



Caractérisation et optimisation d'une pile à combustible microbienne

Guillaume Lepage

► **To cite this version:**

Guillaume Lepage. Caractérisation et optimisation d'une pile à combustible microbienne. Other. Université de Grenoble, 2012. French. <NNT : 2012GRENA042>. <tel-00836765>

HAL Id: tel-00836765

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00836765>

Submitted on 21 Jun 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Énergétique et Génie des Procédés**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Guillaume LEPAGE

Thèse dirigée par **Gérard MERLIN** et **Gérard PERRIER**

préparée au sein du **Laboratoire Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement (LOCIE)**
dans l'**École Doctorale Sciences et Ingénierie des Systèmes de l'Environnement et des Organisations (SISEO)**

Caractérisation et optimisation d'une pile à combustible microbienne

Thèse soutenue publiquement le **Lundi 10 Décembre 2012**,
devant le jury composé de :

M. Alain BERGEL

Directeur de Recherche CNRS, Université de Toulouse, Rapporteur

M. Maxime PONTIÉ

Professeur à l'Université d'Angers, Rapporteur

M. Gérard MERLIN

Professeur à l'Université de Savoie, Directeur de thèse

M. Gérard PERRIER

Maître de Conférence à l'Université de Savoie, Co-directeur de thèse

M. Alain CELZARD

Professeur à l'Université de Lorraine, Examineur, Président du jury

M. Pierre-Xavier THIVEL

Maître de Conférence à l'Université de Grenoble, Examineur



REMERCIEMENTS

Au terme de ces trois années de recherche, je souhaite adresser mes remerciements à tous celles et ceux qui ont participé à leur manière à cette aventure.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du Laboratoire CNRS Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement, rattaché à l'école d'ingénieur Polytech Annecy-Chambéry de l'Université de Savoie. Je tiens en premier lieu à remercier Mme Lingai Luo et M. Benoit Stutz, directeurs successifs du LOCIE, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Ces travaux de recherche ont été menés sous la direction du Professeur Gérard Merlin. Je tiens à lui exprimer ma plus profonde gratitude pour m'avoir encouragé à poursuivre mes travaux de stage de fin d'étude en thèse, au sein de cette thématique de recherche passionnante.

Mes remerciement les plus chaleureux vont également à Gérard Perrier de m'avoir encadré et guidé dans les arcanes sinueuses de l'électrochimie et de la spectrométrie d'impédance ; Julien Ramousse, pour son dynamisme, ses questionnements utiles et la pertinence de ses analyses ; Thierry Lissolo, pour ses idées innovantes et ses éclaircissements sur le monde des bactéries et Thierry Goldin pour sa passion, son professionnalisme, son charisme au quotidien (et son vin de noix!). L'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail, leurs conseils et leur disponibilité ont été une des clés de la réussite de ce projet. Je tiens ici à leur exprimer ici toute ma sympathie.

J'adresse également tous mes remerciements aux Professeurs Alain Bergel et Maxime Pontié d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, ainsi que pour leur lecture attentive de ce mémoire. Je remercie très sincèrement le Professeur Alain Celzard d'avoir pris le temps de venir au Bourget-du-Lac pour faire partager ses connaissances sur les matériaux carbonés et pour s'être montré ouvert et enthousiaste à l'idée de participer à collaborer avec le LOCIE.

Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance envers le personnel administratif du LOCIE, de Polytech Annecy-Chambery et de l'école Doctorale Mme Isabelle D'errico, Mme Mireille Sauce, Mme Elisabeth Desbos, Mme Martine Villard, Mme Sandrine Nicoud et Mme Monique Hetru, pour avoir leurs gentillesse et leurs professionnalisme au quotidien. Je remercie également M. Olivier Romeyer pour son aide précieuse pour les observations en microscopie électronique à balayage.

Enfin, toutes mes pensées vont à mes compagnons quotidiens d'infortune durant ces trois années ; stagiaires, doctorants, Post-doc et ATER des cinq continents, qui sont passés par le bâtiment Chartreuse.

Carla et Fábio, les meilleurs stagiaires brésiliens que l'on puisse rêver d'encadrer ; Elie mon étoile libanaise ; les compères David et Sacoche, Romain, Téo et Débo.

Mes camarades de football; Sidi Noamen, Parfait N'diffo Zoumadjodoung, Yannick le mec « swag », Igor, Madi, Julien, Alpha, Soufiane, Nahoul, Jeff et les autres. Nos matchs du jeudi aux scénarios improbables resteront gravés à jamais dans ma mémoire.

Sébastien, Mickaël, Jeanne, Adrien, Xiaofeng comique chinois, Carolina et Carlos avec le petit Sandino, Mathieu, Edem, Xavier, Clara... Merci pour votre humour et votre joie de vivre quotidienne et merci de m'avoir élu représentant des doctorants au conseil de laboratoire avec un score qui rendrait jaloux le président du Cameroun !

Pour terminer, je clos ces remerciements en exprimant toute ma gratitude envers ma famille, pour le soutien précieux qu'elle m'apporte chaque jour, en particulier ma compagne Vanessa que j'embrasse.

Ce travail, c'est à vous tous que je le dédie !

RÉSUMÉ DE THÈSE

Dans le cadre de ce projet initiant la nouvelle thématique de recherche sur les piles à combustible microbiennes (PCM) au LOCIE, nous tentons de répondre aux problématiques principales suivantes : quelles stratégies d'intensification des transferts peuvent être mises en œuvre pour optimiser les efficacités de conversion chimiques et énergétiques des PCM ? Quels sont les moyens de caractérisation et de contrôle des phénomènes mécanistiques inhérents aux réactions bio-électro-chimiques à chaque électrode ?

Dans un premier temps, nous abordons le sujet à travers deux stratégies concrètes d'optimisation en terme d'architecture : l'utilisation d'électrodes poreuses en carbone vitreux réticulé (CVR) pour maximiser l'aire d'électrode active au sein d'un volume donné d'une part, et d'autre part, l'intégration multi-échelle via l'approche constructale, dont l'objectif est de minimiser et de répartir uniformément les résistances internes au sein du réacteur.

Dans un second temps, nous présentons une démarche fondamentale qui s'est attaché à identifier et caractériser les mécanismes électrochimiques, via l'évaluation de l'effet de facteurs d'ordre physico-chimiques (température, conductivité, pouvoir tampon, concentration en substrat) et de facteurs d'ordre matériels (CVR oxydé, cathode à air platinée, épaisseur de membrane, aire de cathode) sur le fonctionnement d'une PCM. Pour cette approche multifactorielle, nous avons appliqué la méthodologie des plans d'expérience par la méthode de Tagushi. Des analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique visent à apporter une vision complémentaire de notre système. L'analyse des spectres d'impédance des électrodes et du réacteur nous a permis de modéliser les mécanismes électrochimiques en jeu à travers des analogies électriques, associant effets résistifs et capacitifs.

