convertisseur résonnant de démarrage (oscillateur harmonique d'Armstrong [199]) avec un convertisseur flyback fonctionnant en mode de conduction discontinu [194]. Le convertisseur résonnant permet d'une part, le démarrage à de faibles tensions ($\sim 200mV$) et d'autre part d'élever cette tension afin d'atteindre la tension de seuil minimale nécessaire au démarrage des transistors ($\sim 1V$) et donc au démarrage du convertisseur principal Flyback. Ce convertisseur résonnant ne fonctionne uniquement que durant la phase de démarrage pour éviter de dégrader le rendement énergétique global du système de récupération d'énergie (son rendement oscille autour de 30-50 % selon la source d'énergie). Durant le régime permanent seul le convertisseur flyback fonctionne et permet d'atteindre des tensions beaucoup plus élevées ($\sim 15V$ à vide) avec un rendement proche de 85 % (Figure : 1.15). En partenariat avec le laboratoire Ampère,

nous utiliserons ce matériel lors d'essai avec nos piles à combustibles microbiennes (Partie 5.3).

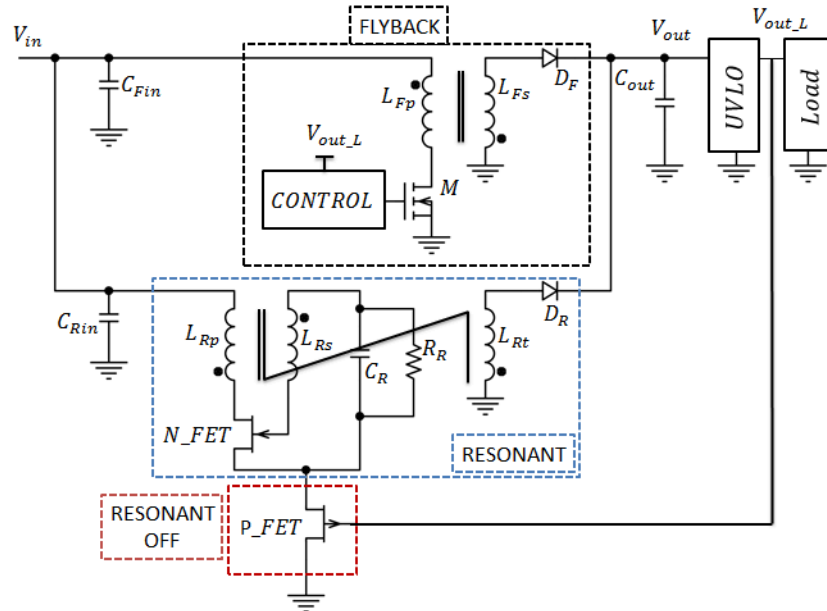


FIGURE 1.15 – Circuit de couplage (structure semi-indépendante)[194].

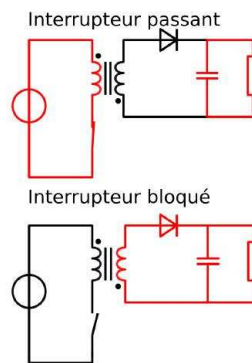


FIGURE 1.16 – Schéma du principe de fonctionnement des convertisseurs flyback.

Un convertisseur Flyback est une alimentation à découpage. Son fonctionnement peut être divisé en deux étapes suivant l'état de l'interrupteur principal (appelé "M" sur la figure 1.15). Dans l'état passant (interrupteur fermé) (Figure : 1.16, haut), le primaire du transformateur est relié directement à la source de tension d'entrée. La tension aux bornes du secondaire est négative (convention récepteur), bloquant ainsi la diode. C'est le condensateur de sortie qui fournit l'énergie demandée par la charge. Dans l'état bloqué (interrupteur ouvert) (Figure : 1.16, bas), l'énergie stockée dans le transformateur

est transférée à la charge. Cet interrupteur nécessite une tension de seuil minimale d'environ 1V pour fonctionner correctement. Cette tension est fournie par le bloc appelé "control" sur la figure 1.15 qui est composé d'un oscillateur (TS3001 – Touchstone) permettant de faire varier la fréquence du signal délivré ayant pour conséquence de pouvoir faire fonctionner le système au MPP. Cet oscillateur est alimenté par la tension de sortie V_{out_L} . En régime transitoire cette tension est délivrée par le convertisseur résonnant (bloc "resonnant" sur la figure 1.15) et en régime permanent par le Flyback. De ce fait, le système ne nécessite pas de source extérieure d'alimentation et est donc complètement autonome.

1.3.4 Montage multi-piles

Dans le but d'augmenter les performances de piles, certaines recherches s'orientent vers l'augmentation des surfaces des électrodes [87, 200, 201] qui est équivalent à la mise en parallèle de plusieurs piles [202]. Ren et al. montrent qu'en reliant plusieurs électrodes entre elles (piles connectées en parallèles) (Figure : 1.17), les puissances s'ajoutent. Ce comportement se retrouve dans les deux cas où les différentes piles sont individuelles ou hydrauliquement connectées [201]. La liaison en parallèle permet d'additionner les courants mais pas les tensions.

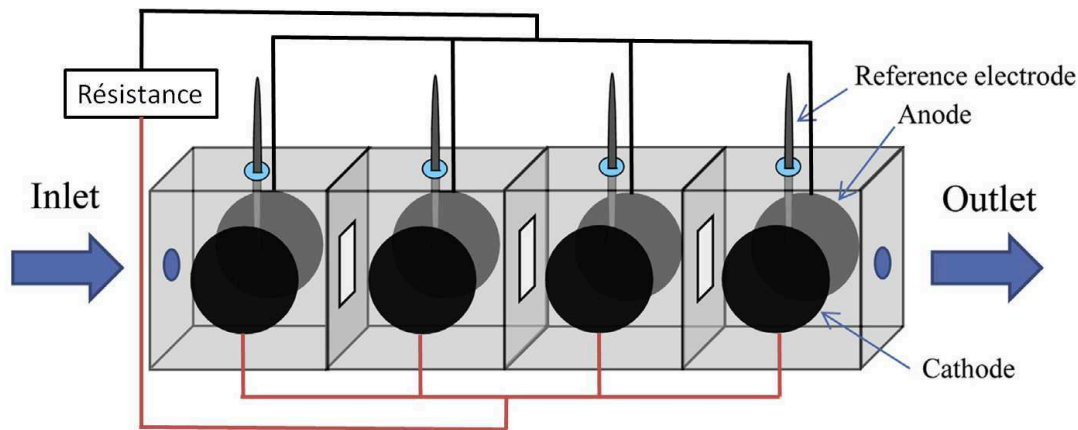


FIGURE 1.17 – Schéma des quatre piles reliées hydrauliquement et connectées en parallèles ([201]). Les piles peuvent être séparées les unes des autres en fermant les ouvertures.

L'utilisation pratique de l'énergie produite par les PCM exige des moyens afin d'augmenter les tensions. L'association de plusieurs générateurs en série permet l'addition de

leurs tensions [203, 204, 205]. Cette élévation de la tension d'entrée de convertisseur permet d'éliminer la partie circuit oscillant ce qui rend l'architecture de récupération plus simple (avec moins de contraintes et de meilleurs rendements). Peter Aelterman et son équipe augmentent la tension et le courant en mettant plusieurs unités de PCM en série et en parallèle mais non reliées hydrauliquement entre elles [87].

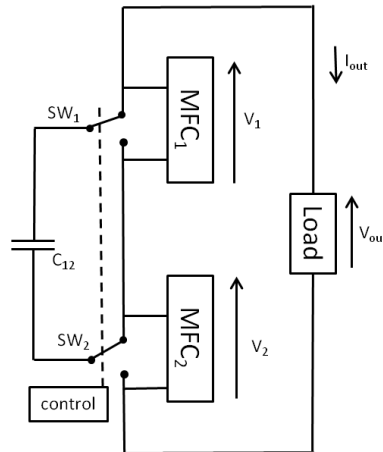


FIGURE 1.18 – Schéma du circuit “switched-capacitor” [206].

Un des problèmes majeurs est le risque d'inversion des polarités lors des liaisons en série de plusieurs PCM [205, 207]. Différentes techniques sont proposées pour éliminer ce risque : en utilisant le MPPT de chaque pile [207], ou un circuit d'équilibrage de type “switched-capacitor” permettant en plus d'équilibrer les tensions de toutes les cellules de l'association [206] (Figure : 1.18). En effet, l'activité microbienne étant très sensible aux conditions environnementales et expérimentales, la puissance en sortie des bio-piles peut sensiblement varier. En général, les performances sont limitées par la pile la plus faible (non uniformité entre piles). En plus du circuit “switched-capacitor” qui transfère l'énergie depuis les PCMs fortes vers les faibles pour équilibrer les tensions [206], une solution serait la connexion de chaque pile à un PMS indépendant puis d'utiliser les piles selon les besoins [202]. Il est toujours nécessaire d'utiliser des PMS lors d'association de piles en série et en parallèle.

Winfield et al. ont montré la présence d'importantes pertes de tensions lorsque plusieurs piles en séries sont reliées hydrauliquement entre elles [208]. En effet, toutes les électrodes baignent dans le même milieu et sont connectées ioniquement [202]. Pour éviter ces pertes, Winfield et al., proposent de maintenir une grande distance entre les piles en utilisant par exemple des conceptions tubulaires ou en spirales.

Chapitre 2

Matériels et méthodes

2.1 Caractéristiques des eaux des milieux d'étude

Tous les milieux d'étude ont été choisis en Guyane Française. Le premier critère de sélection est basé sur la volonté d'obtenir un panel d'eaux usées de nature différente mais issues d'activités anthropiques :

- Une eau usée domestique, issue d'habitations, prélevée dans la Lagune de Morne-Coco sur la commune de Rémire-Montjoly.
- Une eau usée d'industrie laitière, prélevée dans la station d'épuration de la société SOLAM sur la commune de Macouria.
- Une eau usée d'industrie de peinture, prélevée dans l'usine NIKKAL sur la commune de Cayenne.
- Une eau usée et lisier de ferme laitière, prélevée dans la ferme de Lait-Quateur sur la commune de Macouria.

Par la suite, riches de résultats expérimentaux, une sélection plus fine est réalisée en fonction de la possibilité de réalisation (facilité et faisabilité) des expériences suivantes en laboratoire mais aussi directement sur le terrain.

2.1.1 Lagune de dépollution d'eau urbaine

La lagune de Morne-Coco est située aux coordonnées 4,901602° Nord et 52,289415° Ouest, sur la commune de Rémire-Montjoly en Guyane Française (Figure : 2.1). Cette lagune est divisée en deux circuits d'épuration, pouvant traiter 7000 Équivalent Habitant (EH) d'eaux usées domestiques. Les débits d'entrées sont en moyenne de $760 \text{ m}^3/\text{j}$, variant fortement en fonction de la saison. Le temps de séjour de l'eau dans cette lagune

est estimé à une vingtaine de jours. C'est une durée particulièrement courte comparée à celles des lagunes en France métropolitaine (climat tempéré) dont la durée varie entre 60 et 90 jours [209, 210]. Cette importante différence peut être expliquée par le climat équatorial en Guyane. La luminosité et la température de l'air y sont bien plus importantes, les activités bactériennes et algales sont donc augmentées. Cette augmentation de la consommation des polluants par les bactéries et micro-algues ainsi que l'oxygénation plus importante de la colonne d'eau permettent de réduire le temps de séjour de l'eau dans les bassins de lagunage.

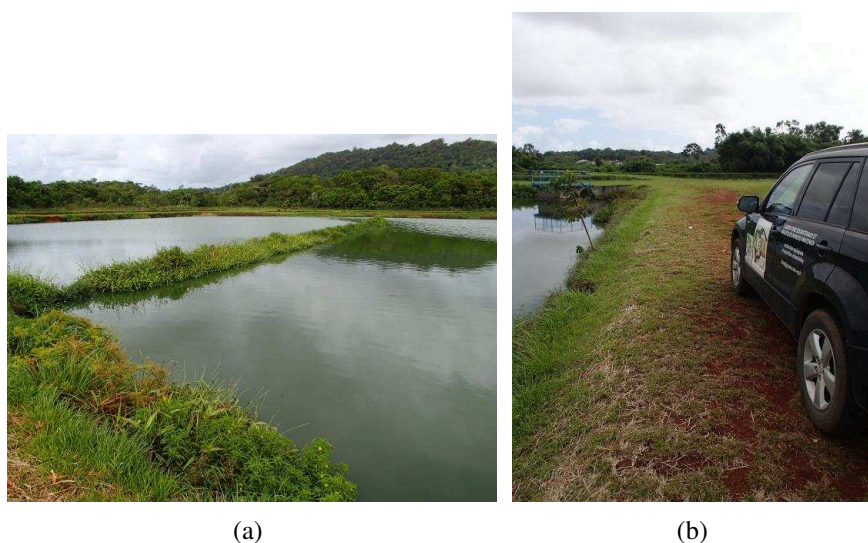


FIGURE 2.1 – Photographies de la lagune de Morne-Coco, Rémire-Montjoly, Guyane Française, Mai 2014.

La particularité du traitement d'effluents par lagunage est la séparation du milieu en deux compartiments distincts. D'une part, le fond de la lagune et les sédiments sont en milieu anaérobie, privés d'oxygène, d'autre part la présence de micro-algues dans la colonne d'eau permet une oxygénation et donc un milieu aérobie, riche en oxygène [211].

2.1.2 Industrie laitière

Cette usine est située sur la commune de Macouria en Guyane Française aux coordonnées 4,925301° Nord et 52,456367° Ouest. La SOLAM, Société Laitière de Macouria, produit des jus de fruits et des produits laitiers. Elle possède sur son site industriel

un bassin d'épuration des eaux aérées couplé à un bassin de lagunage. Les eaux traitées sont celles des différents processus de fabrication, de nettoyage mais aussi des sanitaires. Ce site de prélèvement est intéressant de part la nature des effluents riches en matière organique et de la technique d'épuration favorisant l'aération. D'autre part, ce type de traitement aéré n'est pas courant sur le territoire guyanais.

2.1.3 Usine de peinture

La société Nikkal, spécialiste de la peinture "tropicalisée", conçoit et fabrique ses produits directement en Guyane (coordonnées 4,900716° Nord et 52,328077° Ouest). Leurs eaux usées sont celle de nettoyage de cuves de fabrication de peinture et de l'usine. Elles sont conservées dans une fosse où se déposent au fond par gravité toutes les particules. L'eau est très riche en matière organique mais faible en ammonium, nitrate et phosphate [212].

2.1.4 Ferme laitière

Les activités de la ferme de Lait-Quateur consiste en un élevage extensif de vaches laitières (Coordonnées 5,019983° Nord et 52,531472° Ouest). C'est à dire que les animaux pâturent et ne sont pas en stabulation (en permanence dans un bâtiment). La ferme ne possède donc pas de fosse à lisier. La ferme de Lait-Quateur ne disposant pas de fosse pour son fumier et ses eaux usées, les prélèvements sont réalisés sur des tas de fumier et ses eaux de ruissellement proches de la stabulation des animaux.

Toutefois, trois différents prélèvements sont effectués :

- Fumier et eau de ruissellement.
- Eau de rinçage de la trayeuse : comprenant les résidus de lait et l'eau du réseau.
- Eau de lavage de la trayeuse : comprenant les résidus de lait et les produit de nettoyage alcalin de type eau de Javel.

2.2 Détermination des caractéristiques des milieux aqueux

2.2.1 Demande Chimique en Oxygène

La demande chimique en oxygène (DCO) permet d'apprécier la concentration en matières organiques et minérales, dissoutes ou en suspension dans l'eau. On mesure la quantité d'oxygène (en mgO_2/L) nécessaire à leur oxydation chimique totale. L'oxydation se fait à chaud, en milieu acide et avec un excès d'oxydant. Au bout de 2 heures de

chauffage à 150°C, la DCO représente quasiment tout ce qui est susceptible de consommer de l'oxygène dans l'eau (sels minéraux, composés organiques). C'est une technique plus facile, plus rapidement mesurable et avec une meilleure reproductibilité que la voie biologique (DBO). La DCO est systématiquement utilisée pour caractériser un effluent. La méthode d'oxydation au dichromate de potassium (COD Vario, Tintometer GmbH) est utilisée. Les échantillons subissent une pré-filtration à 0,45 μm grâce à des filtres seringue au PTFE.

2.2.2 Dosage des indicateurs normatifs

Les indicateurs suivis ont été choisis afin de répondre aux normes de dépollution des eaux résiduaires ¹.

Les échantillons d'eau sont filtrés par des membranes GFF (Glass microfiber filter) de WhatmanTM avant d'être analysés. Ils sont ensuite conservés à -18°C dans des flacons en plastique (polypropylène). Les nutriments (nitrate, ammonium et phosphate) sont dosés automatiquement avec l'auto-analyseur Technicon (devenu Bran+Luebbe) dans les locaux du Laboratoire des Moyens Analytiques (LAMA) du Centre IRD de Cayenne.

L'invention de l'analyse en flux continu segmenté (SFA) est généralement attribuée à Skeggs en 1957 [213]. La technique a été commercialisée par la firme Technicon avec les "AutoAnalyzer" dans les années 1960. Le nitrate est dosé après réduction en nitrite. Le nitrite ainsi formé est dosé selon la méthode colorimétrique classique de Benschneider et Robinson de 1952 [214]. La méthode de dosage de l'ammonium repose sur la réaction de Berthelot, dite au bleu d'indophénol et celle du phosphate sur la technique de Murphy et Riley de 1962 [215] du bleu phosphomolybdique. Les différents nutriments sont analysés séparément. Un passeur d'échantillons est utilisé. Entre chaque échantillon, l'échantillonneur prélève de l'eau de rinçage [216].

Le matériel et les protocoles de routine au sein du laboratoire LAMA sont optimisés pour des techniques adaptées à l'eau de mer. Les gammes étalons ainsi que les échantillons sont donc dilués dans un milieu NaCl à 25g/L.

1. La norme indique le suivi de l'azote global (NGL) qui est la somme de l'azote organique (protéines), ammoniacal (ammonium), nitreux (nitrite) et nitrique (nitrate). L'azote total de Kjeldhal (NTK) quantifie la fraction réduite de la pollution azotée (organique et ammoniacal). Sans l'azote sous forme organique, la quantité d'azote totale est sous évaluée.

2.2.2.a Dosage des nitrates

Le nitrate est dosé après sa réduction quantitative en nitrite. La réduction est effectuée en milieu hétérogène par contact avec du cadmium “amalgamé” au cuivre, technique peu sensible à l’effet de sel [217]. Le nitrite formé est ensuite dosé selon la méthode colorimétrique de Benschneider et Robinson [214] issu de la réaction de Griess. La réduction du nitrate en nitrite puis le dosage du nitrite sont réalisés automatiquement en série. La méthode dose donc en réalité la somme “nitrate + nitrite”.

Le principe de base est la réaction de Griss où le nitrite réagit avec une première amine aromatique pour former un diazoïque (Équation : 2.1) qui est ensuite couplé à une seconde amine aromatique pour produire le colorant rose (Équation : 2.2) détecté à 543 nm de longueur d’onde. Benschneider et Robinson [214] ont optimisé cette réaction avec une version dans laquelle la sulfanilamide réagit tout d’abord avec le nitrite en milieu acide (Équation : 2.1), puis le diazoïque avec le N-naphtyl-éthylènediamine (Équation : 2.2).

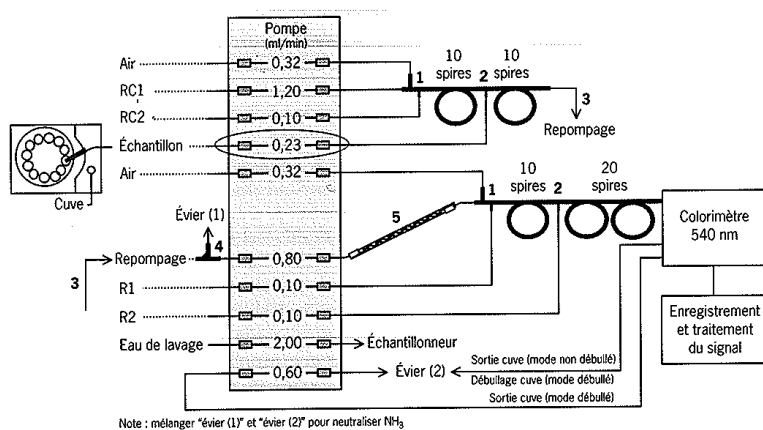
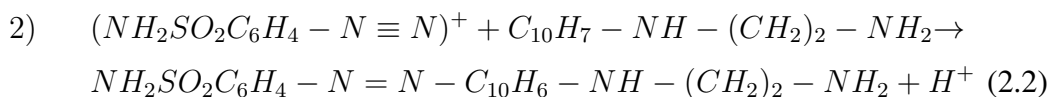
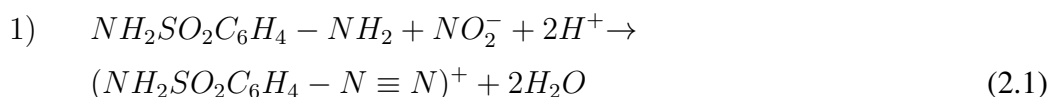


FIGURE 2.2 – Circuit analytique pour le dosage automatique du nitrate au Technicon [216]. Réactif de réduction 1 (RC1) : Solution de chlorure d’ammonium. Réactif de réduction 2 (RC2) : Solution d’hydroxyde de sodium. Réactif 1 (R1) : Solution de sulfanilamide. Réactif 2 (R2) : Solution de N-naphtyl-éthylènediamine.

2.2.2.b Dosage de l'ammonium

On mesure ici la somme des deux formes ammoniacales en équilibre dans les eaux, l'ammoniac (NH_3) et l'ammonium (NH_4^+). L'ammonium est néanmoins la forme majoritaire au pH de la plupart des eaux naturelles [216]. La méthode repose sur la réaction de Berthelot, au bleu d'indophénol [218] [219]. Elle mesure l'ammoniac NH_3 total sous toutes ces formes. En milieu basique, en présence de chlore (hypochlorite), l'ammoniac forme une monochloramine qui réagit ensuite avec deux molécules de phénol pour former le bleu d'indophénol absorbant à 630 nm (Équation : 2.3). La réaction est catalysée à l'aide de nitroprussiate (NP) et portée à 80°C. Le citrate présent dans la solution de citrate-nitroprussiate empêche la précipitation des hydroxydes de magnésium et de calcium.

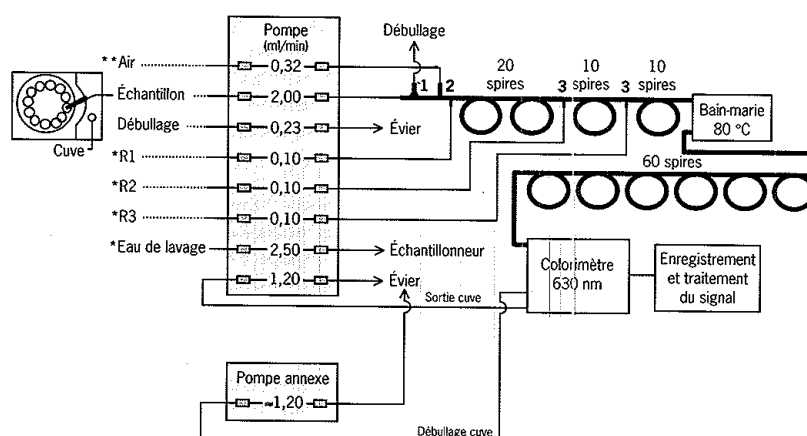
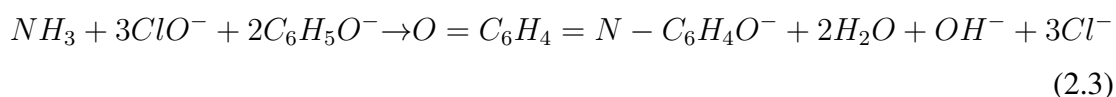


FIGURE 2.3 – Circuit analytique pour le dosage automatique de l'ammonium au Technicon [216]. Réactif 1 (R1) : Solution de citrate-nitroprussiate. Réactif 2 (R2) : Solution de phénol. Réactif 3 (R3) : Solution alcaline au chlore.

2.2.2.c Dosage des phosphates

L'utilise du terme "phosphate" désigne l'ensemble des formes dissoutes, libres et complexées de l'ion orthophosphate PO_4^{2-} . Le dosage repose sur la réaction en milieu acide du phosphate avec le molybdate, en présence d'antimoine pour former le complexe phosphomolybdique. Celui-ci est ensuite réduit par l'acide ascorbique en composé bleu

[215] absorbant à 820 nm. Il est préférable de faire passer les échantillons dans une bobine chauffante à 37°C pour éviter les effets liés à la cinétique, notamment pour les échantillons avec de très faibles concentrations en phosphate [220].

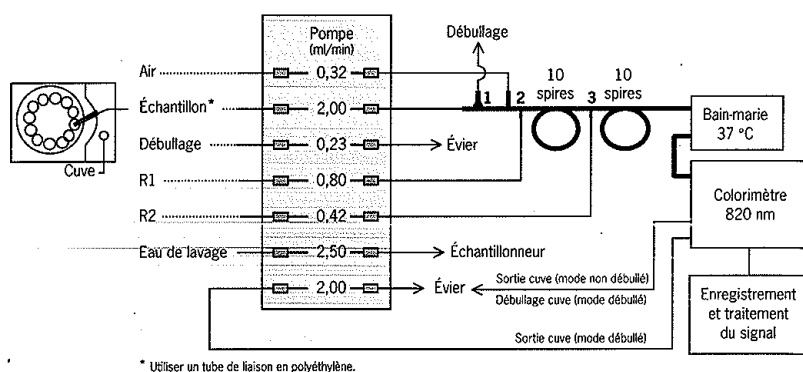


FIGURE 2.4 – Circuit analytique pour le dosage automatique du phosphate au Technicon [216]. Réactif 1 (R1) : Solution d'acide ascorbique. Réactif 2 (R2) : Solution acide au molybdène et à l'antimoine.

2.2.3 Comptage des micro-algues

La cellule de Malassez est une lame porte objet dans laquelle est creusée une chambre de comptage de volume connu. Elle comporte des rigoles et un quadrillage (Figure : 2.5).

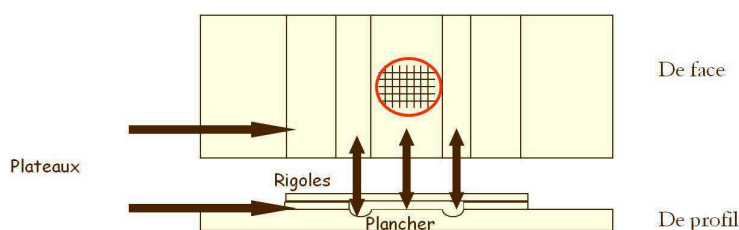


FIGURE 2.5 – Schéma d'une cellule de Malassez

Le quadrillage est composé de 10×10 rectangles, dont la moitié sont quadrillés en 20 petits carrés (Figure : 2.6). Le volume total des 100 rectangles est d' $1 \mu L$, ($1 mm^3$ ou $10^{-8} L$).

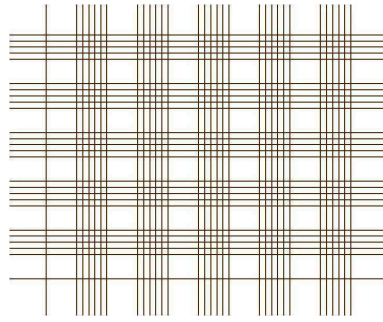


FIGURE 2.6 – Quadrillage d’une cellule de Malassez.

Dans un premier temps, la lamelle doit parfaitement adhérer aux plateaux latéraux. Pour cela il faut les humecter avec quelques gouttes d’eau, puis faire un mouvement de va et vient avec les pouces jusqu’à perception d’une résistance. Le dépôt de l’échantillon est fait à l’aide d’une pipette Pasteur pour remplir les chambres de comptage par capillarité. Le liquide ne doit pas déborder dans les rigoles.

L’observer à l’objectif x10 sert à repérer la position du quadrillage et à vérifier l’homogénéité de la répartition des cellules à compter. Le comptage de cellules se fait ensuite à l’objectif x40 si cela est possible. Il est réalisé dans plusieurs rectangles du quadrillage (5, 10 ou la totalité). Lorsque des cellules chevauchent les lignes du quadrillage, seules sont comptées celles se trouvant sur deux arêtes du rectangle sur quatre (Figure : 2.7).

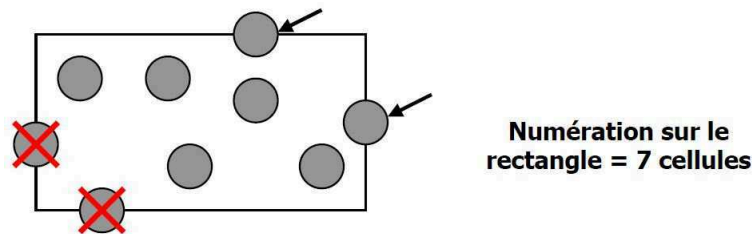


FIGURE 2.7 – Exemple de comptage de cellules chevauchant les lignes du quadrillage.

Le calcul de la concentration en nombre de cellules par litre suit l’équation 2.4, avec n le nombre de cellules comptées dans V , V le volume de comptage en litre, N le nombre de rectangle et f le facteur de dilution.

$$[cellules] = n \times N \times \frac{1}{100 \times 10^{-6}} \times f = n \times \frac{N}{100} \times 10^6 \times f \quad (2.4)$$

2.2.4 Microscope électronique à balayage environnemental (MEBE)

Le microscope électronique à balayage environnemental utilisé au laboratoire est un Quanta 250 de la compagnie FEI. La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons obtenu à partir d'un fil de tungstène chauffé. L'interaction électron-matière engendre l'émission de particules (rayons et électrons). L'acquisition, par des détecteurs des différents signaux émis permet d'étudier la topographie, la micro-structure et la composition chimique de la surface.

Trois modes de vide dans la chambre où sont placés les échantillons sont possibles avec le Quanta 250 : le mode haut vide ($< 1,3 \times 10^{-4} Pa$) adapté aux échantillons conducteurs, Le mode de pression partielle (de 10 à 130 Pa) pour les échantillons isolants sans préparation et le mode environnemental (de 10 à 2600 Pa) pour des échantillons hydratés et même vivants.

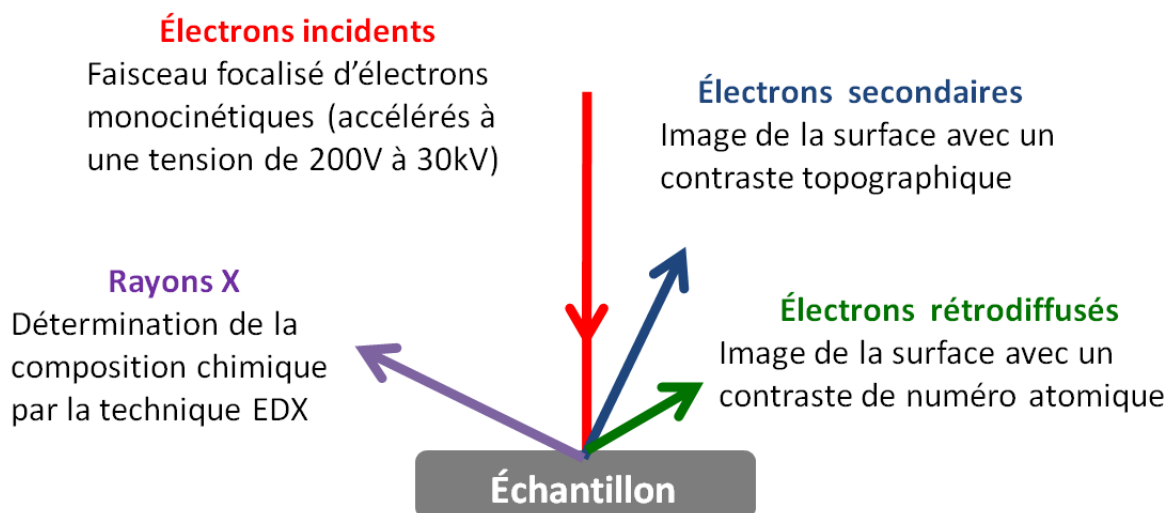


FIGURE 2.8 – Schéma explicatif du principe physique de la microscopie électronique à balayage.

La détection des électrons secondaires permet de réaliser des images avec un contraste topographique. Les détecteurs d'électrons secondaires pour les trois modes de vide sont Everhart-Thornley (ETD - mode haut vide), Large Field (LFD - mode low-vacuum) et Gaseous secondary electron (GSED - mode environnemental).

Les électrons rétrodiffusés émis lors de l'interaction électrons-matière sont sensibles au numéro atomique des éléments composant l'échantillon. On peut donc obtenir des images avec un contraste de phases et déterminer le taux de couverture d'une phase sur l'autre. Les détecteurs d'électrons rétro-diffusés sont Backscattered electron (BSED

- mode haut vide et low vacuum) et Gaseous analytical (GAD - mode haut vide, low vacuum et environnemental).

Pour caractériser la composition chimique, on utilise la technique EDX (Energie Dispersive X-ray) basée sur l'analyse des rayons X émis lors de l'interaction électron-matière. Notre système (EDAX GENESIS APEX 2i) avec Détecteur SDD (Silicon Drift Detector) sans azote liquide permet de réaliser des spectres EDX et donc d'effectuer des analyses chimiques qualitative et quantitative.

Pour nos observations, les électrodes en tissu de carbone sont rincées et le biofilm fixé suivant le même protocole que pour la visualisation au microscope à épifluorescence (voir la partie : 2.2.5). Les détecteurs utilisés sont ceux des électrons secondaires en modes low-vacuum et environnemental (LFD et GSED).

2.2.5 Microscope à épifluorescence

Un microscope à fluorescence² est un microscope photonique équipé de deux lampes, une lampe ordinaire pour une observation classique par transmission et une lampe à arc pour la fluorescence.

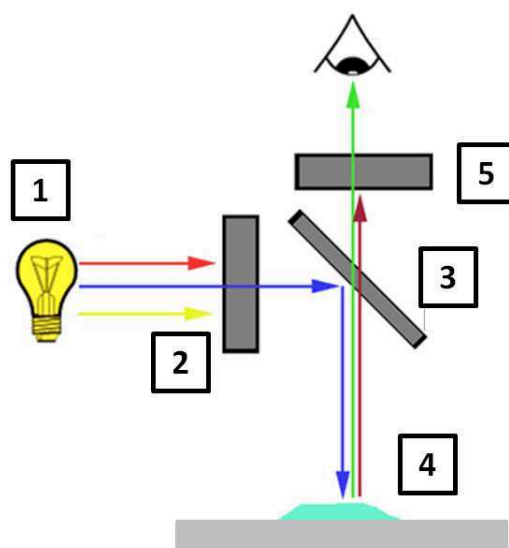


FIGURE 2.9 – Schéma du principe des microscopes à épifluorescence. 1 : lampe à vapeur de mercure, 2 : filtre d'excitation, 3 : miroir dichroïque, 4 : rayonnement émis par l'échantillon, 5 : filtre d'émission.

2. Dans un microscope à épifluorescence, la lumière excitatrice passe par l'objectif et non pas par le dessous du spécimen.

Pour fonctionner en fluorescence, un microscope comprend une source lumineuse adéquate et des blocs de filtres interchangeables situés sur le trajet lumineux. La source lumineuse est constituée d'une lampe à vapeur de mercure dont le spectre est polychromatique (1 sur la Figure : 2.9). Le rayonnement émis doit donc être filtré en longueur d'onde grâce à un filtre d'excitation (2 sur la Figure : 2.9) qui conserve une bande étroite du spectre lumineux. Ce faisceau est réfléchi vers l'échantillon par un miroir dichroïque (3 sur la Figure : 2.9). Le rayonnement émis par l'échantillon (4 sur la Figure : 2.9) est sélectionné ensuite par un filtre barrière (ou d'émission) (5 sur la Figure : 2.9) [221].

On peut donc visualiser directement des substances fluorescentes. Pour des substances, des cellules, des molécules non fluorescentes, il est nécessaire de les marquer par des substances appelées fluorochromes. Les plus classiques sont la rhodamine et ses dérivés (émettent dans le rouge), la fluorescéine et ses dérivés (émettent dans le vert) et le DAPI (émet dans le bleu).

Pour nos photographies, nous utilisons le DAPI (Di Aminido Phenyl Indo) qui marque l'ADN. Lorsqu'il absorbe la lumière UV (350 nm), il fluoresce en bleu (450-490 nm). Un microscope équipé en épifluorescence est pourvu de plusieurs jeux de filtres correspondant aux fluorochromes les plus habituellement utilisés. Chaque jeu de filtres est constitué d'un filtre d'excitation, d'un miroir dichroïque et d'un filtre d'émission.

Nos échantillons sont préparés comme suit : Les électrodes en tissus de carbone sont sorties des bioréacteurs délicatement et rincées trois fois dans une solution de tampon phosphate (PBS 1x) pour enlever les particules de boue. Celles-ci pourraient gêner la visualisation au microscope. Le biofilm est fixé sur les électrodes par une solution de paraformaldehyde 3% (PFA) dilué dans du PBS pendant 30 minutes. Les électrodes sont ensuite séchées dans des bains successifs d'éthanol à 70, 80 et 100% durant 5 minutes chacun puis séchés à l'air libre. Le fluorochrome, du DAPI à $0,5\mu g/mL$ est laissé incuber durant 15 minutes avant la visualisation au microscope à épifluorescence (Zeiss scope A2).

2.3 Détermination de l'électroactivité des milieux

2.3.1 Formation de biofilms électroactifs sous polarisation électrochimique

Les expériences sous polarisation permettent d'apprécier le potentiel électrochimique (électroactivité) des micro-organismes d'un milieu. Le montage nécessite trois électrodes différentes (montage dit "à trois électrodes") (Figure : 2.10) : une électrode de travail en tissu de carbone (PaxiTech, France) de 16 cm^2 avec une tige de connexion en titane, une contre électrode en grille de platine (Heraeus) et une électrode de référence au calomel saturé (ECS) (RE-2B, Bio-Logic). Les essais sont réalisés dans des réacteurs semi-cylindriques et recouverts d'un film plastique pour limiter l'évaporation. De la boue (500 mL) et de l'eau du milieu (2 L) sont utilisées pour remplir le réacteur. Les trois électrodes immergés dans le milieu d'études sont connectés à un potentiostat multivoies (VMP-3, Bio-Logic Science Instrument), commandé par le logiciel EC-Lab (V.10.20 et suivant, Bio-Logic).

La chronoampérométrie à potentiel constant (CPC) ou coulométrie permet d'enregistrer la variation du courant circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode lorsqu'un potentiel est appliqué à l'électrode de travail. La différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est mesurée et modulée par le potentiostat pour correspondre à la valeur souhaitée ($-0,2\text{V/ECS}$)³. Le biofilm qui se forme sur cette électrode préfère cet environnement polarisé. Les micro-organismes qui s'y fixent sont appelés électroactifs c'est-à-dire qu'ils ont la capacité de fournir au milieu des électrons ou de les consommer. Les variations du courant circulant entre l'électrode de travail (colonisée par le biofilm) et la contre-électrode sont enregistrées. L'activité du biofilm électro-actif est ainsi caractérisée. Avec la convention utilisée, un courant positif indique que le biofilm fournit des électrons à l'électrode (cas de bioanode, oxydation) tandis qu'un courant négatif indique une consommation d'électrons par le biofilm (cas de biocathode, réduction). Les résultats sont exprimés en densité de courant (J en A/m^2) en fonction du temps. L'intensité du courant mesurée est divisée par la surface de l'électrode de travail soit $0,016 \text{ m}^2$.

3. Cette valeur a été identifiée comme optimale lors de travaux antérieurs au sein du laboratoire. [222]

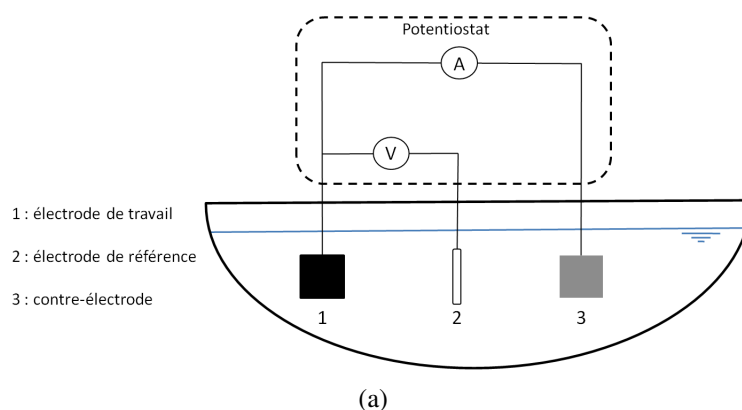


FIGURE 2.10 – (a) : Schéma simplifié du montage et du principe de la chronoampérométrie à potentiel constant (CPC). (b) : Photographie des montages.

Selon les expériences, des substrats sont ajoutés dans les réacteurs. Ceux-ci servent d'apports de sources de carbone pour les bactéries. L'ajout d'eau usée permet de se rapprocher des conditions sur le terrain mais est une source de substrats complexes, leur dégradation n'est possible que par certaines bactéries spécifiques. Au contraire l'acétate de sodium est un composé simple, facilement assimilable par les bactéries. L'acétate est apporté en solution pour obtenir des concentrations finales dans le milieu de 10 mM, 20 mM ou 30 mM.

Le calcul des rendements faradiques (ou coulombiques) (équation (2.5)) permet de visualiser le taux d'électrons qui participent dans le circuit électrique par rapport à ceux présents (ou ajoutés) dans le milieu. Ils renseignent sur la quantité d'électrons fournis à l'électrode au cours du temps.

$$\text{Rendement Faradique (\%)} = \frac{Q_{exp}}{Q_{th}} \times 100 \quad (2.5)$$

$$\text{avec } Q_{th} = n \times F \times n_{e-} \times \frac{1}{S}$$

et Q_{exp} : avec la fonction Intégrale du logiciel EC-Lab

n : nombre de mole de substrat dans le milieu

F : 96500 C/mol_{e-}

n_{e-} : nombre de mole d'électrons délivrés par la réaction d'oxydation du substrat, pour l'acétate $n_{e-} = 8$

S : surface d'électrode

Le protocole de stérilisation des essais témoins est le suivant. Le milieu liquide à autoclaver est placé dans une ou plusieurs bouteilles en verre autoclavables de type "flacon Schott". Celles-ci sont placées dans l'autoclave pour un cycle de 30 minutes à 121°C et 2 bars. Tout le matériel autoclavables (électrodes de platine, tige de titane, tissus de carbone, bioréacteurs en verre...) est stérilisé de la même manière. Tout ce qui n'est pas autoclavable (joints plastique, électrodes au calomel saturé ...) sont stérilisé à l'éthanol 70 %. Les boues sont autoclavées dans un récipient en verre bouché par du coton, du papier aluminium et scellé avec du scotch à autoclave. La stérilisation est réalisée directement au L3MA.

2.3.2 Montage pile benthique

Au laboratoire, les biopiles benthiques sont construites dans des bioréacteurs en matière plastique d'une contenance de 13 litres. Quatre litres de boue sont déposés au fond et le milieu est complété avec neuf litres d'eau surnageante (Figure : 2.11). Du tissu de carbone (Paxitech, France) d'une surface donnée est utilisé comme électrodes. Une tige de titane et faisant la liaison entre le tissu de carbone et le fil de cuivre permet de collecter les électrons. Le contact entre le fil de cuivre et la tige de titane est protégé dans une gangue de résine EPOXY (Figure : 2.11b). Une résistance de 1000 ohms est positionnée entre les deux électrodes (cette résistance varie lors des mesures de courbes de polarisation). Un potentiostat (VMP-3, Biologic), un résistorstat ou un multimètre permettent de suivre la tension au cours du temps. L'appareil enregistre les données à intervalles réguliers (le plus souvent toutes les 10 min).

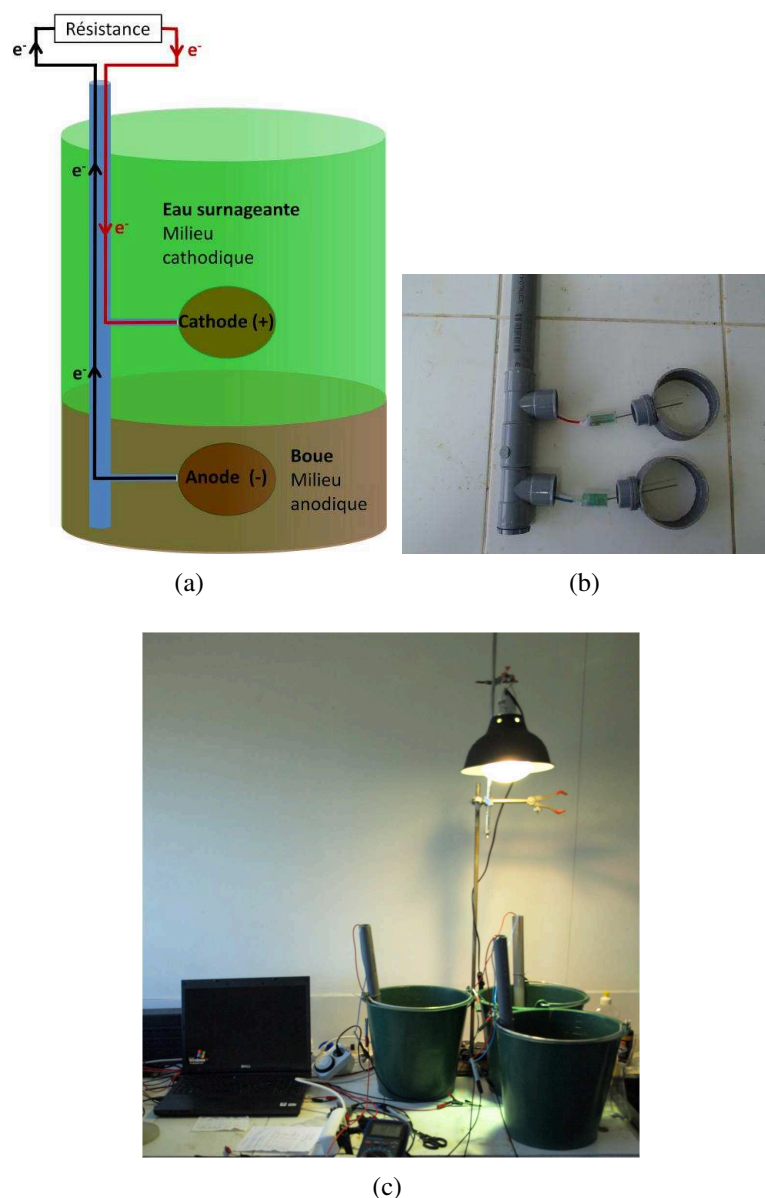


FIGURE 2.11 – Montage des biopiles microbiennes benthiques montée dans un bioréacteur au laboratoire. (a) : schéma. (b) : détail des liaisons entre fil de cuivre et tige de titane des électrodes. (c) : photographie d'ensemble.

Les conditions opératoires peuvent varier en fonction des manipulations. Afin de permettre la croissance de micro-organismes photosynthétiques, les bioréacteurs sont éclairés par le dessus avec une ampoule de 125W simulant la lumière solaire (Solar Glo, Exo Terra). Au contraire, afin d'éviter leurs activités, les dispositifs sont parfois mis à

l'obscurité (papier aluminium). Du bullage peut également être rajouté pour augmenter la concentration en oxygène dissous dans le milieu cathodique (bulleur d'aquarium).

Trois conditions opératoires seront régulièrement utilisées : (1) la mise en place d'un diffuseur d'air dans le milieu cathodique, (2) la mise à l'obscurité et (3) en condition lagunaire avec la présence de micro-algues et d'un cycle jour/nuit de 12h/12h.

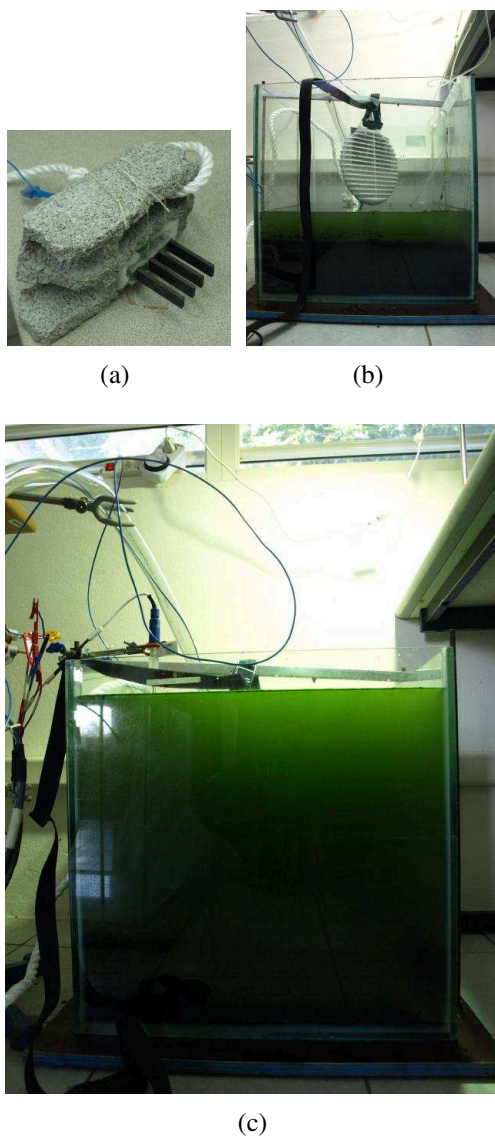


FIGURE 2.12 – Photographies du pilote en laboratoire, cathode en tissu de carbone et anode en plaque de graphite. (a) : détail de l'anode, (b) : détail de la cathode, (c) : bioréacteur après remplissage.

Une biopile avec un volume du bioréacteur plus important (Figure : 2.12) est installée au laboratoire avec des plaques de graphite comme anode (Figure : 2.12a) et 150 cm^2 de tissu de carbone comme cathode (Figure : 2.12b). Une résistance de 1000 ohms relie les deux pôles de la pile. Le tout est placé dans un bioréacteur de 125 litres (Figure : 2.12c).

Différents essais dans différentes conditions sont réalisés sur ce pilote, notamment des essais avec une alternance d'éclairage ou avec un système du bullage. De l'eau de la lagune de Morne-Coco est régulièrement rajoutée pour combler les pertes dues à l'évaporation.

La tension délivrée par la pile U_{pile} est mesurée régulièrement (toutes les 10 min environ). Trois différents appareils permettent d'enregistrer cette grandeur : un potentiostat, un résistorstat (Laboratoire Ampère, Lyon) ou un multimètre enregistreur fonctionnant sur batteries pour les mesures sur le terrain (Brymen, BM515CF).

À différents moments du suivi, des courbes de polarisation sont réalisées. Il existe trois manières de les réaliser en fonction du matériel utilisé. En utilisant le potentiostat, la densité de courant générée par la pile J_{pile} est enregistrée en réponse aux variations de la tension entre les électrodes : $J_{pile} = I_{pile}/S_A$ avec I_{pile} le courant en Ampère et S_A la surface anodique. Le potentiostat fait varier cette tension à la vitesse de balayage de 0,005 mV/s entre U_{CO} , tension en circuit ouvert et U_{CC} , tension de court circuit. La seconde façon est de faire varier la résistance externe grâce à une boîte à décades, de la plus grande résistance (en circuit ouvert) à la plus faible. En relevant la tension réponse de la pile, il est possible de calculer le courant et ainsi tracer la courbe de polarisation. Le résistorstat suit le même processus mais de manière automatisée. Sur un fichier informatique, au format texte, sont indiquées les résistances souhaitées, l'appareil applique les résistances au fur et à mesure tout en enregistrant la résistance, la tension, l'intensité et la puissance au temps donné.

À partir de la courbe de polarisation, une courbe de puissance est obtenue en calculant la densité de puissance P en W/m^2 selon : $P = U_{pile} \times J_{pile}$. La courbe de puissance permet de déterminer la puissance maximale P_{max} débitée par la pile à l'instant t de son fonctionnement (lu au maximum de la courbe de puissance). La résistance interne de la pile est estimée par le calcul de la pente de la région linéaire de la courbe de polarisation : $R_{int} = \Delta U_{pile} / \Delta I_{pile}$.

2.3.3 Expériences *in-situ*

L'installation de deux piles benthiques sur le terrain a pu être possible dans le premier bassin de la lagune Morne-Coco (Figure : 2.13). Une attention particulière est portée sur la présence des deux zones nécessaires (anodique et cathodique).

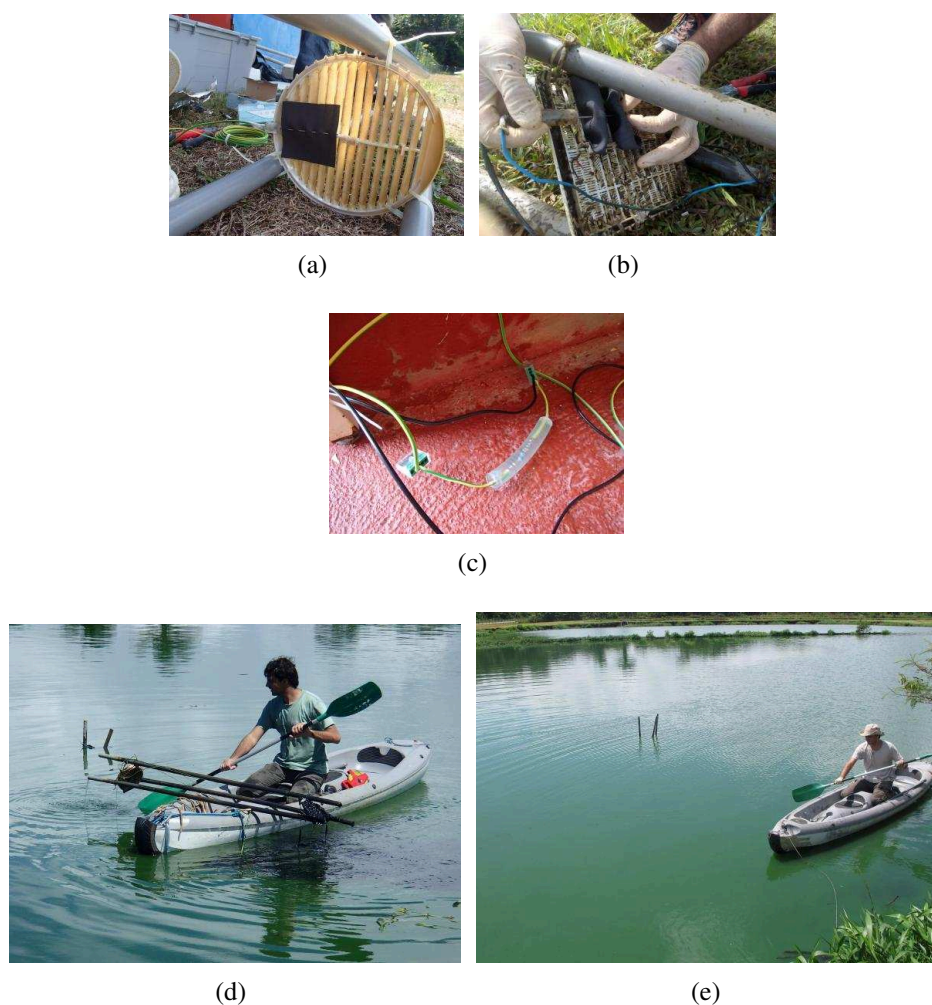


FIGURE 2.13 – Installation des piles benthiques *in-situ* dans la lagune Morne-Coco. (a) : détail de l'anode, (b) : détail de la cathode, (c) : détail de la résistance protégée, (d) : transport de l'ensemble du dispositif, (e) : vue d'ensemble après installation.

Les deux piles sont installées dans un bassin où les conditions s'avèrent optimales (couche de boue, présence de micro-algues dans l'eau surnagante ...). Les deux électrodes sont en tissus de carbone. La taille des anodes est de 64 cm^2 tandis que les cathodes font 400 cm^2 . Les deux électrodes sont distantes de 1,6 mètre permettant d'avoir

la cathode à 10 cm sous la surface de l'eau (zone fortement éclairée et riche en micro-algues) tout en laissant l'anode dans la boue. Les mesures de tension sont enregistrées par un multimètre enregistreur protégé dans un caisson étanche.

Au sein de l'usine de production de peintures Nikkal, des piles n'ont pas pu être placées directement dans la fosse de récupération des eaux usées sans déranger les activités de production. Deux dispositifs de piles benthiques sont néanmoins installés dans des bioréacteurs individuels de grande taille (200 litres) (Figure : 2.14). Les électrodes de 64 cm^2 sont espacées de 60cm. Des bulleurs sont mis en place dans l'eau surnageante.



FIGURE 2.14 – Piles benthiques *in-situ* dans l'usine Nikkal

2.4 Modélisation de piles benthiques

Les piles à combustibles microbiennes (PCM) font parties des systèmes de collecte d'énergie du milieu [223]. Des micro-générateurs comme ceux-ci peuvent permettre l'alimentation de circuits de faibles puissances tels que des capteurs ou du matériel de terrain autonome. Pour les alimenter correctement, l'association de plusieurs PCM est nécessaire. Une association en série permet une augmentation de la tension de sortie tandis qu'un montage en parallèle en augmente l'intensité. Toutefois, le couplage de plusieurs piles induit des problèmes d'ordres structurel (couplage hydraulique) ou électrique (non-homogénéité). L'utilisation de circuits d'équilibrage peut minimiser ces derniers.

La modélisation de ces montages permet de définir et d'anticiper le nombre de piles ainsi que les circuits d'équilibrage nécessaires à l'alimentation de matériels autonomes directement sur le terrain.

Plusieurs modèles de PCM mis au point par le Laboratoire AMPERE sont utilisés. Un premier modèle mathématique permet la caractérisation de piles. Un second plus électronique, utilisé avec le logiciel MatLab simule le comportement de plusieurs piles en séries ou en parallèles, avec ou sans composants électroniques additionnels (convertisseurs, circuits d'équilibrage) [203].

2.4.0.a Modèle général

Les biopiles microbiennes sont des générateurs de courant continu. Lors de l'alimentation d'une charge, la résistance interne reste fixe. Les biopiles microbiennes sont généralement décrites comme une tension à circuit ouvert [224] à laquelle on soustrait trois différents types de pertes de tension dépendant du courant (Figure : 2.15) : les pertes d'activation, les pertes ohmiques, et les pertes de concentration [191, 225], (Figure : 2.16).

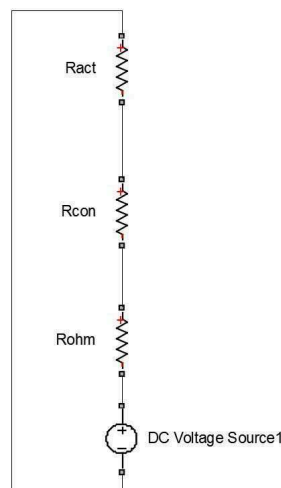


FIGURE 2.15 – Modèle général des piles à combustible : un générateur et 3 résistances [191]

La résistance d'activation : les transferts de charges entre les réactifs et les électrodes ainsi que la cinétique des processus électrochimiques induisent une chute de la tension dans la zone des courants très faibles. La tension chute fortement juste après la tension en circuit ouvert (U_{oc}) (Figure : 2.16).

La résistance ohmique : la circulation des électrons au sein de la pile est limitée par les résistances internes telles que le circuit externe, les électrodes ou l'électrolyte. Un

travail sur la conductivité des électrodes et du milieu permet de limiter ces résistances [226] (Figure : 2.16).

La résistance de concentration : dans la zone de fort courant et jusqu'au court-circuit (I_{cc}), la tension de la pile chute de nouveau rapidement. Le transport des réactifs vers les électrodes est limitant. La diffusion des réactifs ne suffit plus à alimenter les réactions aux électrodes (Figure : 2.16).

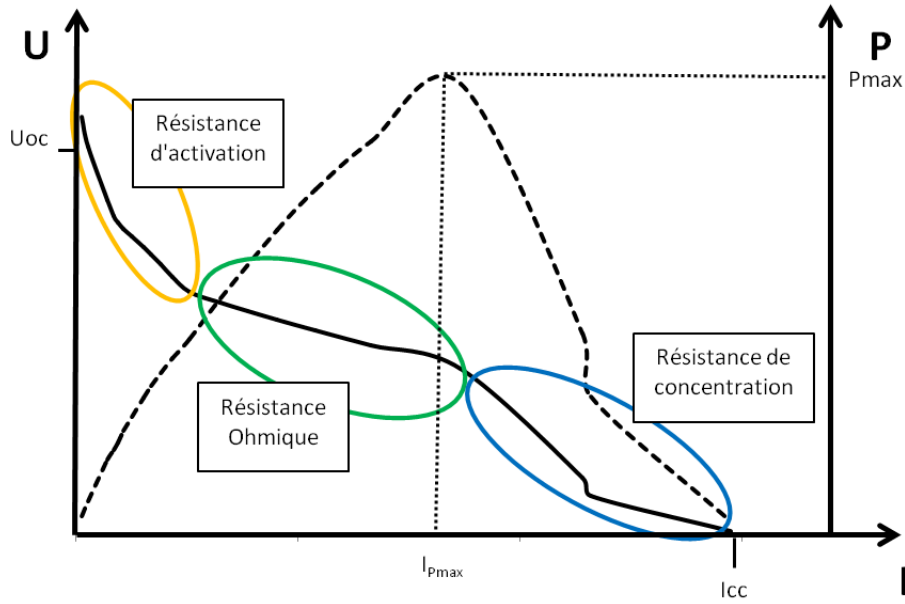


FIGURE 2.16 – Courbes de polarisation et de puissance théoriques d'une pile à combustible [191]

La tension de sortie de la pile est donnée par la relation (2.6). Les pertes ohmique, d'activation et de concentration sont soustraites à la tension à vide.

$$V = V_{oc} - R_{ohm} \cdot I - B \cdot \ln\left(\frac{I}{C} + 1\right) - D \cdot e^{E \cdot I} \quad (2.6)$$

V_{oc} est la tension à vide de la pile.

R_{ohm} est la pente dans la région linéaire de la courbe $V = f(I)$.

$R_{ohm} \cdot I$ représente les pertes ohmiques qui sont linéaires.

$B \cdot \ln\left(\frac{I}{C} + 1\right)$ représente les pertes d'activations, elles sont calculées à partir de l'équation de Nyquiste.

$D \cdot e^{E \cdot I}$ représente les pertes de concentrations, elles sont calculées à partir de l'équation

de Tafel.

R_{conc} et R_{act} sont identifiés à partir de mesures expérimentales et par calculs avec les relations suivantes :

$$R_{ohm} = \frac{V_{oc}^2}{4.P_{max}}$$

$$R_{act} = \frac{V_{act}}{I} \quad (2.7)$$

$$R_{conc} = \frac{V_{conc}}{I}$$

$$avec V_{act} = B.ln\left(\frac{I}{C} + 1\right) \quad (2.8)$$

$$et V_{conc} = D.e^{E.I} \quad (2.9)$$

B, C, D et E sont des variables calculées par le logiciel PRISM GraphPad en fonction des valeurs expérimentales de I et U de la pile et de l'équation (2.6).

Ce modèle est difficilement utilisable avec nos biopiles. Celles-ci présentent des résistances d'activation et de concentration importantes. La courbe de régression calculée par le logiciel ne représente que la zone de pertes ohmiques. En pratique, les configurations des piles demandent une détermination des valeurs de résistances de manière empirique.

Modèle avec capacité interne

Afin de se rapprocher un peu plus de la réalité d'application, un modèle plus complexe et spécifique à l'utilisation de piles comme source d'alimentation de composants est utilisé avec l'ajout d'une capacité interne (Figure : 2.17). L'effet capacitif est visible lors des changements de charges.

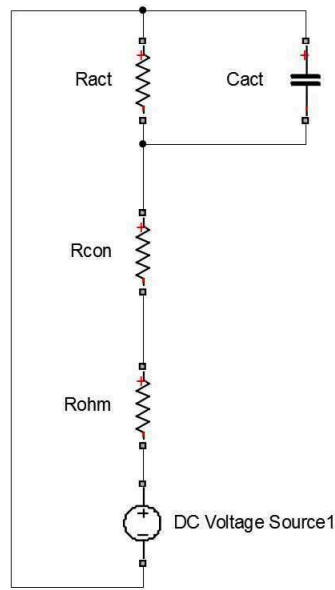


FIGURE 2.17 – Modèle avec capacité interne

Ajout d'une capacité d'activation : C_{act}

Remarque : R_{act} n'est pas le même que dans le modèle sans capacité.

Il faut calculer R_{act} et C_{act} à partir de V_{act} et non à partir de V .

$$avec V_{act} = V_{oc} - V - R_{ohm} \cdot I - V_{conc}$$

V_{oc} : connu

V et I : à partir du fichier de données de la pile à modéliser

R_{ohm} : pente dans la région linéaire de la courbe $V = f(I)$

V_{conc} : à partir de l'équation du modèle sans capacité interne

Avec l'équation du modèle statique, on peut calculer I_c , R_{act} et C_{act} .

$$I_c = I - I_R$$

$$R_{act} = \frac{V_{act}}{I_R}$$

$$C_{act} = \frac{I_c}{V_{act} \cdot \omega_c}$$

avec $\omega_c = 2 \cdot \pi \cdot f$

et f : fréquence de chargement de résistance de charge

Chapitre 3

Détermination du potentiel d'électroactivité et d'épuration de différentes eaux usées

La recherche sur de nouvelles sources de biocatalyseurs électroactifs fait l'objet d'un intense effort de la communauté scientifique internationale. Il apparaît aujourd'hui de plus en plus clair que les performances électrochimiques sont meilleures dans le cas d'un consortium bactérien que pour des cellules de souches pures [227]. Les conditions expérimentales en vue d'une application technologique sont également facilitées par l'utilisation directe du substrat dans son milieu (naturel de préférence). De récentes études [222], menées en Guyane Française par le L3MA, ont montré la présence de bactéries électroactives dans les sols naturels de mangroves (milieux humides tropicaux). La position géographique et le climat font de la Guyane Française un terrain propice à l'étude de cette biodiversité microbienne. Nous nous sommes donc intéressés au potentiel existant dans des sources plus anthropiques¹, est-ce qu'il existe des sources issues d'eaux usées capables de produire du courant électrique ? Si oui, quel est le potentiel énergétique estimé dans le cas d'un territoire comme la Guyane ? Le potentiel électroactif de plusieurs de ces milieux sera déterminé dans ce chapitre par des techniques électrochimiques.

À travers ce chapitre nous tenterons donc de répondre à deux questions importantes : la première est celle de la présence de micro-organismes électroactifs dans différentes eaux usées de Guyane Française. La seconde problématique concerne l'association de la dépollution d'eaux usées avec une production d'électricité en utilisant des biopiles

1. Des lieux façonnés ou transformés par la présence humaine

benthiques.

Deux méthodes sont généralement utilisées pour détecter la présence de micro-organismes électroactifs (EA) et le potentiel d'électroactivité de nouveaux milieux :

- L'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes (une électrode de travail et une contre-électrode) au sein d'une cellule électrochimique permet la simulation des conditions d'une demi-pile électrochimique (chronoampérométrie à potentiel constant). La présence de micro-organismes électroactifs est indiquée par l'apparition de variations du courant. L'intensité des échanges est proportionnelle à l'intensité du courant enregistré. Plus celui-ci est important, plus le milieu est dit "électroactif". Cette technique de chronoampérométrie permet donc de détecter la présence de biocatalyseurs dans un milieu. L'avantage du contrôle du potentiel est de pouvoir comparer les biofilms EA dans les mêmes conditions expérimentales.
- La mise en place de piles à combustibles microbiennes permet la formation spontanée de différents biofilms sur les électrodes grâce à une différence de potentiel due à des milieux différents entre l'anode et la cathode. L'évolution est suivie en mesurant la tension de la pile au cours du temps et en calculant sa puissance. L'avantage ici est de comparer les différents biofilms en conditions "réelles".

Après avoir sélectionné plusieurs sites d'étude et de prélèvements, leurs potentiels d'électroactivité sont déterminés. La formation de biofilms électroactifs est contrôlée sous polarisation électrochimique en montage trois électrodes. Dans un second temps, des biopiles à architecture benthique sont également construites pour vérifier le potentiel électroactif des milieux dans ces conditions. Ces deux techniques de détection d'électroactivité seront comparées.

Tout d'abord, la recherche de milieux d'études s'est concentrée sur les eaux usées dans le territoire guyanais, qu'elles soient industrielles ou domestiques. Le choix de l'architecture des PCM n'étant pas pour le moment pris en compte, le potentiel électroactif de toutes ces eaux est analysé. Le choix de l'architecture benthique pour les biopiles est fait dans un second temps. Cette utilisation de l'architecture particulière des PCM benthiques est motivée par le but d'installer des dispositifs de piles directement dans des infrastructures préexistantes comme des bassins de rétention, des lagunes... Cette installation directe a comme avantage un coût réduit, une rapidité d'installation, sans nouvelles constructions, ainsi qu'une mise en œuvre simplifiée. Afin de pouvoir

comparer les deux méthodes de détection d'électroactivité, des biopiles benthiques sont réalisées et suivies avec tous les milieux même si sur le terrain, leurs installations n'est pas possible. En effet, les différents milieux présentent ou non des caractéristiques physiques adéquates à l'implantation de ces biopiles à l'architecture benthique.

Parallèlement à l'analyse de l'électroactivité et des performances des biopiles benthiques, les épurations de la matière organique, de l'azote et du phosphore dans l'eau surnageante sont analysées.

3.1 Formation de biofilms électroactifs sous polarisation électrochimique

Lagune de Morne-Coco

Deux types de prélèvements sont réalisés : le premier étant de la boue du fond de lagune avec de l'eau surnageante (proche de la surface) et le second de l'eau usée prélevée directement en entrée de lagune avant son déversement dans le premier bassin.

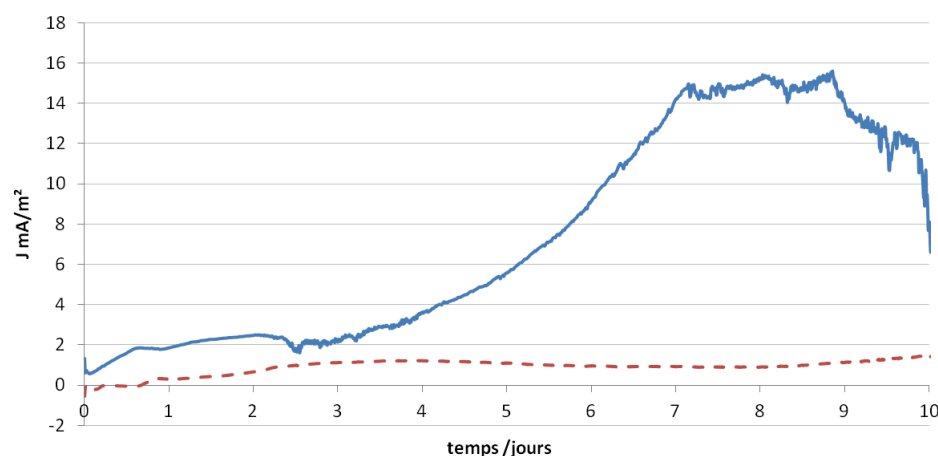
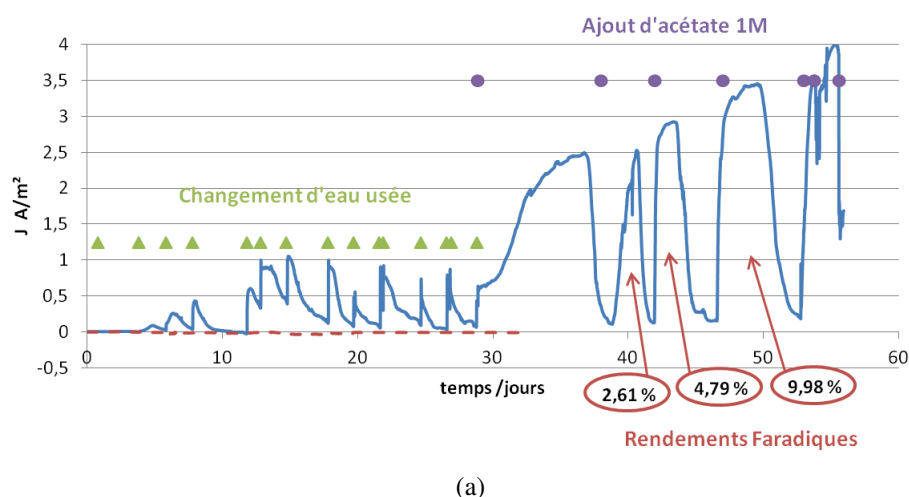


FIGURE 3.1 – Chronoampérogramme obtenu avec de la boue et de l'eau fraîches non stérilisées (—) ou stérilisées (---) de la lagune Morne-Coco et sans ajout d'acétate. Tension de $-0,2$ V/ECS et une surface d'électrode de 16cm^2 .

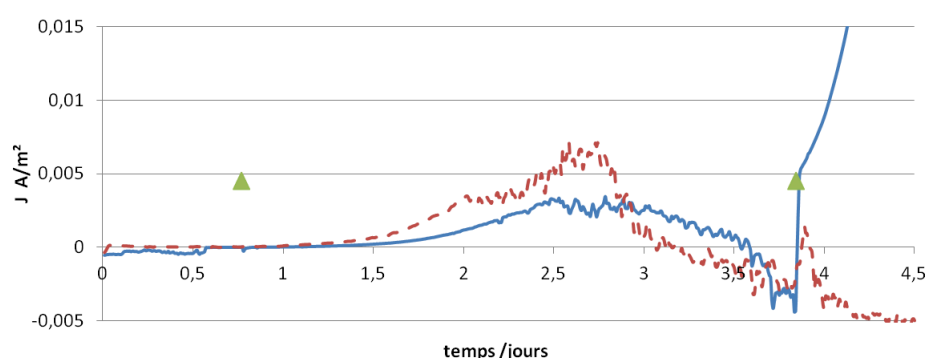
Le premier essai présenté est réalisé sans ajout d'acétate (Figure : 3.1) avec l'électrode de travail directement dans la boue de la lagune.

Une activité électroactive est détectée pour le milieu naturel, non stérilisé d'un maximum $15,4\text{ mA/m}^2$ tandis que celui stérile ne montre qu'une très faible activité avec

$1,7 \text{ mA/m}^2$. Une stérilisation du milieu supprime l'électroactivité, les bactéries font donc partie des facteurs essentiels à la production d'électricité.



(a)



(b)

FIGURE 3.2 – Chronoampérogrammes et rendements faradiques obtenus avec l'eau usée d'entrée de lagune, : (a) : du 1^{er} au 60^e jour, et (b) zoom du 1^{er} au 4,5^e jour. L'essai avec changement d'eau et ajout d'acétate est en bleu et trait plein (—). L'essai sans aucun ajout est en rouge et pointillés (---). Les triangles verts (▲) indiquent les changements d'eau. Tandis que les cercles violets (●) indiquent l'ajout de 25 mL d'une solution d'acétate 1M.

Dans la première partie de l'expérience, du 1^{er} au 30^e jour, réalisé qu'avec de l'eau usée d'entrée de station d'épuration (Figure : 3.2), l'eau usée est remplacé régulièrement pour éviter la dégradation trop rapide de la matière organique. Deux litres d'eau de

la cellule électrochimique sont régulièrement remplacées par de l'eau usée "fraîche" d'entrée de station d'épuration lagunaire récupérée le jour même (triangles verts sur la figure 3.2a).

On retrouve le même profil de production électrique avec les ajouts d'acétate (du 30^e au 55^e jour, cercles violets sur la figure 3.2a). La production électrique augmente significativement juste après le changement d'eau (1 A/m^2 à 17,8 jour) ou l'ajout d'acétate ($3,5 \text{ A/m}^2$ à 49,6 jour). Ces deux types d'ajouts apportent de la matière organique au milieu qui est de la nourriture (source carbonée) pour les micro-organismes.

Avec et sans renouvellement du milieu, on observe un comportement identique dans les premiers jours (Figure : 3.2b), après environ un jour de latence, temps nécessaire à la mise en place du biofilm bactérien sur l'électrode, une activité est détectée. Celle-ci augmente jusqu'à $7,1 \text{ mA/m}^2$ et $3,5 \text{ mA/m}^2$ à 2,7 jour. La densité de courant chute ensuite jusqu'à zéro entre le 3^e et le 4^e jour. Seul l'essai (en bleu sur la figure 3.2b) subissant un échange de substrat à 3,8 jour voit sa production remonter. Le premier échange à 0,8 jour d'eau usée n'a pas d'incidence sur la production électrique, le biofilm n'a pas encore eu le temps de se déposer suffisamment sur l'électrode de travail. L'ajout de substrat que ce soit par renouvellement du milieu ou par ajout d'acétate, induit une augmentation du débit d'électrons. En effet, ceux-ci apportent le substrat nécessaire au métabolisme des micro-organismes.

Les rendements faradiques (Figure : 3.2a) renseignent sur la part d'électrons originaires du substrat ajouté qui passent par le circuit électrique. Il n'est possible de calculer ce rendement que lorsqu'on connaît l'ajout de substrat qui est fait. Au fur et à mesure que le biofilm se développe, mûrit, le rendement augmente, passant de 2,6 % au 40^e jour (2^e ajout d'acétate) à 10 % au jour 50 (4^e ajout d'acétate). Le rendement faradique étant calculé à partir de l'aire sous la courbe $J=f(t)$, ils sont minimisés car la densité de courant ne redescend pas tout le temps jusqu'à zéro, tous les électrons ne sont pas pris en compte, notamment ceux en fin de pic.

Durant toutes les expériences présentées, et notamment avec des ajouts de 25 mL d'acétate 1M ou 2M (Figure : 3.3) dans le milieu eau et boue lagunaires, les différentes étapes de maturation du biofilm [228] sont bien représentées. La densité de courant (J) est directement corrélée à la quantité de bactéries électroactives en activité déposées sur l'électrode de travail. Dans un premier temps, durant la phase de latence la densité de courant reste proche de zéro. Au cours de cette phase, le taux de croissance des bactéries est nul [228]. C'est le temps nécessaire aux bactéries pour synthétiser les enzymes adaptées au nouveau substrat et au nouvel environnement. Vient ensuite la phase de

croissance exponentielle, le biofilm bactérien grossit et se densifie tant que de la nourriture est présente. Son activité décroît lorsque l'apport nutritif n'est plus suffisant.

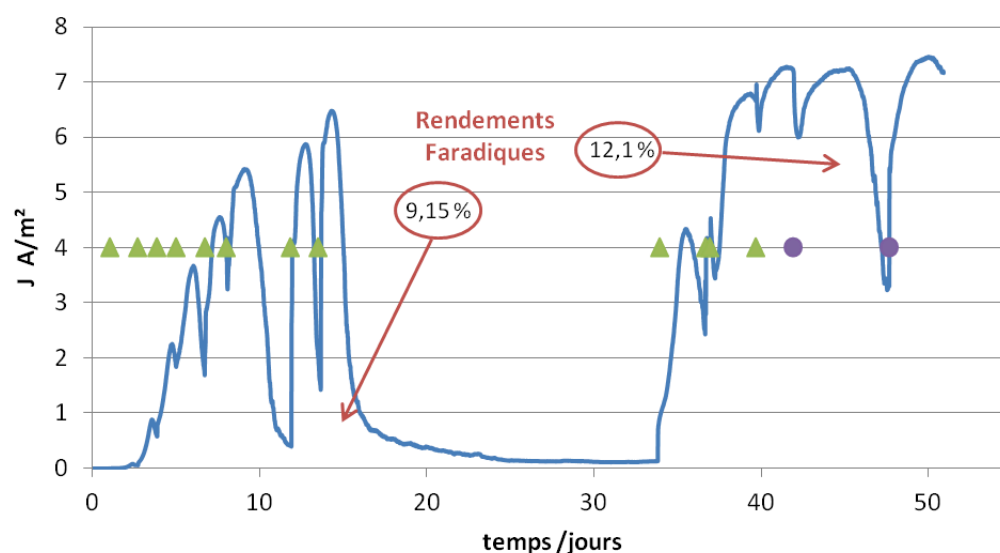


FIGURE 3.3 – Chronoampérogramme obtenu avec de la boue et de l'eau de la lagune Morne-Coco avec ajouts de 25mL d'acétate 1M (triangle vert ▲) ou 2M (cercle violet ●). Les rendements faradiques sont également indiqués.

À chaque ajout d'acétate, l'activité du biofilm reprend et engendre un "pic" de production électrique. La densité de courant augmente jusqu'à un plateau maximum ($6,5 A/m^2$ le 14^e jour). Lorsque l'ajout d'acétate est arrêté (15^e jour), c'est la phase de déclin. Toutes les ressources nutritives sont épuisées. Il peut y avoir également une accumulation de métabolites toxiques. Il se produit une diminution d'organismes viables et une lyse cellulaire. Le biofilm périclité à tel point qu'un nouvel apport d'acétate (34^e jour) ne permet pas de retrouver un niveau de production égal à celui avant l'arrêt.

Des ajouts d'acétates plus importants (cercle violet ●) permettent au biofilm de tenir plus longtemps sans ajout de solution nutritive puis d'augmenter le maximum de production ($8,3 A/m^2$ au 54^e jour) par une multiplication des micro-organismes du biofilm. L'augmentation des performances s'observe également avec le calcul des rendements faradiques. La quantité de charges récupérées par unité de temps est plus importante le 45^e jour qu'au 15^e jour. Le biofilm développé sur les électrodes est de plus en plus efficace.

Sur la photographie (Figure : 3.4), le biofilm entourant les fibres de carbone est clairement visible en vert. Le DAPI marquant la totalité de l'ADN, tout le biofilm est identifié sans différencier les bactéries électroactives des non électroactives.

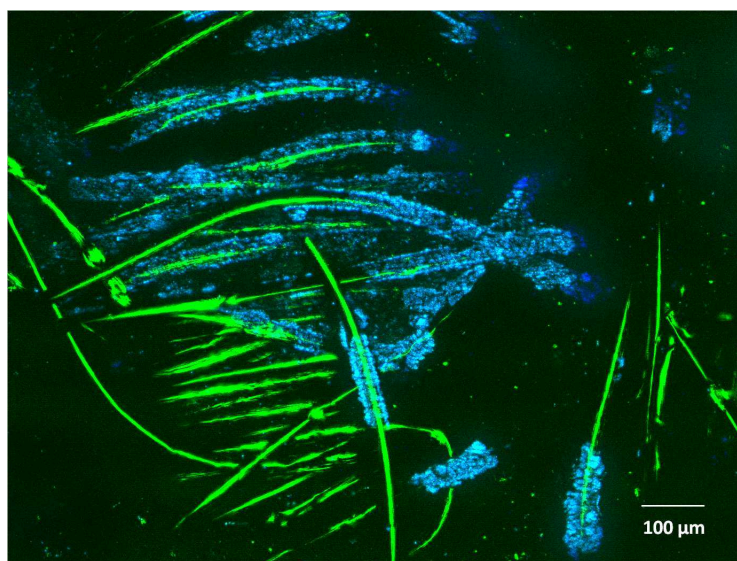


FIGURE 3.4 – Photographie prise au microscope à épifluorescence d'une électrode issue d'une expérience de polarisation électrochimique avec le milieu lagunaire Morne-Coco (x250). En vert, les fibres de carbone, en bleue l'ADN marqué au DAPI. Le diamètre d'une fibre est de $10\ \mu m$.

Industrie Laitière Solam

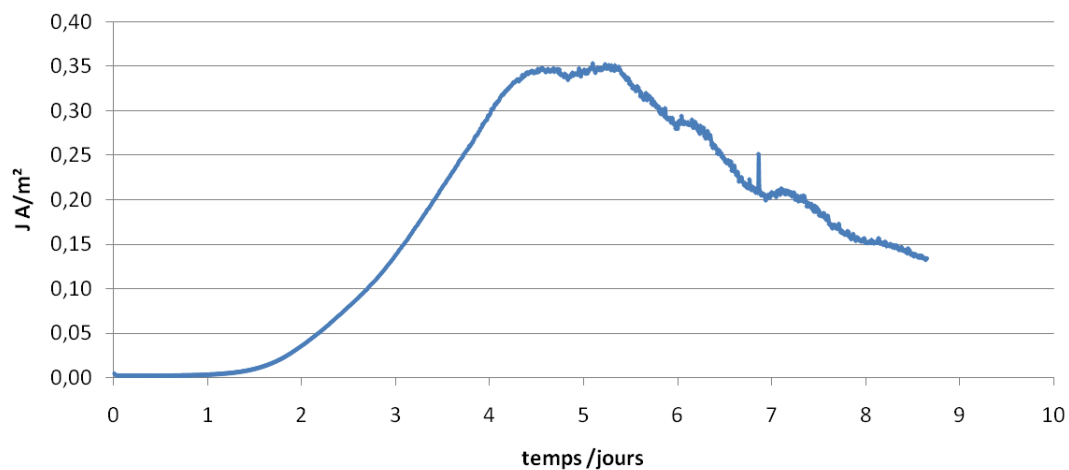


FIGURE 3.5 – Chronoampérogramme obtenue à partir de boue et d'eau du bassin aéré de la Solam.

Sans ajout d'acétate, la densité de courant produite est plus importante que les essais avec les boues de lagune, 350 mA/m^2 au bout de cinq jours (Figure : 3.5) contre $15,4 \text{ mA/m}^2$ au huitième jour avec le milieu lagunaire (Figure : 3.1). Sans ajout d'acétate, la phase de déclin commence dès le 5,5 jours.

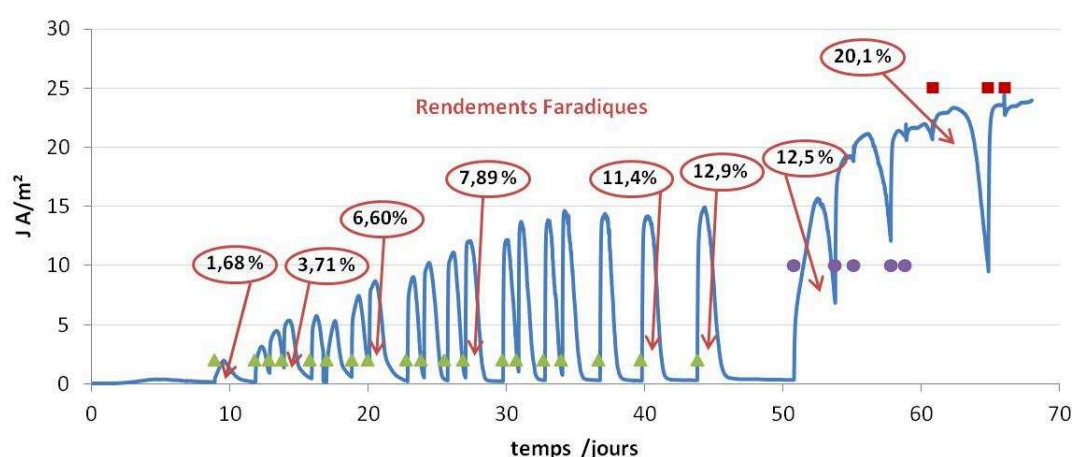


FIGURE 3.6 – Chronoampérogramme et rendements faradiques obtenus à partir de boue et d'eau du bassin aéré de la SOLAM avec des ajouts de 25 mL d'acétate à différentes concentration : 1M (triangle vert ▲), 2M (cercle violet ●) ou 3M (carré rouge ■).

Dans l'expérience avec ajouts d'acétate, trois solutions de concentrations croissantes sont utilisées successivement (Figure : 3.6). Ces ajouts d'acétate (25mL) commencent avec une solution 1M puis 2M et enfin 3M. Avec une même concentration, la densité de courant maximale arrive à un plateau d'environ 15 A/m^2 après les ajouts de la solution d'acétate 1M. Avec des ajouts de solution d'acétate de 3M, la densité de courant monte jusqu'à 24 A/m^2 . Le même phénomène est retrouvé avec les ajouts d'acétate dans l'eau usée (Figure : 3.2a) ou dans la boue de mangrove [222]. Lors des ajouts de substrat plus concentrés la densité de courant augmente encore. La concurrence entre les bactéries pour l'accès à la nourriture étant plus faible, le biofilm s'épaissit et devient plus efficace. Avec des bactéries issues du bassin aéré, la densité de courant augmente jusqu'à 24 A/m^2 contre $3,5 \text{ A/m}^2$ avec de l'eau usée et $8,3 \text{ A/m}^2$ avec de la boue issue de la lagune. Soit un débit d'électrons sept fois et trois fois plus important avec des bactéries du bassin aéré de l'industrie laitière.

Cette augmentation des performance est également retrouvée dans les rendements faradiques. Le rendement et donc la quantité d'électrons récupérés à l'électrode de travail augmente avec le temps. Le rendement faradique a tendance à stagner entre les

35^e et 45^e jours autour de 13% (Figure : 3.6). La compétition pour l'accès à la nourriture augmente entre les micro-organismes, entre ceux libres dans l'eau et ceux dans le biofilm mais aussi directement au sein du biofilm. Ce palier peut s'expliquer par l'accès plus difficile à la source d'électrons pour les bactéries EA. Les performances et le rendement faradique augmentent de nouveau lors d'ajout de plus grandes quantités d'acétate (concentrations plus élevées). Le rendement maximum est atteint le 62^e jour avec 20,1%.