Mots clés : pile microbienne, biopile, biofilm électrogène, matière organique spectroscopie d'impédance électrochimique, circuit équivalent.

THESIS SUMMARY

In this project we addressed the two following issues : what transfer intensification strategies can be set up to optimize the chemical and energetic yields in microbial fuel cells ? What are the most relevant methods to characterize and control the bio-electrochemical phenomenon that are taking place ?

We first report two strategies regarding the reactor engineering that are (i) the use of reticulated vitreous carbon (RVC) as high-surface area porous electrodes and (ii) the use of constructal approach as a multi-scale optimization of fluid distribution. Advantages and limits are discussed.

In a second part, we address some basic research which aims at identifying and characterizing the electrochemical phenomena occurring in our reactor and quantifying the effect of various physicochemical (temperature, conductivity, buffer and substrate concentrations) and material factors (oxydized RVC, platinized air-cathode, membrane thickness, cathode surface area). This multifactorial analysis was performed using Tagushi experimental plans and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). EIS was successfully used to simulate our electrodes and cell phenomena based on electrical analogies using resistive and capacitive elements.

Keywords : Microbial Fuel Cell, electrogenic biofilm, organic matter, electrochemical impedance spectroscopy, equivalent circuit.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	7
-----------------------------------	----------

- CHAPITRE 1 - LES SYSTÈMES BIO-ÉLECTROGÈNES

I. QUELQUES REPÈRES HISTORIQUES	12
II. LES SBE : PRODUIRE DU COURANT GRÂCE AUX MICRO- ORGANISMES.....	13
III. LES VERRONS SCIENTIFIQUES ET TECHNOLOGIQUES	14
III.1. La flore électrogène.....	15
III.1.1. Le transfert extra-cellulaire d'électrons (TEE).....	15
a. Transfert indirect :	17
b. Transfert direct.....	17
III.1.2. Composition et structure du biofilm.....	18
III.2. L'anode.....	21
III.3. Le substrat.....	23
III.4. L'électrolyte (anolyte et catholyte).....	24
III.4.1. Régime d'écoulement	25
III.4.2. Caractéristiques physico-chimiques de l'électrolyte.....	25
III.5. La séparation anode-cathode.....	26
III.6. Le circuit externe	28
III.7. La cathode.....	28
III.7.1. Accepteur d'électrons	29
III.7.2. Catalyseurs.....	29
III.7.3. Structure de la cathode.....	30
III.8. L'architecture du réacteur :.....	31
III.8.1. Cellule à double compartiment.....	32
III.8.2. Cellule mono-compartiment.....	33
III.8.3. Cellules à flux traversant	34
III.8.4. Empilements de cellules	35
IV. CONCLUSION DU CHAPITRE.....	36

- CHAPITRE 2 -	
MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	37
I. PRINCIPES FONDAMENTAUX	38
I.1. Considérations thermodynamiques.....	38
I.2. Détermination des efficacités de conversion	42
I.2.1. Rendement faradique	42
I.2.2. Rendement énergétique.....	42
I.2.3. Rendement de consommation du substrat.....	43
II. PROTOCOLES DE CARACTÉRISATION.....	44
II.1. Techniques électrochimiques.....	44
II.1.1. Tension de la pile sous résistance fixe.....	44
II.1.2. Voltammétrie cyclique	45
a. Voltammétrie sur une électrode	45
b. Voltammétrie entre l'anode et la cathode du réacteur.....	47
i. Pertes liée aux courants internes	48
ii. Pertes d'activation	49
iii. Pertes liée à la chute ohmique et au transfert de charge.....	50
iv. Surtension de concentration.....	50
II.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	50
i. Résistance des électrodes, de l'électrolyte et de la membrane.....	54
ii. Capacitance de double-couche (Helmutz et Gouy-Chapman).....	55
iii. Résistance de polarisation.....	56
iv. Résistance au transfert de charge.....	56
v. Diffusion.....	57
II.2. Techniques de caractérisation physico-chimiques.....	57
II.2.1. Microscopie Électronique à Balayage (MEB).....	57
II.2.2. Dosage de la DCO.....	58
II.2.3. Dosage des AGV par CPG.....	58
III. TECHNIQUE DES PLANS D'EXPÉRIENCES.....	59
IV. L'APPROCHE CONSTRUCTALE.....	63
IV.1. Fondements de la théorie.....	63
IV.2. Exemple d'application :	63

- CHAPITRE 3 -
STRATÉGIES D'INTENSIFICATION DES TRANSFERTS

I.1. Le carbone vitreux réticulé (CVR).....	68
I.2. Conception et dimensions du prototype	70
I.3. Conditions opératoires.....	72
I.3.1. Électrolytes.....	72
I.3.2. Régime d'alimentation.....	72
I.3.3. Ensemencement initial.....	73
I.3.4. Instrumentation et analyses.....	73
I.4. Résultats et discussions.....	74
I.4.1. Démarrage et colonisation du réacteur.....	75
I.4.2. Évolution des performances électrochimiques.....	76
I.4.3. Évaluation du CVR comme bioanode.....	78
I.4.4. Évaluation du CVR comme cathode aqueuse.....	81
a. Structure du CVR.....	81
b. Sélectivité chimique	82
c. Pouvoir catalytique du CVR.....	83
I.4.5. Caractérisation par spectroscopie d'impédance	85
I.5. Travaux complémentaires : comparaison entre une cathode aqueuse et une cathode à air.....	89
I.6. Conclusion et perspectives.....	95
II. L'INGÉNIERIE CONSTRUCTALE COMME STRATÉGIE D'OPTIMISATION.....	97
II.1. Conception et dimensionnement	97
II.2. Conditions opératoires.....	102
II.2.1. Électrolytes.....	102
II.2.2. Régime d'alimentation.....	102
II.2.3. Ensemencement initial.....	103
II.3. Instrumentation et analyses.....	103
II.4. Résultats et discussions.....	104
II.4.1. Evolution temporelle des performances.....	104
II.4.2. Comparaison de performance PCMF – PCMX.....	107
II.5. Travaux complémentaires : Mise en œuvre de cellules à écoulement frontal	

traversant.....	110
II.5.1. Matériels et méthodes.....	110
II.5.2. Résultats et discussions.....	111
II.6. Conclusions et perspectives	114
III. CONCLUSION DU CHAPITRE ET PERSPECTIVES.....	115

- CHAPITRE 4 -
ANALYSES MULTIFACTORIELLES

I. ÉTUDE DE L'EFFET DE FACTEURS PHYSICO-CHIMIQUES.....	120
I.1. Configuration expérimentale.....	120
I.1.1. Réacteurs.....	120
I.1.2. Matériaux et prétraitements.....	122
a. Anode.....	122
b. Cathode.....	123
c. Membrane.....	124
I.1.3. Conditions opératoires.....	124
a. Température.....	124
b. Pouvoir tampon	127
c. Concentration initiale en substrat.....	129
d. Conductivité.....	132
I.1.4. Plan d'expérience retenu.....	133
I.1.5. Réponses étudiées.....	134
a. Voltammétrie cyclique (VC):.....	134
i. VC sur l'anode.....	134
ii. VC sur la pile.....	134
b. Potentiels d'abandon.....	136
c. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	136
I.1.6. Planning des expérimentations	137
I.1.7. Incertitude sur les résultats	137
I.2. Résultats et discussions :.....	139
I.2.1. Étude des effets sur les réponses électriques du système :.....	139
I.2.2. Étude des interactions.....	144
I.2.3. Études des effets sur les paramètres d'impédance	149
a. Circuits électriques équivalents.....	150

b. Étude des effets :	154
i. Effets sur l'impédance de l'anode :	155
ii. Effets sur l'impédance de la cathode.	156
iii. Effets sur l'impédance de la pile :	158
I.2.4. Validation des relations facteur-effet	159
II. ÉTUDE DE L'EFFET DE FACTEURS D'ORDRE MATÉRIEL	162
II.1. Configuration expérimentale	162
II.1.1. Réacteurs	162
II.1.2. Conditions opératoires.	162
II.1.3. Matériaux et prétraitements.	163
a. Anode.	163
b. Cathode.	164
c. Membrane.	166
II.1.4. Plan d'expérience retenu :	166
II.1.5. Réponses étudiées et méthodologie.	167
II.2. Résultats et discussions.	167
II.2.1. Phase d'ensemencement	167
II.2.2. Études des effets sur les paramètres électriques	168
a. Comportement électrochimique du CVR oxydé	169
b. Cathode à air platinée.	172
c. Effet de l'aire de cathode et de l'épaisseur de la membrane.	175
III. CONCLUSIONS DU CHAPITRE ET PERSPECTIVES	175
CONCLUSION GÉNÉRALE.	177
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.	183
NOMENCLATURE DES SIGLES, ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES.	196
INDEX DES FIGURES, DES TABLEAUX, DES RÉACTIONS ET DES ÉQUATIONS.	201
ANNEXES.	1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Contexte sociétal

D'après les statistiques de l'Agence Internationale de l'Energie (IEA, 2012), la production d'énergie à l'échelle mondiale a doublé depuis 1974, et, avec le développement des économies émergente, cette tendance croissante ne ralentit pas. Au sein du mix énergétique, les combustibles fossiles occupent un place dominante : près de 87% de la production d'énergie finale à travers le monde en 2009 provient de l'exploitation du pétrole, du charbon, du gaz et des minerais radioactifs. Or au regard de leurs taux de renouvellement, ces ressources constituent à l'échelle humaine un stock fini. Alors que tous les signaux montrent un épuisement des ressources fossiles à l'horizon des prochaines décennies, l'abandon de cette dépendance héritée de la révolution industrielle pose un défi critique aux sociétés développées. De plus, cette exploitation massive de ressources fossiles carbonées, associée à une économie de marché mondialisée, engendre des impacts environnementaux majeurs déséquilibrant de nombreux écosystèmes et mettant en péril la biosphère dans son ensemble.

Dans ce contexte de double crise énergétique et environnementale, les dernières décennies ont vu émerger un foisonnement de technologie nouvelles visant à réduire les impacts environnementaux et à exploiter les multiples sources d'énergies renouvelables à disposition comme l'énergie solaire et ses dérivés (vent, biomasse), l'énergie marémotrice ou encore la chaleur de l'air et du sol. En parallèle, la diminution de l'intensité énergétique des activités humaines devient une préoccupation majeure. Des stratégies d'amélioration de l'efficacité énergétique des équipements ou de rationalisation des processus économiques sont mises en œuvre dans cet objectif. On constate malheureusement que dans la plupart des cas, le progrès technologique s'accompagne d'un effet rebond qui annule voire renverse l'économie potentielle attendue. Ainsi par exemple, les conducteurs s'avèrent utiliser leurs véhicules de manière plus intensive si celui ci est économe en carburant. La recherche de nouvelles sources d'énergies (propres, renouvelables) et de nouveaux modes d'exploitation, plus efficaces, est donc une quête constante.

Les piles à combustible microbiennes (PCM)

Les piles à combustible microbiennes (PCM) se posent au carrefour des ces deux problématiques énergétiques et environnementales, en permettant de transformer directement l'énergie chimique contenue dans des composés organiques (biomasse) en énergie électrique.

Des micro-organismes formant un biofilm sur la surface d'une électrode agissent comme catalyseur d'oxydation à l'origine de la production d'électrons. Ces micro-organismes, dits électrogènes, disposent naturellement de la capacité d'utiliser un matériau insoluble (comme une électrode) comme accepteur final d'électrons de leurs catabolisme. Exploitant ce principe d'électrocatalyse bactérienne, les PCM produisent de l'énergie électrique à partir d'une grande variété de composés organiques carbonés ou azotés d'origine naturelle ou industrielle. L'ordre de grandeur des PCM en terme de densité énergétique est le $W.m^{-2}$.

L'étude des PCM au LOCIE

Le Laboratoire Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement (LOCIE) traite en particulier des questions environnementales et énergétiques liées au système bâtiment. Un de ses axes thématiques porte sur le développement des systèmes énergétiques innovants pour la production d'énergie propre à partir du solaire et d'autres sources disponibles liées au bâtiment (déchets, différence de température, vent, géothermie de surface *etc.*), la valorisation de rejets thermiques par le transport à longue distance, le stockage inter-saisonnier de l'énergie solaire et l'utilisation rationnelle de l'énergie. D'un point de vue fondamental, les recherches portent sur l'intensification des transferts et l'analyse thermodynamique de ces systèmes de conversion d'énergie.

Débutés en 2009, les travaux de thèse dont font l'objet le présent rapport constituent les premières expérimentations menées sur les piles à combustible microbiennes au LOCIE. Dans le contexte du système bâtiment, la PCM est envisagée comme système de valorisation énergétique de la charge organique contenue dans les eaux usées, et de manière plus large comme un système de conversion décentralisé des déchets organiques issus des activités humaines. Il s'agit donc d'un système couplé d'épuration et de production d'électricité, valorisant une source d'énergie de l'ordre de 0,4 à 0,5 kWh.j⁻¹ que rejette en moyenne chaque équivalent-habitant par ses eaux usées.