Usine de peinture NIKKAL

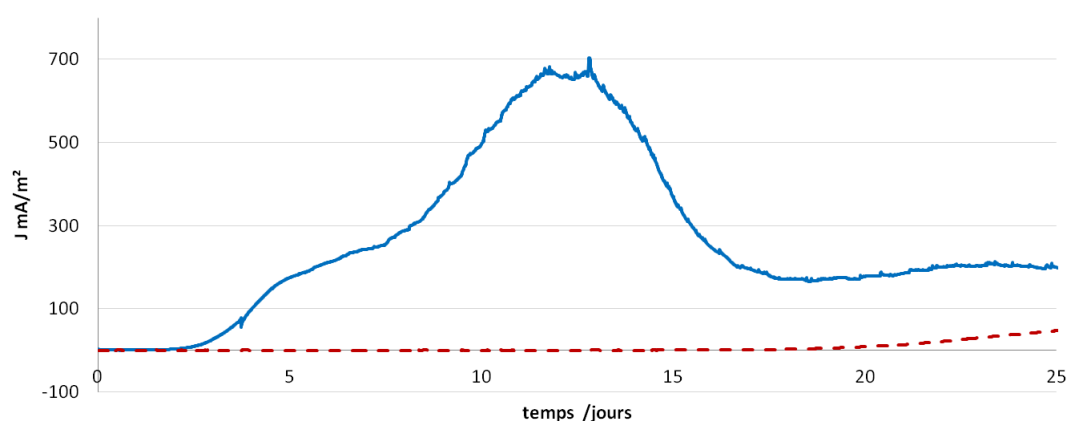


FIGURE 3.7 – Chronoampérogramme obtenu à partir d'eau usée de l'usine de peinture NIKKAL. Le milieu non stérile est en bleu et trait plein (—). Le milieu stérilisé est en rouge et pointillés (---).

La production d'électricité par le milieu non stérile confirme une électroactivité par les bactéries. La production monte au maximum à 700 mA/m^2 sans ajout d'acétate, soit le double qu'avec le bassin aéré de la SOLAM (Figure : 3.5).

Les eaux de l'usine de peinture NIKKAL sont très chargées en matière organique (DCO mesurée jusqu'à $2,3 \text{ gO}_2/\text{L}$ contre $400 \text{ mgO}_2/\text{L}$ pour les eaux usées de lagune) et en métaux lourds pouvant être biocides². Son pic de densité de courant est plus important que dans les autres milieux, avec une intensité maximale de $0,7 \text{ A/m}^2$ (Figure : 3.7) au bout de 13 jours. Dans les autres milieux, celui-ci est atteint entre 5 et 8 jours et ne

2. Les plus communs dans les peintures et donc également dans les eaux usées issues de peintures sont le chrome, le cadmium, le cuivre, le nickel, le manganèse, le zinc, le plomb, le mercure, le bore, l'étain [212].

dépasse pas 0,350 A/m^2 (Figure : 3.5).

Un arrêt de la polarisation en bas du pic ne semble pas déstabiliser le biofilm. Nous avons également fait de la chronoampérométrie avec des ajouts réguliers d'acétate (25 mL d'une solution 2M) avec ce milieu d'étude. La densité de courant maximale est de 5,9 A/m^2 .

Ferme de Lait-Quateur

Trois différents prélèvements sont réalisés dans ce milieu. Le premier est du fumier et de l'eau de ruissellement. Le second est l'eau de lavage de la trapeuse, réalisé avec de l'eau du réseau municipal. Ce second prélèvement est donc composé de lait en faible quantité, d'eau potabilisée et de bactéries présentes dans l'atmosphère de la ferme. Le dernier prélèvement est celui de l'eau de lavage de la machine à traire. De l'eau alcaline (de type eau de javel) est injectée dans les tuyaux pour les désinfecter. Ce prélèvement est donc constitué d'eau au pH élevé, de reste de lait et de très faibles quantités de bactéries qui ont tendance à être détruites au contact de l'eau de javel.

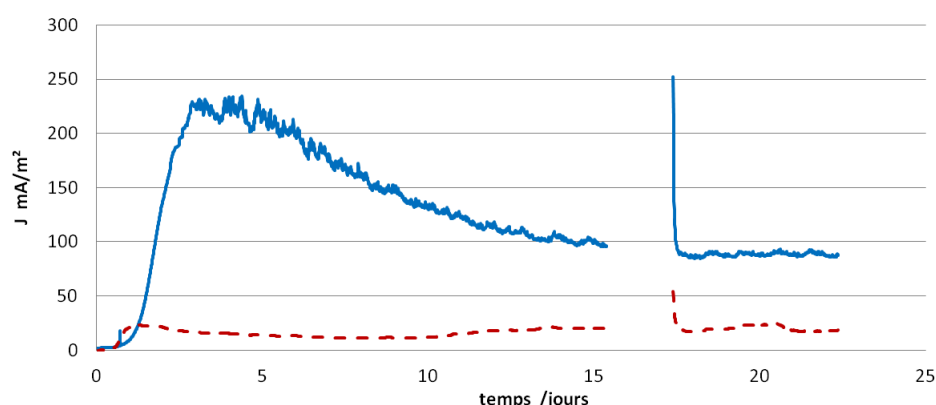


FIGURE 3.8 – Chronoampérogramme obtenu à partir du fumier et de l'eau de ruissellement de la ferme de Lait-Quateur. Le milieu non stérile est en bleu et trait plein (—). Le milieu stérilisé est en rouge et pointillés (---).

Le fumier et l'eau de ruissellent sont utilisés directement, sans dilution. La production d'électricité par le milieu non stérile confirme une électro-activité par les bactéries. La production est au maximum de 240 mA/m^2 après quatre jours (Figure : 3.8), soit une centaine de moins que le bassin aéré de la SOLAM (Figure : 3.5). Après stérilisation par autoclavage, la densité de courant est très faible, voire nulle.

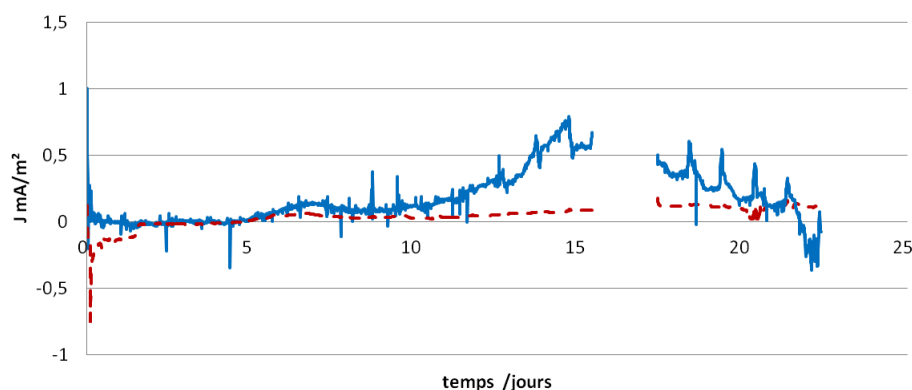


FIGURE 3.9 – Chronoampérogramme obtenu à partir du reste de lait et de l'eau du réseau (eau de rinçage) de la ferme de Lait-Quateur. Le milieu non stérile est en bleu et trait plein (—). Le milieu stérilisé est en rouge et pointillés (- - -).

La figure 3.9, indique le chronoampérogramme obtenu à partir de l'eau de rinçage et du reste de lait des tuyaux de la trayeuse. Une très faible (voir négligeable) densité de courant est enregistrée, $0,7 \text{ mA/m}^2$ contre 240 mA/m^2 à partir du fumier. Ce très faible débit d'électrons peut s'expliquer par un manque de bactéries électroactives. En effet, les agents chlorés ajoutés lors de sa potabilisation de l'eau du réseau municipal continuent leurs actions désinfectantes dans les réseaux (pouvoir de rémanence). Le faible débit d'électrons pourrait être expliqué par le manque de substrats carbonés ("nourriture") pour les bactéries mais le reste de lait joue ce rôle dans ce milieu.

Aucune électro-activité significative d'oxydation n'est relevée lors de l'essai avec l'eau alcaline que se soit pour les expériences stériles ou non. Ceci peut être expliqué par les conditions naturelles des ces milieux. En effet, le lait est stérile et l'ajout de produits alcalins (de type eau de javel) neutralisent et stérilisent les dernières bactéries.

Bilan

	Sans Ajout d'Acétate, (batch) A/m^2	Avec Ajout d'Acétate, A/m^2	Rendements faradiques
Lagune Morne-Coco (eau surnageante et boue)	0,015	8,3	12,1 %
Lagune Morne-Coco (eau usée)	0,007	3,5	9,98 %
Solam (bassin d'aération)	0,350	24	20,1 %
Nikkal	0,700	5,9	11,2 %
Lait-quateur, fumier	0,240	5	•
Lait-quateur, lait	0,00073	•	•
Lait-quateur, alcalin	0	•	•

Tableau 3.1 – Récapitulatif des densités de courants et des rendements faradiques maximums pour les différents milieux lors des chronoampérométries.

Avec ajout d'une source carbonée, ce sont les bactéries du bassin aéré de la SOLAM qui produisent le plus avec une densité de courant de $24 A/m^2$. Par contre en utilisant les milieux sans ajout d'acétate (en mode batch³), c'est l'eau usée de l'usine de peinture (Nikkal) qui donne une densité de courant la plus élevée avec une production de $0,700 A/m^2$. Les milieux liquides issus de la ferme de Lait-quateur ne donnent que de faibles performances que ce soit avec ou sans acétate. Seul le fumier, permet la mise en place d'un débit d'électrons non négligeable de $0,240 A/m^2$ sans ajout d'acétate et $5 A/m^2$ avec ajout régulier d'une solution d'acétate.

Le calcul des rendement faradiques donne également le biofilm issu du bassin aéré de la station dépuration de la SOLAM comme étant le plus efficace électriquement : 20,1 % des électrons ajoutés dans le système par l'acétate passent par l'électrode et le circuit électrique.

3. En mode d'alimentation par batch aucun ajout de milieu n'est réalisé durant toute la durée de l'expérimentation.

L'essentiel

Dans chacun des milieux, lorsque des bactéries sont présentes, une densité de courant est enregistrée. Il y a donc présence de bactéries EA dans ces différentes eaux usées testées. Un apport de matière organique, sous forme d'acétate par exemple, est nécessaire au développement du biofilm EA (rendement de consommation d'électron et augmentation de la densité de courant).

Deux facteurs jouant sur la densité de courant semblent ressortir, la présence de bactéries (EA) et la quantité de matière organique contenue dans les boues. Les deux milieux présentant des densités de courant les plus élevées sans ajout de matière organique (acétate), Solam avec $0,350 \text{ A/m}^2$ et Nikkal avec $0,700 \text{ A/m}^2$, sont aussi ceux qui ont des DCO les plus grandes ($0,7 \text{ gO}_2/\text{L}$ pour l'eau usée issu de la Solam et jusqu'à $2,31 \text{ gO}_2/\text{L}$ pour celle de Nikkal). Les expériences avec des milieux stériles ou désinfectés (milieu alcalin, avec de l'eau de javel) ont un débit d'électrons très faible ou nul. Les bactéries EA ne sont pas présentes ou en faibles quantités.

La quantité de matière organique peut être reliée à la quantité de "nourriture" disponible pour les bactéries. Sans nourriture, les bactéries arrêtent leur croissance et dépérissent (cycle de vie d'un biofilm). L'acétate rajouté permet d'inhiber ce facteur qui limite la croissance et la multiplication des espèces bactériennes.

En terme de performance électrique pures, le biofilm issu de l'eau usée de la SOLAM est le plus intéressant. D'une part son rendement faradique est le plus élevé, d'autre part la densité de courant produite est la plus grande.

Le milieu lagunaire possède des caractéristiques électroactives intéressantes, de plus, c'est un milieu original permettant l'installation de biopiles benthique directement dans les bassins déjà présents, ce qui n'est pas possible dans les bassins d'épuration de la SOLAM. À terme le projet est de placer des biopiles benthiques directement sur le terrain et donc sans apport de carbone facilement assimilable et en grande quantité (comme le sont les solutions d'acétate). Néanmoins, des bactéries issues de milieux aérés comme celui de la SOLAM, peuvent être utilisées dans d'autres projets du laboratoire, dans la conception d'autres types de biopiles.

3.2 Formation de biofilms électroactifs en piles benthiques

Le choix de l'architecture benthique pour nos PCM est motivé par l'intégration des biopiles dans des infrastructures déjà construites comme des bassins ou des lagunes. Le comportement électrique en montage pile benthique peut être différent de celui lors de la chronoampérométrie, il est donc nécessaire de réaliser des montages en biopiles benthiques avec chacun des milieux d'études (de part le manque d'infrastructures sur le terrain et d'autorisations, les milieux de la ferme de Lait-Quateur ne sont pas utilisés).

Dans le cas de montage en piles benthiques, le dépôt, la formation, la croissance et le développement des biofilms sur les électrodes (anode et cathode) se font spontanément grâce à une différence de potentiel entre l'anode anaérobie et la cathode aérobie. Afin de garder une homogénéité des analyses, toutes les piles présentées ici sont réalisées dans des conditions d'obscurité. Cela permet de faire des comparaisons entre les différents milieux d'étude. Un bullage d'air est également mis en place au bout de quelques jours si aucune activité n'est enregistrée. Sauf pour le milieu lagunaire Morne-Coco, où deux dispositifs différents sont mis en place, l'un avec et l'autre sans bullage. Avec du bullage, la concentration en oxygène du milieu cathodique ($7,3 \text{ mgO}_2/L$) est proche de la saturation théorique ($8,3 \text{ mgO}_2/L$) à 25°C et pour une pression atmosphérique de 770 mmHg [229, 230]. Au contraire, sans bullage, la quantité d'oxygène disponible pour les micro-organismes est quasiment nulle ($1,8 \text{ mgO}_2/L$).

L'activité électrique des PCM est suivie par l'enregistrement de la tension de la pile au cours du temps et en caractérisant sa puissance par une courbe de polarisation. Cette dernière est réalisée lors de la phase stationnaire de la pile au 45^e jour. Les courbes de puissance sont données en densité de puissance par rapport à la surface d'une électrode (mW/m^2) afin de pouvoir uniformiser et de comparer les différentes piles lors des essais mais aussi avec celles présentes dans la littérature. En effet, les architectures de biopiles peuvent être d'une grande variété.

Lagune Morne-Coco

Pour cette expérience, deux piles différentes sont mises en place avec le milieu lagunaire Morne-Coco. La première avec un bullage d'air dès la mise en place du dispositif dans le réacteur, la seconde sans bullage.

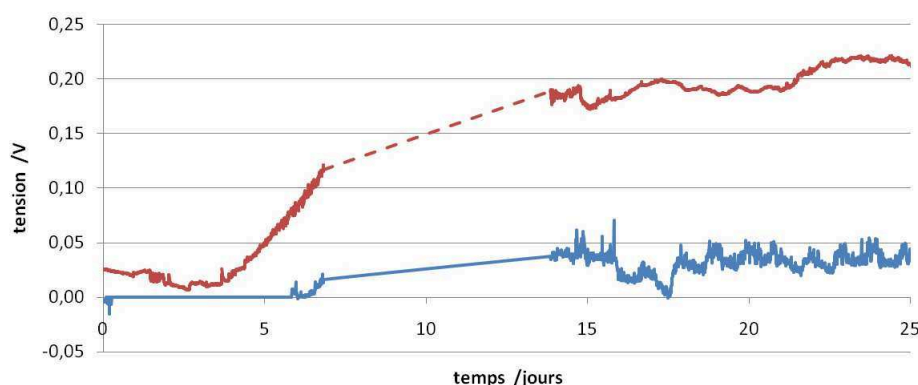


FIGURE 3.10 – Tension des piles avec bullage en rouge et pointillés (---) et sans bullage en trait plein bleu (—). Une coupure de courant a empêché l'enregistrement des mesures entre le 7^e et le 14^e jour.

Comme lors de la polarisation électrochimique, les différentes étapes de la maturation de biofilms sont retrouvées. Lors des quatre premiers jours pour l'essai avec bullage et six premiers pour l'essai sans bullage (Figure : 3.10), les micro-organismes commencent à coloniser les électrodes et à s'adapter à ce nouvel environnement, c'est la phase de latence. Vient ensuite la phase de croissance exponentielle qui est suivie sur la courbe de tension en fonction du temps (au 4^e jour avec bullage et le début de la croissance au 6^e jour sans bullage, Figure : 3.10). Cette phase est plus importante avec la pile ayant un bullage à sa cathode (avec bullage, Figure : 3.10 en pointillés rouges (---)). La comparaison avec/sans bullage de la courbe de tension montre un plateau de 220 mV à vingt-deux jours contre 25 mV soit un facteur 10. La phase de ralentissement suivie de la phase stationnaire est également visible. Les micro-organismes qui se multiplient compensent ceux qui meurent. La production et la consommation des électrons par les bactéries restent constantes. La dernière phase dite de déclin n'est pas atteinte. Les ressources nutritives ne sont pas épuisées et l'accumulation de métabolites toxiques n'est pas encore critique.

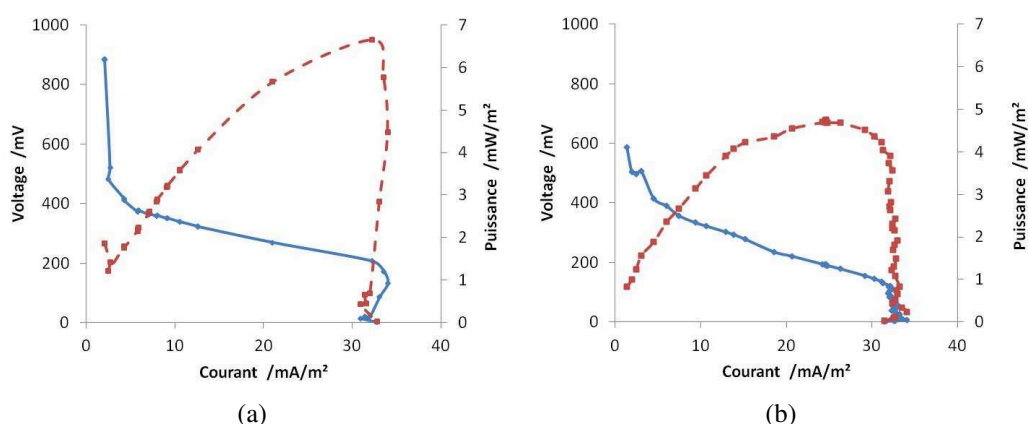


FIGURE 3.11 – Courbes de puissance au 45^e jour d’immersion des biopiles dans le milieu lagunaire Morne-Coco. (a) avec bullage, (b) sans bullage. En rouge et pointillés (---) : la courbe de puissance et en trait plein bleu (—) : la courbe de polarisation.

La figure 3.11 présente les courbes de polarisation et de puissance des deux piles durant leurs phases stationnaires (le 45^e jour). La première avec du bullage (Figure : 3.11a) et l’autre sans bullage (Figure : 3.11b).

Sans limitation de la quantité d’oxygène, la tension en circuit ouvert (U_{CO}) est bien plus importante que sans bullage, 880 mV contre 590 mV. Ces ordres de grandeurs correspondent à ceux généralement trouvés dans la littérature sur les biopiles benthiques (tension théorique d’une PCM acétate/dioxygène : 1,097 V à pH 7). Les puissances maximales suivent également cette tendance. Avec du bullage, elle s’élève jusqu’à 6,6 mW/m² contre 4,7 mW/m² sans bullage. Les résistances internes calculées à partir de la pente dans la région linéaire des courbes de polarisation sont de 875 Ω pour la pile avec un bulleur et de 1096 Ω pour celle sans bullage. Cette caractéristique indique également que le biofilm cathodique a tendance à mieux se développer dans un milieu où la quantité d’oxygène n’est pas limitante.

Le pH des deux milieux cathodiques avec et sans bullage sont respectivement de 7,5 et 7,1 au 55^e jour, ce qui correspond à un pH neutre. Les conductivités (autour de 530 $\mu S/cm$) sont dans le bas de la fourchette⁴ des eaux courantes (eau du robinet).

4. Exemples de conductivités des eaux : eau pure, 0,055 $\mu S/cm$; eau courante, entre 500 et 800 $\mu S/cm$; eau potable, maximum 1055 $\mu S/cm$; eau usée, 10 mS/cm ; eau de mer 56 mS/cm.

Industrie Laitière SOLAM

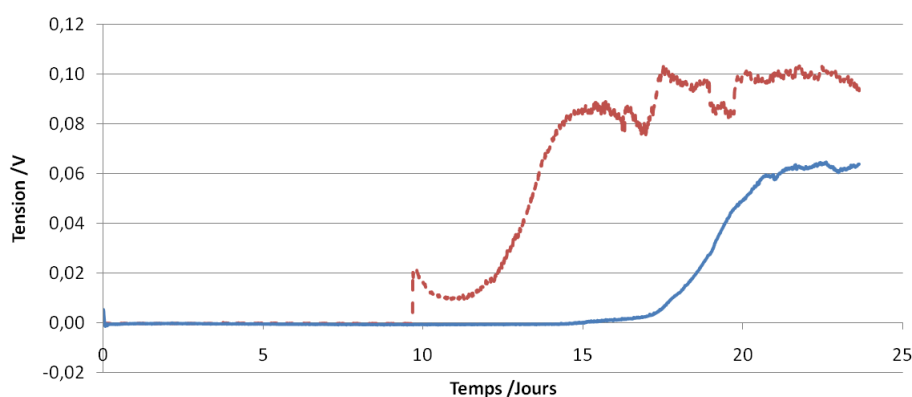


FIGURE 3.12 – Tension des piles avec bullage installé le 10^e jour en rouge et pointillés (---) et sans bullage en trait plein bleu (—) dans le milieu SOLAM.

Durant les dix premiers jours, aucune tension n'est enregistrée dans aucun des deux biopiles. Dans l'essai en rouge et pointillés (---), du bullage est mis en place à partir du 10^e jour dans le milieu cathodique (Figure : 3.12). Aussitôt, la tension s'élève jusqu'à 20 *mV*. À partir de ce moment, les différentes étapes de maturation du biofilm peuvent être identifiées (comme dans le cas du milieu Morne-Coco, partie 3.2). La présence d'oxygène dans le milieu cathodique induit une tension qui augmente jusqu'à un plateau de 100 *mV*.

Sans bullage (Figure : 3.12, en trait plein bleu (—)), la tension reste nulle jusqu'au 17^e jour. Celle-ci augmente alors en suivant le profil des étapes de la maturation du biofilm. Le plateau de production atteint un maximum de 62 *mV* le 21^e jour. Une explication possible serait la spécialisation des communautés bactériennes pour des conditions pauvres en oxygène. Dans les deux cas, la phase de déclin n'est pas atteinte. Le milieu fournit assez de nutriments pour les micro-organismes.

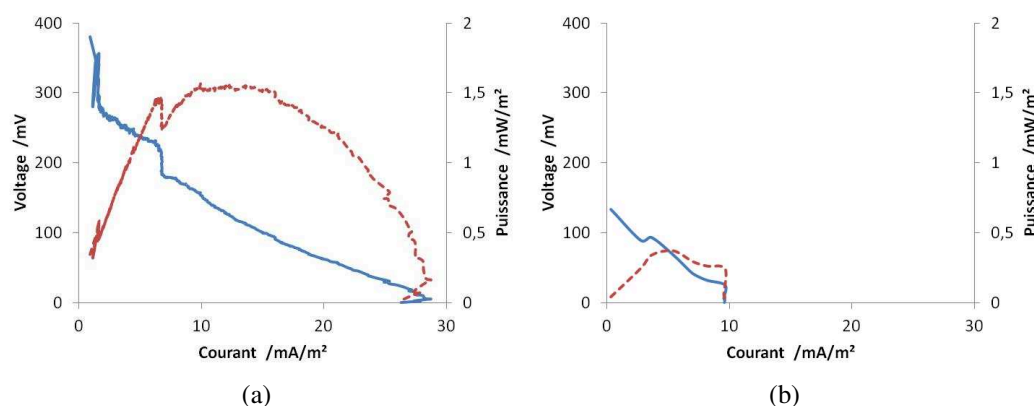


FIGURE 3.13 – Courbes de puissance au 45^e jour de piles dans le milieu Solam. (a) avec bullage, (b) sans bullage. En rouge et pointillés (---) : la courbe de puissance et en trait plein bleu (—) : la courbe de polarisation.

Dans ce milieu, la différence de puissance entre les piles soumises ou non au bullage est vraiment remarquable (Figure : 3.13). Sans bullage (Figure : 3.13b), la puissance maximale n'est que de $0,37 \text{ mW/m}^2$ contre $1,55 \text{ mW/m}^2$ avec du bullage (Figure : 3.13a). La tension en circuit ouvert (U_{CO}) est également trois fois moins élevée sans bullage, 133 mV sans et 380 mV avec l'apport d'air. Les résistances internes sont bien différenciées, 2174Ω sans bullage et 1455Ω avec bullage. Comme dans le milieu lagunaire, dans ce milieu la mise en place d'une pile benthique se fait plus aisément lorsque le milieu cathodique subit un apport d'air par bullage. Dans ces conditions, la différence de potentiel est plus importante entre les deux électrodes de la pile. De plus, l'oxygène peut directement être réduit et ainsi servir d'accepteur d'électrons préférentiel à la cathode de part son potentiel redox élevé.

Le caractère plutôt alcalin (pH entre 8 et 9) des eaux de la Solam peut être dû à l'origine industrielle des eaux. En effet, venant d'une usine de produits laitiers nécessitant des nettoyages importants et réguliers, une quantité non négligeable de produits alcalins (de type eau de javel) est utilisée et rejetée dans les eaux usées. La conductivité de ce milieu est importante avec $2500 \mu\text{S/cm}$, soit $4\times$ plus élevée que celle des deux autres milieux d'étude.

Usine de peinture NIKKAL

Comme pour le milieu de la Solam (Figure : 3.12), sans bullage, aucune tension électrique n'est détectée durant les dix premiers jours (Figure : 3.14). Un bullage est donc installé dans un des deux essais (courbe en rouge et pointillés ---). Dès lors, une production électrique se met en place. De nouveau, les étapes de la maturation du bio-film sont identifiables. La tension électrique augmente jusqu'à un maximum de 41 mV en 15 jours.

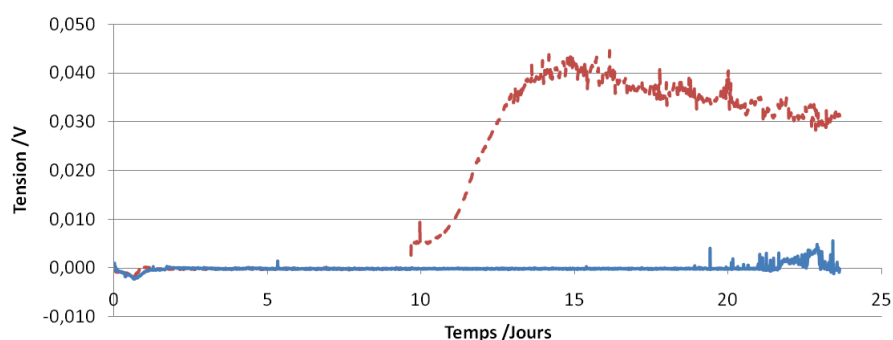


FIGURE 3.14 – Tension des piles avec bullage installé le 10^e jour en rouge et pointillés (---) et sans bullage en trait plein bleu (—).

Sans apport d'air, la production électrique est nulle. Les bactéries électroactives dans le milieu cathodique n'ont pas pu se spécialiser ou ne sont tout simplement présentes qu'en très faible quantité dans cet environnement particulièrement contraignant [212] avec la présence de métaux lourds, de biocides... Néanmoins une courbe de polarisation est réalisée le 45^e jour. La tension en circuit ouvert (U_{CO}), monte jusqu'à 300 mV pour une puissance maximale de 0,34 mW/m^2 . La résistance interne est de 5798 Ω . Avec le bullage, la puissance de la pile est plus importante puisqu'elle monte jusqu'à 0,65 mW/m^2 avec une tension en circuit ouvert de 405 mV . La résistance interne est quant à elle de 4420 Ω . Le milieu Nikkal est légèrement basique avec des pH variant autour de 8 (8,4 et 7,8). La conductivité par contre est plutôt faible avec 535 et 673 $\mu S/cm$.

Bilan

	U_{max} mV	U_{CO} mV	P_{max} mW/m ²	R_{int} Ω	pH	Conductivité $\mu S/cm$
Lagune Morne-Coco avec bullage	220	886	6,6	875	7,5	590
Lagune Morne-Coco sans bullage	40	590	4,7	1096	7,1	671
Solam avec bullage	100	380	1,55	1455	8,5	2540
Solam sans bullage	62	133	0,37	2174	8,3	2500
Nikkal avec bullage	41	405	0,65	4420	8,4	535
Nikkal sans bullage	3	300	0,34	5798	7,8	673

Tableau 3.2 – Récapitulatif des caractéristiques des piles benthiques des trois milieux d'études, la lagune de Morne-Coco, la Solam et Nikkal. Les données du suivi de la tension sont prises au maximum des plateaux. U_{max} avec une résistance externe de 1000 ohms. Données des courbes de polarisations et de puissances prises au 45^e jour. Données des pH et conductivités prises au 53^e jour.

Sans diffuseurs d'air, une différence de potentiel entre les électrodes et le démarrage de la pile ont du mal à se mettre en place. Le milieu cathodique reste en condition proche de l'anaérobiose. Les tensions et les puissances maximales restent bien en deçà de ceux des piles avec bullage. Les tensions maximales sont de 2 à 10 fois plus faibles sans bullage d'air. De la même manière, les puissances maximales sont plus importantes lorsqu'on apporte de l'air à la cathode.

La conductivité dans le milieu Solam est bien plus importante ($\times 4$) que ceux dans les deux autres milieux d'étude.

Toujours avec du bullage, les résistances internes des PCM sont inférieures à celles des biopiles sans bullage. Avec un apport d'air, l'efficacité du biofilm cathodique est améliorée.

La biopile benthique mise en place avec le milieu lagunaire est celle présentant les meilleurs caractéristiques que ce soit en termes de puissance ou de tension maximale.

3.3 Dépollution dans les milieux d'études

En plus du suivi des caractéristiques de production électrique, la dépollution de l'eau des milieux d'études est caractérisée avec et sans dispositifs de biopiles.

Les trois milieux d'études sont dans les mêmes conditions expérimentales. Les bio-réacteurs sont placés à l'obscurité et sans bullage, ce dernier n'étant mis en place qu'au 10^e jour dans les essais Nikkal et Solam.

Bien que ces conditions ne correspondent pas aux réalités de terrain (la lagune de dépollution de l'usine SOLAM est aérée, la lagune de Morne-Coco est riche en micro-algues pouvant faire leurs photosynthèses), elles permettent une comparaison entre les milieux et de mesurer l'effet de la présence de dispositifs de PCM benthiques sur la dépollution de l'eau.

NH_4^+ $\mu\text{mol/L}$	Solam Biopile 1	Solam Biopile 2	Solam Blanc	Nikkal Biopile 1	Nikkal Biopile 2	Nikkal Blanc	Morne-Coco Biopile 1	Morne-Coco Biopile 2	Morne-Coco Blanc
T0	540,3	540,3	540,3	107,9	107,9	107,9	1029,2	1029,2	1029,2
T+6	1816,1	1700,5	1448,9	62,2	51,6	104,4	1290,3	1453,0	1303,1
NO_3^- $\mu\text{mol/L}$									
T0	0,95	0,95	0,95	1,22	1,22	1,22	1,43	1,43	1,43
T+6	0,30	0,12	0,53	0,32	0,71	0,60	31,33	49,34	48,06
PO_4^{2-} $\mu\text{mol/L}$									
T0	276,7	276,7	276,7	51,3	51,3	51,3	34,8	34,8	34,8
T+6	411,8	417,3	478,2	28,7	28,2	33,9	46,1	46,5	33,7
DCO mgO_2/L									
T0	700	700	700	500	500	500	146	146	146
T+6	270	409	415	380	450	350	31	10	18

Tableau 3.3 – Évaluation des concentrations en matière organique, en ammonium (NH_4^+), en nitrates (NO_3^-) et en phosphates (PO_4^{2-}) dans les milieux d'étude : Lagune Morne-Coco, Solam et Nikkal.

Le tableau (3.3) présente les analyses d'eau effectuées dans les différents réacteurs pour les paramètres DCO, ammonium (NH_4^+), nitrates (NO_3^-) et phosphates (PO_4^{2-}).

Lors de cette première expérience de suivi de la dépollution (Tableau : 3.3), les “blancs” sont dans les mêmes conditions (obscurité, sans bullage) du même milieu (boue et eau), sans dispositifs électriques.

La consommation de la matière organique (suivie avec la DCO) est importante dans tous les essais avec ou sans dispositif de pile. D’après ces résultats, la mise en place des dispositifs de biopiles benthiques n’a pas d’incidence négative sur la consommation de la matière organique. On peut supposer que la surface colonisée par le biofilm n’est pas assez important comparée au volume du milieu cathodique. La consommation de la matière organique reste majoritairement l’action des microorganismes en suspension dans l’eau.

En revanche, d’autres processus que la simple consommation entrent en jeu pour les autres paramètres. L’augmentation de la concentration en ammonium et en phosphate dans les milieux Solam et Morne-Coco peut être due à la mortalité de micro-organismes phototrophes dans les conditions opératoires à l’obscurité. Sans lumière, les organismes phototrophes comme les micro-algues ne peuvent plus faire leurs photosynthèses. Les micro-organismes participant à ce processus de dégradation de l’azote organique jusqu’au nitrates (ammonification et nitrification) sont aérobies, les premiers jours, ils peuvent facilement avoir accès au reste d’oxygène présent dans le milieu.

L’importante augmentation de la teneur en nitrate dans le milieu lagunaire) peut être expliquée par la nitrification (aérobie). La dénitrification n’ayant pas encore eu le temps de se mettre en place efficacement. La nitrification, processus consommateur d’ammonium ne permet pas dans ce cas de contre-balancer l’apport d’ammonium.

Les concentrations en ammonium et phosphates n’augmentent pas dans le milieu Nikkal dépourvu de micro-organismes eucaryotes et phototrophes. Ces paramètres ont même tendance à diminuer en concentration. De plus, leurs consommations dans le milieu Nikkal sont améliorées lorsque les dispositifs de piles sont utilisés. Cette amélioration est particulièrement visible pour l’ammonium, sa concentration dans le blanc (sans dispositif de pile) ne varie pas, alors qu’avec les biopiles, elle diminue de moitié.

Ces conditions sont intéressantes afin de comparer les différents milieux mais ne représentent pas la réalité de dépollution ni pour le milieu lagunaire ni pour le milieu aéré de l’usine SOLAM. De plus, une plus longue étude est nécessaire pour se rendre compte des autres processus mis en jeu dans la dépollution.

L'essentiel

La présence de micro-organismes EA dans tous les milieux analysés est mise en évidence par les deux méthodes électrochimiques utilisées.

Les résultats des deux techniques de détection de l'électro-activité utilisées dans ce chapitre, la chronoampérométrie par polarisation électrochimique (technique comparative) et la biopile benthique, ne donnent pas les mêmes conclusions. En utilisant la première méthode de chronoampérométrie, c'est le milieu industriel de la SOLAM qui paraît être le plus électroactif avec ajout régulier d'acétate. Sans ajout de substrat, le milieu Nikkal présente la plus grande densité de courant. Par contre, en montage pile benthique (conditions réelles), c'est le milieu lagunaire qui est le plus intéressant tant au niveau de la tension que de la puissance délivrée. Les tensions plus basses produites par les biopiles dans le milieu de la SOLAM peuvent être expliquées par les importants ajouts de biocides (eau de javel par exemple) dans les eaux de nettoyage de l'usine de produits laitiers.

Lors de la recherche de nouveaux milieux électroactifs dans le but de mettre en place des biopiles, la technique de chronoampérométrie n'est pas la plus adaptée.

Les micro-organismes EA issus du milieu de la SOLAM peuvent bien entendu être utilisés pour d'autres études, dans d'autres montages de piles telles que des biopiles à cathode air.

Le profil du cycle de croissance bactérienne (en batch) est observé dans tous les essais présentés. Celui-ci finit par une phase de déclin où les conditions de vie ne sont plus favorables. C'est-à-dire que du substrat vient à manquer ou que les concentrations en métabolites toxiques deviennent trop élevées. Dans les stations d'épuration, du substrat (l'eau usée) est continuellement ajouté, tout en évacuant le même volume en sortie de station. Les concentrations au sein de la station d'épuration restent les mêmes au cours du temps. Les risques de déclin des communautés bactériennes est donc fortement réduit.

L'installation de dispositifs de biopiles benthiques dans les milieux, n'influence pas négativement la dépollution, pour les paramètres étudiés. Les consommations de l'ammonium et des phosphates sont même améliorées dans le cas des eaux usées de l'usine de peinture NIKKAL.

Le milieu lagunaire cumule les avantages pour une installation *in-situ* de biopiles benthiques. Les performances en montage PCM benthique sont les plus élevées, les conditions permettent l'installation de dispositifs sur le terrain (présence de boue au fond de la lagune et d'eau surnageante) et les bassins sont facilement accessibles.

Chapitre 4

Détermination des paramètres de biopiles benthiques sur la production électrique et la dépollution

Dans ce chapitre, afin d'approfondir les études, le milieu lagunaire Morne-Coco est sélectionné. Comme démontré dans le chapitre précédent, c'est dans ce milieu qu'une biopile benthique produit le plus d'électricité ($6,6 \text{ mW/m}^2$ avec bullage et $4,7 \text{ mW/m}^2$ sans bullage). Le milieu lagunaire est toujours le sujet central, quelles sont les interactions entre le milieu naturel et les dispositifs de piles à combustible microbiennes à architecture benthique ?

Lors d'essais préliminaires, il s'est avéré que la différence de luminosité entre le jour et la nuit a une influence sur la production électrique des biopiles benthiques dans le milieu lagunaire : la production électrique suit un cycle avec une augmentation de la production en phases lumineuses et une diminution lors des phases d'obscurités. La première partie met en évidence l'influence de la présence de micro-algues et de leurs activités photosynthétiques dans le fonctionnement des biopiles. Trois conditions différentes sont mises en place :

- à l'obscurité ;
- avec une alternance éclairage/obscurité pour simuler les effets de l'éclairage naturel ;
- avec un diffuseur d'air permanent.

Ces trois conditions ont une grandeur variable, celle de la concentration en oxygène dissous dans le milieu cathodique. Les effets de cette concentration sont également sui-

vis dans cette première partie avec la comparaisons de biopiles dans différentes conditions de concentrations.

Les électrodes ont un rôle essentiel dans la production électrique. Leurs tailles, le type de matériau ou la présence de biofilm sont autant de paramètres suivis et discutés dans la deuxième partie.

Enfin la troisième partie de ce chapitre se concentre sur les paramètres influençant la dépollution de l'eau et sur l'intérêt de la biopile dans la dépollution de l'eau.

4.1 Influence des micro-algues en milieu cathodique sur la production électrique

4.1.1 Effet de la photosynthèse

Afin de simuler le cycle jour/nuit retrouvé *in-situ*, un éclairage est mis en place avec un cycle de 12 heures d'éclairage et 12 heures d'obscurité. Ce cycle est clairement retrouvé dans le suivi de la tension aux bornes des piles.

En utilisant le milieu lagunaire (boue et eau riche en micro-organismes chlorophylliens), une alternance de la production électrique est visible et suit le cycle journalier lumineux 12h/12h (Figure : 4.1). Dans cet exemple, afin d'avoir des biofilms bien développés et matures sur les électrodes, la pile est déjà en fonctionnement depuis quarante-neuf jours. L'oxygène dissous dans le milieu cathodique est l'accepteur final d'électrons préférentiel pour les micro-organismes aérobies de la cathode. L'accepteur final d'électrons est utilisé dans leur métabolisme respiratoire tout au long de leur vie. A l'obscurité, les micro-algues et cyanobactéries¹ n'ont plus d'activité photosynthétique, la concentration en dioxygène dans l'eau chute. Les électrons n'étant plus transférés à la cathode, le biofilm anodique joue le rôle d'un accumulateur (capacité). Dès le retour de la lumière, du dioxygène est de nouveau produit par photosynthèse et émis par les micro-organismes chlorophylliens dans le milieu cathodique. L'anode se "décharge", un pic de production est observé jusqu'à arriver à un plateau. Dans son manuscrit de thèse, Grondin [231] fait également mention des effets naturels de capacitances présentes dans les piles à combustibles microbiennes. Cette caractéristique des PCM se retrouve dans la publication de Dewan et al. en 2009 [232] où la puissance récoltée en mode intermittent est 111% plus élevée qu'en mode continu (152 μW contre 72 μW). Cette différence

1. Anciennement appelées algues bleu-vert, ce sont des bactéries pouvant réaliser la photosynthèse grâce à des pigments chlorophylliens.

n'est pas retrouvée lors d'un essai témoin avec un générateur externe.

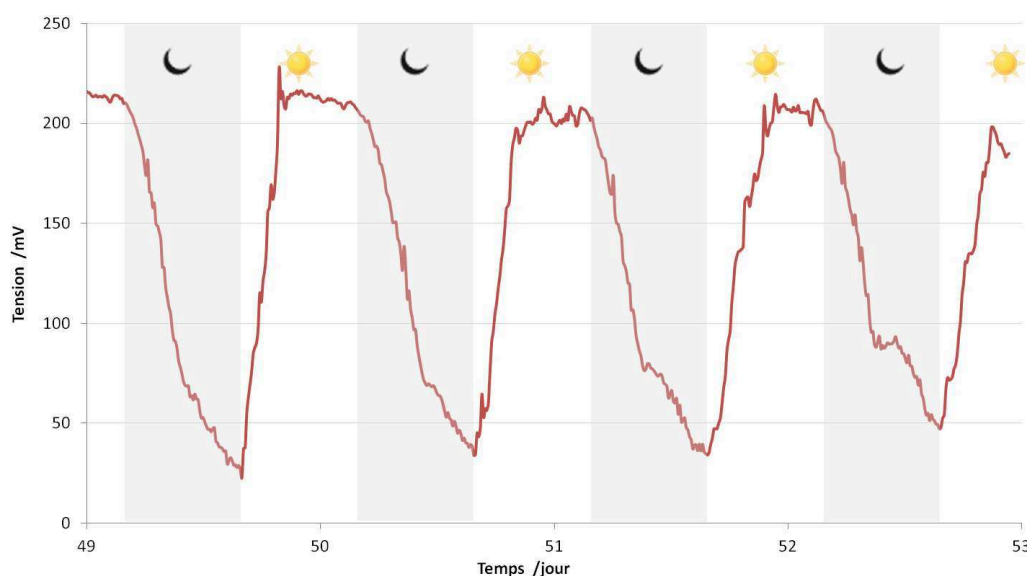


FIGURE 4.1 – Exemple de courbe de suivi de la tension (trait plein rouge, —) en fonction du temps de la pile pilote en laboratoire (Figure : 2.12). Le soleil (☀) indique la période d'éclairage tandis que la partie grisée avec une lune (☾), celle de l'obscurité.

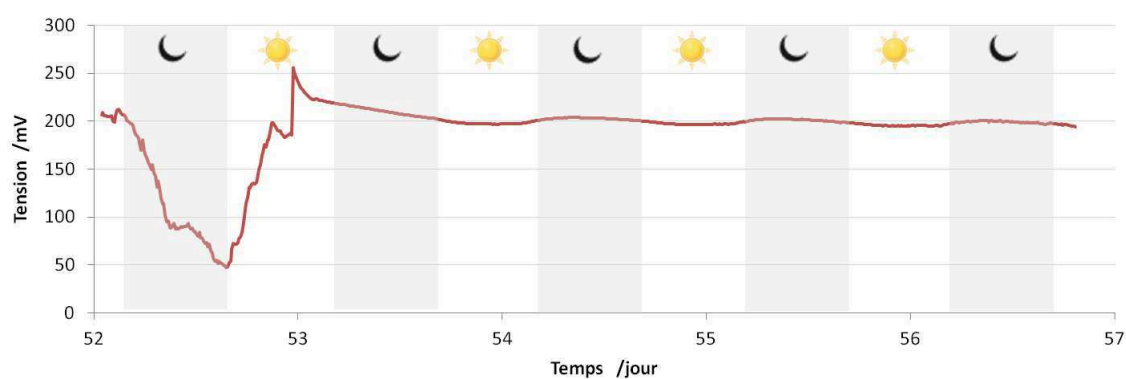


FIGURE 4.2 – Courbe de suivi de la tension (trait plein rouge, —) en fonction du temps de la pile pilote en laboratoire (Figure : 2.12) soumise à un bullage de la partie cathodique. Le bullage est mis en place le 53^e jour, après l'alternance jour/nuit. Le soleil (☀) indique la période d'éclairage tandis que la partie grisée avec une lune (☾), celle de l'obscurité.

En ajoutant ensuite (au 53^e jour) un bullage d'air dans le milieu cathodique de la même biopile (Figure : 4.2), les variations sont nettement diminuées, voir complètement inhibées. La concentration en dioxygène restant suffisante et stable (entre 80% et 90%) pour les micro-organismes cathodiques, la production électrique ne chute pas. La production maximale est de 200 *mV*, ce qui correspond au maximum de production en pleine lumière.

La figure 4.3 montre le suivi des tensions au cours du temps de trois biopiles benthiques dans des conditions opératoires différentes :

- avec un diffuseur d'air (bullage) ;
- à l'obscurité ;
- dans des conditions lagunaires (avec micro-algues et cycle éclairage/obscurité).

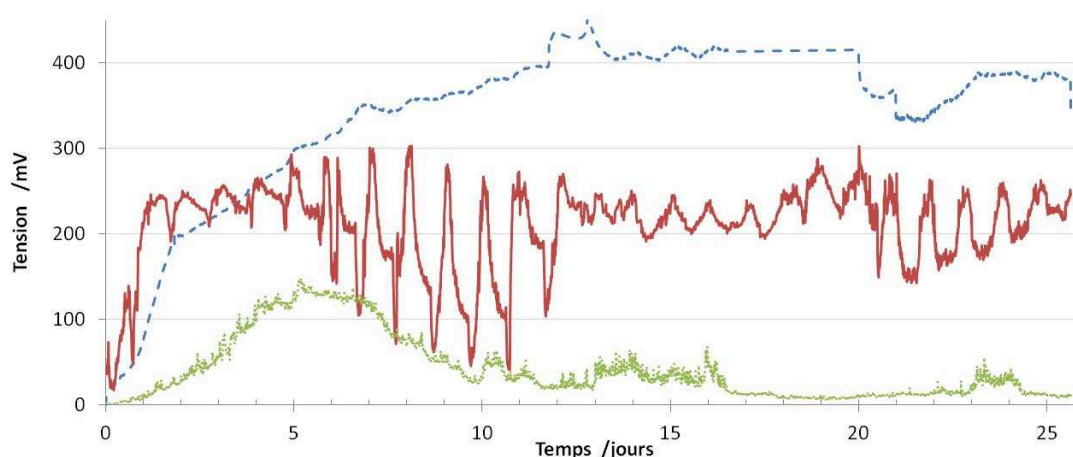


FIGURE 4.3 – Courbe de suivi des tensions en fonction du temps dans trois conditions différentes : avec du bullage (tirets bleus - - -), soumis à une alternance d'éclairage jour/nuit (en trait plein rouge —) et à l'obscurité (pointillés verts).

Dans les trois conditions, la tension enregistrée augmente au fur et à mesure (le biofilm se met en place sur les électrodes pour servir de catalyseur aux réactions). A l'obscurité, cette phase exponentielle est la moins rapide, la faible concentration en oxygène étant préjudiciable à la survie du biofilm. Au 10^e jour, la tension est redescendue à 30 *mV* après un pic de production à 130 *mV* au 5^e jour. Toutes les phases de maturation du biofilm sont présentes. Sans limitation d'oxygène dissous (dans les conditions de bullage), le plateau de production dépasse les 400 *mV*. Tandis que la production moyenne en conditions lagunaires approche les 200 *mV*. Avec l'alternance jour/nuit, la tension

maximale n'atteint pas celle avec le bullage, le biofilm cathodique aérobie doit avoir plus de mal à se développer de manière optimale, les phases d'obscurité (limitation de l'oxygène disponible) freinant son développement. Le minimum coïncide avec l'essai à l'obscurité, du 5^e au 11^e jour.

Sur l'agrandissement de la courbe de suivi de la tension en conditions lagunaires (Figure : 4.4), la similitude entre le cycle de variation de la tension et celui de l'éclairage est de nouveau bien identifiable.

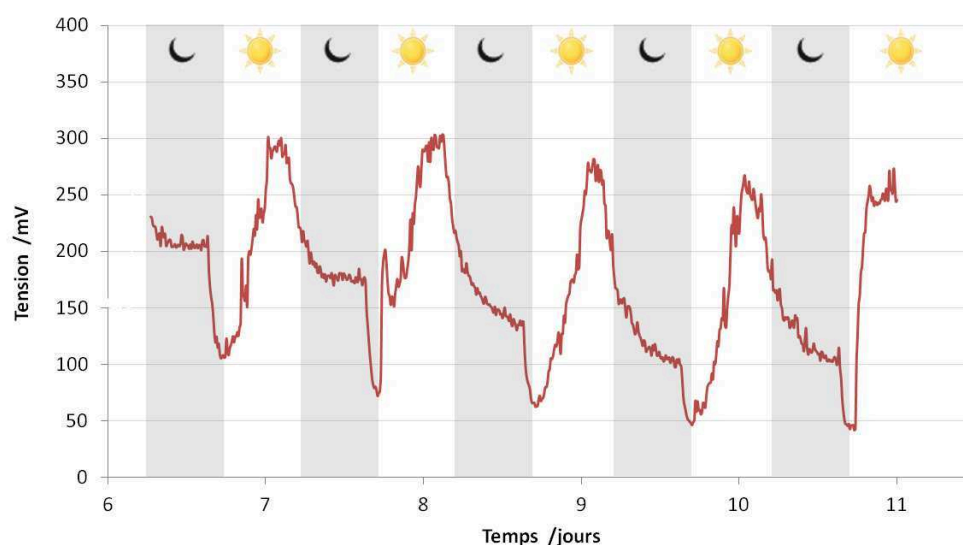


FIGURE 4.4 – Agrandissement de la période comprise entre le 6^e et le 11^e jour, courbe de suivi de la tension (trait plein rouge, —) en fonction du temps. Le soleil (☀) indique la période d'éclairage tandis que la partie grisée avec une lune (☾), celle de l'obscurité.

Les mesures de puissances des piles dans les trois conditions décrites précédemment suivent la même tendance que les tensions. Avec bullage, la puissance est la plus importante en montant jusqu'à $28,5 \text{ mW/m}^2$, à l'obscurité la puissance maximale n'est que de $2,2 \text{ mW/m}^2$ et en conditions lagunaires celle-ci est de $8,1 \text{ mW/m}^2$.

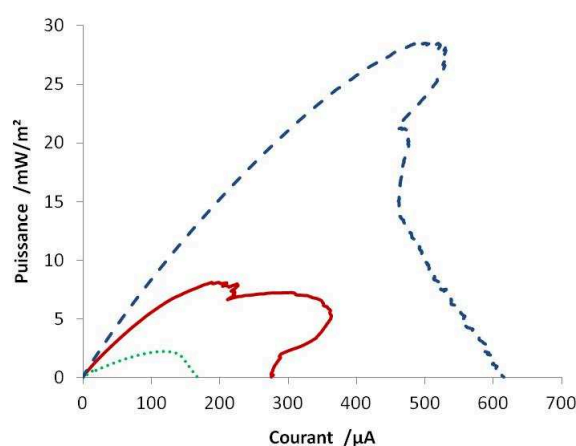


FIGURE 4.5 – Courbes de puissance réalisées le 25^e jour dans les trois conditions opératoires : avec un diffuseur d'air (tiret bleus, ---), en conditions lagunaires (trait plein rouge, —) et à l'obscurité (pointillés verts,).

Le cycle de production d'électricité est également retrouvé durant d'autres expériences avec des PCM benthiques dans les mêmes conditions lagunaires : du milieu lagunaire complet (avec les micro-algues) à la cathode et une alternance de l'éclairage (Figure : 4.6). Ce comportement est spécifique aux conditions lagunaires d'éclairage et à la présence de micro-algues dans le compartiment cathodique.

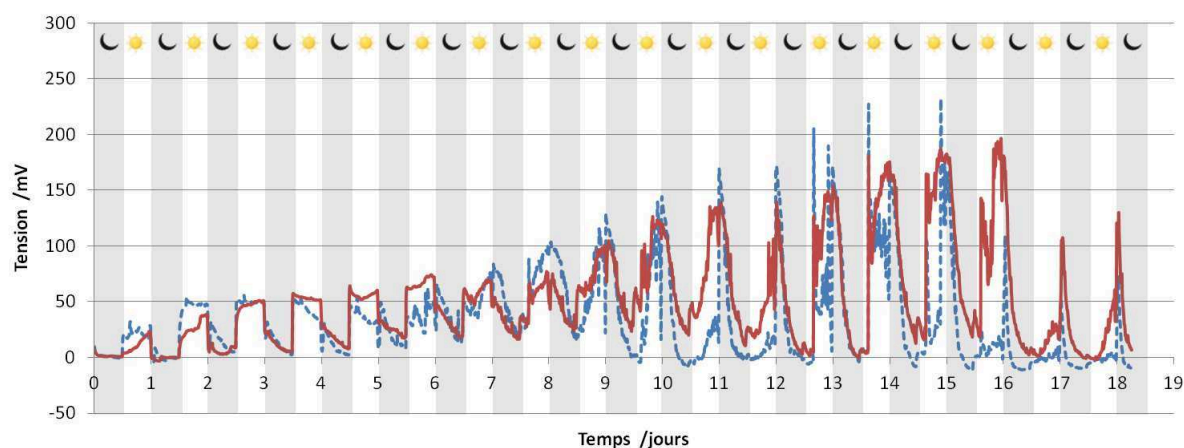


FIGURE 4.6 – Courbes de suivi de la tension de deux biopiles (trait plein rouge, — et tirets bleus ---) en fonction du temps. Le soleil (☀) indique la période d'éclairage tandis que la partie grisée avec une lune (☾), celle de l'obscurité.

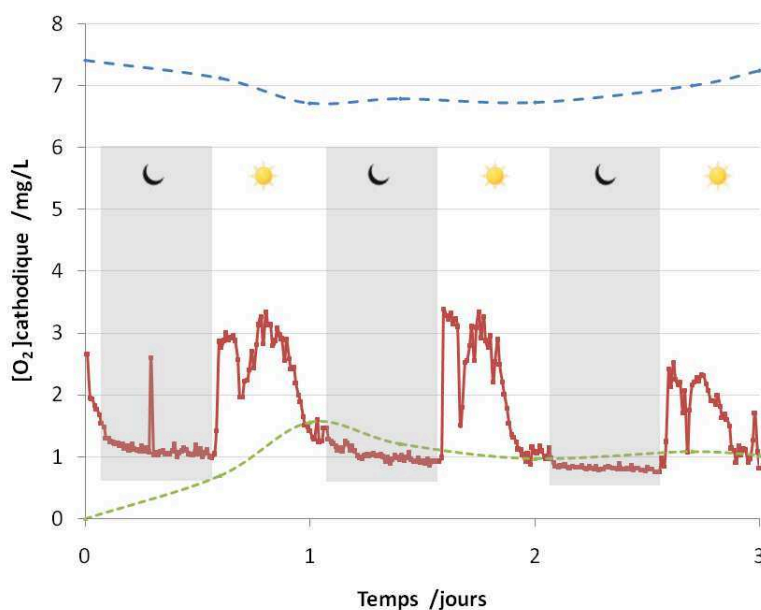


FIGURE 4.7 – Courbes de suivi des concentrations en oxygène dissous du milieu cathodique dans les trois conditions opératoires : avec un diffuseur d'air (tiret bleus, ---), en conditions lagunaires (trait plein rouge, —) et à l'obscurité (pointillés verts,). Le soleil (☀) indique la période d'éclairage tandis que la partie grisée avec une lune (☾), celle de l'obscurité.

Afin d'illustrer les différences de concentration en dioxygène dissous, un suivi est réalisé sur plusieurs jours (Figure : 4.7). Ces valeurs sur plusieurs jours permettent d'évaluer le comportement des concentrations dans les conditions opératoires définies. Le bullage induit une concentration stable autour de 7 mg/L , proche de la valeur théorique à saturation pour la pression atmosphérique et la température du laboratoire soit $8,3 \text{ mg/L}$ [229, 230]. Sans apport d'oxygène par processus mécanique (bullage, mélange) ou biologique (photosynthèse), le milieu à l'obscurité n'a que la dissolution naturelle de l'oxygène comme apport. Sa concentration reste faible, autour de 1 mg/L (Figure : 4.7). En condition lagunaire, la photosynthèse et la respiration cellulaire font varier de manière cyclique la concentration en oxygène. En journée, lors des phases éclairées, l'apport d'oxygène par photosynthèse est plus important que sa consommation par respiration, la concentration dans le milieu augmente. Au contraire, à l'obscurité, la photosynthèse n'ayant pas lieu, la concentration en oxygène diminue rapidement, consommée probablement par des micro-organismes aérobies.

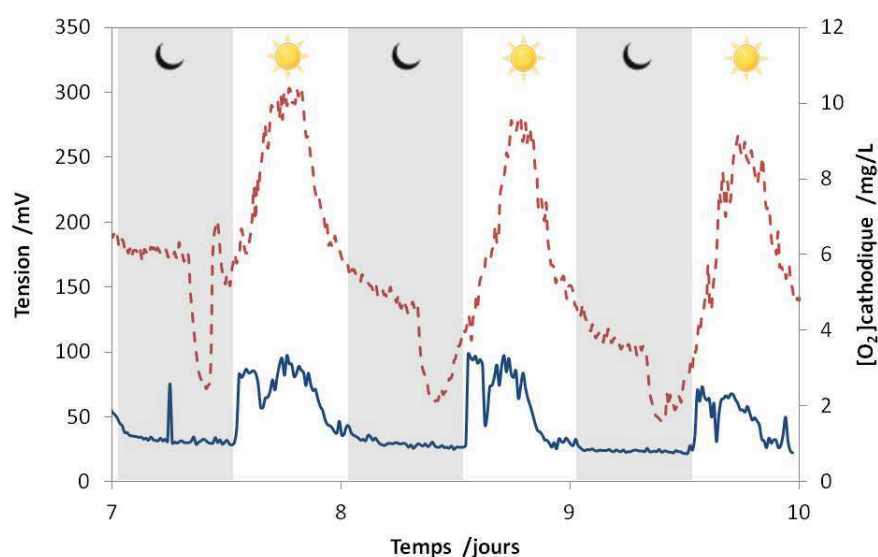


FIGURE 4.8 – Courbe de suivi de la tension aux borne d'une PCM benthique, en pointillés rouge (---) en fonction du temps et de la concentration en oxygène dissous dans le milieu cathodique en trait plein bleu (—).

Le soleil (☀) indique la période d'éclairage tandis que la partie grisée avec une lune (☾), celle de l'obscurité.

Les mesures de tensions dans ces conditions d'alternance de phases jour/nuit et en présence de micro-organismes photosynthétiques présentent toutes un comportement cyclique et semblent avoir une excellente corrélation. La tension augmente lorsque la lumière est allumée et diminue lors des phases d'obscurité. Les variations de la tension sont visibles dès les premiers jours de mise en place des différentes piles. Ce comportement est due à la variation de la concentration en oxygène dissous apporté par la photosynthèse. En effet, le même cycle est enregistré lors du suivi de l'oxygène dissous (Figure : 4.8) dans le milieu cathodique. La concentration maximale enregistrée durant la phase d'illumination est de $3,4 \text{ mg/L}$, tandis qu'à l'obscurité elle est de $1,1 \text{ mg/L}$. De plus, la concentration en micro-algues en conditions lagunaires est bien plus importante que dans les deux autres conditions opératoires (Figure : 4.9). La photosynthèse réalisée par les micro-organismes chlorophylliens fourni une quantité non négligeable de l'oxygène dissous nécessaires aux réactions cathodiques.

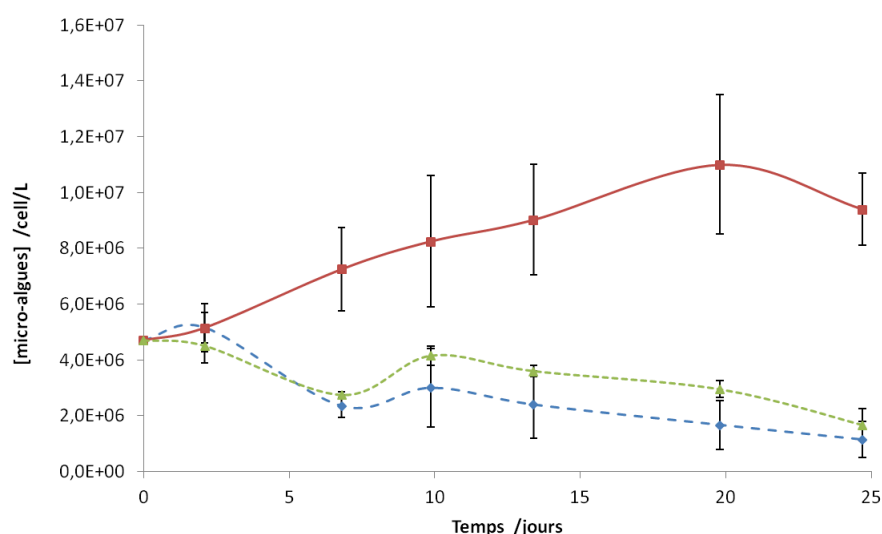


FIGURE 4.9 – Courbes des suivis de la concentration en micro-algues du milieu cathodique dans les trois conditions opératoires : avec un diffuseur d'air (tirets bleus, ---) , en conditions lagunaires (trait plein rouge, —) et à l'obscurité (pointillés verts,).

La concentration cellulaire évolue positivement au cours du temps dans les essais avec une alternance jour/nuit. Tandis qu'à l'obscurité ou avec un bullage d'air, le nombre de cellules diminue. Le manque de lumière pour leurs photosynthèses empêche le fonctionnement du métabolisme photosynthétique. Les micro-algues se décolorent par perte de pigments et meurent. Un bullage trop important induisant une concentration élevée en oxygène et dioxyde de carbone dans l'eau est également mortel pour les micro-algues. De plus, leurs observations montrent une évolution des communautés de micro-algues. Au 7^e jour, les communautés de micro-algues à l'obscurité sont brunes et de très petites tailles. Tandis que dans les conditions d'alternance jour/nuit, ce sont des micro-algues filamenteuses, en chaîne et en amas qui prédominent. Les photographies prises au microscope électronique à balayage environnemental (Figure : 4.10) ou au microscope optique (Figure : 4.11) donnent un aperçu des différents genres de micro-algues retrouvés dans l'eau surnageante de la lagune de Morne-Coco.

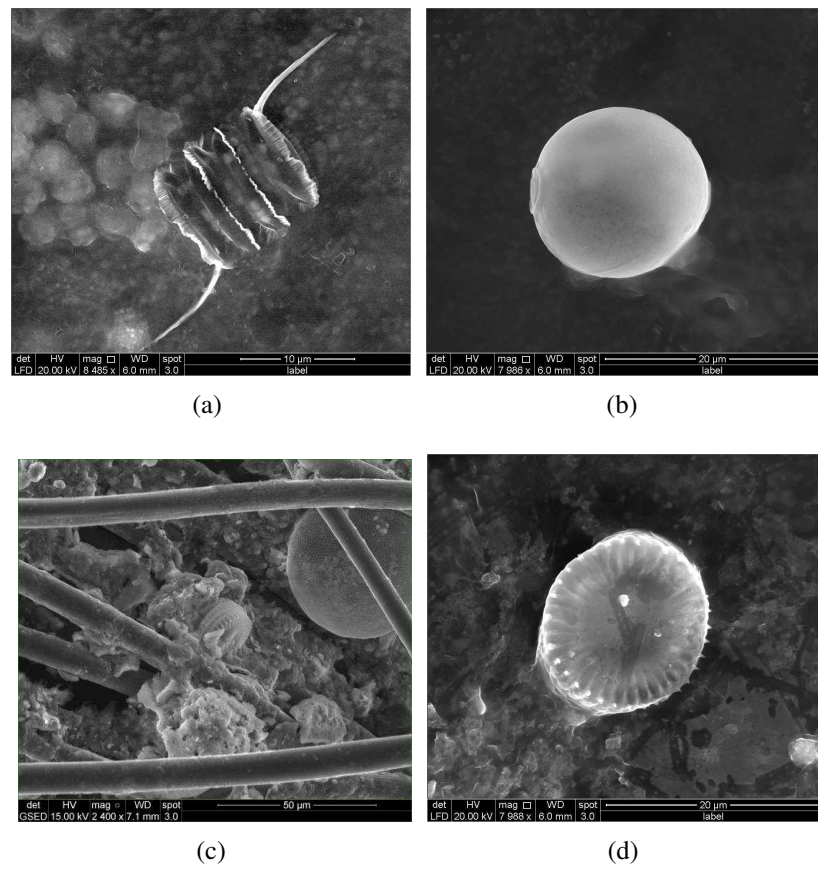


FIGURE 4.10 – Photographies MEBE de micro-algues réalisées au L3MA, (a) *Scenedesmus* sp., (b) *Chlorella* sp., (c) biofilm cathodique, (d) *Cyclotella* sp..

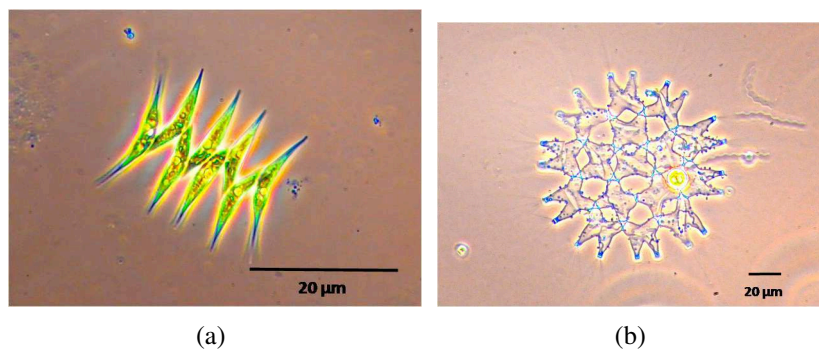


FIGURE 4.11 – Photographies au microscope optique de micro-algues, (a) *Scenedesmus pectinatus*, (b) *Pediastrum pertusum* présentes dans l'eau de la lagune Morne-Coco.

Il est possible de simuler les phases d'enrichissement en oxygène et de diminution de sa concentration en mettant en place un bullage alterné. Le diffuseur d'air fonctionne durant 12 heures puis est arrêté les 12 heures suivantes (Figure : 4.12). Dans ce cas encore, le profil des étapes du développement bactérien se retrouve dans l'enregistrement de la tension aux bornes de la biopile. La phase de latence dure une dizaine de jours. Juste le début de la phase exponentielle a pu être enregistrée. Enfin la phase stationnaire débute le 27^e jour avec une tension moyenne de 350mV (en noir sur la Figure : 4.12). La tension de la pile se comporte comme dans les conditions lagunaires. Elle augmente lors des phases de bullage (augmentation de la concentration en oxygène) et diminue lorsque le diffuseur d'air s'éteint (diminution de la concentration en oxygène). Une alternance de la richesse en oxygène du milieu cathodique semble convenir pour la mise en place et la croissance de son biofilm.

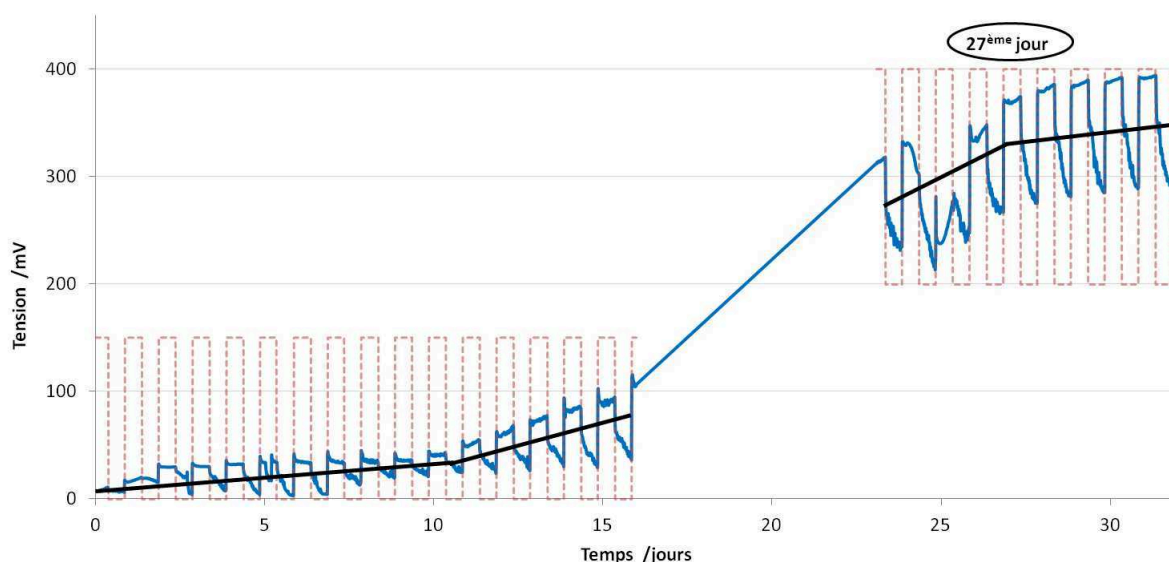


FIGURE 4.12 – Courbe de suivi de la tension de la pile soumise à un bullage alterné 12hON/12hOFF. Lorsque la courbe en tirets rouges (---) est sur un créneau haut, le diffuseur d'air est en marche. Au contraire, il est arrêté lorsque le créneau est en bas. En noir, la courbe de tendance indique un début de plateau le 27^e jour. L'enregistrement s'est arrêté du 16^e au 23^e jour.

L'oxygène d'un milieu liquide peut être enlevée en y faisant buller de l'azote durant des sessions de vingt minutes (Triangles verts sur la Figure : 4.13). L'azote remplace l'oxygène. Ici, dans des cellules en verre, un des essais est régulièrement bullé à

l'azote pour chasser l'oxygène de l'eau. On utilise ici des cellules en verre plus petites (3 litres) comme bioréacteurs (permettant de les fermer hermétiquement). Pour être dans des conditions se rapprochant de nos travaux précédents, les électrodes utilisées sont également plus petites (25 cm^2). Les deux piles sont soumises à l'alternance jour/nuit d'illumination. Le bioréacteur subissant le bullage d'azote est fermé hermétiquement après chaque session de bullage afin de limiter de nouvelles dissolutions d'oxygène dans le milieu cathodique.

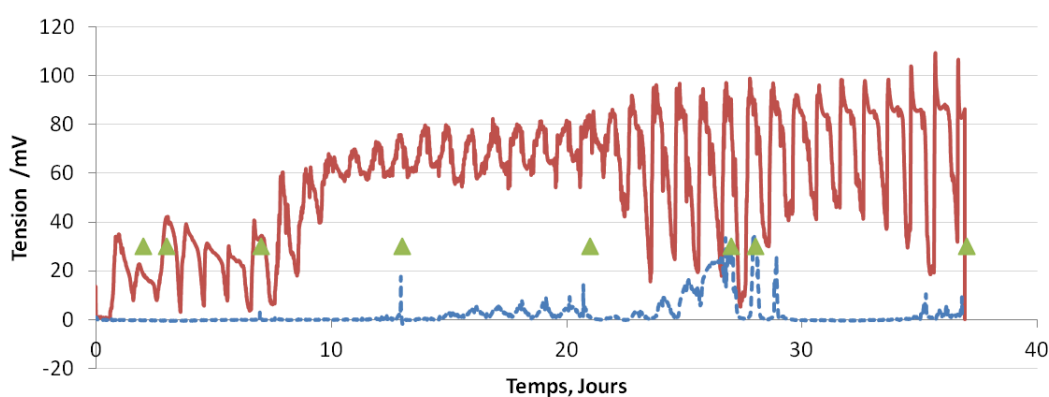


FIGURE 4.13 – Courbes de suivi des tensions des piles sans bullage d'azote (en trait plein rouge, —) et avec bullage d'azote (tirets bleus, ---). Les sessions de bullage d'azote sont indiquées par les triangles verts (▲).

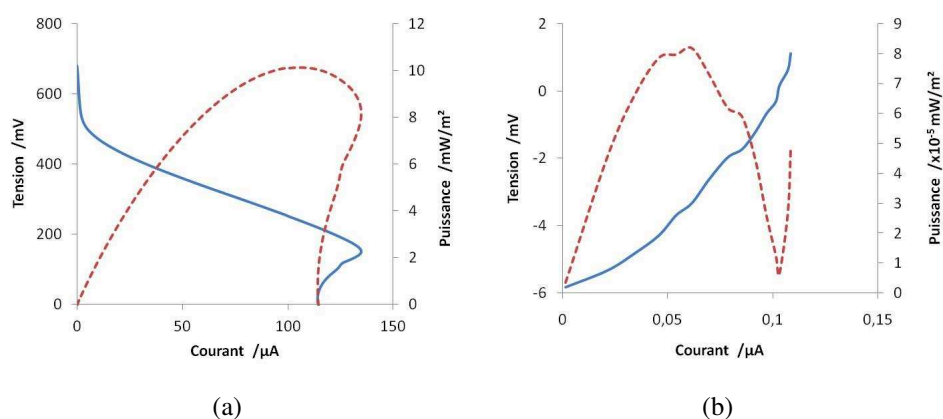


FIGURE 4.14 – Courbes de puissance au 50^e jour de piles dans le milieu lagunaire Morne-Coco. (a) sans bullage d'azote, (b) avec bullage d'azote. En rouge et pointillés (---) : la courbe de puissance et en trait plein bleu (—) : la courbe de polarisation.

Le bullage d'azote inhibe la mise en place et le développement de biofilms sur la cathode, la production de courant reste donc très faible (Figure : 4.13) voir nulle après l'injection d'azote. L'évolution positive de la tension quelques jours après les injections peut indiquer que le montage n'est pas optimal, de l'oxygène arrive en contact avec la cathode (diffusion de l'oxygène atmosphérique ou production par photosynthèse). Les courbes de puissance montrent également qu'avec le bullage d'azote, il n'y a pas de courant fourni par la biopile (Figure : 4.14) : avec l'injection d'azote la puissance maximale est négligeable, $8,2 \times 10^{-5} \text{ mW/m}^2$ (Figure : 4.14b), tandis que sans bullage d'azote la puissance monte jusqu'à $10,1 \text{ mW/m}^2$ (Figure : 4.14a). Cette dernière valeur correspond bien à la puissance d'autres biopiles en condition d'alternance jour/nuit ($8,1 \text{ mW/m}^2$, Figure : 4.5).

Tableau 4.1 – Tableau récapitulatif des résultats en fonction des conditions opératoires.

Récapitulatif	Bullage air	Conditions lagunaires Jour	Conditions lagunaires Nuit	Obscurité	Bullage azote
Umax (mV)	400	250	150	30	5
Pmax (mW/m ²)	28,5	8,1	•	2,2	$8,2 \times 10^{-5}$
[O ₂] (mg/L)	7	3,4	1,1	1	•
[μAlgues] _{25j} ($\times 10^6 \text{ cell/L}$)	1,15	9,4		1,67	•

4.1.2 Effet de la concentration en oxygène

Plusieurs PCM benthiques (surfaces anodiques et cathodiques de 64 cm^2) sont mises en place en laboratoire afin de définir l'influence de la concentration en oxygène dans le milieu cathodique sur la production électrique. Les conditions opératoires permettent d'avoir un gradient de concentrations allant de $0,1 \text{ mgO}_2/\text{L}$ à $7,3 \text{ mgO}_2/\text{L}$ en moyenne. Trois piles ont des bullages d'intensités différentes, une n'a pas de bullage et enfin la dernière est recouverte d'un film de paraffine liquide d'un centimètre. Le tableau 4.2 indique les concentrations moyennes durant les 22 jours de l'expérience. Dans les conditions de température et de pression atmosphérique du laboratoire, la concentration

maximale en oxygène (100%) serait de $8,3 \text{ mgO}_2/\text{L}$ [229, 230].

Dénomination	Concentration moyenne en oxygène (mg/L)
100% théorique	8,3
Fort bullage	7,3
Bullage moyen	6,0
Peu de bullage	3,7
Pas de bullage	1,8
Paraffine	0,1

Tableau 4.2 – Concentrations moyennes en oxygène des milieux cathodiques

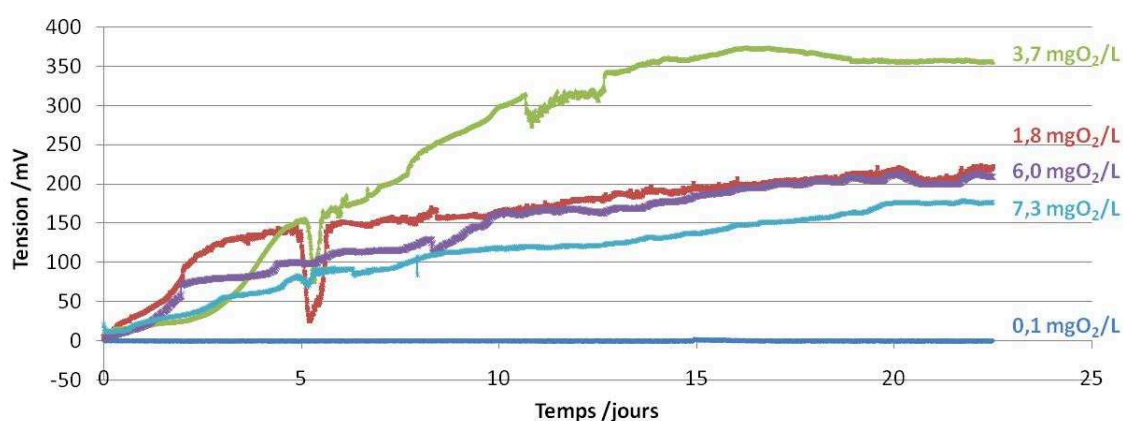


FIGURE 4.15 – Évolution de la tension de piles dans différentes conditions d'oxygénation.

Au bout de 20 jours, chaque pile est arrivée à son plateau de production électrique (Figure : 4.15). La couche d'huile de paraffine empêche bien la dissolution de l'oxygène de l'air dans le milieu cathodique. La valeur non nulle de la concentration d'oxygène ($0,1 \text{ mgO}_2/\text{L}$) peut être considérée comme la barre d'erreur de l'oxymètre. Dans cet essai, la production d'électricité reste autour de zéro durant toute la durée de l'expérience.

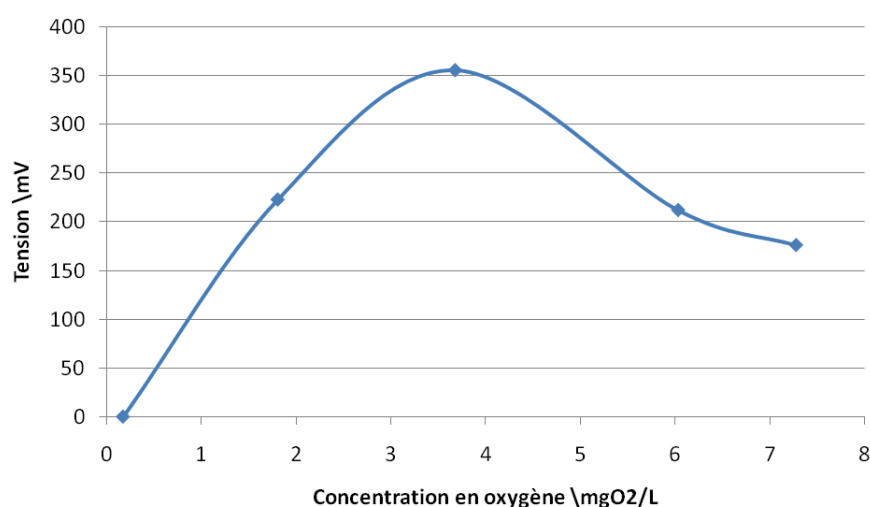


FIGURE 4.16 – Évolution de la tension des piles en fonction de la concentration en oxygène du milieu cathodique des piles.

La tension électrique des trois piles ayant comme concentrations respectivement 1,8, 6,0 et 7,3 mgO_2/L reste dans le même ordre de grandeur, autour de 200 mV . Seule la concentration en oxygène dans le milieu cathodique de 3,7 mg/L sort du lot avec un plateau à 350 mV . La concentration en oxygène dissous à la cathode influence bien la production électrique des piles. Deux publications traitent de ce sujet. Pham et al. [153] ont déterminé à 6,6 mg/L la concentration critique en oxygène dans le compartiment cathodique à partir de laquelle la production électrique n'augmente plus et atteint un plateau. Les dispositifs utilisés sont des piles double compartiment à électrodes de graphite enrichies en platine avec une cathode abiotique. Ils confirment que le graphite a une activité catalytique faible pour les réactions cathodiques. Dans notre cas (Figure : 4.16), la concentration optimale est deux fois plus faible (3,7 mgO_2/L), le biofilm jouerait le rôle de catalyseur cathodique.

Y. Zhang et I. Angelidaki ont également fait varier la concentration en oxygène du milieu cathodique abiotique de leur biopile entre 0 et 8,8 mg/L [88]. La production de courant augmente linéairement avec la concentration en oxygène.

Dans ces trois expériences, l'architecture des biopiles est différentes. Nos résultats d'expériences se rapprochent de ceux de l'équipe de Pham avec la mise en place d'un plateau de production d'électricité. Il n'est donc pas nécessaire de saturer d'oxygène le milieu cathodique pour avoir les meilleures productions électriques des piles.

4.2 Influence des paramètres, taille et matériau, des électrodes sur la production électrique

Afin de déterminer l'effet de la taille des électrodes sur la production électrique plusieurs piles sont suivies : un duplicata de biopiles benthiques avec des électrodes en tissus de carbone de 64 cm^2 , un duplicata avec de grandes électrodes de 400 cm^2 et une pile avec une grande cathode (400 cm^2) et une anode de taille standard (64 cm^2).

Tableau 4.3 – Données des courbes de puissance des biopiles à 15 jours, les deux valeurs de puissance pour la pile unique sont en fonction des surfaces anodiques à gauche et cathodiques à droite.

à t = 15 jours	Tissu carbone 64 cm^2		Tissu carbone anode 64 cm^2 , cathode 400 cm^2	Tissu carbone 400 cm^2	
	pile 1	pile 2		pile 1	pile 2
Pmax (mW/m^2)	6,94	6,8	anodique/cathodique 9,8 / 1,5	3,9	2,7
Pmax (μW)	44,4	43,2	62,7	158,3	107,6
U à Pmax (mV)	211,2	208,4	354,8	398,6	328,7
I à Pmax (mA)	210,3	207,6	176,9	397,1	327,4
Rint (ohm)	1696	1145	1342	859	918

Les deux tableaux (4.3 et 4.4) résument les données de courbes de puissance de ces piles à quinze jours puis après maturation des biofilms, à quarante jours. Le quinzième jour, il y a déjà présence d'un biofilm mais celui-ci n'est pas arrivé à son développement optimal.

Tableau 4.4 – Données des courbes de puissance des biopiles à 40 jours, les deux valeurs de puissance pour la pile unique sont en fonction des surfaces anodiques à gauche et cathodiques à droite.

à t = 40 jours	Tissu carbone $64cm^2$		Tissu carbone anode $64cm^2$, cathode $400cm^2$ anodique/cathodique	Tissu carbone $400cm^2$	
	pile 1	pile 2		pile 1	pile 2
Pmax (mW/m^2)	23,4	24,1	24,5 / 7,8	9,2	7,4
Pmax (μW)	149,7	154,3	156,6	369	297,1
U à Pmax (mV)	387,7	393,6	396,5	397,5	347,7
I à Pmax (mA)	386,1	392	394,9	952,1	854,4
Rint (ohm)	534	494	1014	305	350

Dans les deux conditions (à 15 jours et à 40 jours), des électrodes plus grandes permettent d'avoir des puissances nominales (en μW) (Figure : 4.17) et intensités (Figure : 4.18) plus importantes. Par contre, les densités de puissance (rendements surfaciques en mW/m^2) sont plus faibles pour les grandes surfaces (Tableaux 4.3 et 4.4). Il y a un effet des bords, c'est-à-dire que les bords de l'électrode ont du mal à participer aux réactions électroniques et que le collecteur d'électrons (tige de titane) est surement insuffisant.

Nous pouvons voir que seulement agrandir la surface de la cathode ne permet pas d'augmenter les performances de la biopile. Pour privilégier la puissance, il est préférable de privilégier la surface de l'anode où sont produits les électrons.

L'augmentation des grandeurs (puissance et intensité) n'est pas proportionnelle à celle de la surface d'électrode. En effet, la surface est plus de 6 fois plus grande alors que la puissance n'est que de 3 fois plus grande à quinze jour, de 2 fois à 40 jours et l'intensité d'1,5 fois à quinze jours et de 2 fois à quarante jours (Tableaux 4.3 et 4.4). Avec la maturation des biofilms anodiques et cathodiques, les puissances, intensités et tensions augmentent. Les tensions à la puissance maximale des cinq piles arrivent à un plafond autour de 400 mV (Tableau 4.4). Les intensités (débit d'électrons) augmentent lorsque les biofilms se développent, à 40 jours la quantité d'électrons produits par les

bactéries et récoltés à l'anode est plus importante pour toutes les piles. L'augmentation est néanmoins plus importante pour les essais avec de grandes cathodes (rapport de 2,5 en moyenne contre 1,9 pour les essais avec de petites cathodes) (Figure : 4.18).

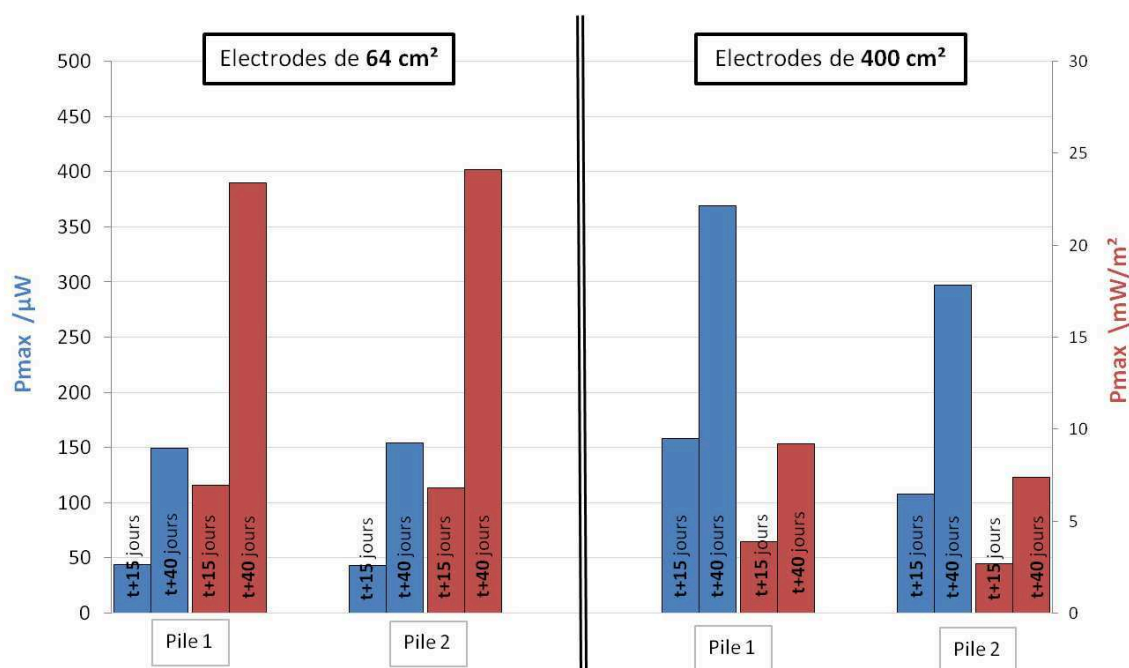


FIGURE 4.17 – Évolution des puissances nominales (en bleu, μW) et des densités de puissance (en rouge, mW/m^2).

Les résistances internes diminuent avec le temps (entre le 15^e et le 40^e jour), la circulation des électrons entre l'anode et la cathode est facilitée. La pile avec des électrodes de tailles différentes présente une résistance interne encore élevée de 1014 ohms (soit deux fois plus que les autres) à 40 jours. Ce sont les piles avec les grandes électrodes de 400 cm^2 qui présentent la résistance interne les plus faibles avec 305 et 350 ohms à 40 jours, après maturation des biofilms.