Du point de vue du projet scientifique, nous formulons les problématiques suivantes : quelles stratégies d'intensification des transferts peuvent être mises en œuvre pour optimiser les efficacités de conversion chimique et énergétique des PCM ? Quels sont les moyens de caractérisation et de contrôle des phénomènes mécanistiques inhérents aux réactions bio-électro-chimiques à chaque électrode ? Quels sont les facteurs influant sur le fonctionnement du système, et dans quelle mesure influencent-ils son comportement ? Comment optimiser la conception d'un réacteur de traitement des eaux usées efficace à l'échelle industrielle en minimisant les facteurs d'échelle?

L'étude de ces problématiques nous invite à intégrer deux aspects en termes de recherche. En premier lieu, une démarche applicative se fixe comme objectif d'optimiser le système en cherchant à améliorer la conversion de la matière organique en énergie électrique à travers des choix technologiques fiables et à faible coût. Au cours de ces travaux nous avons fait le choix de tester deux aspects en terme d'architecture :

- L'utilisation d'électrodes poreuses pour maximiser la surface spécifique active d'électrode dans le compartiment anodique et optimiser le contact entre l'effluent et le catalyseur. Nous avons décidé de tester une mousse en carbone vitreux réticulé (CVR) commerciale comme bioanode et cathode aqueuse.
- L'intégration multi-échelle via l'approche constructale, dont l'objectif est d'optimiser la distribution de fluide tout en minimisant et en répartissant de manière uniforme les résistances internes au sein du réacteur.

En second lieu, une démarche fondamentale est axée sur la compréhension des mécanismes et l'évaluation des effets de facteurs internes et externes sur le fonctionnement du procédé. Pour cela, nous avons fait le choix d'utiliser principalement deux outils analytiques :

- Une approche via les plans d'expériences dont l'objectif est de réaliser une analyse multifactorielle sur une sélection de facteurs identifiés comme potentiellement influents sur le fonctionnement du procédé.
- L'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique comme méthode de caractérisation quantitative des mécanismes électrochimiques en jeu.

Structure du mémoire

Dans le présent mémoire est présenté dans le premier chapitre un état de l'art général sur les systèmes bio-électrogènes classiques (pile à combustible microbienne et cellule à électrolyse microbienne) à travers ses huit composants principaux.

Le deuxième chapitre revient dans un premier temps sur les principes thermodynamiques fondamentaux qui gouvernent les piles microbiennes, puis l'ensemble des démarches expérimentales que nous avons mises en œuvre sont présentées en détail.

Au sein du troisième chapitre une première partie présente des travaux de caractérisation menés sur une PCM double chambre équipée d'électrodes en carbone vitreux réticulé. Une seconde partie traite des résultats obtenus sur un prototype à flux continu conçu selon les principes de la théorie constructale. Quelques travaux complémentaires sur les cathodes à air et des cellules à écoulement frontal sont également abordés.

Un quatrième chapitre détaille les résultats de deux plans d'expériences étudiant les effets de facteurs physico-chimiques (température, concentration, concentration en substrat, conductivité) et de facteurs matériels (CVR brut/oxydé, cathode à air carbone/carbone-platine, épaisseur de membrane, aire de cathode) sur divers paramètres électrochimiques et d'impédance du système.

Enfin, le rapport se conclut par un récapitulatif des résultats obtenus et ouvre sur des perspectives à intégrer dans les futurs projets traitant des PCM au LOCIE.

- CHAPITRE 1 -
**LES SYSTÈMES
BIO-ÉLECTROGÈNES**

I. QUELQUES REPÈRES HISTORIQUES

Un siècle s'est écoulé aujourd'hui depuis qu'a émergé l'idée que les micro-organismes puissent produire de l'électricité. C. M. Potter, professeur de botanique à l'université de Durham (*G-B*) a pour la première fois fait l'état de l'existence d'un courant de réduction chez *Saccaromyces cerevisiae* et *Escherishia coli* lors du processus de fermentation (Potter, 1911). Deux décennies plus tard B. Cohen de l'Université de Cambridge ravive le sujet en soulignant la capacité des micro-organismes pour produire de faibles courants en demi-pile (Cohen, 1931). Après quelques essais menés avec l'appui de la NASA dans les années 1960 ayant reçu peu d'échos (Davis and Yarbrough, 1962; Reynolds and Konikoff, 1962; Berk and Canfield, 1964), c'est dans les années 1980 que les premiers aspects mécanistiques liés au transfert extracellulaire d'électron chez *Saccaromyces cerevisiae* et *Proteus vulgaris* sont décrits par Thurston et Benetto du Queen Elisabeth College de Londres (Thurston et al., 1985). Resté longtemps marginal, le champ d'étude lié à la bioélectrogénèse jouit ces dernières années d'une dynamique considérable près d'un siècle après sa mise en évidence. Au carrefour de l'électrochimie, de la microbiologie et de l'ingénierie des systèmes, l'étude des systèmes bio-électrogènes (SBE) est aujourd'hui en plein essor (Figure 1.1).

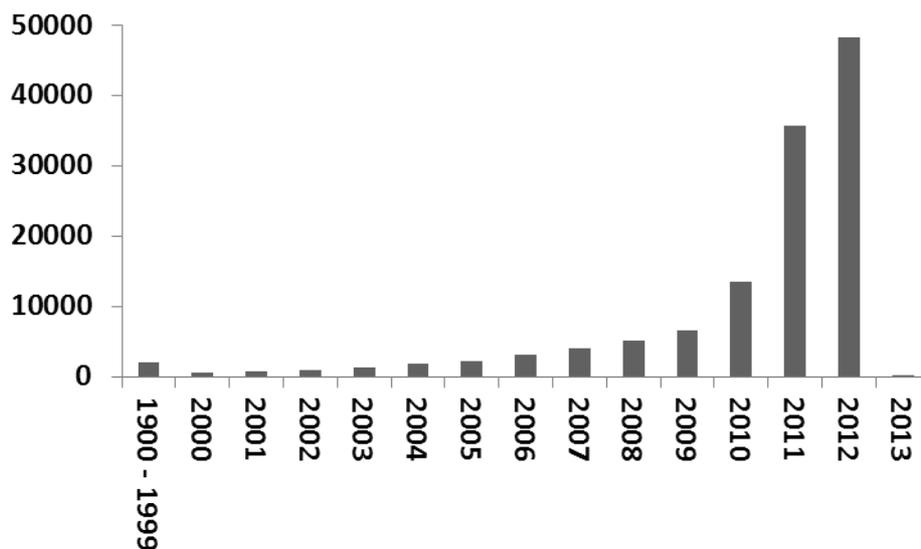


Figure 1.1 : Nombre de référence au terme « microbial fuel cell » dans la littérature scientifique depuis 1900 (d'après Scopus, juillet 2012).

II. LES SBE : PRODUIRE DU COURANT GRÂCE AUX MICRO-ORGANISMES

De manière générale, un SBE se définit comme un système qui convertit directement l'énergie chimique de composés organiques (substrats) en électricité, en faisant intervenir des micro-organismes comme catalyseurs d'électro-oxydation. Le fonctionnement du système repose sur le mécanisme de base du transfert extra-cellulaire d'électrons : certaines souches de levures et de bactéries ont la capacité de transférer les électrons issus de leur catabolisme vers un accepteur se trouvant en dehors de leurs limites cellulaires et vice-versa (Lovley et al., 1987; Stams et al., 2006). On parle alors d'espèces électro-actives ou électrogènes.

L'application de ce principe de conversion au sein d'un système conduit au concept de pile à combustible microbienne ou de cellule à électrolyse microbienne, regroupées sous le nom générique de systèmes bio-électrogènes (Figure 1.2).

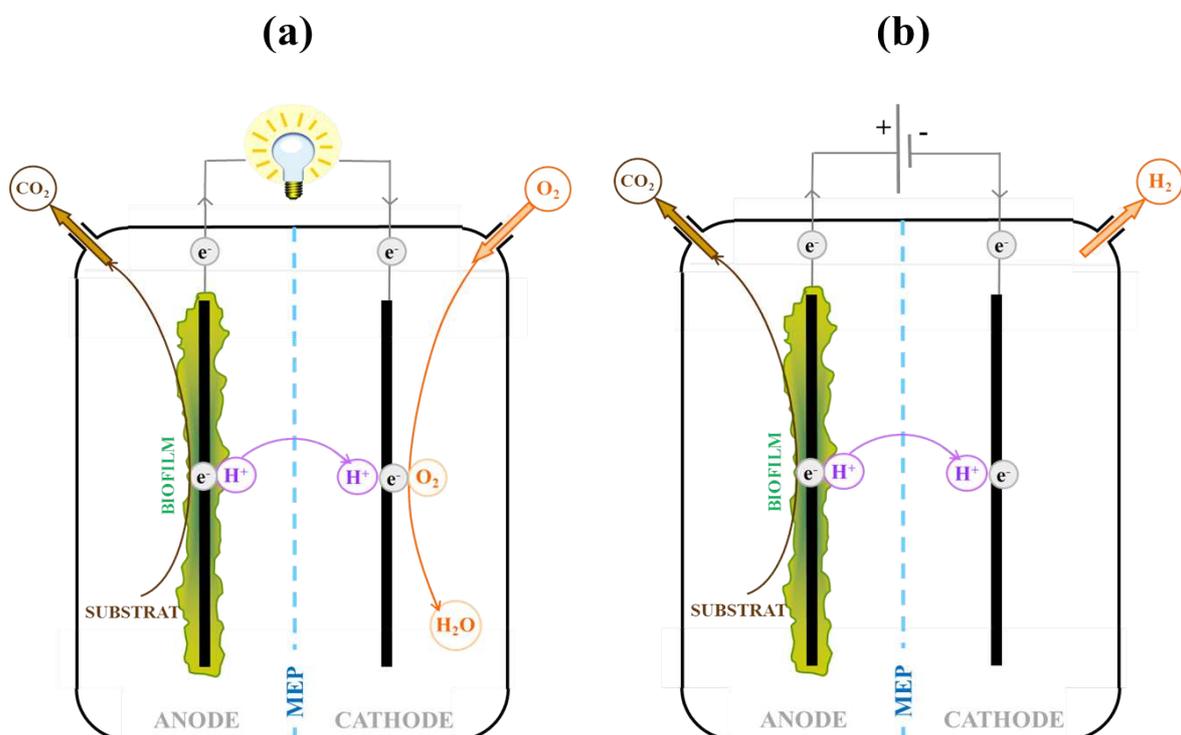


Figure 1.2 : (a) Exemple de principe de fonctionnement d'une Pile à Combustible Microbienne (PCM) où l'oxygène est l'accepteur final d'électrons. La réaction globale est thermodynamiquement exergonique. (b) Exemple de principe de fonctionnement d'une Cellule à Électrolyse Microbienne (CEM) où les protons et les électrons se combinent sous forme de dihydrogène à la cathode. La réaction globale est thermodynamiquement endergonique : le système nécessite l'assistance d'un générateur pour fonctionner. MEP : Membrane échangeuse de protons.

Les micro-organismes (biofilm ou flore planctonique) oxydent le substrat au sein de l'anolyte et produisent CO_2 , H^+ et électrons. Les électrons à bas potentiel issus de l'oxydation sont transférés à l'anode puis conduits via un circuit électrique externe vers la cathode. L'électroneutralité est respectée par un transfert de charge équivalent en H^+ de l'anode vers la cathode (ou en OH^- de la cathode vers l'anode), à travers une barrière perméable aux ions (membrane, gel). A la cathode, les électrons et les protons réagissent entre eux pour former du H_2 , ou avec un oxydant en solution (*e.g.* O_2 pour former H_2O).

La différence entre une Pile à Combustible Microbienne (PCM, Figure 1.2.a) et une Cellule à Electrolyte Microbienne (CEM, Figure 1.2.b) tient à la nature thermodynamique de la réaction globale. Dans une PCM la réaction globale est thermodynamiquement favorable (*i.e.* exo-énergétique) : le système produit du courant. A l'inverse, dans une CEM la réaction globale est endo-énergétique : il est nécessaire d'apporter une énergie électrique pour abaisser le potentiel de la cathode afin que le système fonctionne. Ces aspects thermodynamiques sont abordés plus en détail dans le chapitre 2.

III. LES VERROUS SCIENTIFIQUES ET TECHNOLOGIQUES

Au sein des SBE de nombreux verrous scientifiques et technologiques subsistent. A partir du schéma générique du système, on peut identifier huit composantes ou sous-systèmes clés dont le comportement et l'influence ne sont pas entièrement élucidés (Figure 1.3). Cette partie reprend l'état de l'art scientifique pour chacune de ces huit catégories.