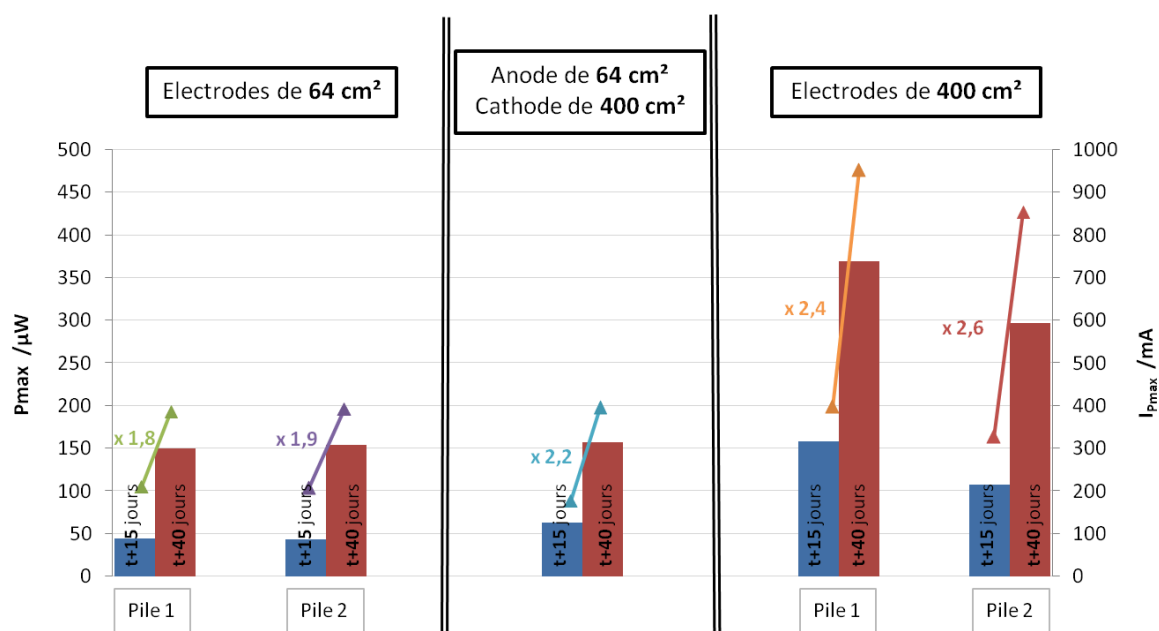


FIGURE 4.18 – Évolution des puissances nominales (histogrammes, rectangles) et des intensités (points, triangles) à la puissance maximale entre le 15^e et le 40^e jour des différentes biopiles. La valeur de l'augmentation de l'intensité est indiquée.

Une seconde expérience est réalisée avec des cathodes de différentes tailles et de différents matériaux. Toutes ces cathodes sont utilisées stériles (directement après un passage à l'autoclave), excepté pour une cathode possédant un biofilm mature. Les deux piles utilisées ont une anode de 400 cm^2 et le milieu cathodique est oxygéné avec un bulleur. Les différentes cathodes sont installées successivement sur le collecteur en titane de l'électrode (tige de titane). Pour chaque cathode, la tension est enregistrée durant une heure. Dix configurations cathodiques différentes sont analysées :

- Une plaque de graphite de 42 cm^2 de surface apparente ;
- Une plaque d'acier de 42 cm^2 de surface apparente ;
- Un tissu de carbone de 6 cm^2 de surface apparente ;
- Un tissu de carbone de 25 cm^2 de surface apparente ;
- Un tissu de carbone de 64 cm^2 de surface apparente ;
- Un tissu de carbone de 400 cm^2 de surface apparente ;
- Un tissu de carbone de 42 cm^2 de surface apparente ;
- Une surface de 25 cm^2 de plastique ;
- Un essai sans aucune électrode sur la tige de titane : vide ;
- Un tissu de carbone de 400 cm^2 avec un biofilm déjà mature (mis en place 30

jours avant sur d'autres piles, puis transféré sur les piles de cette expérience.)

Les réactions de réduction de l'oxygène à la cathode peuvent suivre différentes voies. L'oxygène dissous dans l'eau peut être directement réduit au contact de l'électrode ou bien certains micro-organismes peuvent également faire cette réaction. On dit que le biofilm catalyse la réduction de l'oxygène à la cathode [233, 234]. En ajoutant une électrode avec un biofilm déjà mature de même taille (400 cm^2) qu'une électrode sans biofilm (autoclavée), il est possible de comparer les parts de chacune de ces deux voies de réduction de l'oxygène à la cathode.

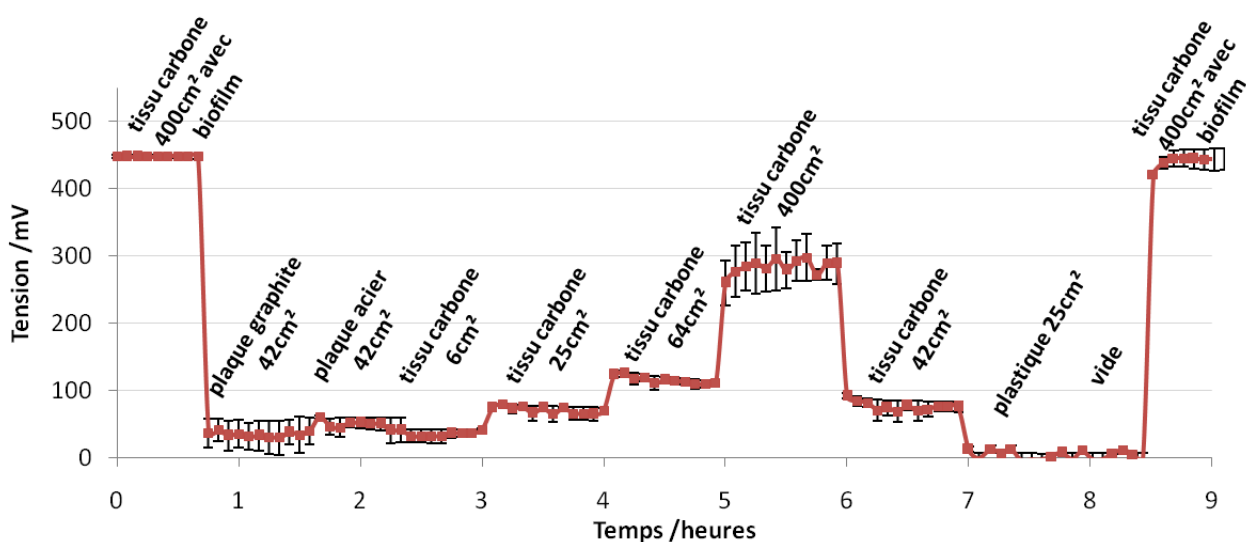


FIGURE 4.19 – Évolution de la tension moyenne de deux biopiles avec différents matériaux et tailles de cathode.

La tension avec une résistance externe de 1000 ohm (Figure : 4.19) n'est pas nulle avec les cathodes autoclavées, c'est à dire sans biofilm. Même sans présence de bactéries sur la cathode, il y a une tension aux bornes des biopiles. La réduction de l'oxygène a lieu directement à la surface du carbone sans l'aide de micro-organismes. À l'opposé, l'utilisation d'une cathode non conductrice (plastique) a le même effet qu'en ne mettant aucun support, aucune tension n'est enregistrée. Pour des surfaces projetées identiques de 42 cm^2 , le tissu de carbone est plus efficace que les plaques de graphite et d'acier 254 SMO (75 mV contre 35 mV et 50 mV respectivement). Le tissu de carbone a une surface effective plus grande à même surface apparente. Sans biofilm, plus la surface

de la cathode en tissus de carbone est grande plus la tension nominale aux bornes de la biopile est élevée.

Les courbes de puissance sont réalisées après quatre heures de mise en circuit ouvert juste après l'installation de la cathode. Durant ces quatre heures, des bactéries commencent tout juste à se déposer sans former de biofilm. On considère donc qu'elles ne jouent pas de rôle dans la réduction de l'oxygène. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.5. Les résistances internes diminuent avec la taille d'électrode.

Sans cathode (expérience à vide ou avec la surface de plastique) les tensions ainsi que les puissances des piles sont nulles, la tige de titane servant de collecteur n'est pas suffisante comme cathode. Il est absolument nécessaire de lui rajouter une électrode.

Toujours sans biofilm, c'est-à-dire sans bactéries pour catalyser les réactions, les caractéristiques des courbes de puissance des biopiles avec des cathodes en carbone (plaque de graphite et tissu de carbone) se rapprochent. Au contraire, avec la plaque d'acier comme cathode, les performances restent bien en deçà. Pour les essais avec du tissu de carbone comme cathode et sans biofilm, la puissance maximale évolue de la même façon que la surface (excepté pour l'électrode de 6 cm^2 avec une densité de puissance autour de 2 mW/m^2).

Nous retrouvons les mêmes types de résultats que l'expérience précédente (Tableau : 4.18). Lorsque qu'un biofilm mature est présent à la cathode (400 cm^2), la puissance nominale augmente de 4,5 fois (elle passe de 90,1 à 408,3 μW en moyenne), mais ramenée à la surface, l'augmentation n'est plus que de 2,8 fois (de 2,25 à 6,35 mW/m^2 en moyenne) (Tableau : 4.5). On retrouve l'effet de catalyse du biofilm avec une augmentation des puissances mais celle-ci est plus faible lorsqu'on prend en compte la densité de puissance.

Dans cette expérience, le double processus de réduction de l'oxygène à la cathode est identifiable. En effet, sans biofilm, la puissance des piles est près de 4,5 fois plus faible. Les bactéries du biofilm cathodique participent à hauteur de 88% dans les réactions cathodiques permettant la consommation des électrons et la production d'électricité.

	Tissu carbone 400cm ² biofilm		Tissu carbone 400cm ²		Tissu carbone 64cm ²		Tissu carbone 42cm ²		Tissu carbone 25cm ²		Tissu carbone 6cm ²		plaque graphite 42cm ²		plaque acier 42cm ²		plastique 25cm ²	
	pile 1	pile 2	pile 1	pile 2	pile 1	pile 2	pile 1	pile 2	pile 1	pile 2	pile 1	pile 2	pile 1	pile 2	pile 1	pile 2	pile 1	pile 2
Pmax (mW/m ²)	7,6	5,1	2,2	2,3	2,3	1,7	2,3	2	3,4	2,3	8,4	Ø	Ø	1,8	Ø	0,3	Ø	Ø
Pmax (µW)	306,4	204,3	87,8	92,4	15,1	11,1	9,9	8,5	8,5	5,4	5	Ø	Ø	7,8	Ø	1,3	Ø	Ø
Upmax (mV)	353,1	288,4	188,9	193,9	230,2	105,5	199,1	92,4	184,8	150,2	201,1	Ø	Ø	153,2	Ø	72,5	Ø	Ø
Ipmax (mA)	0,867	0,708	0,464	0,476	0,109	0,1051	0,0497	0,092	0,0462	37,5	0,0251	Ø	Ø	0,0509	Ø	0,0181	Ø	Ø
Rint (ohm)	264,4	485,8	359,7	323,7	921,4	942	4141	716,2	4775,3	5570,3	7357,8	Ø	Ø	2286,2	Ø	4104,2	Ø	Ø

Tableau 4.5 – Récapitulatif des courbes de puissance, Ø signifie que la courbe de puissance n’est pas exploitable, lagune de Morne-coco

4.3 Paramètres influençant la dépollution de l'eau

4.3.1 Présence d'oxygène

Lors du contrôle de la dépollution, plusieurs paramètres sont suivis, notamment les nitrates/nitrites, l'ammonium et les phosphates. La matière organique est suivie avec la mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO). Comme expliqué dans la bibliographie, la concentration en oxygène joue un rôle important. En effet, sa présence ou son absence induit celles de micro-organismes aérobies ou anaérobies qui n'ont pas les mêmes besoins physiologiques en nutriments.

Deux séries de mesures sont effectuées et analysées sur les milieux cathodiques de biopiles benthiques. Lors de la deuxième série, deux fois plus de points de mesures sont pris afin d'avoir un suivi plus fin des concentrations en matière organique et en nutriments. De plus, un second type de "blancs" est installé dans la deuxième série : des "blancs dispositifs".

Les deux types de blanc mis en place sont les suivants :

- Les "blancs" correspondent à un bioréacteur sans dispositif de pile, c'est à dire que la boue et l'eau sont bien présentes mais sans la biopile. Les résultats de ce blanc comparés aux autres essais nous renseigne sur le rôle des dispositifs de PCM benthiques dans la dépollution que ce soit au niveau du fonctionnement de la pile (déplacements d'électrons et d'ions) ou par l'ajout de surfaces colonisables par du biofilm (augmentation des surfaces d'échanges).
- Lors de la deuxième série de suivi, des "blancs dispositifs" sont mis en place, seule la cathode est placée sans être reliée à l'anode afin de proposer un support au micro-organismes sans l'action de pile. Ce type de blanc permet de visualiser l'effet du support et donc de la surface d'échange entre biofilm et eau usée sans prendre en compte les effets de la pile (transferts d'électrons, d'ions ...).

Dans toutes ces biopiles, nous utilisons de l'eau de la lagune comme milieu cathodique. Les paramètres de cette eau peuvent varier en fonction de la saison, de l'heure de la journée ou des averses de pluies (le réseau en Guyane n'est pas totalement étanche, de l'eau de pluie entre dans les conduits d'eaux usées). La première série est réalisée au mois d'avril, en pleine saison des pluies alors que la seconde série est faite en saison sèche, au mois de septembre.

Les trois conditions opératoires qui sont : l'obscurité (peu ou pas d'oxygène), avec une alternance de luminosité jour/nuit et présence de micro-algues dans le milieu catho-

dique (alternance de périodes avec des concentrations moyenne en oxygène et avec de faibles concentration) et avec un bullage (concentration en oxygène élevée) sont analysées (Figure : 4.7, dans le paragraphe précédent, page 99).

4.3.1.a Première série de suivi

NH_4^+ $\mu\text{mol}/L$	Micro-algues et lumière	Micro-algues Blanc	Bullage	Bullage Blanc	Obscurité	Obscurité Blanc
T0	2051,7	1860	1774,3	1964,4	1969,7	2115,4
T+5	1451,3	1528,8	885,6	588,8	1572,3	1760,3
T+14	312,5	526,8	76,5	383,3	1365,4	820,3
T+27	582,8	482,9	0,4	365,4	1211,6	1366,3
NO_3^- $\mu\text{mol}/L$						
T0	1,59	6	6,82	1,1	6,63	0,65
T+5	12,11	5,55	720,75	887,96	1,58	3,65
T+14	197,92	314,5	374,52	186,56	13,51	40,46
T+27	12,27	19,99	359,53	246,41	63,23	15,56
PO_4^{2-} $\mu\text{mol}/L$						
T0	70,3	73,6	43,6	29,3	63,7	79,8
T+5	84	93,2	2,4	6,4	84,1	105,9
T+14	13,3	58,2	2,6	7,5	52,7	53,6
T+27	23,5	8,1	3,4	62,2	7,3	15,1
DCO mgO_2/L						
T0	146		146		146	146
T+6	20,5		20,5		28,5	18

Tableau 4.6 – Mesures des nutriments du milieu cathodique de piles dans les trois conditions opératoires (alternance jour/nuite et micro-algues, bullage, obscurité) utilisant le milieu lagunaire Morne-Coco, ainsi que les dispositifs témoins (“blancs”)

L'ammonium est issu de la minéralisation de la matière organique. C'est la forme préférentiellement assimilée par les micro-organismes, alors que les nitrates est celle que préfèrent assimiler les végétaux et quelques micro-organismes. Lors de la nitrification, l'ammonium est transformé en nitrate et nitrite, processus réalisé en aérobiose par des micro-organismes spécialisés. Les phosphates sont également consommés par le phytoplancton. On retrouve dans les piles aérobies (avec micro-algues et avec bullage) une diminution de la concentration en ammonium couplée à une augmentation de celle des nitrates (15^e jour). Les micro-organismes aérobies transforment l'ammonium en nitrates lors de la nitrification. Par la suite, la concentration en nitrates diminue, consommées par les micro-algues ou entrant dans le processus de dénitrification.

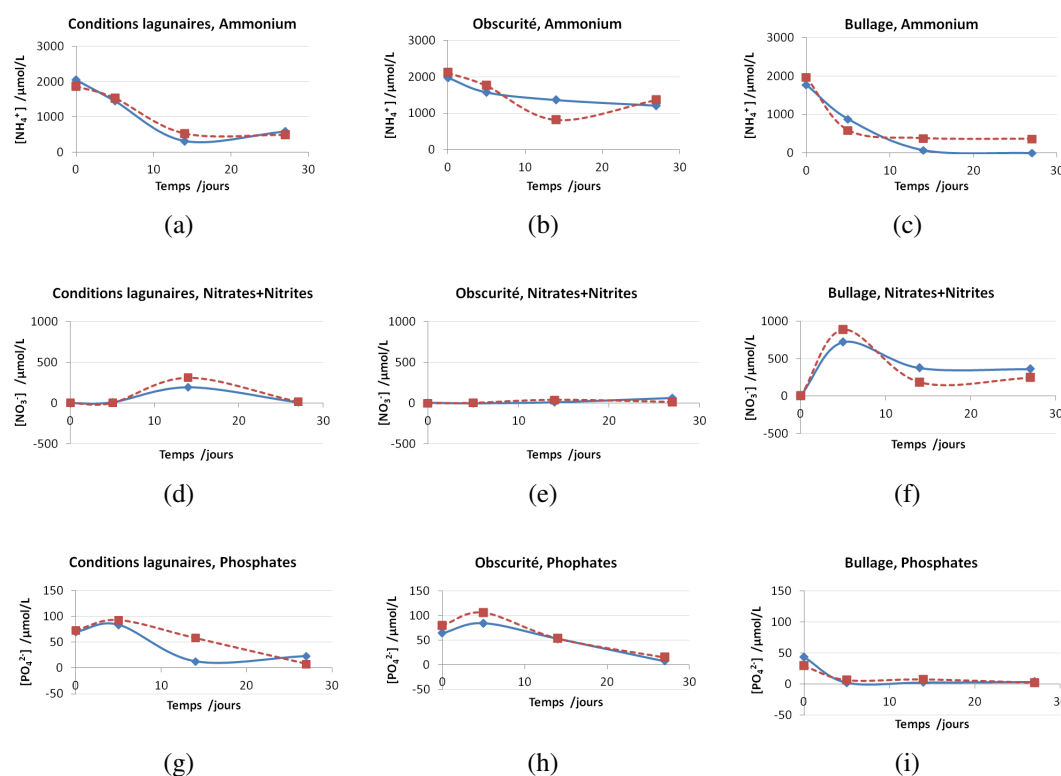


FIGURE 4.20 – Graphiques des mesures de nutriments en fonction du temps du milieu cathodique de piles dans les trois conditions opératoires (alternance jour/nuit et micro-algues, bullage, obscurité) utilisant le milieu lagunaire Morne-Coco. Les blancs sont indiqués en tirets rouge (---) et les essais avec dispositifs de pile en traits pleins bleus (—).

En absence d'oxygène (pile à l'obscurité), l'ammonium est bien moins consommé ($1400 \mu\text{mol}/L$ au 25^e jour). La nitrification n'a pas lieu, la concentration en nitrate est plus faible ($60 \mu\text{mol}/L$ au 27^e jour). Le temps de séjour de l'eau usée dans la lagune est d'une vingtaine de jours. Au 20^e jour, les trois paramètres mesurés dans la pile avec micro-algues ont une concentration plus faible avec le dispositif que sans. Le montage en pile permet d'améliorer les rendements de dépollution dans les conditions de la lagune. Une quantité plus importante d'oxygène dissous (bullage) accélère les consommations d'ammonium et des phosphates.

Lors des sept premiers jours, la DCO est abattue à plus de 85% pour tous les essais. Les dispositifs de pile benthique ne permettent pas d'améliorer la consommation de la matière organique. Néanmoins, ceux-ci n'en altèrent pas le taux d'abattement qui reste conforme à l'arrêté du 22 juin 2007 [35].

L'ajout des dispositifs de piles benthiques dans les deux milieux aérobies (avec micro-algues et avec bullage) permet d'améliorer la vitesse de consommation de l'ammonium, du nitrate et du phosphate. Les électrodes des dispositifs apportent une surface où les micro-organismes peuvent se développer et ainsi augmenter la surface de contact entre eux et les polluants. L'ajout d'oxygène par bullage nécessite un important apport d'énergie extérieure entraînant des coûts de fonctionnement important. La lagune étudiée possède déjà des producteurs d'oxygène que sont les micro-algues. Ceux-ci en plus de fournir l'oxygène nécessaire aux réactions et aux bactéries aérobies du milieu cathodique, consomment des nutriments de l'eau usée.

4.3.1.b Deuxième série de suivi

L'utilisation d'un milieu naturel induit des concentrations initiales non homogènes dans tous les bioréacteurs. Plus que les valeurs, les évolutions et les taux d'abattement sont suivis (Figure : 4.21).

La réaction de nitrification aérobie est également retrouvée, l'ammonium est transformé en nitrates et nitrites. Dans les essais soumis à des périodes aérobies, la diminution des concentrations en ammonium est liée à l'augmentation de celles en nitrates et nitrites. La minéralisation de la matière organique apporte de l'ammonium au milieu. L'ammonium est préférentiellement assimilée par les micro-organismes, alors que les végétaux et quelques micro-organismes préfèrent consommer les nitrates.

De plus dans cette série de suivi, la concentration en ammonium diminue également à l'obscurité (milieu plutôt anaérobie) pour les deux blancs, l'anammox (pour ANaérobie AMMonium OXidation) est en jeu. Ce processus microbien anaérobie convertit les nitrites (NO_2^-) et l'ammonium (NH_4^+) directement en diazote (N_2). A l'obscurité,

l'ammonium et les nitrites voient leurs concentrations diminuées. L'augmentation de la concentration en nitrates et nitrites dans la pile et le blanc à l'obscurité peut être expliquée par le processus de nitrification consommant le peu d'oxygène présent dans le milieu cathodique.

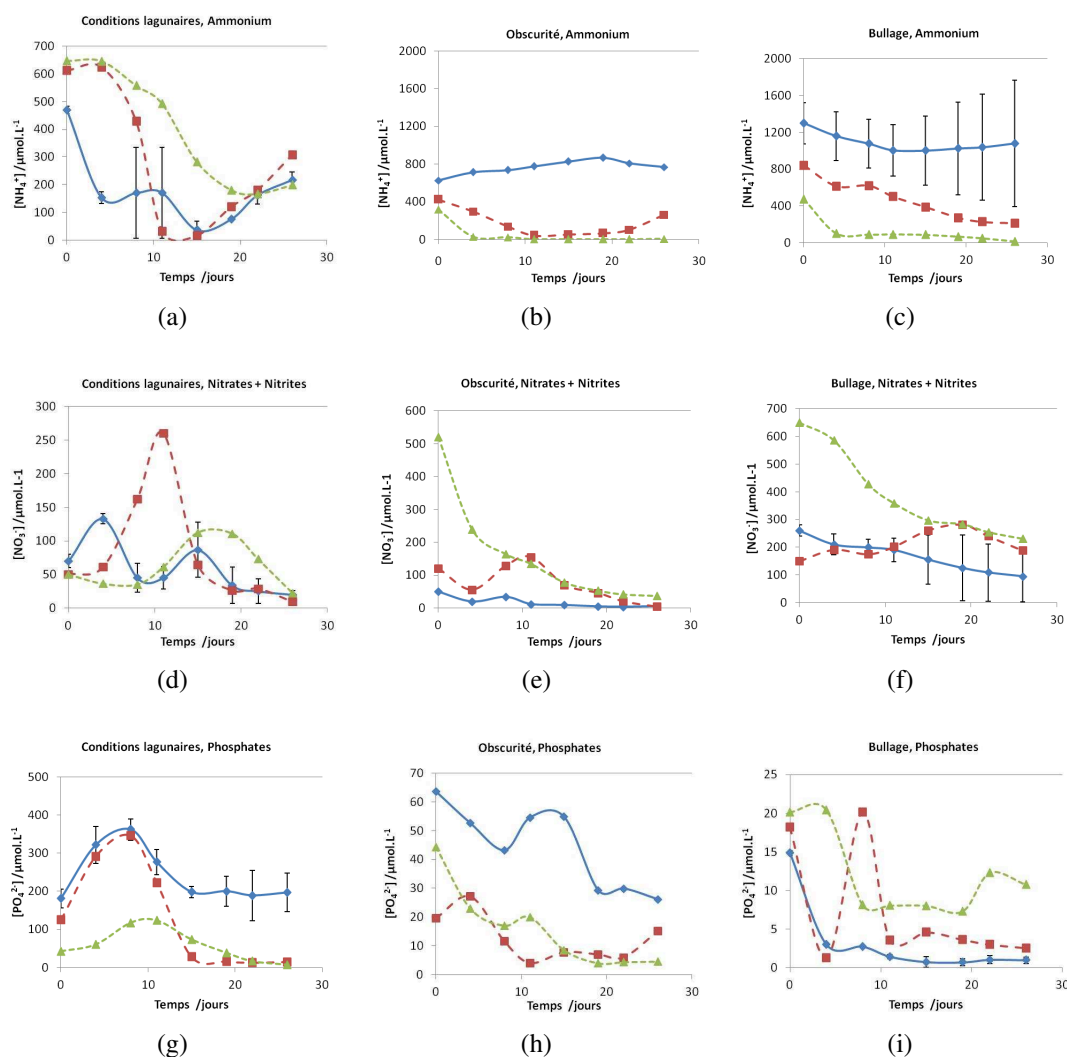


FIGURE 4.21 – Graphiques des mesures de nutriments en fonction du temps dans le milieu lagunaire Morne-Coco dans différentes conditions opératoires. Les essais avec piles normales : trait plein bleu ($\text{—}\blacklozenge\text{—}$), les blancs en tirets rouges ($\text{---}\blacksquare\text{---}$) et les blancs dispositifs en pointillés verts ($\text{-}\blacktriangle\text{-}$).

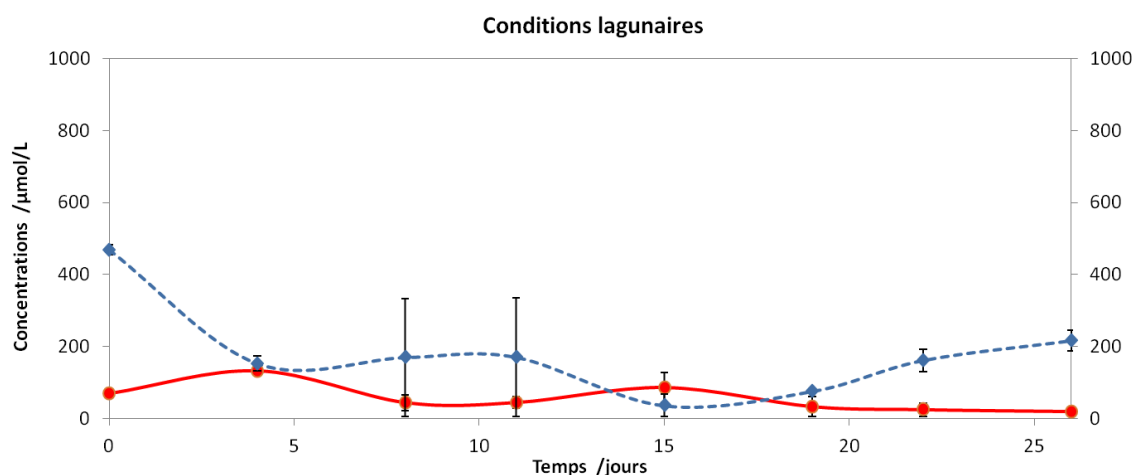


FIGURE 4.22 – Évolution des concentrations en nitrates/nitrites (trait plein rouge, —) et ammonium (tirets bleus, ---) conditions lagunaires.

Dans le cycle de l'azote, l'ammonium et le couple nitrates + nitrites sont fortement corrélés (Figure : 4.22). En présence d'oxygène (aérobiose), des bactéries spécialisées font de la nitrification, l'ammonium est transformé en nitrate et nitrites. Lorsque les concentrations en ammonium diminuent, celles en nitrates et nitrites augmentent (cinq premiers jours, quinzième jour). De l'ammonium est constamment apporté par minéralisation de la matière organique.

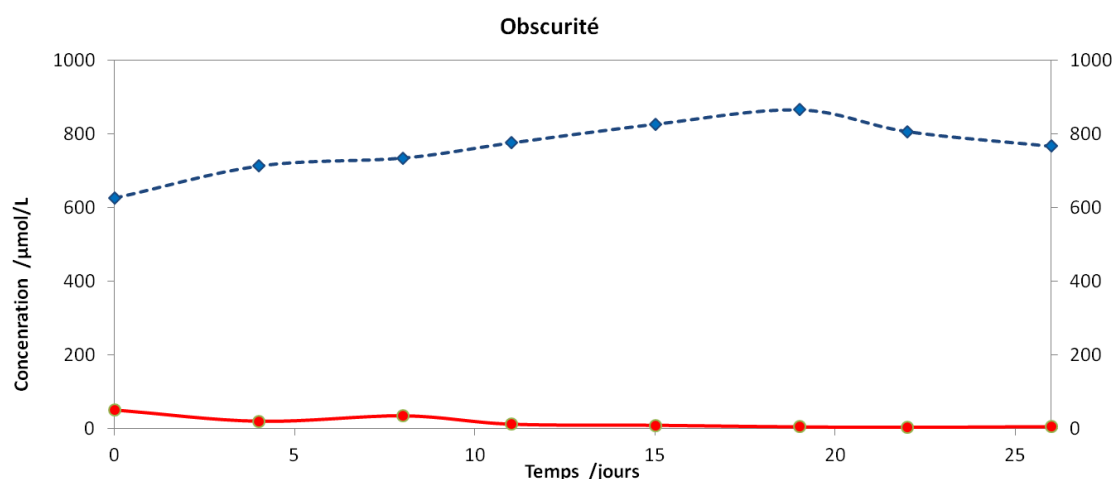


FIGURE 4.23 – Évolution des concentration en nitrate + nitrites (trait plein rouge, —) et ammonium (tirets bleus, ---) à l'obscurité.

Au contraire, à l'obscurité, les concentrations en ammonium et en nitrates + nitrites n'évoluent que très faiblement (Figure : 4.23). L'opposition entre minéralisation de la matière organique (apport d'ammonium) et annamox (consommation de l'ammonium) permet d'expliquer ces faibles fluctuations.

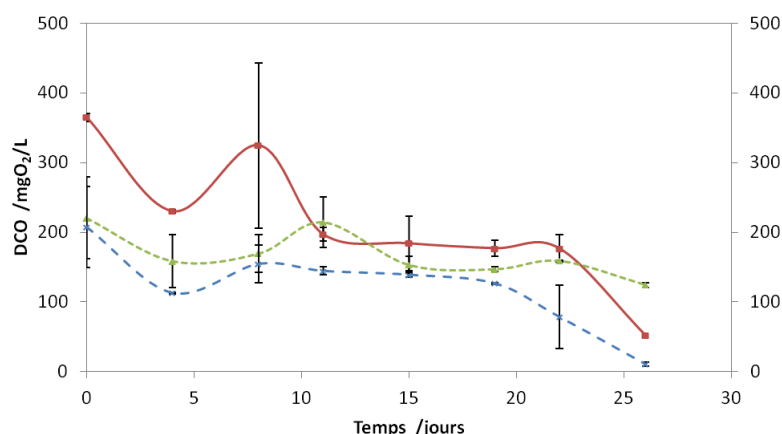


FIGURE 4.24 – Évolution de la DCO dans différentes conditions de piles benthiques : conditions lagunaires en trait plein rouge (—), avec bulleur d'air en tirets bleus (---) et à l'obscurité en pointillés verts (.....).

Dans des conditions lagunaire (éclairage et micro-algues), la DCO diminue de $364 \pm 5 \text{ mgO}_2/\text{L}$ à $52,0 \pm 0,1 \text{ mgO}_2/\text{L}$ après 25 jours, soit une élimination de la matière organique de $85,7 \pm 0,2 \%$. Avec le bullage d'air, l'élimination s'élève à $62 \pm 0,5 \%$ alors qu'à l'obscurité seule $28 \pm 0,7 \%$ de la matière organique est consommée.

Lors de ces essais, l'ajout des dispositifs de piles n'a pas montré d'apport bénéfique à la dépollution de l'eau cathodique. On peut supposer que la taille des électrodes (64 cm^2) n'est pas suffisante pour voir les effets de l'augmentation des surfaces d'échanges (comparaison des blancs et blancs dispositifs). Une expérience avec des surfaces d'électrodes bien plus importantes est ainsi réalisée.

4.3.2 Taille des électrodes

Afin de déterminer l'effet de la taille des électrodes sur la dépollution (consommation de la matière organique) plusieurs piles sont suivies : un duplicat de biopiles benthiques avec des électrodes (anodes et cathodes) en tissus de carbone de 64 cm^2 , un duplicat avec de grandes électrodes de 400 cm^2 et un troisième montage où seul un support en tissu de carbone de 400 cm^2 est monté dans le milieu cathodique ("blanc support").

Ce dernier montage nous permet de répondre à la question : est-ce l'augmentation des surfaces d'échanges entre biofilm et eaux usées qui permet une dépollution plus efficace ? Afin de mesurer l'efficacité d'épuration entre ces piles, la demande chimique en oxygène (DCO) est mesurée régulièrement durant plus de quatre jours (Figure : 4.25).

Au troisième jour, tous les essais passent en dessous de $50 \text{ mgO}_2/\text{L}$. Le premier jour, la mise en suspension de la boue au fonds des bioréacteurs fait augmenter la DCO du milieu cathodique (eau surnagente). Les grandes cathodes de 400 cm^2 permettent une dépollution de la matière organique plus rapide avec ou sans dispositif de pile (Figure : 4.25). À 2,2 jour, la DCO moyenne des piles avec des électrodes de 400 cm^2 est de $34 \pm 6 \text{ mgO}_2/\text{L}$, la DCO du "blanc support" est de $19 \text{ mgO}_2/\text{L}$ tandis que la DCO moyenne des piles avec électrodes de 64 cm^2 est de $55 \pm 5 \text{ mgO}_2/\text{L}$. La surface de contact disponible entre le biofilm (bactéries) et l'eau à dépolluer joue bien un rôle dans l'épuration.

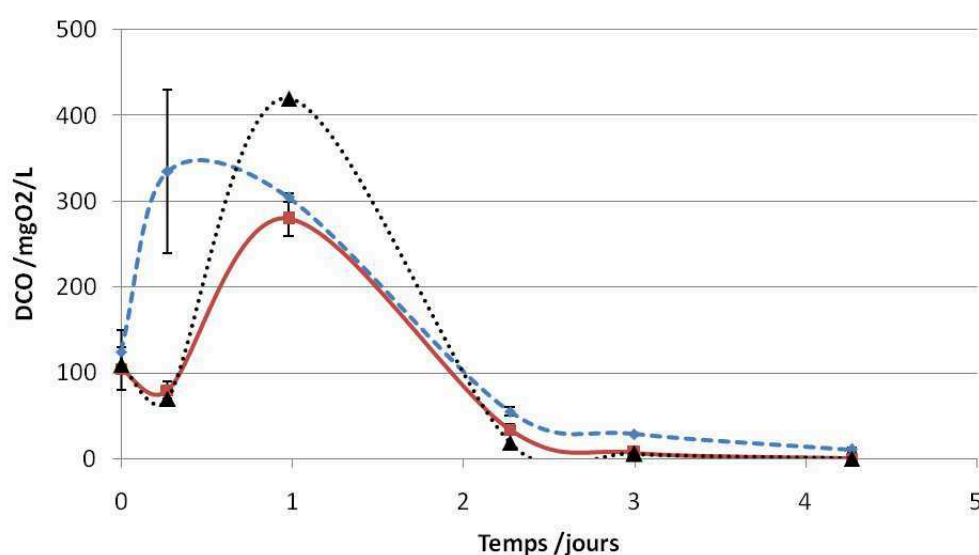


FIGURE 4.25 – Évolution de la DCO en fonction de la taille des électrodes ; en bleu et tirets (---), les piles avec des électrode de 64 cm^2 ; en trait plein rouge (—), les piles avec des électrodes de 400 cm^2 ; en noir et pointillés (---), le support de 400 cm^2 .

Pour l'architecture de nos PCM benthiques, il faut privilégier la surface de contact entre le biofilm et l'eau à épurer (dans notre cas, la cathode) pour obtenir une plus grande dépollution.

L'essentiel

Dans les trois conditions différentes (à l'obscurité, dans des conditions lagunaire et avec du bullage d'air), une production électrique est enregistrée aux bornes des biopiles microbiennes en montage benthique.

L'ajout mécanique d'oxygène (diffuseur d'air, mélange...) a un coût non négligeable. Les micro-algues présentes dans les lagunes permettent d'apporter de l'oxygène nécessaire à moindre coût. Il n'est donc pas nécessaire d'ajouter des systèmes d'aération mécaniques traditionnels dans les lagunes pour avoir une production électrique des biopiles benthiques. De plus, l'utilisation des micro-algues est une option plus durable autant environnementalement qu'économiquement.

La tension délivrée est fonction de la concentration en oxygène du milieu cathodique. En présence du diffuseur d'air, la concentration en oxygène est proche de la saturation, la tension est la plus élevée, tandis qu'à l'obscurité où la concentration en oxygène est proche du nulle, la tension est la plus faible. En conditions lagunaire, avec un cycle jour/nuite et la présence de micro-algues, la production électrique varie en suivant le cycle d'éclairage. Le maximum de production coïncide avec l'éclairage et le minimum avec les périodes d'obscurité. Les micro-algues fournissent l'oxygène nécessaire aux processus de réductions cathodiques (consommation des électrons). Il existe une concentration en oxygène optimale de $3,7 \text{ mgO}_2/L$ pour la production électrique.

Il est possible de mettre en évidence deux processus de consommation des électrons à la cathode. Le premier est la réduction abiotique, par contact direct de l'oxygène dissous sur la surface conductrice (tissu de carbone). Le second passe par les bactéries, catalysant les réactions cathodiques (multiplication de la tension par une valeur entre deux et trois). Ces deux voies de consommation des électrons sont présentes lors de l'utilisation de biopiles.

Les dispositifs de pile n'empêchent pas une bonne efficacité dans la dépollution. Une consommation des paramètres suivis a bien lieu. La présence de micro-algues dans le milieu cathodique permet une consommation directe des nitrates. De plus, les cycles de concentrations en oxygène induits par la photosynthèse permettent de mettre en œuvre la nitrification/dénitrification. Les surfaces d'échanges, entre le biofilm et l'eau, proposées par les électrodes permettent une amélioration des consommations de polluants notamment en matières organiques.

L'amélioration de la dépollution passe par une augmentation des surfaces d'échanges entre le biofilm et l'eau à épurer, soit une augmentation de la surface cathodique. Par contre, pour améliorer les performances brutes d'une pile, c'est la surface anodique qu'il faut augmenter. Une biopile avec des électrodes plus grandes, produit plus d'électricité et améliore son action épuratoire.

Chapitre 5

Valorisation de l'énergie produite par les PCM

Une des limites à l'utilisation des PCM comme source d'énergie sont les faibles niveaux de tensions et d'intensités qu'elles délivrent. Différentes techniques peuvent être mises en place pour pallier à cette problématique. L'association de plusieurs générateurs (comme les PCM) permet l'augmentation de la tension (connexions en série) et de l'intensité (connexions en parallèle). Une autre technique est l'addition d'un PMS avec convertisseur DC/DC en sortie de PCM. L'augmentation des tensions par association de PCM permet d'utiliser des convertisseurs DC/DC plus simples et moins onéreux. Par ailleurs, il est possible de prévoir le comportement de plusieurs biopiles associées en séries ou en parallèles en modélisant leurs interactions afin de pouvoir définir les caractéristiques et les différents paramètres de l'architecture du convertisseur que l'on va leur associer. Dans ce chapitre, nous développons ces deux techniques d'élévation de la puissance utilisable dans le but d'alimenter de manière autonome un capteur de température et d'humidité avec un impact environnemental le plus faible.

5.1 Association électrique de plusieurs PCM

Connecter plusieurs générateurs comme les PCM permet d'augmenter la puissance utilisable. Leurs tensions sont additionnées lorsqu'elles sont associées en série. Alors qu'en parallèle, ce sont les intensités qui s'ajoutent. Le but final étant l'installation de nombreuses piles unitaires dans un même milieu (lagune, bassin ou autres...), il est important de vérifier la faisabilité des connexions entre les différentes PCM. Dans cette partie, on commence par présenter les liaisons entre deux biopiles séparées physiquement.

ment. Puis le comportement entre deux piles dans un même milieu sera analysé. Enfin des résultats *in-situ* seront présentés.

Les manipulations en laboratoire présentées dans ce chapitre sont réalisées avec deux piles benthiques dans des bioréacteurs de neuf litres ou de cinq litres pour l'expérience avec liaison par un tuyaux PVC. Le milieu cathodique est bullé avec de l'air et une surface latérale apparent d'électrodes, en tissus de carbone, de 64 cm^2 . L'eau et la boue utilisées sont issues de la lagune de Morne-Coco. La résistance interne des biopiles est estimée par le calcul de la pente, de la région linéaire, de la courbe de polarisation.

5.1.1 Dans des milieux séparés

Dans des milieux séparés (bioréacteurs différents), il ne peut pas y avoir de couplages hydrauliques, chaque pile est bien isolée et autonome [205] (Figure : 5.1). Lors de leur association en série ou en parallèle, leur comportement est celui de deux générateurs autonomes.

L'association en série (Figure : 5.2) des deux piles dans un sens (pile 1 + pile 2) ou dans l'autre (pile 2 + pile 1), n'a pas d'incidence sur les performances (tableau 5.1).

L'association de la pile 1 + pile 2 donne une tension de 729 mV et pile 2 + pile 1 donne 722 mV.

En série, les tensions sont ajoutées mais en subissant quelques pertes dues aux caractéristiques différentes entre les deux piles (729 et 722 mV enregistrées expérimentalement contre 781 mV théoriquement en faisant l'addition des tensions des deux biopiles), dues à des problèmes d'équilibrages entre les deux piles. En parallèle ce sont les intensités qui s'additionnent.

Les données (tableau 5.1) d'association de deux biopiles dans des milieux séparés servent de références dans toutes les expériences suivantes. Dans des milieux séparés, les couplages hydrauliques ne sont pas possibles. Les résultats des expériences suivantes devront être du même type (addition des tensions lors de montage en série...) pour valider l'absence de couplages hydrauliques.

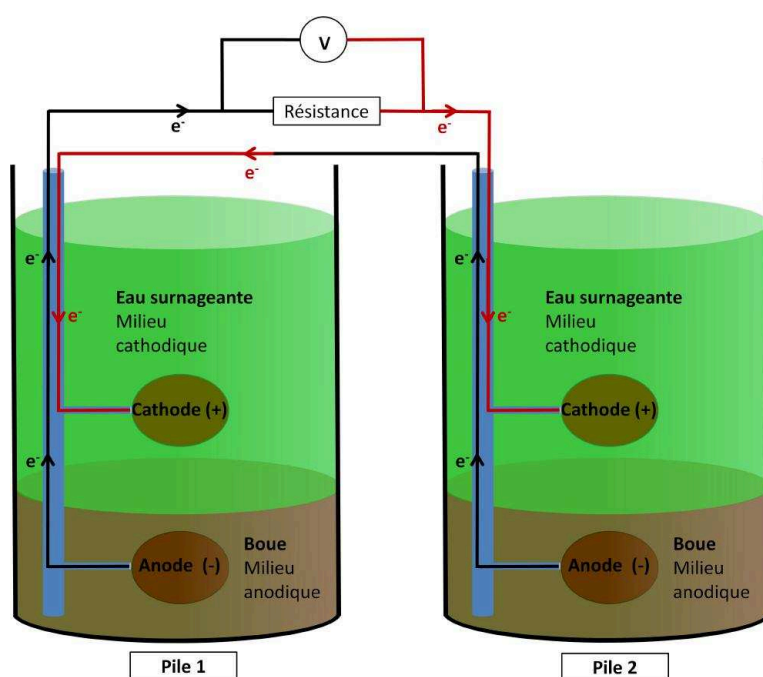


FIGURE 5.1 – Schéma de deux piles en série dans des bioréacteurs séparés

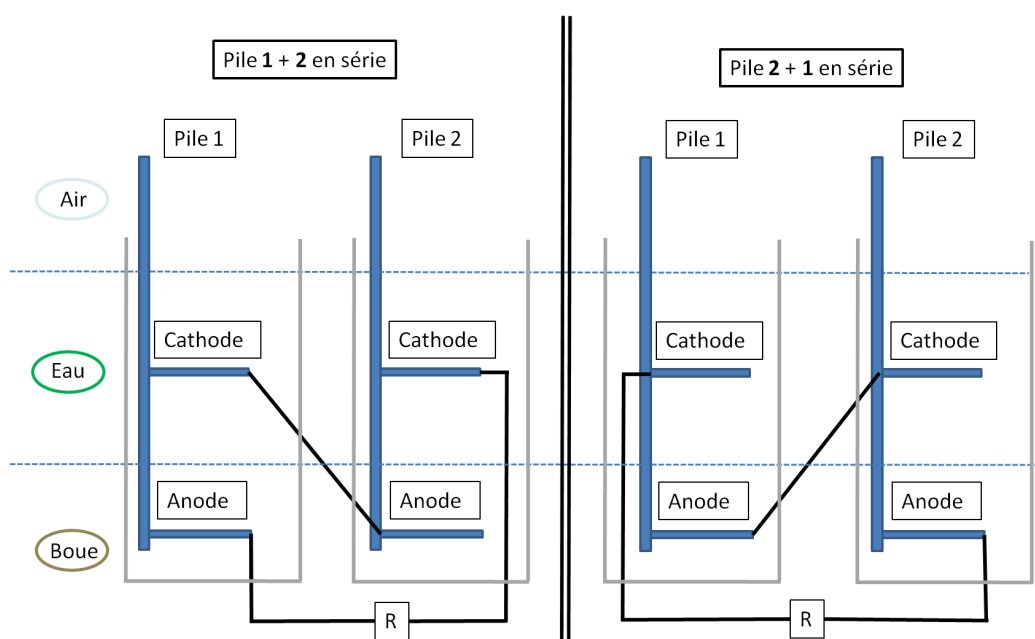


FIGURE 5.2 – Schéma des montages électriques de deux piles en série (1+2 à gauche et 2+1 à droite).