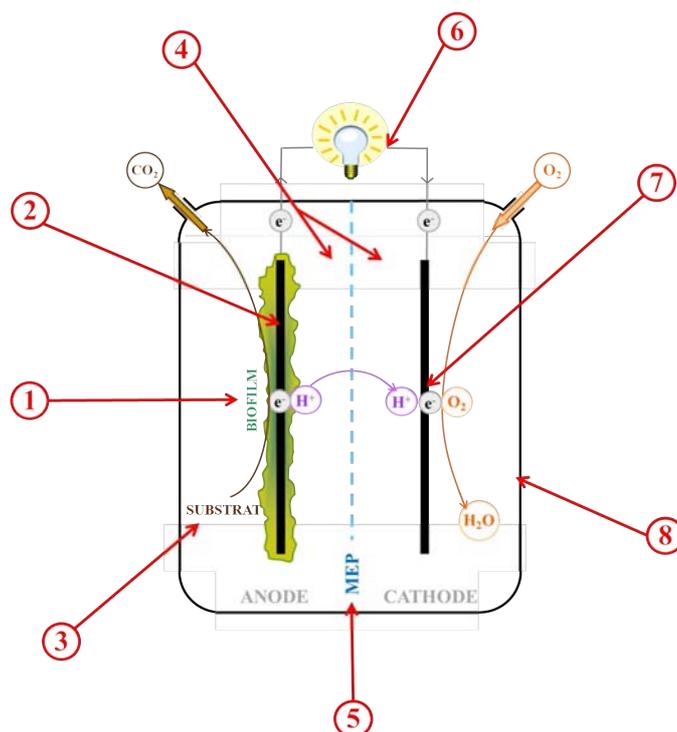


Figure 1.3 : Les huit composants principaux d'une PCM : 1. La flore électrogène, 2. L'anode, 3. Le substrat, 4. Les électrolytes, 5. La séparation anode/cathode, 6. Le circuit externe, 7. La cathode, 8. L'architecture du réacteur.

III.1. La flore électrogène

III.1.1. Le transfert extra-cellulaire d'électrons (TEE)

D'un point de vue microbiologique, le transfert extra-cellulaire d'électrons (TEE) s'apparente à la respiration d'un composé insoluble : les électrons du substrats sont transmis au long d'une chaîne de transport à l'anode qui est, du point de vue du micro-organisme, l'accepteur final d'électrons (Richardson, 2000). Littéralement, la bactérie respire l'anode. Dans le milieu naturel, la plupart des micro-organismes capables de TEE sont présents dans des milieux pauvres, en anaérobie ou forte anoxie, et pratiquent une respiration dissimilatoire de métaux de transitions à l'état oxydé Fe(III), Mn(IV) ou de radionucléides U(VI) (Lovley et al., 1987; Lovley and Phillips, 1992; Richardson, 2000). Il apparaît que les échanges d'électrons de bactérie à bactérie dans un processus symbiotique sont répandus. L'échange d'électron participe ainsi au « quorum sensing »¹, et de manière plus générale à la communication inter-bactérienne (Stams et al., 2006).

¹ Le quorum sensing est la capacité dont dispose une bactérie à communiquer et à coordonner son comportement avec ses congénères, en utilisant des molécules de signalisation. Grâce au quorum sensing, les bactéries d'une même espèce peuvent coordonner certains comportements entre elles (ex : se déplacer vers une source de substrat, exprimer un gène, se multiplier etc.)

La littérature scientifique décrit plusieurs formes de TEE classées en deux catégories : le transport indirect et le transport direct.

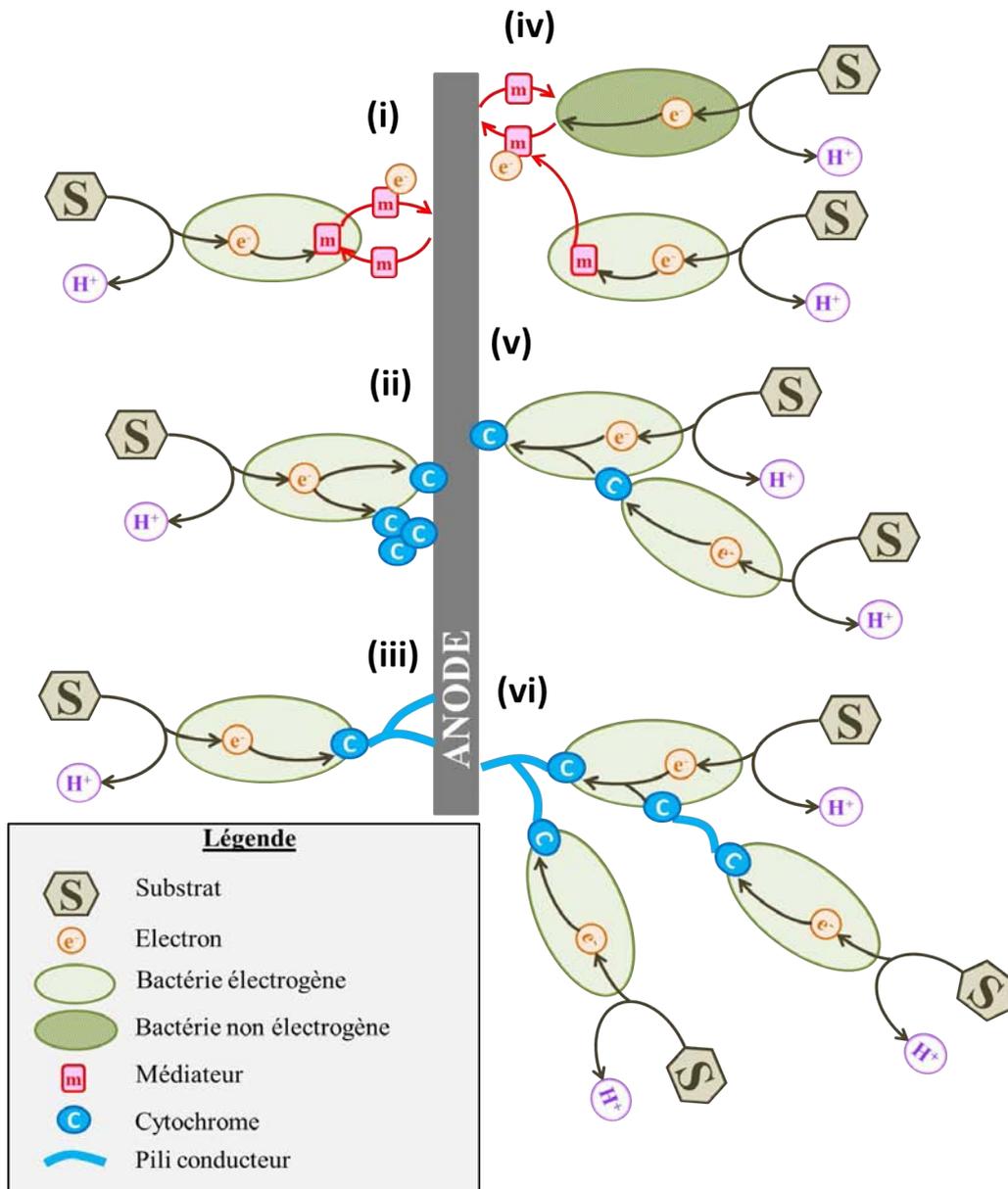


Figure 1.4: Représentation des différents modes de transfert extra-cellulaire d'électrons adapté de (Pham et al., 2009)

- (i) transfert indirect via un médiateur chimique synthétisé par la bactérie,
- (ii) transfert direct via contact entre un cytochrome membranaire ou couche de cytochromes et l'électrode,
- (iii) transfert direct via des pili conducteur synthétisés par la bactérie.

Les mécanismes (iv), (v) et (vi) illustrent les types de relation syntrophiques sur les électrons :

- (iv) une bactérie non-électrogène utilise un médiateur synthétisé par une autre espèce pour transférer ses propres électrons à l'électrode,
- (v) échange d'électrons de cellule à cellule par contact membranaire,
- (vi) échange d'électrons de cellule à cellules par pili conducteurs ou transfert direct de pili à pili.

a. Transfert indirect :

Le transfert indirect d'électron fait intervenir des composés chimiques mobiles en solution remplissant le rôle de navette d'électron entre la cellule vivante et l'électrode (Figure 1.4.i) (Rozendal et al., 2008a). C'est le premier mode de transport extra-cellulaire ayant été scientifiquement mis en évidence (Thurston et al., 1985). Ces transporteurs d'électrons, appelés médiateurs, peuvent être de nature exogène, c'est-à-dire naturellement présents dans le milieu à traiter, comme les acides humiques ou certains composés soufrés (Stams et al., 2006). D'autres types de médiateurs sont endogènes : ils sont synthétisés par le micro-organisme lui-même, comme par exemple des quinones (Newman and Kolter, 2000), flavines, cystéines ou phénazines (Rabaey et al., 2005a). Enfin quelques transporteurs externes ajoutés artificiellement ont prouvé leur efficacité (notamment chez les levures) comme le bleu de méthylène, le rouge de methyl, le rouge neutre ou la thionine (Figure 1.4.iv) (Babanova et al., 2011).

b. Transfert direct

Le transfert direct d'électron se fait par contact avec l'accepteur d'électron. Une série de complexes protéiques intra et extra-membranaires appelés cytochromes conduisent les électrons vers l'électrode depuis l'intérieur de la cellule (Figure 1.4.ii) (Stams et al., 2006).

De plus, il apparaît que nombre d'espèces électrogènes ont la capacité de synthétiser des pilis conducteurs de courant – sortes de nanofils ou nanocables organiques – leur permettant de transférer leurs électrons à l'électrode (Figure 1.4.iii). Leur longueur pouvant atteindre jusqu'à 50 μm , ces nanofils permettent à ces bactéries – à l'instar du transfert par médiateurs – de ne pas être tributaires d'un contact avec l'électrode pour transférer leurs électrons (Reguera et al., 2005; Gorby et al., 2006; Logan and Regan, 2006). Cette particularité intéressante est utilisable en bio-ingénierie pour augmenter les densités de courant, en permettant à un biofilm multi-couches de se développer. De manière générale, le transfert direct a une efficacité énergétique plus intéressante pour la bactérie que le transfert indirect (Torres et al., 2009). L'équipe du Pr. D. Lovley cherche à expliciter le fonctionnement électrique de ces pilis chez *Geobacter sulfureduscens* et à décrire la manière dont ils participent, avec les cytochromes extra-membranaires, au transport d'électron au sein d'un biofilm et à l'interface avec l'électrode (Richter et al., 2009). Un site internet rend compte de l'avancement de ces recherches de manière régulière (<http://www.geobacter.org/>).

La connaissance précise du transfert extra-cellulaire d'électron est un enjeu crucial pour le développement des systèmes bio-électrogènes. Si le mode de transport indirect apparaît rapidement limité par la capacité de production des médiateurs dans une solution renouvelée continuellement, les avancées sur le transfert direct ouvrent des voies prometteuses liées à la sélection microbienne, à l'ingénierie génétique, jusqu'au mimétisme enzymatique pour reproduire artificiellement les mécanismes de TEE.

III.1.2. Composition et structure du biofilm

La composition et la structure du biofilm sont deux paramètres déterminants du fonctionnement des SBE. Le séquençage génétique des biofilms électrogènes issus de diverses sources d'ensemencement (sol, boues de station d'épuration, sédiments aquatiques...) et métabolisant des substrats variés, ne révèlent pas d'espèces dominantes communes à tous les systèmes. Cet aspect est lié au fait que, d'une part, l'aptitude au TEE est assez répandue chez les micro-organismes, et d'autre part, elle peut être associée à un catabolisme alternatif « classique » par fermentation ou méthanogénèse.

Les genres α -, β -, γ - et δ -*Proteobacteria* ainsi que certains *Firmicutes* sont les plus représentés (Logan and Regan, 2006). Peu étudiées, certaines levures manifestent également une activité électrogène (Prasad et al., 2007; Babanova et al., 2011; Haslett et al., 2011). Les deux familles *Geobacter* (e.g. *Geobacter sulfureduscens*) et *Shewanella* (e.g. *Shewanella oniendensis MR-1*) sont les deux taxons électrogéniques les plus emblématiques : l'aptitude de ces deux espèces à l'oxydation dissimilatoire du fer (III) dans les sédiments a été largement étudiée (Lonergan et al., 1996) et il a été démontré que ces deux familles disposent de la capacité de synthèse de pilis conducteurs (Gorby et al., 2006).

Les biofilms issus de culture pures ou maîtrisées (*i.e.* une ou deux espèces connues servent à ensemencer l'anode) permettent une caractérisation ciblée sur un ensemble d'activités métaboliques connues (Kim et al., 2002; Bond and Lovley, 2003; Richter et al., 2009). Les biofilms non sélectionnés, nécessairement plus diversifiés, offrent l'avantage de la polyvalence, de par les relations syntrophiques sur le substrat, les protons et les électrons qui s'y manifestent (Stams et al., 2006; Kiely et al., 2011). La densité de courant qu'est capable de produire un biofilm électrogène ne semble pas dépendre des espèces qui le compose (Pham et al., 2009) ; de manière générale, les biofilms mixtes génèrent des niveaux de courant plus élevés que les biofilms de culture pure (Read et al., 2010). Néanmoins, sur certains substrats concurrentiels, le rendement de conversion du substrat en électricité par une flore mixte est plus faible, du fait de la concurrence inter-bactérienne où interviennent des espèce non-électrogènes parasites (*e.g.* flore méthanogène) (Clauwaert and Verstraete, 2009a). Ces puits d'électrons biologiques sont une problématique des biofilms complexes qui nécessitent parfois de mettre en œuvre des stratégies d'inhibition ou qui favorisent la voie électrogène vis-à-vis d'autres voies métaboliques (Torres et al., 2009). La complexité inhérente aux biofilms mixtes rend généralement leur description délicate.