Tableau 5.1 – Résultats des courbes de puissance de deux piles associées en série et en parallèle dans des bioréacteurs séparés.

bioréacteurs séparés	pile 1	pile 2	1+2 série	2+1 série	parallèles
$P_{\max} (mW/m^2)$	23,4	24,1	41,4	40,6	41
$U \text{ à } P_{\max} (mV)$	388	393	729	722	327
$I \text{ à } P_{\max} (mA)$	0,386	0,392	0,363	0,36	0,803
$R_{int} (ohms)$	498	481	1330	1287	316

5.1.2 Dans un même milieu

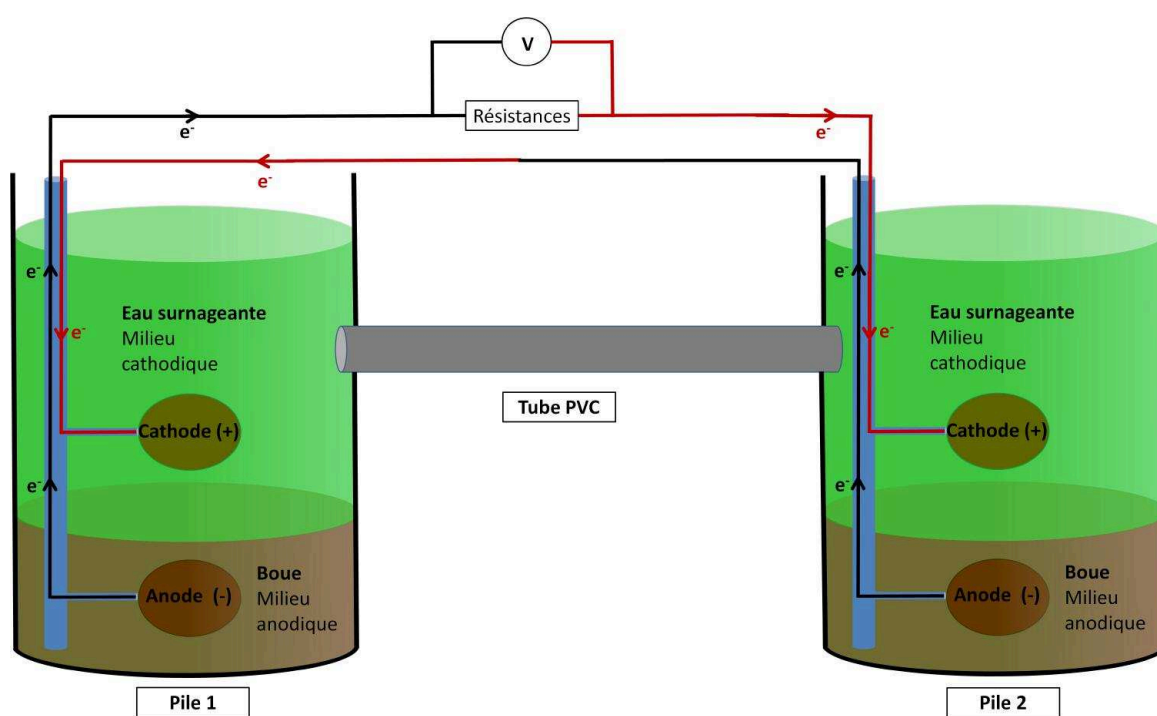
Le but est d'installer de nombreuses piles unitaires dans un même milieu (lagunaire par exemple). Or, les problématiques soulevées par Winfield et al. [208], qui sont les chutes de tensions lorsque plusieurs biopiles reliées en série ont leurs électrodes connectées ioniquement, vont se poser. Une solution envisagée par Winfield et son équipe [208] pour éviter ce phénomène est d'augmenter les distances entre les PCM. Les expériences suivantes tentent donc de répondre à la question de la distance entre les biopiles pour éviter ce phénomène. Pour ce faire, deux montages différents sont mis en place en laboratoire.

Le premier montage contient une liaison hydraulique entre les deux milieux cathodiques (Figure : 5.3), une importante distance peut ainsi être obtenue (maximum 2,2 mètres avec un seul tube). Un tube de PVC est placé entre les deux bioréacteurs à hauteur des milieux cathodiques des bioréacteurs. Ce montage permet de faire des essais avec une grande distance sans l'utilisation d'un bioréacteur de très grandes dimensions qui est difficile à mettre en œuvre en laboratoire. Mais avant de pouvoir utiliser ce montage, il faut vérifier que le comportement des biopiles reliées en série ou en parallèles correspondent à celui de biopiles dans un même milieu continu (comme le second montage).

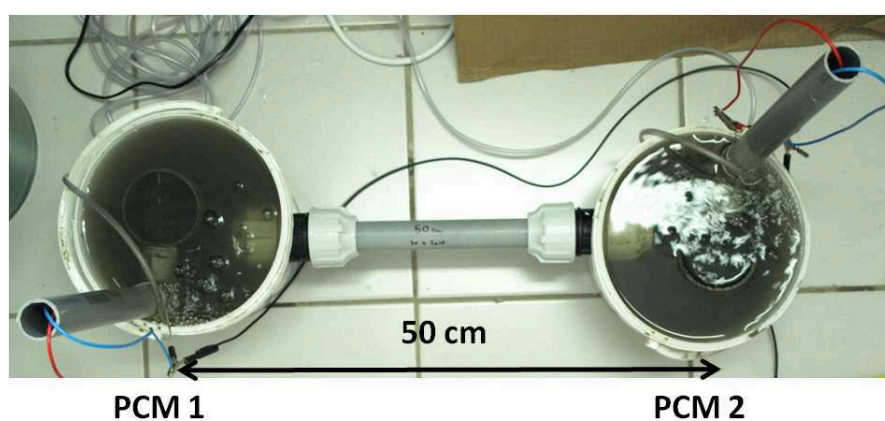
Le second montage est la mise en place de deux piles dans un même bioréacteur (Figure : 5.5). C'est ce dernier qui correspond le mieux à la configuration lagunaire avec une continuité des milieux anodique et cathodique. La distance entre les piles est limitée au maximum à 50 cm.

5.1.2.a Avec deux bioréacteurs reliés entre eux par le milieu cathodique

Afin de vérifier la distances limite entre deux piles, une liaison hydraulique est mise en place entre les milieux cathodiques à l'aide d'un tuyau en PVC de 32mm de diamètre (27mm de diamètre interne) (Figure : 5.3).



(a)



(b)

FIGURE 5.3 – Schéma de deux piles en série dans des bioréacteurs reliés par un tube PVC de diamètre interne 27 mm.

Ce montage est mis en place afin de pouvoir faire les expériences directement au laboratoire avec de grandes distance entre les biopiles.

Dans cette configuration, la mise en série des deux piles se comporte comme avec les bioréacteurs séparés (Partie 5.1.1 et tableau 5.1), c'est-à-dire qu'en série les tensions sont ajoutées et en parallèle ce sont les intensités qui s'additionnent. Ce ne sont pas les résultats attendus pour la mise en série. En effet, une liaison hydraulique entre les piles devrait avoir un effet sur les performances des piles en favorisant des chutes de tensions. En série, la tension enregistrée ne devraient pas être l'addition des tensions des deux piles [208]. La tension maximale possible ne devrait pas être atteinte à cause de la création de piles "parasites" lors de l'association.

Tableau 5.2 – Résultats des courbes de puissance de deux piles associées en série et en parallèle dans un même milieu, deux bioréacteurs reliés par un tube PVC

Tube (50cm)	pile 1	pile 2	1+2 série	anode1 → cath2	parallèles
Pmax (mW/m^2)	8,04	7,5	14,9	0,419	25,8
U à Pmax (mV)	227	380	611	366	365,5
I à Pmax (mA)	0,226	0,126	0,13	0,00732	0,354
Rint ($ohms$)	1203	1648	5722	47944	454

Lorsque les deux piles sont déconnectées (comme sur le schéma 5.4, à droite), le courant produit par la pile formée de l'anode 1 et la cathode 2 est logiquement très faible. La tension reste dans le même ordre de grandeur que pour une pile (la différence de potentiel entre la cathode 2 dans l'eau bullée et l'anode 1 dans la boue, reste la même), le courant est quasiment nul ($\sim 7 \mu A$) pour une résistance externe de 1000 ohms et la résistance interne augmente énormément (47944 ohms). En effet, étant fonction de la longueur et de la section (Équation : 5.1), elle augmente fortement lors de la création de la biopile avec l'anode de la pile 1 et la cathode de la pile 2. Dans ce cas, la résistance interne prend en compte la liaison avec le tuyaux. Ce comportement ressemble également à celui avec deux biopiles déconnectées dans des bioréacteurs séparés.

$$R = \frac{1}{\sigma} \times \frac{L}{S} \quad (5.1)$$

Avec,

R : la résistance

σ : la conductivité

L : la longueur du matériau

S : la section du matériau

Lors de cette expérience, les dispositifs de piles ont dû être transférés dans des bio-réacteurs plus petits où les liaisons parois/tuyau sont possibles. Lors de ce transfert, les biofilms sur les électrodes ont pu être endommagés, changeant ainsi les caractéristiques des piles et notamment leur résistance interne.

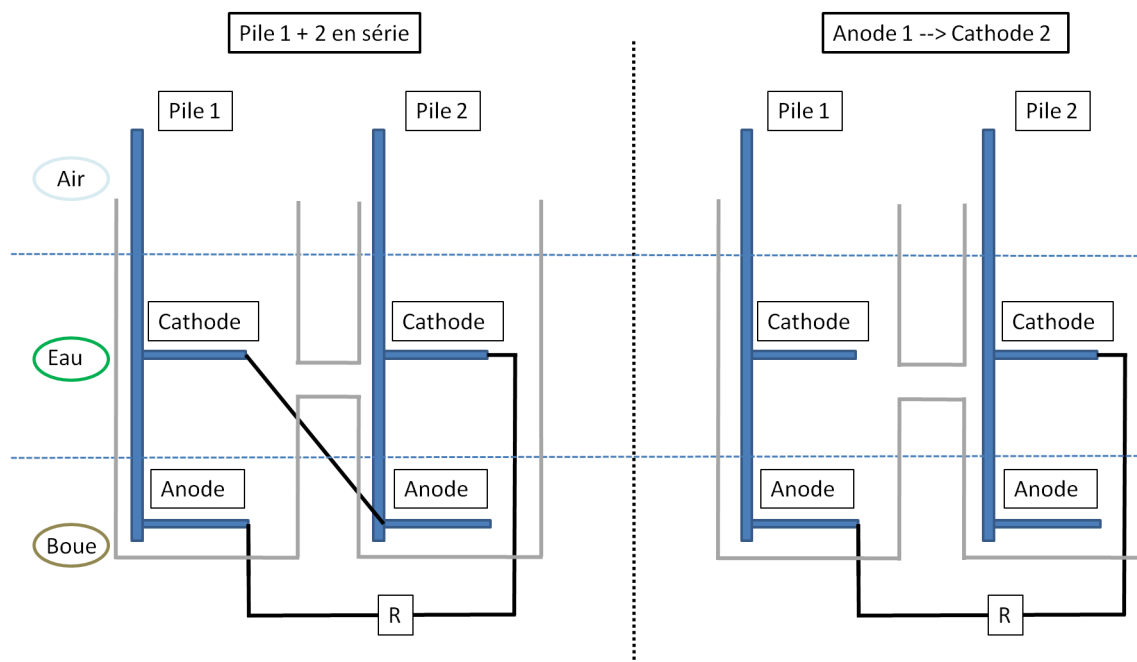


FIGURE 5.4 – Schéma des montages électriques de deux piles reliées par un tube en PVC en série, 1+2 série à gauche et anode 1 → cathode 2 à droite.

D'après ces premiers résultats, une distance de 50 cm entre deux biopiles serait suffisante pour éviter les chutes de tension. Avec cette distance séparant les deux bio-réacteurs, deux biopiles connectées en série et en parallèles se comportent comme deux biopiles dans des milieux séparés. C'est cette distance que nous allons vérifier dans un réacteur unique où sont plongées les deux biopiles.

5.1.2.b Dans un bioréacteur unique

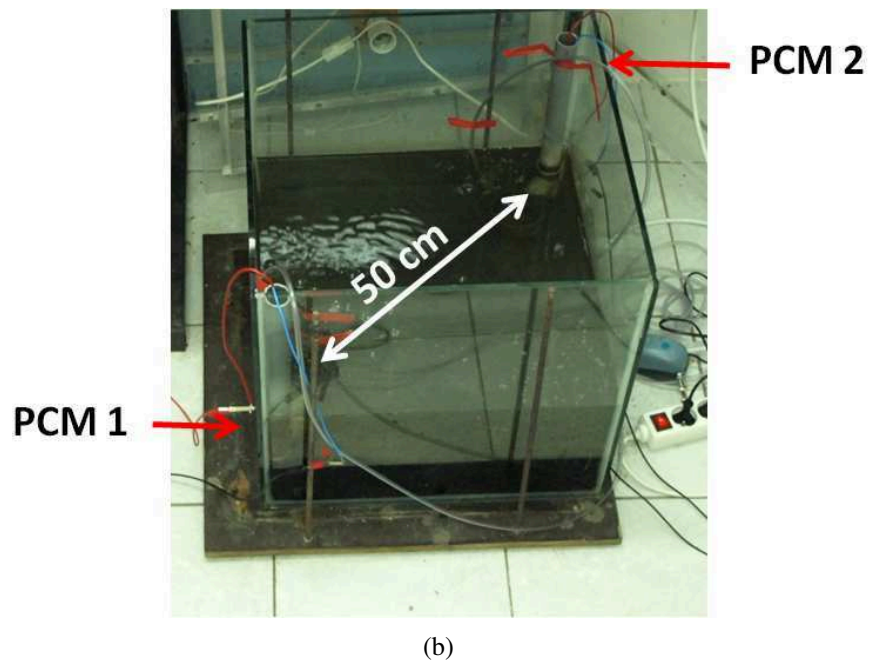
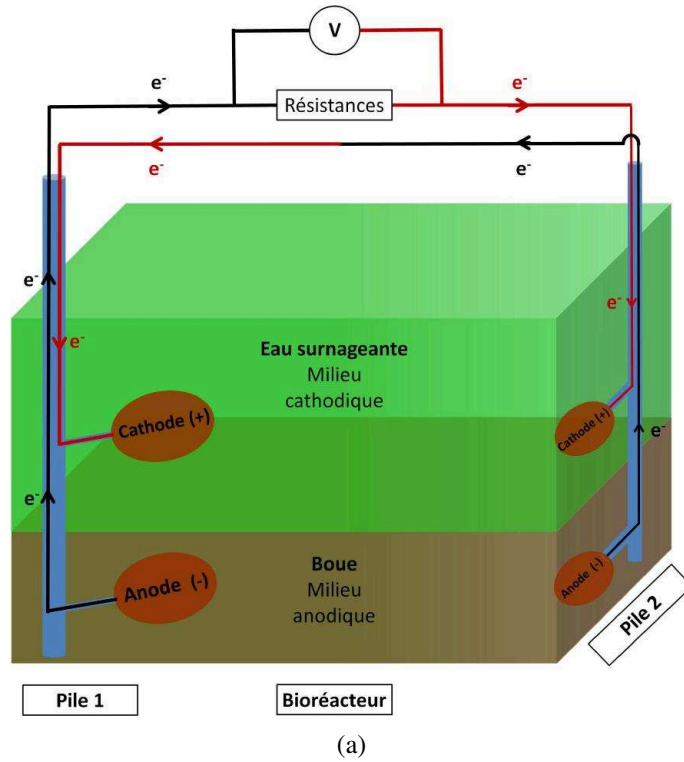


FIGURE 5.5 – Schéma de deux piles en série dans un même milieu.

L'association de deux piles placées dans un bioréacteur de grande taille (Figure : 5.5) est la configuration qui se rapproche le plus de celle en milieu naturel. En effet, les deux dispositifs de piles partagent les mêmes électrolytes anodique (boue) et cathodique (eau surnageante). Seule la distance entre les dispositifs est limitée à 50 cm au maximum.

Les piles sont placées de part et d'autre du réacteur dans des coins opposés afin d'atteindre la distance maximale possible de 50 cm entre les deux piles. Les résultats obtenus avec les deux piles reliées électriquement (Partie 5.1.2.a) doivent être confirmés dans cette configuration.

Lors de l'association en série, les piles ne se comportent pas comme dans le cas des piles séparées ou reliées (tableau : 5.3). Les tensions ne s'ajoutent pas et parfois diminuent. Les tensions des deux piles 1 et 2, 374 mV et 360 mV respectivement, ne s'ajoutent pas lors de la mise en série. Les tensions en série chutent à 182 mV (pour piles 1 + 2) et 233 mV (pour piles 2 + 1). Lors de la mise en série, les résistances internes devraient s'ajouter, hors on remarque que celles-ci ont plutôt tendance à diminuer. Lors de la mise en parallèle, les intensités sont bien additionnées.

Il y a bien un phénomène de chute de tension [208]. Dans un montage se rapprochant des conditions naturelles, la distance de 50 cm entre les PCM ne suffit pas pour éliminer les connexions parasites engendrant les chutes de tension. De plus, le montage des deux bioréacteurs reliés entre eux par un tuyau en PVC au niveau cathodique ne représente pas la totalité des interactions entre des biopiles plongées dans le même milieu. Il n'est donc pas possible d'utiliser ce type de montage pour simuler des PCM dans le milieu naturel.

Tableau 5.3 – Résultats des courbes de puissance de deux piles associées en série et en parallèle dans un même milieu, réacteur grand volume.

Bioréacteur (50cm) grand volume	pile 1	pile 2	1+2 série	anode1 → cath2	2+1 série	anode2 → cath1	parallèles
Pmax (mW/m^2)	7,3	6,75	5,1	4,8	8,5	7,04	13,8
U à Pmax (mV)	374	360	182	305	233	224	266
I à Pmax (mA)	0,124	0,12	0,182	0,101	0,233	0,224	0,332
Rint (ohms)	1800	2185	1354	2034	1374	1336	880

Lorsqu'on déconnecte le câble électrique reliant les deux biopiles en série comme sur la figure 5.6, à droite, les résultats restent dans le même ordre de grandeur que lors des mises en série (résultats donnés dans les colonnes “anode1 → cath2” et “anode2 → cath1” du tableau 5.3). C'est-à-dire que la liaison faite entre la cathode 1 et l'anode 2 (pour l'exemple du schéma de la figure 5.6) n'est pas prise en compte lorsque les PCM sont reliées en série. Les résultats de tension, intensité et puissances semblent être ceux d'une nouvelle pile (en rouge sur le schéma 5.6) utilisant la cathode d'une des deux piles avec l'anode de l'autre. Une explication serait que les cathodes 1 et 2 baignant dans le même milieu sont reliées hydrauliquement et donc sont au même potentiel. La liaison électrique entre la cathode 1 et l'anode 2 met cette dernière au même potentiel que les cathodes. Les performances enregistrées seraient donc bien celle de la “nouvelle” biopile en rouge sur le schéma 5.6. L'anode 2 est comme court-circuitée du système.

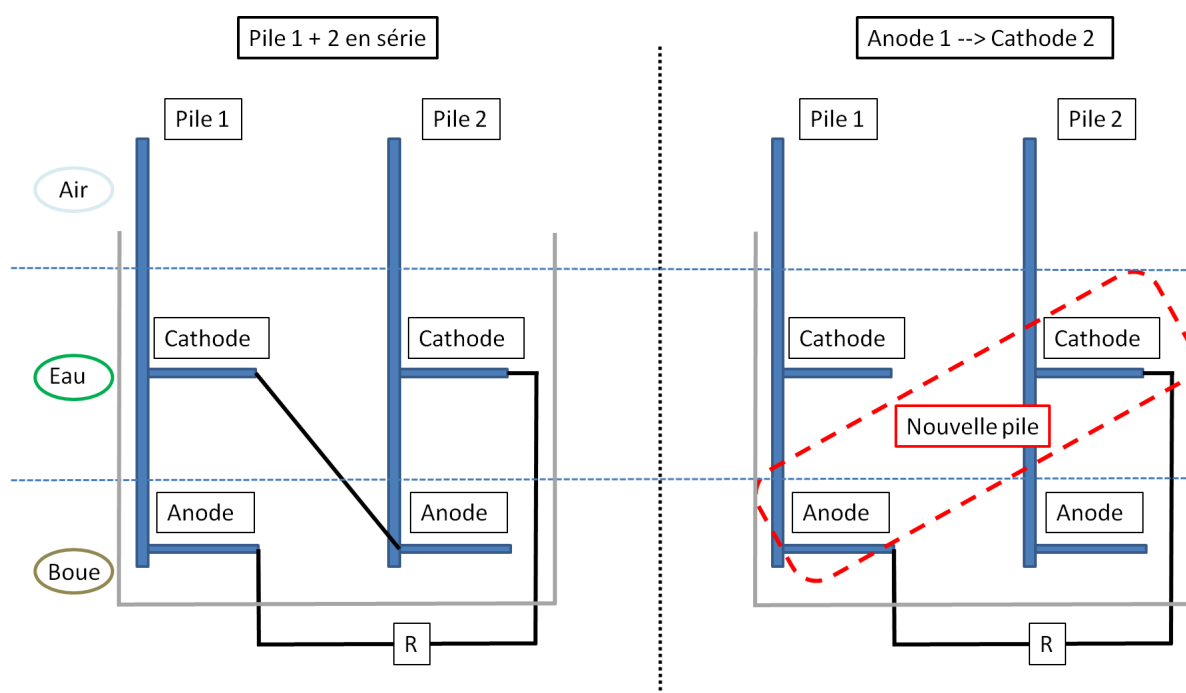


FIGURE 5.6 – Schéma de deux piles en séries, avec (à gauche) et sans (à droite) connexion en série, les données sont données dans les tableaux 5.2, 5.3 et 5.4, en rouge la nouvelle pile créée.

Le milieu lagunaire Morne-Coco présente une conductivité faible (de l'ordre de $400\mu S/cm$). Afin de vérifier l'influence de cette caractéristique sur les données de productions de piles, un essai est réalisé avec ajout de sels (NaCl et KCl) afin d'arriver à

une conductivité de $2400\mu S/cm$ (pour comparaison l'eau de mer est à $56000\mu S/cm$). Les résultats sont donnés dans le tableau 5.4. En parallèle, les intensités des piles sont ajoutées. Tandis qu'en série, les tensions ne s'additionnent pas. Le comportement reste le même qu'avec une conductivité faible, seules les résistances internes des différentes piles diminuent.

Tableau 5.4 – Résultats des courbes de puissance de deux piles associées en série et en parallèle dans l'aquarium avec ajout de NaCl et KCl pour augmenter la conductivité de $400\mu S/cm$ à $2400\mu S/cm$

Bioréacteur (50cm) grand volume $2400\mu S/cm$	pile 1	pile 2	1+2 série	anode1 → cath2	2+1 série	anode2 → cath1	parallèles
Pmax (mW/m^2)	6,3	4,4	5,7	4,6	5,2	4,9	10,6
U à Pmax (mV)	349	167,3	191	171,6	182,3	178,3	184,3
I à Pmax (mA)	0,116	0,167	0,191	0,171	0,182	0,178	0,368
Rint ($ohms$)	1994	1585	1035	1201	1426	1214	563

5.1.3 Expérience *in-situ*, cas d'une lagune

Après avoir vu qu'une distance de 50 centimètres n'est pas suffisante pour éliminer les créations de piles parasites et de court-circuits entre deux biopiles, des dispositifs de piles sont placés directement dans la lagune de dépollution d'eaux usées de Morne-Coco pour ne plus avoir de limitation de distance. Afin d'avoir des résultats concluants, nous avons privilégié l'espacement maximal entre les deux dispositifs de pile. Les deux PCM sont donc espacées à la limite des longueurs de câbles électriques disponibles, soit à une distance de 13 mètres l'une de l'autre (Figure : 5.7). Afin de réaliser les courbes de puissance, il faut attendre une stabilisation de la tension en circuit ouvert qui peut durer jusqu'à une dizaine d'heures. Durant ce laps de temps, les caractéristiques des piles peuvent varier (évolutions des biofilms, concentrations en nutriments...). Les conditions météorologiques (ensoleillement) ont également une incidence sur la production électrique. Les essais étant réalisés lors de la période de 6 mois de saison humide, l'ensoleillement est aléatoire et les performances des piles également. Ces paramètres

fluctuants ne nous ont pas permis d'avoir du temps pour compléter les résultats avec des données à de plus courtes distances (dans le but de trouver la distance limite).

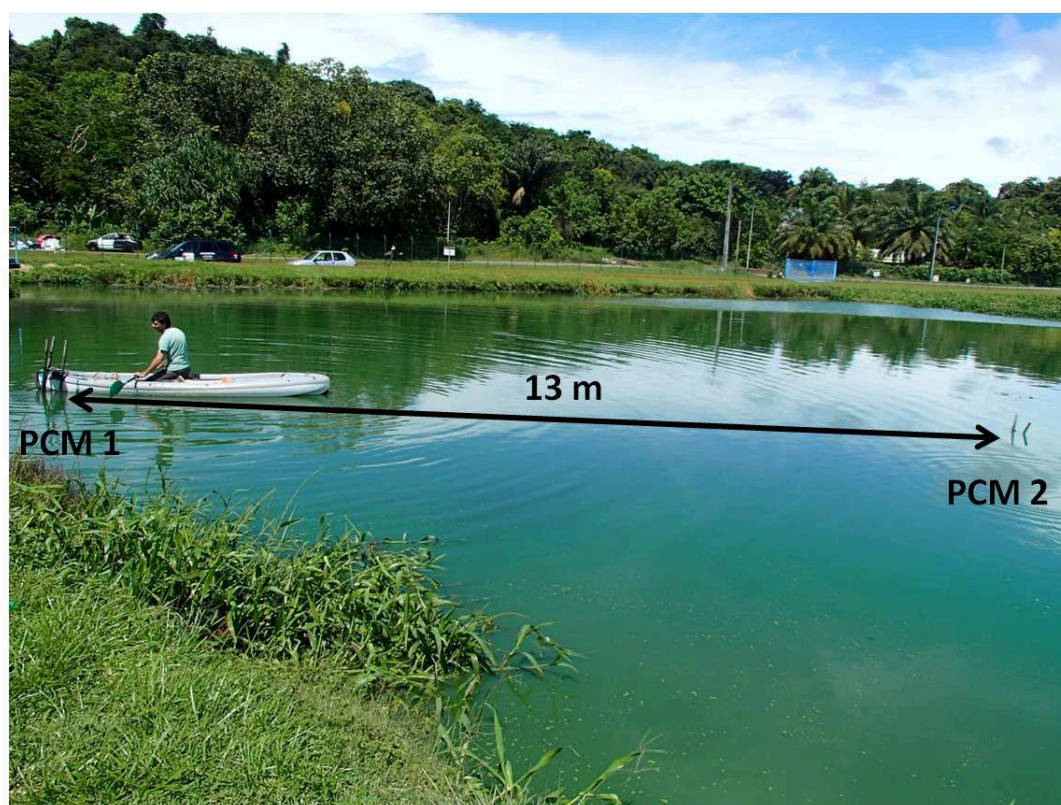


FIGURE 5.7 – Photographie de la mise en place de deux dispositifs de PCM à une distance de 13 mètres l'une de l'autre, dans la lagune Morne-Coco.

Les résultats sont présentés dans le tableau 5.5. Le comportement est le même que lors de l'association de piles dans des bioréacteurs différents (partie 5.1.1) ou reliés entre eux (partie 5.1.2.a). La mise en série des deux PCM induit une addition des tensions ainsi que des puissances. Lorsque l'on connecte l'anode de la pile 1 à la cathode de la pile 2, une nouvelle pile est créée mais la distance étant importante, quasiment aucun courant ne passe ($\sim 0,04 \text{ mA}$) ni aucune tension ($\sim 24 \text{ mV}$) donc plus aucune puissance n'est détectée. Les résultats obtenus après déplacement des piles à une distance importante concorde avec les hypothèses de Winfield et al. [208] qui proposent de maintenir une grande distance entre les piles pour éviter les chutes de tension et création de piles parasites. La non-addition des intensités lors de la mise en parallèles des deux piles peut être expliquée par un changement des caractéristiques des piles. Les mesures d'intensité

pour les courbes de puissance lorsque les biopiles sont branchées en parallèle sont réalisées 48h après les dernières mesures (lors des branchements en série) afin d'attendre des conditions favorables.

Tableau 5.5 – Résultats des courbes de puissance de deux piles associées en série et en parallèle dans un même milieu, à une distance de 13 m, cas de la lagune Morne-Coco.

Lagune Morne-Coco	pile 1	pile 2	1+2 série	anode1 → cath2	parallèles
Pmax (mW/m^2)	6,6	11,2	20,4	0,23	7,5
U à Pmax (mV)	145	189	323	38,3	120
I à Pmax (mA)	0,290	0,378	0,403	0,038	0,4
Rint ($ohms$)	396	434	845	2295	480



FIGURE 5.8 – Photographie aérienne de la lagune de Morne-Coco, et modélisation de l’implantation de 55 piles espacées de 13m chacune dans le premier bassin épuratoire. Les deux circuits d’épuration sont indiqués en bleu et en rouge. Les flèches montrent le circuit de l’eau.

Le but de cette étude étant la mise en place de biopiles pour une production non négligeable d’électricité mais aussi pour améliorer le temps et le taux de dépollution d’eau usée, il est possible d’imaginer l’installation de plusieurs dizaines de dispositifs au sein de structures déjà en place comme les lagunes de dépollution d’eaux usées urbaines. La figure 5.8 présente la possibilité d’installation de 55 piles au sein du premier bassin d’épuration de la lagune de Morne-Coco. Chaque pile est espacée de 13 mètres des autres afin d’éviter la création de piles parasites et les chutes de tensions. Afin de se faire une première idée, en les connectant toutes en série, à la puissance maximale la tension théorique serait d’environ 9 volts ($167 \times 55 = 9195 \text{ mV}$, en considérant la moyenne des tensions des deux piles). Pour aller plus loin, une solution complémentaire décrite par Ewing et al. [202] serait de brancher chaque pile (ou groupement d’un petit nombre de piles) à un convertisseur DC/DC et de faire des combinaisons de branchements en série et parallèle en fonction de la demande d’énergie.

L'essentiel

Le comportement des piles en série n'est clairement pas le même selon que les dispositifs de piles soient plongés ou non dans le même milieu. Dans des réacteurs différents, le comportement des PCM en série et en parallèle, est typique de générateurs. C'est à dire qu'en montage série les tensions sont ajoutées et en parallèle ce sont les intensités qui s'additionnent. Par contre, lorsque les piles sont plongées dans le même milieu, que toutes les électrodes sont reliées hydrauliquement entre elles, la distance les séparant est primordiale [208]. La résistance interne est fonction de la conductivité du milieu, mais également de la section et de la distance entre les piles. Des expériences complémentaires prenant en compte ces différents paramètres sont nécessaires. À 50 centimètres, les pertes de tension et la création de piles parasites empêchent l'addition des tensions lors des montages en série. À une distance bien plus importante de 13 mètres, ces inconvénients sont fortement limités et n'empêchent plus l'addition des tensions. Cette distance n'étant pas optimisée, une étude plus approfondie serait nécessaire pour identifier la distance minimale entre les biopiles. Il serait donc possible et envisageable d'installer un grand nombre de dispositifs de piles au sein d'un même bassin de lagunage par exemple. La tension théorique utilisable en sortie en serait augmenter et la dépollution améliorée comme vu dans le chapitre 4.

Lors du montage "intermédiaire" en ne liant hydrauliquement que les milieux cathodiques, les piles se comportent, dans nos essais, comme des piles séparées. Ce comportement est peut être dû à la faible section du tuyau servant de liaison (27 mm de diamètre interne). Ce montage n'est donc pas utilisable pour modéliser et explorer le comportement en milieu naturel. Des tests dans des réacteurs aux dimensions bien plus grandes ou directement *in-situ* sont obligatoires.

5.2 Modélisation d'associations de piles benthiques

La modélisation informatique de PCM, de leurs interactions lors de montages en série et en parallèle permet d'anticiper les comportements de ces générateurs. En fonction des besoins énergétiques, il est donc possible de déterminer le nombre de biopiles mais aussi l'architecture de leurs branchements (série, parallèle), la nécessité d'ajouter des composants électroniques (convertisseurs, circuits d'équilibrage).

En utilisant le modèle mis au point par le laboratoire Ampère présenté sur le schéma 5.9, le logiciel MatLab génère la tension de sortie et la courbe de puissance théorique d'une biopile. Les variables d'entrées du modèle sont la résistance interne de la pile, la valeur de la capacité et la tension en circuit ouvert. Les données expérimentales utilisées

proviennent de biopiles suivies dans cette thèse.

Dans un premier temps, on présentera le fonctionnement du modèle d'une pile unitaire afin de valider les données en sortie. Grâce à cette validation, il sera possible de modéliser l'association de plusieurs piles. Dans un second temps, on réalisera un exemple de modélisation de plusieurs piles en série connectées à un "switch capacitor".

5.2.0.a Modélisation d'une pile unitaire

Un modèle de pile unitaire a été établi (Figure : 5.9) dans le but de pouvoir déterminer la tension de sortie ainsi que la courbe de puissance théoriques de cette dernière. Ce modèle intégré dans le logiciel MatLab s'inspire de celui de PCM avec capacité interne présenté dans la partie 2.4. Les données de chaque pile permettront la modélisation d'association de plusieurs piles.

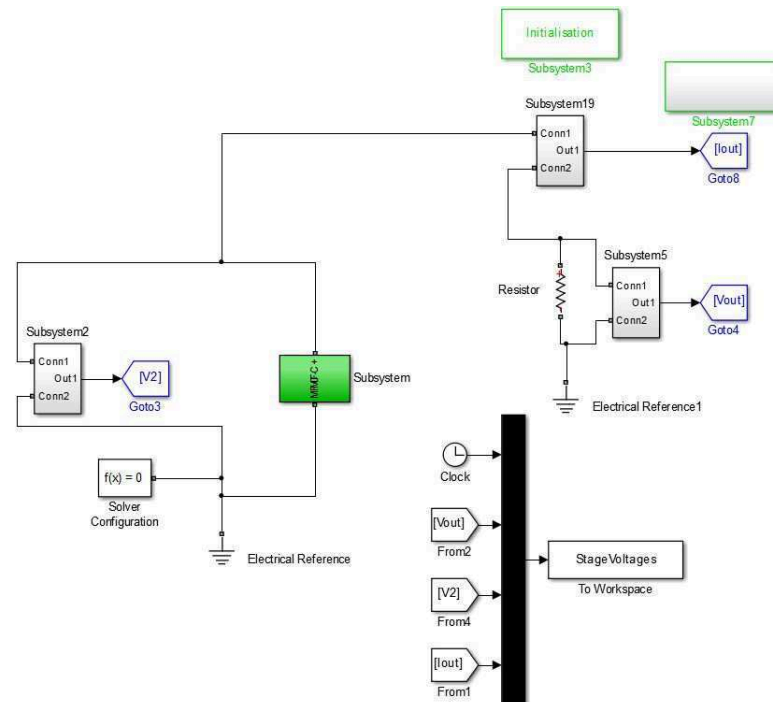


FIGURE 5.9 – Schéma sous MatLab du circuit d'une pile reliée à une charge. Le rectangle vert représente la biopile.

Pour cela, ce sont les valeurs recueillies expérimentalement en laboratoire qui sont utilisées. Ainsi, sont pris en compte la tension en circuit ouvert (V_{oc}) et la valeur calculée de la capacité d'activation. L'intégration de ces données dans le logiciel de mo-

délisation MatLab permet ensuite de parvenir à une bonne corrélation entre la courbe obtenue avec le modèle et celle obtenue par expérimentation. Les valeurs de résistances internes et de capacité de la pile sont ajustées afin de trouver une corrélation la plus grande possible entre les valeurs de sortie du modèle et celles expérimentales.

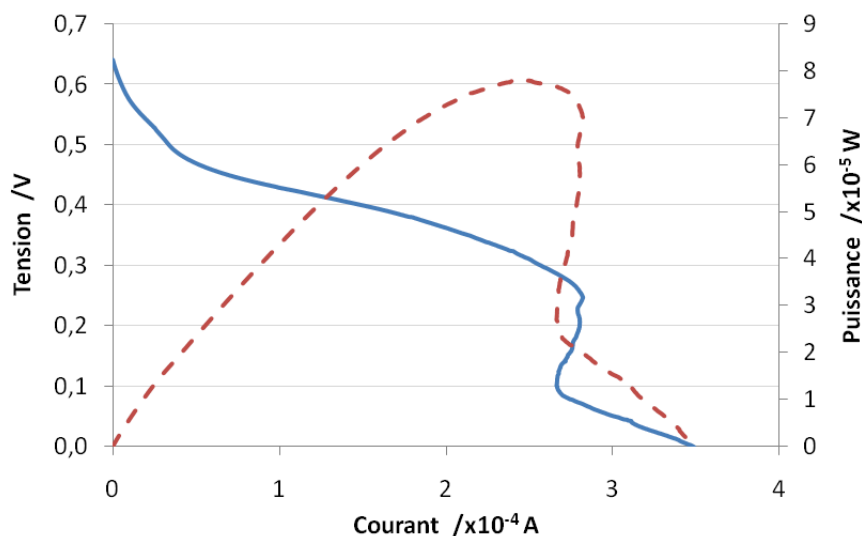


FIGURE 5.10 – Données expérimentales d'une PCM (électrodes de 64 cm^2 , avec alternance d'éclairage, au 38^e jour). En trait plein, la tension en fonction de l'intensité ($U = f(I)$) et en pointillés la courbe de puissance ($P = f(I)$)

Pour modéliser (Figure :5.10) cette pile, on utilise la valeur de tension en circuit ouvert obtenue expérimentalement ($0,64 \text{ V}$). Les valeurs de résistances internes et de capacitance données dans le tableau 5.6, sont définies pour que les courbes ($U = f(I)$ et $P = f(I)$) issues du modèle correspondent au mieux à celles expérimentales (plusieurs essais sont nécessaires pour trouver les meilleurs valeurs).

Capacitance	$3e^{-4} \text{ F}$
Initial voltage	$0,64 \text{ V}$
Résistance	1780Ω
Constant voltage	$0,64 \text{ V}$

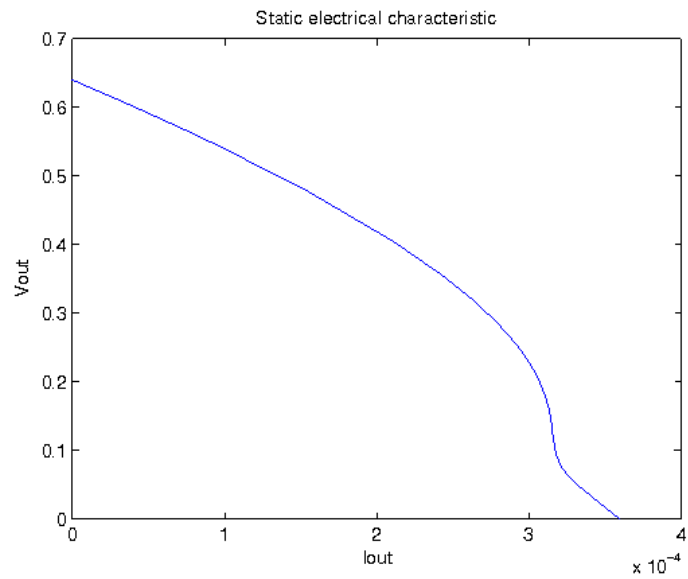
Tableau 5.6 – Récapitulatif des données utilisées en entrée du modèle d'une biopile.

Les résultats du modèle sont donnés dans le tableau 5.7, en comparaison des données expérimentales. Les valeurs modélisées de tension en circuit ouvert ($0,64\text{ V}$), d'intensité au court-circuit ($3,5e^{-4}\text{ A}$), de puissance maximum ($8e^{-5}\text{ W}$) et d'intensité au point de puissance maximum ($2,4e^{-4}\text{ A}$) correspondent bien à celles expérimentales (Figure : 5.10 et Tableau 5.7).

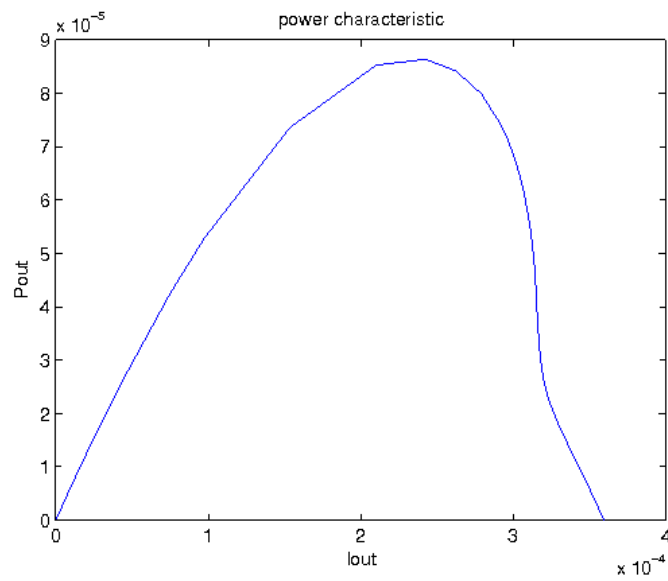
	Données expé- mentales	Données issues du modèle
Tension en circuit ouvert (U_{oc})	$0,64\text{ V}$	$0,64\text{ V}$
Intensité en court-circuit (I_{cc})	$3,5e^{-4}\text{ A}$	$3,57e^{-4}\text{ A}$
Puissance maximale (P_{max})	$8e^{-5}\text{ W}$	$8,5e^{-5}\text{ W}$
Intensité à la puissance maximale ($I_{P_{max}}$)	$2,4e^{-4}\text{ A}$	$2,4e^{-4}\text{ A}$

Tableau 5.7 – Tableau de comparaison des données caractéristiques de la pile entre les données expérimentales (colonne de gauche) et celles issues du modèle (colonne de droite).

Ces données permettront de modéliser la pile au sein d'un ensemble de piles en série ou en parallèle. Au préalable, pour correspondre au mieux au comportement réel, il faut pour chaque pile, déterminer ses caractéristiques (comme dans le tableau 5.6) qui serviront de valeurs d'entrées dans le modèle afin de pouvoir l'utiliser dans un réseau de plusieurs piles.



(a) Tension en fonction de l'intensité



(b) Courbe de puissance

FIGURE 5.11 – Données calculées par le modèle d'une biopile pour la pile de la figure 5.10 [203]. La tension est en volt, l'intensité en Ampère et la puissance en Watt.

5.2.0.b Modélisation d'un ensemble de piles

Un second modèle permet de suivre le comportement de plusieurs PCM reliées en série ou en parallèle. A partir de la caractérisation de plusieurs piles unitaires, le modèle (fonctionnant sous MatLab) permet de définir et d'anticiper le nombre de piles nécessaires afin d'alimenter des capteurs autonomes. Les valeurs de courant, de tension et de puissance en sortie (après liaisons en série et en parallèle) peuvent être prédites.

Lors des liaisons entre piles, différents problèmes peuvent survenir, comme des couplages hydrauliques entre piles dans un même milieu [208] ou de non-homogénéité (inversion de tension). Ces derniers peuvent être minimisés avec l'utilisation de circuits d'équilibrage de tension de type "switch capacitor" pour éviter les inversions de tension (décharge d'une pile dans une autre) [203, 206]. Par exemple, ce type de circuit d'équilibrage peut être également inséré dans le modèle pour vérifier son effet et son rendement en fonction de différents paramètres (fréquence des switch et taille de la capacité). Les "switch" sont des interrupteurs permettant l'ouverture et la fermeture de circuits électriques. Plus leur fréquence est élevée, plus les pertes par commutation sont grandes. Il faut donc jouer avec les valeurs de la capacité et la fréquence des switch pour limiter les pertes et garder un rendement acceptable. Ce circuit d'équilibrage met la capacité en parallèle alternativement avec l'une puis l'autre pile. Il transfère l'énergie de la pile la plus forte vers celle la plus faible afin d'équilibrer les tensions des deux générateurs.

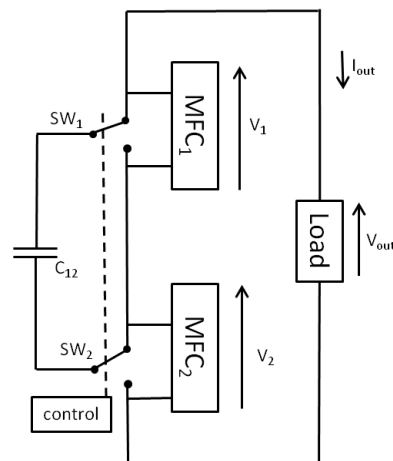


FIGURE 5.12 – Schéma du circuit "switch capacitor" [206]. SW : switch. C : capacité.

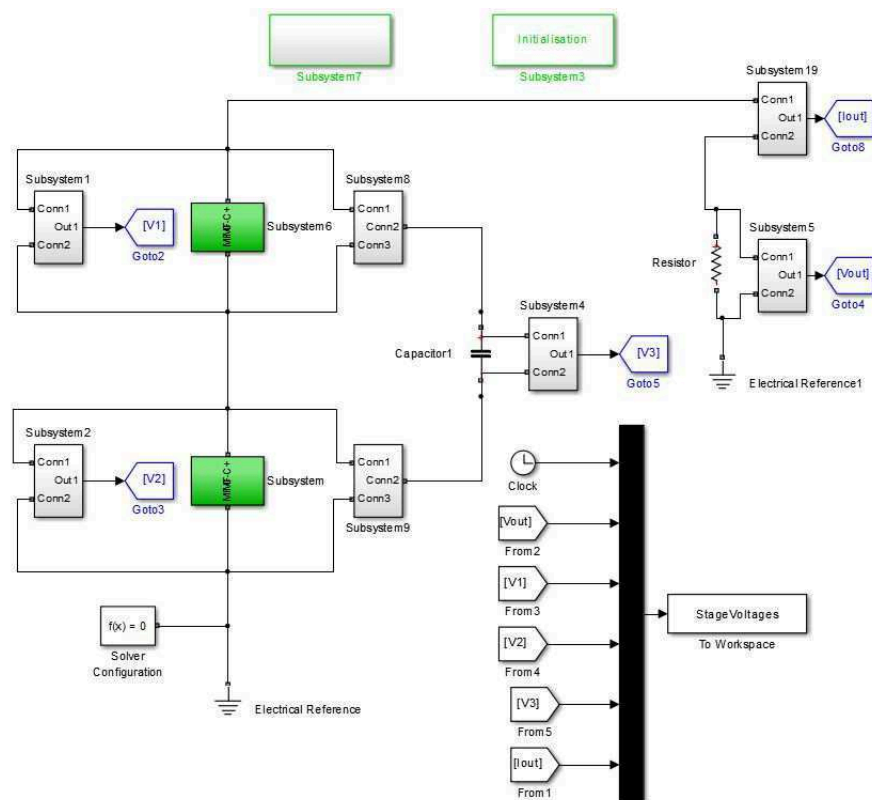
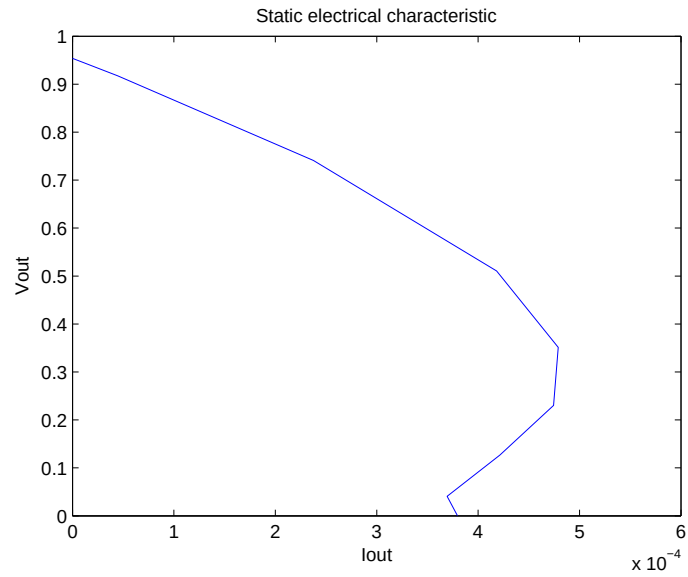
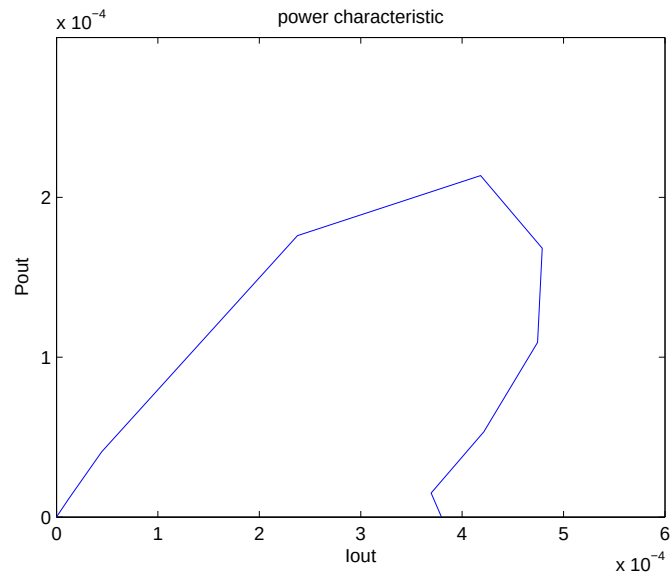


FIGURE 5.13 – Schéma sous MatLab du circuit de deux piles en série avec le circuit d'équilibrage entre les deux. Les rectangles verts représentent les biopiles.

Ce modèle plus complexe (Figure : 5.13) présente un exemple de deux PCM en série avec un circuit “switch capacitor” servant de circuit d'équilibrage entre les deux piles. Pour faire fonctionner ce modèle, deux piles unitaires ont été caractérisées (Tableau : 5.8). On utilise deux piles différentes, avec des caractéristiques différentes. Les deux piles ne sont pas dans le même milieu, il n'y a donc pas de risques de couplages hydrauliques. Le tableau 5.8 résume les données caractéristiques utilisées pour les deux piles ainsi que pour le switch. Ces données sont définies de la même manière que pour une pile unitaire.



(a)



(b)

FIGURE 5.14 – Données issues du modèle avec “Switch capacitor” du laboratoire AM-PERE avec les deux piles en série et le circuit d’équilibrage “Switch Capacitor” [203].

	Pile 1	Pile 2
Capacitance	$3e^{-4} F$	$3,5e^{-4} F$
Initial voltage	0,64 V	0,4564 V
Résistances internes	1780 Ω	1120 Ω
Constant voltage	0,64 V	0,4564 V
Switch capacitor	capacitance $1e^{-3} F$	fréquence 10000 Hz

Tableau 5.8 – Données d'entrées du modèle, caractéristiques des deux piles unitaires différentes en série et des switch avec le circuit d'équilibrage "Switch Capacitor".

Les valeurs de sortie de la modélisation (Figure :5.14) montrent une augmentation de la tension et de la puissance maximum (addition des valeurs de chaque pile montées en série). La tension en circuit ouvert (0,95 V) n'est pas tout à fait la somme de celles des deux piles (1,0964 V). La différence est en partie due aux pertes par commutation des switch. La fréquence des switch (10000 Hz) a été choisie pour limiter ces pertes.

5.3 Amplification de la tension avec des convertisseurs DC/DC

Les convertisseurs de type DC/DC augmentent la tension de sortie d'un générateur. Une collaboration entre le L3MA et l'UMR Ampère de l'Université de Lyon a permis l'acquisition de convertisseurs DC/DC spécifiques à nos expériences. Ceux-ci ont été dimensionnés et caractérisés par l'équipe d'Ampère à partir de résultats expérimentaux obtenus lors de notre étude en Guyane. Le matériel de micro-électronique est notamment issu du travail de thèse de Salah-Eddine Adami et al. [194] sur l'optimisation de la récupération d'énergie dans les applications de rectenna (production électrique de très faible tension).

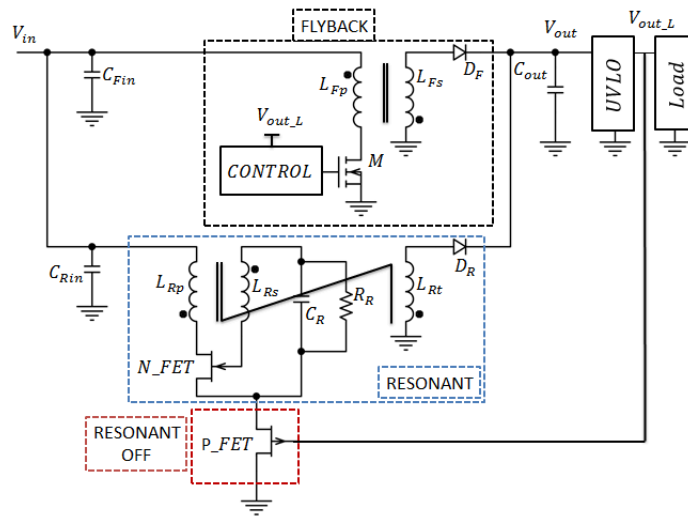


FIGURE 5.15 – Circuit de couplage (structure semi-indépendante)[194].

Le circuit de couplage de deux types de convertisseurs DC/DC (Figure : 5.15) permet d'avoir un démarrage très bas autonome. Le seuil de démarrage de ce circuit est une tension très basse (environ 200 mV). Le convertisseur “résonnant” à trois enroulements permet le démarrage et le deuxième convertisseur, le “flyback” fonctionne en régime permanent. La photographie 5.16 montre les différents modules lors des tests au laboratoire.

Les différentes phases de fonctionnement du circuit de couplage sont les suivantes :

- Au démarrage, le convertisseur “flyback” ne fonctionne pas, V_{out} est inférieur au niveau nécessaire pour l'alimentation du circuit de contrôle. Son faible niveau met le P_FET passant, le convertisseur “résonnant” est en position favorable de fonctionnement. Une tension suffisante en entrée permet à ce convertisseur de commencer à fonctionner et ainsi charger la capacité C_{out} .
- Lorsque C_{out} atteint la tension de seuil de l'UVLO (Under Voltage Lock-Out circuit), sa sortie V_{out_L} passe à l'état haut. L'activation du convertisseur “flyback” se fait en même temps que la désactivation du convertisseur “résonnant”.
- Au régime permanent, le convertisseur “flyback” est auto-alimenté à partir de la tension V_{out_L} de son circuit de contrôle. Tant que cette tension reste au-dessus de sa tension minimale de fonctionnement, le convertisseur “flyback” est en marche.
- Dans le cas d'une demande importante de courant, V_{out_L} peut passer à l'état bas. Le convertisseur “flyback” s'arrête et c'est le “résonnant” qui redémarre.

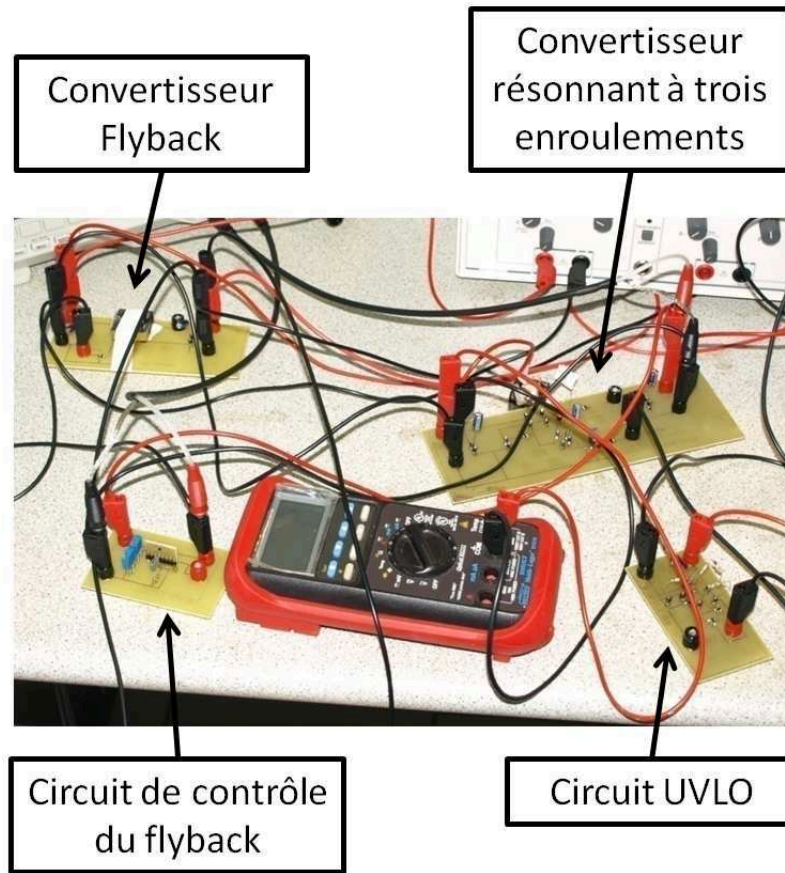


FIGURE 5.16 – Photographie du montage utilisé avec les différents modules branchés.

Avant de pouvoir utiliser les différents convertisseurs sur nos PCM, il faut vérifier leurs dimensionnements en leur faisant subir des tests de rendement. Pour cela, on fait varier la résistance de charge après le convertisseur de 1000Ω à $10M\Omega$. Les résultats sont donnés sur les figures 5.17 et 5.18 pour une pile benthique fonctionnant avec apport d'air et utilisant de l'eau et de la boue du milieu lagunaire. Le rendement (η) est calculé comme suit (Équation 5.2) :

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} \quad (5.2)$$

$$\text{avec } P_{in} = V_{in} \times I_{in} \text{ et } P_{out} = \frac{V_{out}^2}{R_{charge}}$$

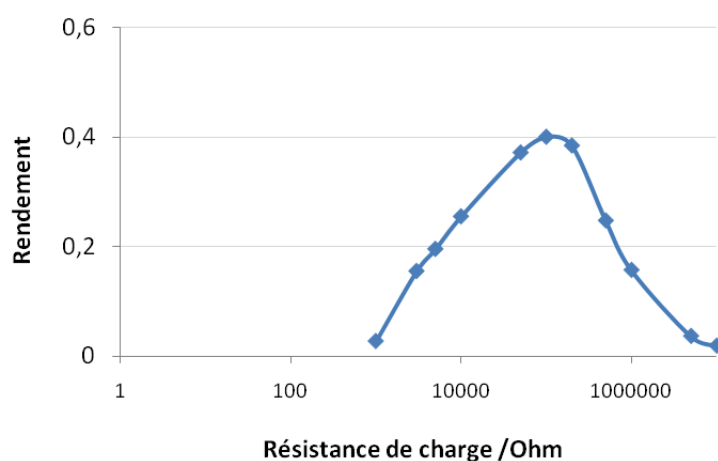


FIGURE 5.17 – Courbe de détermination du rendement du convertisseur résonnant à trois enroulement (PCM benthique, milieu lagunaire avec apport d'air).

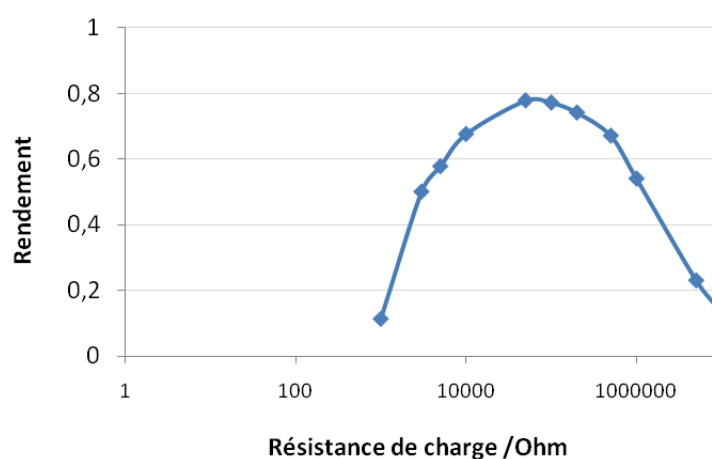


FIGURE 5.18 – Courbe de détermination du rendement du convertisseur flyback.

Les rendements avec le convertisseur DC/DC résonnant à trois enroulements ne sont pas élevées (0,4 au maximum à $100k\Omega$) mais sont cohérents avec les valeurs trouvées par le laboratoire AMPERE. Le convertisseur flyback par contre, a un rendement théorique proche de 85%, avec notre pile, celui-ci approche les 80%. Ce qui est très correct et améliorable. En effet, ce type de convertisseur peut être optimisé (nombre de tour dans les enroulements ...) pour une biopile particulière en fonction de ses paramètres. Ici, le convertisseur utilisé a été configuré pour une autre pile, il n'est donc pas étonnant

d'avoir un rendement réel inférieur au théorique.

5.4 Alimentation d'un capteur de température et d'humidité

Il nous a paru important de montrer que nos piles réalisées en laboratoire ont la capacité d'alimenter un capteur de manière autonome. Le capteur utilisé est un TinyTag Ultra 2 (TGU-4500) enregistrant la température et l'humidité dans l'air ambiant. Il est normalement alimenté par une pile $\frac{1}{2}$ AA (3,6 V ; Lithium). Nous avons remplacé cette alimentation par celle d'une biopile après augmentation de la tension par un convertisseur DC/DC de type flyback obtenu précédemment. Dans nos essais, le circuit de contrôle du flyback est alimenté par une alimentation externe, mais celui-ci peut être également alimenté par une seconde biopile soit autoalimenté par la sortie du circuit (V_{out_L}).



FIGURE 5.19 – Photographie du capteur de température et d'humidité, TinyTag Ultra 2 (TGU-4500).

La PCM utilisée pour ce test est une biopile benthique utilisant le milieu lagunaire et ayant un apport d'air dans le milieu cathodique. Sa cathode en tissu de carbone mesure 800 cm^2 et son anode 400 cm^2 . Sa courbe de puissance est présentée sur la figure 5.20. La puissance maximale est de $328 \mu\text{W}$, pour un courant de $898 \mu\text{A}$ et une tension de 365 mV . La résistance interne est calculée à 225Ω .

La tension de sortie délivrée par cette biopile, avec de grandes électrodes, est suffisante pour alimenter le capteur en régime permanent grâce à un convertisseur de type flyback. L'utilisation d'un convertisseur DC/DC résonnant à trois enroulements est nécessaire pour alimenter de manière totalement autonome un capteur. Durant plus de quinze heures, le capteur a pu enregistrer des valeurs en étant simplement alimenté par la PCM.

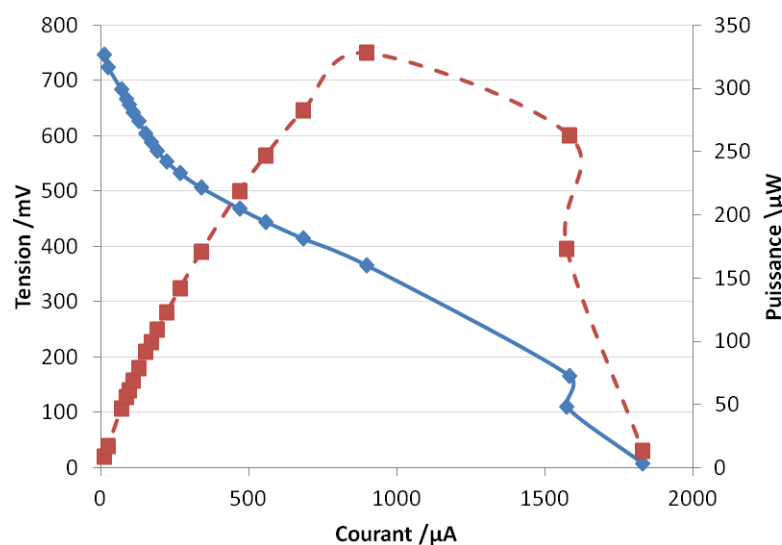


FIGURE 5.20 – Puissance de la biopile utilisée pour alimenter le capteur.

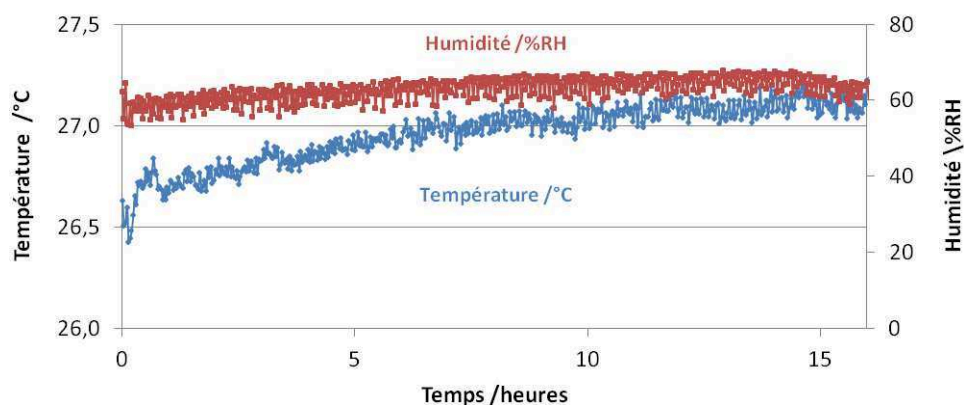


FIGURE 5.21 – Données enregistrées toutes les vingt minutes par le capteur alimenté par une biopile benthique.

Le convertisseur DC/DC Flyback relève la tension de 560 mV à plus de 5,5 V (Figure : 5.22). Dans notre essai, la biopile n'est pas utilisée à son point de puissance maximale (MPPT). Celui-ci pourrait être recherché et utilisé avec l'utilisation d'un PMS pour augmenter encore la puissance utilisable en sortie de la biopile et du convertisseur. Pour arriver au MPPT, il faut modifier l'impédance interne du convertisseur DC/DC pour qu'elle soit équivalente à la résistance interne de la pile. L'impédance peut être modifiée

en faisant varier la fréquence du circuit de contrôle du convertisseur flyback. De plus, la tension délivrée par les PCM évolue dans le temps. Le schéma d'évolution montre un plateau de production maximale. C'est ce plateau que les biopiles doivent atteindre afin de fournir le maximum d'énergie électrique.

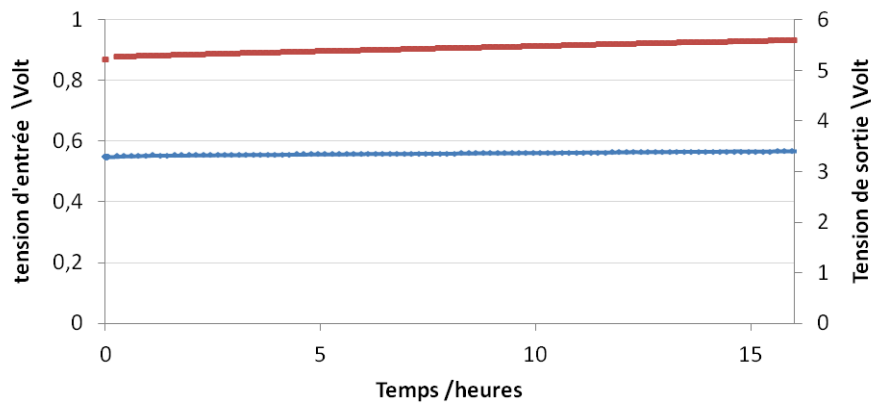


FIGURE 5.22 – Tensions en entrée (courbe du bas, en bleu) et en sortie (courbe du haut, en rouge) du convertisseur DC/DC Flyback durant l'alimentation du capteur

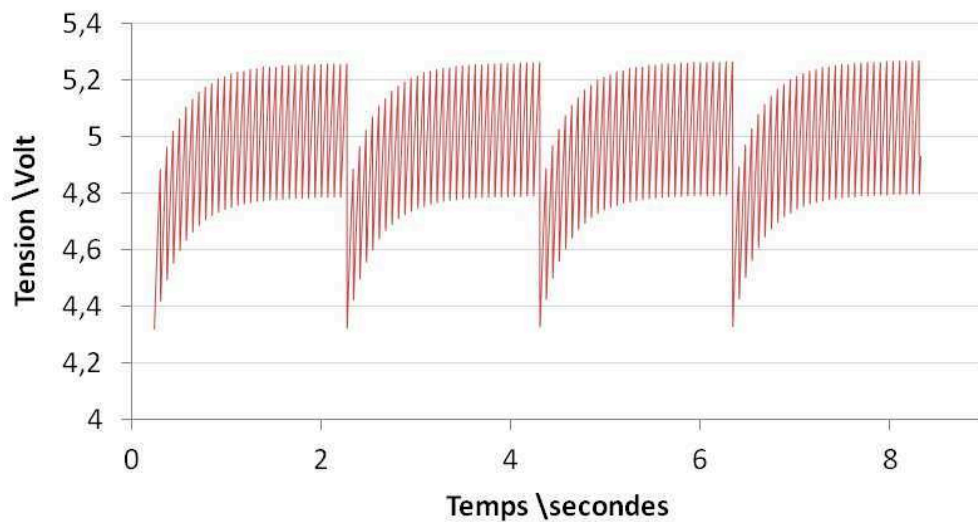


FIGURE 5.23 – Détails de la tension de sortie (mesure toutes les 0,05s) du convertisseur DC/DC flyback durant l'alimentation du capteur. Le capteur consomme de l'énergie tout les deux secondes bien qu'il n'enregistre une mesure que toutes les vingt minutes.

Les charges et décharges de la capacité en sortie du convertisseur flyback sont visualisables sur la figure 5.23. Normalement en sortie d'un convertisseur DC/DC, la tension est continue (Figure : 5.23). Ici, une oscillation grande fréquence est enregistrée. La capacité de sortie est trop petite (condensateur sous-dimensionné). Elle ne filtre pas assez l'ondulation de la tension de sortie. Toutes les deux secondes, le capteur utilise de l'énergie pour alimenter une LED de contrôle (en rouge sur la photographie 5.19). Le temps entre deux prises de mesures est paramétrable, nous l'avons défini à vingt minutes.

L'essentiel

Différentes solutions permettant l'utilisation de l'électricité produite par nos PCM sont proposées dans ce chapitre. Une première solution est l'association de plusieurs biopiles en série et/ou en parallèle. Lorsque les dispositifs de piles sont isolés hydrauliquement, les branchements ne posent pas de problèmes aux comportements normaux. En série, les tensions sont bien ajoutées et en parallèle, les courants s'additionnent. De plus, l'ajout d'un dispositif électronique, le "switch-capacitor" permet d'éviter les problèmes de "reverse cell" lorsque deux biopiles aux caractéristiques différentes sont branchées en série.

Par contre, lorsque plusieurs dispositifs partagent le même électrolyte, les couplages hydrauliques et la formation de piles parasites empêchent l'addition des tensions lors des montages en série. Une mise à distance des dispositifs permet de minimiser, voir d'annuler ces problématiques. Pour nos dispositifs, dans la lagune de dépollution des eaux, une distance de treize mètres a permis d'additionner les tensions de deux biopiles montées en série. Cette distance de treize mètres n'est pas optimale, des essais supplémentaires peuvent être fait pour trouver la distance limite la plus faible.

Des convertisseurs DC/DC permettent également d'augmenter la tension de sortie des PCM. Pour de faible tensions ($\sim 200\text{mV}$), un premier convertisseur dit résonnant est nécessaire au démarrage pour ensuite alimenter le convertisseur principal Flyback (démarrage $\sim 1\text{V}$) qui a un rendement bien plus important (80 % contre 40 % pour le résonnant).

L'alimentation d'un capteur directement par une PCM a été mise en place. La tension de biopile est relevée directement par un convertisseur DC/DC flyback. Le courant généré par nos biopiles est donc utilisable.

Conclusion générale et perspectives

Les résultats de ces travaux ont permis de répondre aux questions et problématiques posées en introduction. D'une part, la présence de bactéries EA issues d'eaux usées est validée, ainsi que le fonctionnement de biopiles benthiques directement avec les eaux usées. D'autre part, des biopiles benthiques améliorent les dépollutions. Et enfin, l'énergie électrique produite par nos PCM est utilisable pour l'alimentation de capteurs autonomes.

Lors de l'analyse des eaux usées issues d'activités anthropiques : l'industrie agro-alimentaire de produits laitiers, l'usine de peintures, la ferme laitière et la lagune de dépollution d'eaux urbaines, une électro-activité associée à la présence de bactéries est enregistrée grâce à deux méthodologies : par chronoampérométrie à potentiel constant et par utilisation en biopiles benthiques.

À l'aide de la chronoampérométrie, les deux milieux présentant des densités de courant les plus élevées sans ajout de matières organiques sous forme d'acétate, Solam avec $0,350 \text{ A/m}^2$ et Nikkal avec $0,700 \text{ A/m}^2$, sont aussi ceux qui ont des DCO les plus grandes. De plus, avec ajout de matière organique, des performances de 24 A/m^2 sont atteintes avec le biofilm issu de l'eau usée de la SOLAM. Ces résultats sont intéressants au vue de la littérature actuelle sur les biofilms formés sous potentiel imposé.

Lors de l'étude en PCM benthique, un milieu est ressorti : la lagune de dépollution. Le milieu le plus adapté pour une application en PCM benthique est celui de Morne-Coco, tant pour la mise en œuvre (accessibilité, facilité et faisabilité des expériences) que pour les performances électriques (tension, puissance).

L'installation de dispositifs de biopiles benthiques dans les milieux améliore l'efficacité de la dépollution. L'augmentation des surfaces d'échanges, entre le biofilm et l'eau, proposées par les électrodes permettent une amélioration des consommations de polluants. La consommation de la matière organique par les micro-organismes du milieu est augmentée avec la présence de nos PCM. Cette dépollution est également liée à

la présence de micro-algues dans le milieu cathodique lagunaire : leurs présences permettent une consommation directe des nitrates. De plus, les cycles de concentrations en oxygène induits par la photosynthèse permettent de mettre en œuvre la nitrification/dénitrification. Les consommations de l'ammonium et des phosphates sont également améliorées dans le cas des eaux usées de l'usine de peintures.

L'amélioration de la dépollution de l'eau passe par une augmentation des surfaces d'échanges entre le biofilm bactérien et l'eau à épurer, soit une augmentation de la surface cathodique de la PCM benthique.

Par contre, pour l'amélioration des performances électriques brutes d'une biopile benthique, c'est la surface anodique qu'il faut augmenter. Une biopile avec des électrodes plus grandes, produit plus d'électricité et améliore son action épuratoire. La taille des électrodes se doit d'être optimisée pour à la fois permettre d'accélérer les dépollutions et récolter un maximum d'énergie électrique.

Dans cette thèse, plusieurs procédés ont été utilisés pour augmenter les performances électriques des piles en laboratoire.

Tout d'abord en augmentant la surface anodique. Une augmentation de 300 % de la surface, permet d'augmenter la puissance de 130 %.

Deuxièmement, en faisant varier la concentration en oxygène dans la partie cathodique. Plus celle-ci est élevée, jusqu'à une concentration optimale de $3,7 \text{ mgO}_2/L$, plus la tension est grande.

De plus, dans les conditions d'éclairage lagunaire (cycle jour/nuit) et avec des micro-algues, la production électrique varie en suivant le cycle de luminosité (production maximale lors de l'éclairage et minimale à l'obscurité). Le rôle des biofilms dans l'accumulation d'électrons vu précédemment dans le chapitre 4 devra être étudié plus finement pour comprendre les mécanismes de rétention des électrons. Les micro-algues, par leurs activités photosynthétiques, fournissent l'oxygène nécessaire aux processus de réductions cathodiques. Cette production naturelle d'oxygène permet d'éviter l'ajout mécanique d'oxygène (diffuseur d'air, mélange...) qui a un coût non négligeable.

Les faibles tensions délivrées par les PCM sont un véritable verrou technologique aujourd'hui pour une exploitation réelle. Des techniques existent pour augmenter la tension et l'intensité comme la combinaison en série et/ou en parallèle de plusieurs piles, l'utilisation de convertisseurs DC/DC ou encore la gestion intelligente grâce à des PMS (Power Management System).

Une des contraintes de l'association en série est qu'elle peut entraîner des couplages hydrauliques entre des piles partageant le même électrolyte. En effet, des connexions parasites peuvent se créer, mettant en court-circuit certaines électrodes et ainsi empêcher l'addition des tensions. Nous avons montré que l'addition des tensions est possible entre deux piles en série dans un même milieu distantes de 13 m. D'autres études devront être réalisées pour trouver la distance optimale inter-piles en gardant l'addition des tensions possible.

Une autre solution développée au laboratoire a été de relier entre eux deux bioréacteurs par un tube de faible section. Plusieurs réacteurs disposant chacun d'une pile benthique pourraient ainsi être disposés proches et à la suite les uns des autres, reliés entre eux de façon à traiter les eaux usées en flux continu. Leurs connections électriques en série seraient alors possibles pour augmenter la tension exploitable.

Grâce à une collaboration avec l'UMR Ampère, l'alimentation d'un capteur directement par une PCM benthique pendant 15 heures a été rendue possible avec un convertisseur principal Flyback (démarrage ~1V) avec un rendement important (80 %). Des essais avec une durée plus importante mais également sur le terrain devront être réalisés. Évidemment l'utilisation de piles microbiennes benthiques pose également le problème de son intermittence. Les PCM nécessitent des stratégies de récupération de l'énergie spécifiques (rendement, fiabilité, performance) non encore développées à ce jour, il sera nécessaire d'avoir des dispositifs de stockage pour gérer l'énergie et la délivrer en fonction des besoins.

Aujourd'hui, les travaux se concentrent sur la miniaturisation et l'étanchéité des dispositifs de micro-électronique destinés à nos applications en biopiles benthiques. La nécessité de disposer d'une source électrique "propre" et durable dans le temps pour l'alimentation d'appareils passera également par un choix de matériaux éco-durables pour un impact environnemental le plus faible possible.

En conclusion, ces travaux de thèse sur les biopiles benthiques montrent trois avantages concrets :

- une production d'électricité verte et inépuisable ;
- une amélioration de la dépollution d'eau usée permettant une augmentation des volumes de traitement ;
- l'ajout d'une plus value pour les lagunes de dépollution en leur ajoutant le rôle de producteur d'électricité.

Références bibliographiques

- [1] R. K. Pachauri, M. R. Allen, V. R. Barros, J. Broome, W. Cramer, R. Christ, J. A. Church, L. Clarke, Q. Dahe, P. Dasgupta, and others, “Climate Change 2014 : Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change,” 2014.
- [2] République Française, “Loi n°2009-967 du 3 août 2009 de programmation relative à la mise en œuvre du Grenelle de l’environnement (1),” *JORFn°0179 du 05 août 2009*, p. 13031, 2009.
- [3] République Française, “Vocabulaire de l’énergie (liste de termes, expressions et définitions adoptés),” *JORFn°0212 du 12 septembre 2012*, p. 14621, 2012.
- [4] S.-E. Adami, V. Marian, N. Degrenne, C. Vollaire, B. Allard, and F. Costa, “Self-powered ultra-low power DC-DC converter for RF energy harvesting,” in *Faible Tension Faible Consommation (FTFC), 2012 IEEE*, pp. 1–4, IEEE, 2012.
- [5] S. T. Oh, J. R. Kim, G. C. Premier, T. H. Lee, C. Kim, and W. T. Sloan, “Sustainable wastewater treatment : How might microbial fuel cells contribute,” *Biotechnology Advances*, vol. 28, pp. 871–881, 2010.
- [6] M. Zhou, H. Wang, D. J. Hassett, and T. Gu, “Recent advances in microbial fuel cells (MFCs) and microbial electrolysis cells (MECs) for wastewater treatment, bioenergy and bioproducts,” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 88, no. 4, pp. 508–518, 2013.
- [7] G. Golla, K. Petit, and C. Hocquet, “Bilan de l’assainissement en France,” tech. rep., 2010.
- [8] Degremont, “Memento technique de l’eau, tome 1 et 2,” *ISBN : 2-7430-0717-6*, p. 1874, 2005.

- [9] J.-C. Bertrand, P. Doumenq, R. Guyoneaud, B. Marrot, F. Martin-Laurent, R. Matheron, P. Moulin, and G. Soulas, "Ecologie microbienne appliquée et dépollution," in *Ecologie Microbienne, Microbiologie des milieux naturels et anthropisés*, PUPPA, 2011.
- [10] J.-M. Berland, "Traitement des eaux résiduaires des agglomérations - Filières extensives," *Techniques de l'ingénieur*, Feb. 2014.
- [11] Y. Racault, *Le lagunage naturel : les leçons tirées de 15 ans de pratique en France*. Editions Quae, 1997.
- [12] IRSTEA, "Le fonctionnement d'une station d'épuration à boues activées," <http://www.irstea.fr/lespace-jeunesse/decouvrir/lepuration/lepuration-en-images>, 04mars2015, 2015.
- [13] T. Jouenne, "Biofilms bactériens," *Techniques de l'ingénieur. Bioprocédés*, no. BIO600, 2008.
- [14] H.-C. Flemming and J. Wingender, "The biofilm matrix," *Nature Reviews Microbiology*, Aug. 2010.
- [15] H.-C. Flemming, "Biofouling in water systems – cases, causes and countermeasures," *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 59, pp. 629–640, Sept. 2002.
- [16] H.-C. Flemming, T. R. Neu, and D. J. Wozniak, "The EPS Matrix : The "House of Biofilm Cells","" *Journal of Bacteriology*, vol. 189, pp. 7945–7947, Nov. 2007.
- [17] I. B. Beech and J. Sunner, "Biocorrosion towards understanding interactions between biofilms and metals," *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 15, pp. 181–186, June 2004.
- [18] M. Katsikogianni and Y. F. Missirlis, "Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterials and of techniques used in estimating bacteria-material interactions," *Eur Cell Mater*, vol. 8, no. 3, 2004.
- [19] J.-C. Boeglin, *Traitements biologiques des eaux résiduaires*. Ed. Techniques Ingénieur, 1998.
- [20] O. Wanner, H. Eberl, E. Morgenroth, D. Noguera, C. Picoreanu, B. Rittmann, and M. Van Loosdrecht, *Mathematical modeling of biofilms*, vol. 18. IWA publishing, 2006.

- [21] J.-C. Bertrand, P. Bonin, P. Caumette, J.-P. Gattuso, G. Grégori, R. Guyoneaud, X. Le Roux, R. Matheron, and F. Poly, “Les cycles biogéochimiques,” in *Ecologie Microbienne, Microbiologie des milieux naturels et anthropisés*, puppa ed., 2011.
- [22] R. K. Thauer, K. Jungermann, and K. Decker, “Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria,” *Bacteriological Reviews*, vol. 41, pp. 100–180, Mar. 1977.
- [23] A. Mulder, A. A. Graaf, L. A. Robertson, and J. G. Kuenen, “Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor,” *FEMS Microbiology Ecology*, vol. 16, no. 3, pp. 177–184, 1995.
- [24] R. J. Seviour, T. Mino, and M. Onuki, “The microbiology of biological phosphorus removal in activated sludge systems,” *FEMS Microbiology Reviews*, vol. 27, pp. 99–127, Apr. 2003.
- [25] République Française, “Loi du 8 avril 1898 sur le régime des eaux,” 1898.
- [26] République Française, “Loi n°64-1245 du 16 décembre 1964 relative au régime et à la répartition des eaux et à la lutte contre leur pollution,” *JORF 18 décembre 1964*, p. 11258, 1964.
- [27] République Française, “Loi n°76-629 du 10 juillet 1976 relative à la protection de la nature,” *JORF du 13 juillet 1976*, p. 4203, 1976.
- [28] République Française, “Loi n°92-3 du 3 janvier 1992 sur l’eau,” *JORF n°3 du 4 janvier 1992*, p. 187, 1992.
- [29] Conseil Européen, “Directive 91/271/CEE du conseil, du 21 mai 1991, relative au traitement des eaux urbaines résiduaires,” *JOCE L135 du 30 mai 1991*, p. 40, 1991.
- [30] Conseil et Parlement Européen, “Directive 2000/60/CE du parlement européen et du conseil établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l’eau,” *JOUE L327 du 22 décembre 2000*, p. 1, 2000.
- [31] République Française, “Loi n°2004-338 du 21 avril 2004 portant transposition de la directive 2000/60/CE du parlement européen et du conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l’eau,” *JORF n°95 du 22 avril 2004*, p. 7327, 2004.

- [32] République Française, “Loi n°2006-1772 du 30 décembre 2006 sur l’eau et les milieux aquatiques,” *JORF n°303 du 31 décembre 2006*, p. 20285, 2006.
- [33] République Française, “Arrêté du 7 mars 2012 modifiant l’arrêté du 7 septembre 2009 fixant les prescriptions techniques applicables aux installations d’assainissement non collectif recevant une charge brute de pollution organique inférieure ou égale à 1,2 kg/j de DBO₅,” *JORF n°0098 du 25 avril 2012*, p. 7348, 2012.
- [34] République Française, “Arrêté du 7 septembre 2009 fixant les prescriptions techniques applicables aux installations d’assainissement non collectif recevant une charge brute de pollution organique inférieure ou égale à 1,2 kg/j de DBO₅,” *JORF n°0234 du 9 octobre 2009*, p. 16464, 2009.
- [35] République Française, “Arrêté du 22 juin 2007 relatif à la collecte, au transport et au traitement des eaux usées des agglomérations d’assainissement ainsi qu’à la surveillance de leur fonctionnement et de leur efficacité, et aux dispositifs d’assainissement non collectif recevant une charge brute de pollution organique supérieure à 1,2 kg/j de DBO₅,” *JORF n°162 du 14 juillet 2007*, p. 11937, 2007.
- [36] République Française, “Loi n°2014-58 du 27 janvier 2014 de modernisation de l’action publique territoriale et d’affirmation des métropoles,” *JORF n°0023 du 28 janvier 2014*, p. 1562, 2014.
- [37] République Française, “Loi n°2000-1207 du 13 décembre 2000 d’orientation pour l’outre-mer,” *JORF n°289 du 14 décembre 2000*, p. 19760, 2000.
- [38] République Française, “Loi n°2003-660 du 21 juillet 2003 de programme pour l’outre-mer,” *JORF n°167 du 22 juillet 2003*, p. 12320, 2003.
- [39] B. Erable, N. M. Duțeanu, M. Ghangrekar, C. Dumas, and K. Scott, “Application of electro-active biofilms,” *Biofouling*, vol. 26, pp. 57–71, Jan. 2010.
- [40] M. C. Potter, “Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds,” *The Royal Society*, vol. 84, no. 571, pp. 260–276, 1911.
- [41] B. Cohen, “The Bacterial Culture as an Electrical Half-Cell,” (Boston), pp. 18–19, Dec. 1930.
- [42] J. B. Davis, “Generation of Electricity by Microbial Action,” *Advances in Applied Microbiology*, vol. 5, pp. 51–64, 1963.

- [43] M. G. Del Duca and J. M. Fuscoe, “Thermodynamics and applications of bioelectrochemical energy conversion systems,” (Cannes, France), Mar. 1964.
- [44] H. Bennetto, “Microbes come to power,” *New Scientist*, vol. 114, no. 1556, pp. 36–39, 1987.
- [45] S. Wilkinson, ““Gastrobots”—benefits and challenges of microbial fuel cells in foodpowered robot applications,” *Autonomous Robots*, vol. 9, no. 2, pp. 99–111, 2000.
- [46] I. Ieropoulos, J. Greenman, and C. Melhuish, “Imitating metabolism : Energy autonomy in biologically inspired robots,” in *Proceedings of the AISB*, vol. 3, pp. 191–4, 2003.
- [47] G. M. Delaney, H. P. Bennetto, J. R. Mason, S. D. Roller, J. L. Stirling, and C. F. Thurston, “Electron-transfer coupling in microbial fuel cells. 2. performance of fuel cells containing selected microorganism—mediator—substrate combinations,” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Biotechnology*, pp. 13–27, 1984.
- [48] D. H. Park and J. G. Zeikus, “Electricity Generation in Microbial Fuel,” *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 66, pp. 1292–1297, Apr. 2000.
- [49] D. Sell, P. Krämer, and G. Kreysa, “Use of an oxygen gas diffusion cathode and a three-dimensional packed bed anode in a bioelectrochemical fuel cell,” *Applied microbiology and biotechnology*, vol. 31, no. 2, pp. 211–213, 1989.
- [50] B. E. Logan, “Energy sustainability of the water infrastructure,” (The Pennsylvania State University, University Park, PA.), May 2008.
- [51] B. Kim, I. Chang, M. Hyun, H. Kim, and H. Park, “A biofuel cell using wastewater and active sludge for wastewater treatment. International Patent : WO 2001004061 A1,” Jan. 2001.
- [52] B. Kim, I. Chang, M. S. Hyun, H. Kim, and H. Park, “An electrochemical method for enrichment of microorganism, a biosensor for analysing organic substance and BOD. International Patent : WO 01/04626,” 2001.
- [53] H. J. Kim, H. S. Park, M. S. Hyun, I. S. Chang, M. Kim, and B. H. Kim, “A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium,< i> She-

- wanella putrefaciens</i>,” *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 30, no. 2, pp. 145–152, 2002.
- [54] S. J. You, Q. L. Zhao, J. Q. Jiang, and J. N. Zhang, “Treatment of Domestic Wastewater with Simultaneous Electricity Generation in Microbial Fuel Cell under Continuous Operation,” *Chem. Biochem. Eng.*, vol. 20, pp. 407–412, 2006.
- [55] B. H. Kim, H. S. Park, H. J. Kim, G. T. Kim, I. S. Chang, J. Lee, and N. T. Phung, “Enrichment of microbial community generating electricity using a fuel-cell-type electrochemical cell,” *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 63, pp. 672–681, Feb. 2004.
- [56] K. Rabaey, J. Rodríguez, L. L. Blackall, J. Keller, P. Gross, D. Batstone, W. Verstraete, and K. H. Nealson, “Microbial ecology meets electrochemistry : electricity-driven and driving communities,” *The ISME Journal*, vol. 1, pp. 9–18, May 2007.
- [57] D. R. Lovley, “Bug juice : harvesting electricity with microorganisms,” *Nature Reviews Microbiology*, vol. 4, pp. 497–508, July 2006.
- [58] D. R. Bond and D. R. Lovley, “Electricity Production by *Geobacter sulfurreducens* Attached to Electrodes,” *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 69, pp. 1548–1555, Mar. 2003.
- [59] C. In Seop, H. Moon, O. Bretschger, J. K. Jang, H. I. Park, K. H. Nealson, and B. H. Kim, “Electrochemically Active Bacteria (EAB) and mediator-less microbial fuel cells,” *J. Microbiol Biotechnol*, vol. 16, no. 2, pp. 163–177, 2006.
- [60] S. Ishii, S. Suzuki, T. M. Norden-Krichmar, A. Wu, Y. Yamanaka, K. H. Nealson, and O. Bretschger, “Identifying the microbial communities and operational conditions for optimized wastewater treatment in microbial fuel cells,” *Water Research*, Oct. 2013.
- [61] B. Viridis, S. Freguia, R. A. Rozendal, K. Rabaey, Z. Yuan, and J. Keller, “4.18 - Microbial Fuel Cells,” in *Treatise on Water Science* (P. Wilderer, ed.), pp. 641 – 665, Oxford : Elsevier, 2011.
- [62] X. Wang, S. Cheng, Y. Feng, M. D. Merrill, T. Saito, and B. E. Logan, “Use of Carbon Mesh Anodes and the Effect of Different Pretreatment Methods on Power Production in Microbial Fuel Cells,” *Environmental Science & Technology*, vol. 43, no. 17, pp. 6870–6874, 2009.

- [63] B. Logan, S. Cheng, V. Watson, and G. Estadt, "Graphite Fiber Brush Anodes for Increased Power Production in Air-Cathode Microbial Fuel Cells," *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, vol. 41, pp. 3341–3346, 2007.
- [64] J.-y. Chen, N. Li, and L. Zhao, "Three-dimensional electrode microbial fuel cell for hydrogen peroxide synthesis coupled to wastewater treatment," *Journal of Power Sources*, vol. 254, pp. 316–322, May 2014.
- [65] S. Chen, H. Hou, F. Harnisch, S. A. Patil, A. A. Carmona-Martinez, S. Agarwal, Y. Zhang, S. Sinha-Ray, A. L. Yarin, A. Greiner, and U. Schröder, "Electrospun and solution blown three-dimensional carbon fiber nonwovens for application as electrodes in microbial fuel cells," *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 4, p. 1417, 2011.
- [66] B. E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schröder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, and K. Rabaey, "Microbial Fuel Cells : Methodology and Technology [†]," *Environmental Science & Technology*, vol. 40, pp. 5181–5192, Sept. 2006.
- [67] Y. Zhang and I. Angelidaki, "Microbial electrolysis cells turning to be versatile technology : recent advances and future challenges," *Water Research*, Mar. 2014.
- [68] B. E. Logan, "Scaling up microbial fuel cells and other bioelectrochemical systems," *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 85, pp. 1665–1671, 2010.
- [69] J. Lobato, A. González del Campo, F. J. Fernández, P. Cañizares, and M. A. Rodrigo, "Lagooning microbial fuel cells : A first approach by coupling electricity-producing microorganisms and algae," *Applied Energy*, vol. 110, pp. 220–226, Oct. 2013.
- [70] H. Wang and Z. J. Ren, "A review of microbial electrochemical systems as a platform technology," *Biotechnology Advances*, Oct. 2013.
- [71] R. D. Cusick, B. Bryan, D. S. Parker, M. D. Merrill, M. Mehanna, P. D. Kiely, G. Liu, and B. E. Logan, "Performance of a pilot-scale continuous flow microbial electrolysis cell fed winery wastewater," *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 89, pp. 2053–2063, Feb. 2011.
- [72] P. Batlle-Vilanova, S. Puig, R. Gonzalez-Olmos, A. Vilajeliu-Pons, L. Bañeras, M. D. Balaguer, and J. Colprim, "Assessment of biotic and abiotic graphite ca-

- p>thodes for hydrogen production in microbial electrolysis cells,”
- International Journal of Hydrogen Energy*
- , vol. 39, pp. 1297–1305, Jan. 2014.
- [73] X. Wu and O. Modin, “Ammonium recovery from reject water combined with hydrogen production in a bioelectrochemical reactor,” *Bioresource Technology*, vol. 146, pp. 530–536, Oct. 2013.
- [74] L. Gouveia, C. Neves, D. Sebastião, B. P. Nobre, and C. T. Matos, “Effect of light on the production of bioelectricity and added-value microalgae biomass in a Photosynthetic Alga Microbial Fuel Cell,” *Bioresource Technology*, vol. 154, pp. 171–177, Feb. 2014.
- [75] B. Li, K. Scheible, and M. Curtis, “Electricity Generation from Anaerobic Wastewater Treatment in Microbial Fuel Cells,” Tech. Rep. OWSO8C09, WERF, 2011.
- [76] L. M. Tender, S. A. Gray, E. Groveman, D. A. Lowy, P. Kauffman, J. Melhado, R. C. Tyce, D. Flynn, R. Petrecca, and J. Dobarro, “The first demonstration of a microbial fuel cell as a viable power supply : Powering a meteorological buoy,” *Journal of Power Sources*, vol. 179, pp. 571–575, May 2008.
- [77] K. Rabaey, P. Clauwaert, P. Aelterman, and W. Verstraete, “Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation,” *Environmental science & technology*, vol. 39, no. 20, pp. 8077–8082, 2005.
- [78] B. E. Logan, “Scaling up microbial fuel cells and other bioelectrochemical systems,” *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 85, pp. 1665–1671, Dec. 2009.
- [79] B. H. Kim, H. J. Kim, M. S. Hyun, and D. H. Park, “Direct electrode reaction of Fe(III)-Reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*,” *Journal of Microbiology and Biotechnology*, vol. 9, pp. 127–131, 1999.
- [80] K. Tanaka, C. A. Vega, and R. Tamamushi, “Mediating effects of ferric chelate compounds in microbial fuel cells,” *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 156, pp. 135–143, 1983.
- [81] Z. He, S. D. Minter, and L. T. Angenent, “Electricity generation from artificial wastewater using an upflow microbial fuel cell,” *Environmental science & technology*, vol. 39, no. 14, pp. 5262–5267, 2005.

- [82] Z. He, N. Wagner, S. D. Minter, and L. T. Angenent, "An Upflow Microbial Fuel Cell with an Interior Cathode : Assessment of the Internal Resistance by Impedance Spectroscopy [†]," *Environmental Science & Technology*, vol. 40, pp. 5212–5217, Sept. 2006.
- [83] Y. Feng, H. Lee, X. Wang, Y. Liu, and W. He, "Continuous electricity generation by a graphite granule baffled air–cathode microbial fuel cell," *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 632–638, Jan. 2010.
- [84] B. Zhang, J. Zhang, Q. Yang, C. Feng, Y. Zhu, Z. Ye, and J. Ni, "Investigation and optimization of the novel UASB–MFC integrated system for sulfate removal and bioelectricity generation using the response surface methodology (RSM)," *Bioresource Technology*, vol. 124, pp. 1–7, Nov. 2012.
- [85] M. Miyahara, K. Hashimoto, and K. Watanabe, "Use of cassette-electrode microbial fuel cell for wastewater treatment," *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 115, pp. 176–181, Feb. 2013.
- [86] U. Karra, E. Troop, M. Curtis, K. Scheible, C. Tenaglier, N. Patel, and B. Li, "Performance of plug flow microbial fuel cell (PF-MFC) and complete mixing microbial fuel cell (CM-MFC) for wastewater treatment and power generation," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 5383–5388, May 2013.
- [87] P. Aelterman, K. Rabaey, H. T. Pham, N. Boon, and W. Verstraete, "Continuous Electricity Generation at High Voltages and Currents Using Stacked Microbial Fuel Cells," *Environmental Science & Technology*, vol. 40, pp. 3388–3394, May 2006.
- [88] Y. Zhang and I. Angelidaki, "A simple and rapid method for monitoring dissolved oxygen in water with a submersible microbial fuel cell (SBMFC)," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 38, pp. 189–194, Oct. 2012.
- [89] Y. Gong, S. E. Radachowsky, M. Wolf, M. E. Nielsen, P. R. Girguis, and C. E. Reimers, "Benthic Microbial Fuel Cell as Direct Power Source for an Acoustic Modem and Seawater Oxygen/Temperature Sensor System," *Environmental Science & Technology*, vol. 45, pp. 5047–5053, June 2011.
- [90] M. E. Nielsen, C. E. Reimers, and H. A. Stecher, "Enhanced Power from Chambered Benthic Microbial Fuel Cells," *Environmental Science & Technology*, vol. 41, pp. 7895–7900, Nov. 2007.

- [91] Y. Zhang and I. Angelidaki, "Self-stacked submersible microbial fuel cell (SSMFC) for improved remote power generation from lake sediments," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 35, no. 1, pp. 265 – 270, 2012.
- [92] F. Aulenta, A. Canosa, M. Majone, S. Panero, P. Reale, and S. Rossetti, "Trichloroethene Dechlorination and H₂ Evolution Are Alternative Biological Pathways of Electric Charge Utilization by a Dechlorinating Culture in a Bioelectrochemical System," *Environmental Science & Technology*, vol. 42, pp. 6185–6190, Aug. 2008.
- [93] C. S. Butler, P. Clauwaert, S. J. Green, W. Verstraete, and R. Nerenberg, "Bioelectrochemical Perchlorate Reduction in a Microbial Fuel Cell," *Environmental Science & Technology*, vol. 44, pp. 4685–4691, June 2010.
- [94] K. B. Gregory and D. R. Lovley, "Remediation and recovery of uranium from contaminated subsurface environments with electrodes," *Environmental science & technology*, vol. 39, no. 22, pp. 8943–8947, 2005.
- [95] J. Kim, S. Jung, J. Regan, and B. Logan, "Electricity generation and microbial community analysis of alcohol powered microbial fuel cells," *Bioresource Technology*, vol. 98, pp. 2568–2577, Sept. 2007.
- [96] H. Luo, G. Liu, R. Zhang, and S. Jin, "Phenol degradation in microbial fuel cells," *Chemical Engineering Journal*, vol. 147, pp. 259–264, Apr. 2009.
- [97] J. M. Morris, S. Jin, B. Crimi, and A. Pruden, "Microbial fuel cell in enhancing anaerobic biodegradation of diesel," *Chemical Engineering Journal*, vol. 146, pp. 161–167, Feb. 2009.
- [98] H. Pham, N. Boon, M. Marzorati, and W. Verstraete, "Enhanced removal of 1,2-dichloroethane by anodophilic microbial consortia," *Water Research*, vol. 43, pp. 2936–2946, June 2009.
- [99] C. Zhang, M. Li, G. Liu, H. Luo, and R. Zhang, "Pyridine degradation in the microbial fuel cells," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 172, pp. 465–471, Dec. 2009.
- [100] T. Zhang, S. M. Gannon, K. P. Nevin, A. E. Franks, and D. R. Lovley, "Stimulating the anaerobic degradation of aromatic hydrocarbons in contaminated

- sediments by providing an electrode as the electron acceptor : Anaerobic biodegradation of aromatics with electrode,” *Environmental Microbiology*, vol. 12, pp. 1011–1020, Jan. 2010.
- [101] R. Thorne, H. Hu, K. Schneider, P. Bombelli, A. Fisher, L. M. Peter, A. Dent, and P. J. Cameron, “Porous ceramic anode materials for photo-microbial fuel cells,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 44, pp. 18055–18060, 2011.
- [102] S. Malik, E. Drott, P. Grisdela, J. Lee, C. Lee, D. A. Lowy, S. Gray, and L. M. Tender, “A self-assembling self-repairing microbial photoelectrochemical solar cell,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, no. 3, pp. 292–298, 2009.
- [103] Y. Cho, T. Donohue, I. Tejedor, M. Anderson, K. McMahon, and D. Noguera, “Development of a solar-powered microbial fuel cell,” *Journal of Applied Microbiology*, vol. 104, pp. 640–650, Mar. 2008.
- [104] D. P. Strik, R. A. Timmers, M. Helder, K. J. Steinbusch, H. V. Hamelers, and C. J. Buisman, “Microbial solar cells : applying photosynthetic and electrochemically active organisms,” *Trends in Biotechnology*, vol. 29, pp. 41–49, Jan. 2011.
- [105] M. Rosenbaum, U. Schröder, and F. Scholz, “In Situ Electrooxidation of Photobiological Hydrogen in a Photobioelectrochemical Fuel Cell Based on *Rhodobacter sphaeroides*,” *Environmental Science & Technology*, vol. 39, pp. 6328–6333, Aug. 2005.
- [106] Y. Zou, J. Pisciotta, R. B. Billmyre, and I. V. Baskakov, “Photosynthetic microbial fuel cells with positive light response,” *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 104, pp. 939–946, Dec. 2009.
- [107] T. Yagishita, S. Sawayama, K.-i. Tsukahara, and T. Ogi, “Effects of intensity of incident light and concentrations of *Synechococcus* sp. and 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone on the current output of photosynthetic electrochemical cell,” *Solar Energy*, vol. 61, no. 5, pp. 347–353, 1997.
- [108] F. Qian, G. Wang, and Y. Li, “Solar-Driven Microbial Photoelectrochemical Cells with a Nanowire Photocathode,” *Nano Letters*, vol. 10, pp. 4686–4691, Nov. 2010.
- [109] H. Deng, Z. Chen, and F. Zhao, “Energy from Plants and Microorganisms : Progress in Plant-Microbial Fuel Cells,” *ChemSusChem*, vol. 5, pp. 1006–1011, June 2012.

- [110] Z. He, J. Kan, F. Mansfeld, L. T. Angenent, and K. H. Nealson, "Self-Sustained Phototrophic Microbial Fuel Cells Based on the Synergistic Cooperation between Photosynthetic Microorganisms and Heterotrophic Bacteria," *Environmental Science & Technology*, vol. 43, pp. 1648–1654, Mar. 2009.
- [111] D. P. B. T. B. Strik, H. Terlouw, H. V. M. Hamelers, and C. J. N. Buisman, "Renewable sustainable biocatalyzed electricity production in a photosynthetic algal microbial fuel cell (PAMFC)," *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 81, pp. 659–668, Dec. 2008.
- [112] B. Erable, L. Etcheverry, and A. Bergel, "From microbial fuel cell (MFC) to microbial electrochemical snorkel (MES) : maximizing chemical oxygen demand (COD) removal from wastewater," *Biofouling*, vol. 27, pp. 319–326, Apr. 2011.
- [113] S. Cheng, B. A. Dempsey, and B. E. Logan, "Electricity Generation from Synthetic Acid-Mine Drainage (AMD) Water using Fuel Cell Technologies," *Environmental Science & Technology*, vol. 41, pp. 8149–8153, Dec. 2007.
- [114] L. Xiao, E. B. Young, J. A. Berges, and Z. He, "Integrated Photo-Bioelectrochemical System for Contaminants Removal and Bioenergy Production," *Environmental Science & Technology*, vol. 46, pp. 11459–11466, Oct. 2012.
- [115] F. Zhang, K. S. Brastad, and Z. He, "Integrating Forward Osmosis into Microbial Fuel Cells for Wastewater Treatment, Water Extraction and Bioelectricity Generation," *Environmental Science & Technology*, vol. 45, pp. 6690–6696, Aug. 2011.
- [116] R. D. Cusick, Y. Kim, and B. E. Logan, "Energy Capture from Thermolytic Solutions in Microbial Reverse-Electrodialysis Cells," *Science*, vol. 335, pp. 1474–1477, Mar. 2012.
- [117] Y. Kim and B. E. Logan, "Microbial Reverse Electrodialysis Cells for Synergistically Enhanced Power Production," *Environmental Science & Technology*, vol. 45, pp. 5834–5839, July 2011.
- [118] X. Zhu, M. C. Hatzell, R. D. Cusick, and B. E. Logan, "Microbial reverse-electrodialysis chemical-production cell for acid and alkali production," *Electrochemistry Communications*, vol. 31, pp. 52–55, June 2013.

- [119] S. Cheng, D. Xing, D. F. Call, and B. E. Logan, "Direct Biological Conversion of Electrical Current into Methane by Electromethanogenesis," *Environmental Science & Technology*, vol. 43, pp. 3953–3958, May 2009.
- [120] H. Liu, S. Grot, and B. E. Logan, "Electrochemically Assisted Microbial Production of Hydrogen from Acetate," *Environmental Science & Technology*, vol. 39, pp. 4317–4320, June 2005.
- [121] K. Rabaey, S. Bützer, S. Brown, J. Keller, and R. A. Rozendal, "High Current Generation Coupled to Caustic Production Using a Lamellar Bioelectrochemical System," *Environmental Science & Technology*, vol. 44, pp. 4315–4321, June 2010.
- [122] R. A. Rozendal, E. Leone, J. Keller, and K. Rabaey, "Efficient hydrogen peroxide generation from organic matter in a bioelectrochemical system," *Electrochemistry Communications*, vol. 11, pp. 1752–1755, Sept. 2009.
- [123] J. Ditzig, H. Liu, and B. Logan, "Production of hydrogen from domestic wastewater using a bioelectrochemically assisted microbial reactor (BEAMR)," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 2296–2304, Sept. 2007.
- [124] K.-J. Chae, M.-J. Choi, K.-Y. Kim, F. F. Ajayi, I.-S. Chang, and I. S. Kim, "A Solar-Powered Microbial Electrolysis Cell with a Platinum Catalyst-Free Cathode To Produce Hydrogen," *Environmental Science & Technology*, vol. 43, pp. 9525–9530, Dec. 2009.
- [125] R. D. Cusick and B. E. Logan, "Phosphate recovery as struvite within a single chamber microbial electrolysis cell," *Bioresource Technology*, vol. 107, pp. 110–115, Mar. 2012.
- [126] Y. Zhang and I. Angelidaki, "Innovative self-powered submersible microbial electrolysis cell (SMEC) for biohydrogen production from anaerobic reactors," *Water Research*, vol. 46, pp. 2727–2736, May 2012.
- [127] Y. Gong, A. Ebrahim, A. M. Feist, M. Embree, T. Zhang, D. Lovley, and K. Zengler, "Sulfide-Driven Microbial Electrosynthesis," *Environmental Science & Technology*, vol. 47, pp. 568–573, Jan. 2013.
- [128] K. P. Nevin, T. L. Woodard, A. E. Franks, Z. M. Summers, and D. R. Lovley, "Microbial Electrosynthesis : Feeding Microbes Electricity To Convert Carbon

- Dioxide and Water to Multicarbon Extracellular Organic Compounds,” *mBio*, vol. 1, pp. e00103–10–e00103–10, June 2010.
- [129] K. P. Nevin, S. A. Hensley, A. E. Franks, Z. M. Summers, J. Ou, T. L. Wooldard, O. L. Snoeyenbos-West, and D. R. Lovley, “Electrosynthesis of Organic Compounds from Carbon Dioxide Is Catalyzed by a Diversity of Acetogenic Microorganisms,” *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 77, pp. 2882–2886, May 2011.
- [130] K. Rabaey and R. A. Rozendal, “Microbial electrosynthesis — revisiting the electrical route for microbial production,” *Nature Reviews Microbiology*, vol. 8, pp. 706–716, Oct. 2010.
- [131] K. Rabaey, P. Girguis, and L. K. Nielsen, “Metabolic and practical considerations on microbial electrosynthesis,” *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 22, pp. 371–377, June 2011.
- [132] K. J. J. Steinbusch, H. V. M. Hamelers, J. D. Schaap, C. Kampman, and C. J. N. Buisman, “Bioelectrochemical Ethanol Production through Mediated Acetate Reduction by Mixed Cultures,” *Environmental Science & Technology*, vol. 44, pp. 513–517, Jan. 2010.
- [133] X. Wang, Y. Feng, J. Liu, H. Lee, C. Li, N. Li, and N. Ren, “Sequestration of CO₂ discharged from anode by algal cathode in microbial carbon capture cells (MCCs),” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 25, pp. 2639–2643, Aug. 2010.
- [134] X. Cao, X. Huang, P. Liang, K. Xiao, Y. Zhou, X. Zhang, and B. E. Logan, “A New Method for Water Desalination Using Microbial Desalination Cells,” *Environmental Science & Technology*, vol. 43, pp. 7148–7152, Sept. 2009.
- [135] Y. Kim and B. E. Logan, “Simultaneous removal of organic matter and salt ions from saline wastewater in bioelectrochemical systems,” *Desalination*, vol. 308, pp. 115–121, Jan. 2013.
- [136] Y. Kim and B. E. Logan, “Microbial desalination cells for energy production and desalination,” *Desalination*, vol. 308, pp. 122–130, Jan. 2013.
- [137] B. Zhang and Z. He, “Integrated salinity reduction and water recovery in an osmotic microbial desalination cell,” *RSC Advances*, vol. 2, no. 8, p. 3265, 2012.

- [138] C. Forrestal, P. Xu, P. E. Jenkins, and Z. Ren, “Microbial desalination cell with capacitive adsorption for ion migration control,” *Bioresource Technology*, vol. 120, pp. 332–336, Sept. 2012.
- [139] A. Morel, K. Zuo, X. Xia, J. Wei, X. Luo, P. Liang, and X. Huang, “Microbial desalination cells packed with ion-exchange resin to enhance water desalination rate,” *Bioresource Technology*, vol. 118, pp. 43–48, Aug. 2012.
- [140] H. Luo, P. E. Jenkins, and Z. Ren, “Concurrent Desalination and Hydrogen Generation Using Microbial Electrolysis and Desalination Cells,” *Environmental Science & Technology*, vol. 45, pp. 340–344, Jan. 2011.
- [141] S. Chen, G. Liu, R. Zhang, B. Qin, and Y. Luo, “Development of the Microbial Electrolysis Desalination and Chemical-Production Cell for Desalination as Well as Acid and Alkali Productions,” *Environmental Science & Technology*, vol. 46, pp. 2467–2472, Feb. 2012.
- [142] C. Forrestal, P. Xu, and Z. Ren, “Sustainable desalination using a microbial capacitive desalination cell,” *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 5, p. 7161, 2012.
- [143] L. Yuan, X. Yang, P. Liang, L. Wang, Z.-H. Huang, J. Wei, and X. Huang, “Capacitive deionization coupled with microbial fuel cells to desalinate low-concentration salt water,” *Bioresource Technology*, vol. 110, pp. 735–738, Apr. 2012.
- [144] K. S. Jacobson, D. M. Drew, and Z. He, “Use of a Liter-Scale Microbial Desalination Cell As a Platform to Study Bioelectrochemical Desalination with Salt Solution or Artificial Seawater,” *Environmental Science & Technology*, vol. 45, pp. 4652–4657, May 2011.
- [145] X. Chen, X. Xia, P. Liang, X. Cao, H. Sun, and X. Huang, “Stacked Microbial Desalination Cells to Enhance Water Desalination Efficiency,” *Environmental Science & Technology*, vol. 45, pp. 2465–2470, Mar. 2011.
- [146] Y. Qu, Y. Feng, X. Wang, J. Liu, J. Lv, W. He, and B. E. Logan, “Simultaneous water desalination and electricity generation in a microbial desalination cell with electrolyte recirculation for pH control,” *Bioresource Technology*, vol. 106, pp. 89–94, Feb. 2012.

- [147] Y. Zhang and I. Angelidaki, "A new method for in situ nitrate removal from groundwater using submerged microbial desalination–denitrification cell (SMDDC)," *Water Research*, vol. 47, pp. 1827–1836, Apr. 2013.
- [148] H. Wang and Z. J. Ren, "A comprehensive review of microbial electrochemical systems as a platform technology," *Biotechnology Advances*, vol. 31, pp. 1796–1807, Dec. 2013.
- [149] C. Donovan, A. Dewan, H. Peng, D. Heo, and H. Beyenal, "Power management system for a 2.5w remote sensor powered by a sediment microbial fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 3, pp. 1171 – 1177, 2011.
- [150] C. E. Reimers, L. M. Tender, S. Fertig, and W. Wang, "Harvesting energy from the marine sediment water interface," *Environmental Science Technology*, vol. 35, pp. 192–195, Jan. 2001.
- [151] B. Min and I. Angelidaki, "Innovative microbial fuel cell for electricity production from anaerobic reactors," *Journal of Power Sources*, vol. 180, pp. 641–647, May 2008.
- [152] H. Liu, R. Ramnarayanan, and B. E. Logan, "Production of Electricity during Wastewater Treatment Using a Single Chamber Microbial Fuel Cell," *Environmental Science & Technology*, vol. 38, pp. 2281–2285, Apr. 2004.
- [153] H. T. Pham, J. K. Jang, I. S. Chang, and B. H. Kim, "Improvement of Cathode Reaction of a Mediatorless Microbial Fuel Cell," *J. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 14, no. 2, pp. 324–329, 2004.
- [154] S. Cheng, H. Liu, and B. E. Logan, "Power Densities Using Different Cathode Catalysts (Pt and CoTMPP) and Polymer Binders (Nafion and PTFE) in Single Chamber Microbial Fuel Cells," *Environmental Science & Technology*, vol. 40, pp. 364–369, Jan. 2006.
- [155] W. Amatayakul and O. Ramnäs, "Life cycle assessment of a catalytic converter for passenger cars," *Journal of Cleaner Production*, vol. 9, no. 5, pp. 395–403, 2001.
- [156] A. Ward, D. Lewis, and F. Green, "Anaerobic digestion of algae biomass : A review," *Algal Research*, vol. 5, pp. 204–214, July 2014.

- [157] Y. Yuan, Q. Chen, S. Zhou, L. Zhuang, and P. Hu, "Bioelectricity generation and microcystins removal in a blue-green algae powered microbial fuel cell," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 187, pp. 591–595, Mar. 2011.
- [158] N. Rashid, Y.-F. Cui, M. Saif Ur Rehman, and J.-I. Han, "Enhanced electricity generation by using algae biomass and activated sludge in microbial fuel cell," *Science of The Total Environment*, vol. 456-457, pp. 91–94, July 2013.
- [159] S. B. Velasquez-Orta, T. P. Curtis, and B. E. Logan, "Energy from algae using microbial fuel cells," *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 103, pp. 1068–1076, Aug. 2009.
- [160] D. Xing, Y. Zuo, S. Cheng, J. M. Regan, and B. E. Logan, "Electricity generation by *Rhodospseudomonas palustris* DX-1," *Environmental science & technology*, vol. 42, no. 11, pp. 4146–4151, 2008.
- [161] G. V. Subhash, R. Chandra, and S. V. Mohan, "Microalgae mediated bio-electrocatalytic fuel cell facilitates bioelectricity generation through oxygenic photomixotrophic mechanism," *Bioresource Technology*, no. 0, pp. –, 2013.
- [162] R. Chandra, G. Venkata Subhash, and S. Venkata Mohan, "Mixotrophic operation of photo-bioelectrocatalytic fuel cell under anoxygenic microenvironment enhances the light dependent bioelectrogenic activity," *Bioresource Technology*, vol. 109, pp. 46–56, Apr. 2012.
- [163] J. P. Badalamenti, C. I. Torres, and R. Krajmalnik-Brown, "Light-responsive current generation by phototrophically enriched anode biofilms dominated by green sulfur bacteria," *Biotechnology and bioengineering*, vol. 110, no. 4, pp. 1020–1027, 2013.
- [164] K. Nishio, K. Hashimoto, and K. Watanabe, "Light/electricity conversion by defined cocultures of *Chlamydomonas* and *Geobacter*," *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 115, pp. 412–417, Apr. 2013.
- [165] J. P. Badalamenti, C. I. Torres, and R. Krajmalnik-Brown, "Coupling dark metabolism to electricity generation using photosynthetic cocultures," *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 111, pp. 223–231, Feb. 2014.
- [166] I. Gajda, A. Stinchcombe, J. Greenman, C. Melhuish, and I. Ieropoulos, "Algal 'lagoon' effect for oxygenating MFC cathodes," *International Journal of Hydrogen Energy*, June 2014.

- [167] X.-y. Wu, T.-s. Song, X.-j. Zhu, P. Wei, and C. C. Zhou, "Construction and Operation of Microbial Fuel Cell with *Chlorella vulgaris* Biocathode for Electricity Generation," *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 171, pp. 2082–2092, Dec. 2013.
- [168] D. Juang, C. Lee, and S. Hsueh, "Comparison of electrogenic capabilities of microbial fuel cell with different light power on algae grown cathode," *Bioresource Technology*, vol. 123, pp. 23–29, Nov. 2012.
- [169] Y.-c. Wu, Z.-j. Wang, Y. Zheng, Y. Xiao, Z.-h. Yang, and F. Zhao, "Light intensity affects the performance of photo microbial fuel cells with *Desmodesmus* sp. A8 as cathodic microorganism," *Applied Energy*, vol. 116, pp. 86–90, Mar. 2014.
- [170] A. González del Campo, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, F. J. Fernández, and J. Lobato, "Microbial fuel cell with an algae-assisted cathode : A preliminary assessment," *Journal of Power Sources*, June 2013.
- [171] H. He, M. Zhou, J. Yang, Y. Hu, and Y. Zhao, "Simultaneous wastewater treatment, electricity generation and biomass production by an immobilized photosynthetic algal microbial fuel cell," *Bioprocess and Biosystems Engineering*, vol. 37, pp. 873–880, May 2014.
- [172] E. E. Powell, M. L. Mapiour, R. W. Evitts, and G. A. Hill, "Growth kinetics of *Chlorella vulgaris* and its use as a cathodic half cell," *Bioresource Technology*, vol. 100, pp. 269–274, Jan. 2009.
- [173] P.-J. Cai, X. Xiao, Y.-R. He, W.-W. Li, G.-L. Zang, G.-P. Sheng, M. Hon-Wah Lam, L. Yu, and H.-Q. Yu, "Reactive oxygen species (ROS) generated by cyanobacteria act as an electron acceptor in the biocathode of a bio-electrochemical system," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 39, pp. 306–310, Jan. 2013.
- [174] S. A. Razzak, M. M. Hossain, R. A. Lucky, A. S. Bassi, and H. de Lasa, "Integrated CO₂ capture, wastewater treatment and biofuel production by microalgae culturing—A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 27, pp. 622–653, Nov. 2013.
- [175] J. N. Rosenberg, G. A. Oyler, L. Wilkinson, and M. J. Betenbaugh, "A green light for engineered algae : redirecting metabolism to fuel a biotechnology revolution," *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 19, pp. 430–436, Oct. 2008.

- [176] Y. Chisti, “Biodiesel from microalgae,” *Biotechnology Advances*, vol. 25, pp. 294–306, May 2007.
- [177] Y. Zhang, J. S. Noori, and I. Angelidaki, “Simultaneous organic carbon, nutrients removal and energy production in a photomicrobial fuel cell (PFC),” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 10, pp. 4340–4346, 2011.
- [178] Y. Cui, N. Rashid, N. Hu, M. S. U. Rehman, and J.-I. Han, “Electricity generation and microalgae cultivation in microbial fuel cell using microalgae-enriched anode and bio-cathode,” *Energy Conversion and Management*, vol. 79, pp. 674–680, Mar. 2014.
- [179] H. J. Jeon, K.-w. Seo, S. H. Lee, Y.-H. Yang, R. S. Kumaran, S. Kim, S. W. Hong, Y. S. Choi, and H. J. Kim, “Production of algal biomass (*Chlorella vulgaris*) using sediment microbial fuel cells,” *Bioresource Technology*, vol. 109, pp. 308–311, Apr. 2012.
- [180] E. J. Olguín, “Dual purpose microalgae–bacteria-based systems that treat wastewater and produce biodiesel and chemical products within a Biorefinery,” *Biotechnology Advances*, vol. 30, pp. 1031–1046, Sept. 2012.
- [181] A. Dewan, S. U. Ay, M. N. Karim, and H. Beyenal, “Alternative power sources for remote sensors : A review,” *Journal of Power Sources*, vol. 245, pp. 129–143, Jan. 2014.
- [182] J. Winfield, L. D. Chambers, A. Stinchcombe, J. Rossiter, and I. Ieropoulos, “The power of glove : Soft microbial fuel cell for low-power electronics,” *Journal of Power Sources*, vol. 249, pp. 327–332, Mar. 2014.
- [183] T. Ewing, J. T. Babauta, E. Atci, N. Tang, J. Orellana, D. Heo, and H. Beyenal, “Self-powered wastewater treatment for the enhanced operation of a facultative lagoon,” *Journal of Power Sources*, vol. 269, pp. 284–292, Dec. 2014.
- [184] C. Donovan, A. Dewan, D. Heo, Z. Lewandowski, and H. Beyenal, “Sediment microbial fuel cell powering a submersible ultrasonic receiver : New approach to remote monitoring,” *Journal of Power Sources*, no. 0, pp. –, 2013.
- [185] F. Zhang, L. Tian, and Z. He, “Powering a wireless temperature sensor using sediment microbial fuel cells with vertical arrangement of electrodes,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 9568–9573, Nov. 2011.

- [186] C. Donovan, A. Dewan, D. Heo, and H. Beyenal, "Batteryless, Wireless Sensor Powered by a Sediment Microbial Fuel Cell," *Environmental Science & Technology*, vol. 42, pp. 8591–8596, Nov. 2008.
- [187] N. Degrenne, F. Buret, B. Allard, and P. Bevilacqua, "Electrical energy generation from a large number of microbial fuel cells operating at maximum power point electrical load," *Journal of Power Sources*, 2012.
- [188] N. Degrenne, B. Allard, F. Buret, S.-E. Adami, D. Labrousse, C. Vollaïre, and F. Morel, "A 140 mV Self-Starting 10 mW DC/DC Converter for Powering Low-Power Electronic Devices from Low-Voltage Microbial Fuel Cells," *Journal of Low Power Electronics*, vol. 8, pp. 485–497, Aug. 2012.
- [189] L. Woodward, M. Perrier, B. Srinivasan, R. P. Pinto, and B. Tartakovsky, "Comparison of real-time methods for maximizing power output in microbial fuel cells," *AIChE Journal*, vol. 56, pp. 2742–2750, Oct. 2010.
- [190] R. Pinto, B. Srinivasan, S. Guiot, and B. Tartakovsky, "The effect of real-time external resistance optimization on microbial fuel cell performance," *Water Research*, vol. 45, pp. 1571–1578, Feb. 2011.
- [191] N. Degrenne, F. Buret, F. Morel, S.-E. Adami, and D. Labrousse, "Self-Starting DC :DC Boost Converter for Low-Power and Low-Voltage Microbial Electric Generators," *ECCE*, 2011.
- [192] S.-E. Adami, N. Degrenne, C. Vollaïre, B. Allard, and F. Buret, "Autonomous Ultra-Low Power DC/DC Converter for Microbial Fuel Cells," *ICECS*, 2011.
- [193] P. K. Wu, J. C. Biffinger, L. A. Fitzgerald, and B. R. Ringeisen, "A low power DC/DC booster circuit designed for microbial fuel cells," *Process Biochemistry*, vol. 47, pp. 1620–1626, Nov. 2012.
- [194] S.-E. Adami, *Optimisation de la récupération d'énergie dans les applications de rectenna*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, 2013.
- [195] T. Paing, J. Shin, R. Zane, and Z. Popovic, "Resistor emulation approach to low-power RF energy harvesting," *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 23, pp. 1494–1501, May 2008.

- [196] E. Carlson, K. Strunz, and B. Otis, “A 20 mV Input Boost Converter With Efficient Digital Control for Thermoelectric Energy Harvesting,” *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, vol. 45, pp. 741–750, Apr. 2010.
- [197] Y. K. Ramadass and A. P. Chandrakasan, “A batteryless thermoelectric energy-harvesting interface circuit with 35mv startup voltage,” pp. 486–487, IEEE, Feb. 2010.
- [198] V. Michal, “On the Low-power Design, Stability Improvement and Frequency Estimation of the CMOS Ring Oscillator,” *Radioelektronika, 22nd International Conference*, pp. 1–4, 2012.
- [199] E. H. Armstrong, “Some recent developments in the audion receiver,” *Radio Engineers, Proceedings of the Institute of*, vol. 3, no. 3, pp. 215–238, 1915.
- [200] J. M. Sonawane, A. Gupta, and P. C. Ghosh, “Multi-electrode microbial fuel cell (MEMFC) : A close analysis towards large scale system architecture,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 5106–5114, Apr. 2013.
- [201] L. Ren, Y. Ahn, H. Hou, F. Zhang, and B. E. Logan, “Electrochemical study of multi-electrode microbial fuel cells under fed-batch and continuous flow conditions,” *Journal of Power Sources*, vol. 257, pp. 454–460, July 2014.
- [202] T. Ewing, P. T. Ha, J. T. Babauta, N. T. Tang, D. Heo, and H. Beyenal, “Scale-up of sediment microbial fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 272, pp. 311–319, 2014.
- [203] P. Salvin, O. Ondel, C. Roos, and F. Robert, “Energy harvest with mangrove benthic microbial fuel cells : Microbial fuel cell,” *International Journal of Energy Research*, vol. 39, pp. 543–556, Mar. 2015.
- [204] N. Degrenne, V. Marian, C. Vollaie, F. Buret, J. Verdier, and B. Allard, “Voltage Reversal in Unbalanced Rectenna Association,” *Antennas and Wireless Propagation Letters, IEEE*, vol. 11, pp. 941–944, 2012.
- [205] F. Khaled, O. Ondel, and B. Allard, “Optimal energy harvesting from serially connected microbial fuel cells,” *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 62, no. 6, pp. 3508–3515, 2015.
- [206] N. Degrenne, *Gestion de l’énergie des piles à combustible microbiennes*. PhD thesis, Ecully, Ecole centrale de Lyon, 2012.

- [207] H. C. Boghani, G. Papaharalabos, I. Michie, K. R. Fradler, R. M. Dinsdale, A. J. Guwy, I. Ieropoulos, J. Greenman, and G. C. Premier, "Controlling for peak power extraction from microbial fuel cells can increase stack voltage and avoid cell reversal," *Journal of Power Sources*, vol. 269, pp. 363–369, Dec. 2014.
- [208] J. Winfield, I. Ieropoulos, J. Greenman, and J. Dennis, "Investigating the effects of fluidic connection between microbial fuel cells," *Bioprocess and Biosystems Engineering*, vol. 34, pp. 477–484, May 2011.
- [209] GEB Environnement and Unesco, "Fiche technique : Traitement des eaux usées par lagunage," 2008.
- [210] Y. Racault and C. Boutin, "Le lagunage naturel en France - Etat de l'art et tendances," *Ingénieries numero spécial*, p. 77 à 86, 2004.
- [211] SGDE, "Analyses d'eaux de la lagune Morne-Coco de Rémire-Montjoly," 2012.
- [212] B. K. Dey, M. A. Hashim, S. Hasan, and B. Sen Gupta, "Microfiltration of water-based paint effluents," *Advances in Environmental Research*, vol. 8, no. 3, pp. 455–466, 2004.
- [213] L. T. J. Skeggs, "An automated method for colorimetric analysis," *American Journal of Clinical Pathology*, vol. 38 (3), pp. 311–322, 1957.
- [214] K. Bendschneider and R. J. Robinson, "A new spectrophotometric method for the determination of nitrite in sea water," vol. Technical Report 8, p. 18, 1952.
- [215] J. Murphy and J. Riley, "A modified single solution method for the determination of phosphate in natural water," *Analytica chimica acta*, vol. 27, pp. 31–36, 1962.
- [216] A. Aminot and R. Kérouel, *Dosage automatique des nutriments dans les eaux marines : méthodes en flux continu*. Ifremer, Méthodes d'analyse en milieu marin, 2007.
- [217] E. D. Wood, F. A. J. Armstrong, and E. A. Richards, "Determination of nitrate in sea water by cadmium-copper reduction to nitrite," *Journal of the Marine Biological Association of the UK*, pp. 23–31, 1967.
- [218] F. Koroleff, "Direct determination of ammonia in natural waters as indophenol blue," *ICES, Information on techniques and methods for sea water analysis, an interlaboratory report*, vol. 3, pp. 19–22, 1970.

- [219] L. Solorzano, "Determination of ammonia in natural waters by the phenol-hypoclorite method," *Limnol. Oceanogr.*, vol. 25, no. 4, pp. 799–801, 1969.
- [220] A. Sjösten and S. Blomqvist, "Influence of phosphate concentration and reaction temperature when using the molybdenum blue method for determination of phosphate in water," *Water research*, vol. 31, no. 7, pp. 1818–1823, 1997.
- [221] G. Roblin, "Microscopie optique," *Encyclopédie des Techniques de l'Ingénieur*, vol. 6712, 1999.
- [222] P. Salvin, C. Roos, and F. Robert, "Tropical mangrove sediments as a natural inoculum for efficient electroactive biofilms," *Bioresource Technology*, vol. 120, pp. 45–51, Sept. 2012.
- [223] N. Degrenne, B. Allard, F. Buret, F. Morel, S.-E. Adami, and D. Labrousse, "Comparison of 3 Self-Starting Step-Up DC :DC Converter Topologies for Harvesting Energy from Low-Voltage and Low-Power Microbial Fuel Cells," *EPE*, 2011.
- [224] P. Clauwaert, P. Aelterman, T. H. Pham, L. Schampelaire, M. Carballa, K. Rabaey, and W. Verstraete, "Minimizing losses in bio-electrochemical systems : the road to applications," *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 79, pp. 901–913, May 2008.
- [225] B. E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schröder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, and K. Rabaey, "Microbial Fuel Cells : Methodology and Technology," *Environmental Science & Technology*, vol. 40, pp. 5181–5192, Sept. 2006.
- [226] X. M. Li, K. Y. Cheng, and J. W. Wong, "Bioelectricity production from food waste leachate using microbial fuel cells : Effect of NaCl and pH," *Bioresource Technology*, Sept. 2013.
- [227] K. P. Nevin, H. Richter, S. F. Covalla, J. P. Johnson, T. L. Woodard, A. L. Orloff, H. Jia, M. Zhang, and D. R. Lovley, "Power output and columbic efficiencies from biofilms of *Geobacter sulfurreducens* comparable to mixed community microbial fuel cells : High current production with a pure culture," *Environmental Microbiology*, vol. 10, pp. 2505–2514, Oct. 2008.
- [228] G. Bourat, "Fermentations, Propriétés des micro-organismes," *Techniques de l'ingénieur*, Sept. 1992.

- [229] R. F. Weiss, “The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater,” in *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, vol. 17, pp. 721–735, Elsevier, 1970.
- [230] F. Wilde and D. Radtke, “6.2.4 Correction factors for oxygen solubility and salinity,” in *Book 9 : Handbooks for Water-Resources Investigations*, USGS, 1998.
- [231] F. Grondin, *Opération périodique d’une pile à combustible microbienne par connexion intermittente à une résistance électrique*. PhD thesis, École Polytechnique de Montréal, 2012.
- [232] A. Dewan, H. Beyenal, and Z. Lewandowski, “Intermittent Energy Harvesting Improves the Performance of Microbial Fuel Cells,” *Environmental Science & Technology*, vol. 43, pp. 4600–4605, June 2009.
- [233] A. Bergel, D. Féron, and A. Mollica, “Catalysis of oxygen reduction in PEM fuel cell by seawater biofilm,” *Electrochemistry Communications*, vol. 7, no. 9, pp. 900–904, 2005.
- [234] C. Dumas, A. Mollica, D. Féron, R. Basséguy, L. Etcheverry, and A. Bergel, “Marine microbial fuel cell : use of stainless steel electrodes as anode and cathode materials,” *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 2, pp. 468–473, 2007.