La structure spatiale du biofilm est également un point clé. La proximité de la bactérie avec l'électrode n'est pas nécessaire dès lors que le TEE se fait via des médiateurs. La flore planctonique peut donc participer à la production de courant, mais avec une efficacité moindre que la flore fixée sur l'anode (Rabaey et al., 2007). Les biofilms matures peuvent atteindre une centaine de micromètre d'épaisseur (Pham et al., 2009),(Pocaznoi et al., 2012b) non-uniforme sur la surface d'électrode. Ces valeurs sont faibles par rapport aux biofilms de plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur observés en culture aérobie ou anaérobie sur des supports fixes ou mobiles (Tijhuis et al., 1994; Diez Blanco et al., 1995).

Le biofilm est soumis à deux contraintes de transfert à ses interfaces, vis-à-vis du substrat côté électrolyte et de l'accepteur d'électrons côté électrode. Richter *et al.* ont montré que la diffusion du substrat de l'électrolyte vers le biofilm est le phénomène limitant de la cinétique globale devant le TEE (souche pure, multicouche) (Richter et al., 2009). Pocaznoi *et al.* ont obtenu une densité surfacique de courant d'autant plus importante que le biofilm et son support sont fins, ce qui rejoint la même conclusion (Pocaznoi et al., 2012b). La question de la densité du biofilm, en lien avec les transferts de matière, se pose également (Pham et al., 2008). De manière globale, le TEE apparaît comme une voie catabolique peu énergétique pour la bactérie, engendrant des taux de croissance faibles. Ces caractéristiques sont variables en fonction du potentiel de l'anode auquel sont transférés les électrons : plus celui-ci est élevé, plus la bactérie peut récupérer d'énergie par l'intermédiaire du TEE.

Les caractéristiques idéales du biofilm, tant sur sa composition que sur sa structure, dépendent de l'application qui est envisagée. Les voies de contrôle microbiologiques portent sur la sélection des communautés présentes selon leur fonction métabolique propres au sein de l'écosystème que constitue le biofilm.

Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi de travailler sur une culture mixte dont nous ne maîtrisons pas la composition. En gardant à l'esprit que notre système est destiné à l'épuration d'eaux résiduaires, utiliser un biofilm issu de souche pure est inutile car il finirait inéluctablement « pollué » par d'autres espèces présentes dans le milieu. De plus, nous partons du postulat que la biodiversité apporte une souplesse plus grande et une meilleure robustesse au système face aux perturbations, grâce aux processus sélectifs et symbiotiques. En conséquence, l'ensemencement initial est réalisé à partir de différentes sources de micro-organismes parmi lesquels des sédiments lacustres, des boues activées et des boues anaérobies.

Globalement, nous considérons les deux concepts de souplesse et de robustesse (définissant la plasticité du système) comme des critères structurants essentiels dans les choix technologiques que nous opérons pour concevoir nos systèmes.

III.2.L'anode

Le choix de l'anode est contraint par trois attributs essentiels : le matériau doit être conducteur, bio-compatible et stable en solution dans le temps. Le carbone répond à ces trois critères en plus d'être abondant, modulable et globalement bon marché ; il est donc largement utilisé sous ses différentes configurations (plaques, barres, granules, feuilles, feutres, tissus, voiles, mousses, nanotubes... en carbone, carbone graphite ou carbone vitreux) comme support pour le biofilm (Logan et al., 2006). D'autres métaux (acier inoxydable, titane, fer, platine) sont également utilisés (Thrash and Coates, 2008; Manohar and Mansfeld, 2009; Pocaznoi et al., 2012b).

De très nombreuses études portent sur l'évaluation et l'amélioration de l'activité catalytique, de la conductivité, de la structure et/ou de la surface spécifique de l'anode (Pham et al., 2009; Liu et al., 2010). De par ses caractéristiques physico-chimiques, le matériau utilisé exerce une pression sélective propre, en favorisant le développement de certaines espèces au détriment d'autres (Arends et al., 2012). Les mécanismes gouvernant les processus d'adhésion, de développement et de détachement des biofilms en milieu aqueux en relation avec les caractéristiques du support (porosité, rugosité, hydrophobicité, charges, pH et potentiel de surface...) sont étudiés depuis de nombreuses années (Hadjiev et al., 2007; Habouzit et al., 2011; Lorite et al., 2011) de même que l'influence des conditions physico-chimiques du milieu (Sheng et al., 2008) et des forces de cisaillement (Pham et al., 2008). Néanmoins, il n'existe pas à l'heure actuelle d'étude décrivant la sensibilité spécifique des biofilms électrogènes à ces facteurs : Kramer *et al.* ont par exemple montré qu'un traitement de surface favorisant la croissance d'un biofilm en eaux usées est inefficace sur les biofilms électrogènes (Kramer et al., 2012).

Outre les caractéristiques physico-chimiques du matériau, le potentiel de l'électrode en fonctionnement influence la diversité du biofilm et la production de courant. La quantité d'énergie (sous forme d'ATP) que peut récupérer un micro-organisme est directement proportionnelle à la différence de potentiel entre le donneur d'électron (*i.e.* le substrat) et l'accepteur d'électrons (*i.e.* le cytochrome, le médiateur ou l'anode, en fonction du mécanisme de transfert) du catabolisme bactérien (Thrash and Coates, 2008). Le potentiel de l'anode exerce donc une pression sélective d'autant plus drastique qu'il est faible. Torres *et al.* ont montré que la diversité microbienne est plus importante sur une anode polarisée à + 0,37 V_{/ENH} qu'à - 0,15 V_{/ENH} (97% de *G. sulfureduscens*), mais le courant limite du biofilm cultivé à faible potentiel est plus élevé (Torres et al., 2009). Un potentiel d'anode faible favorise les bactéries capables du transfert direct d'électrons tandis qu'un potentiel plus élevé rend favorable la croissance d'espèces moins efficaces. En revanche, un potentiel trop faible (< -0,25 V_{/ENH}) empêche toute possibilité de TEE. Aeltermann *et al.* ont évalué le potentiel 0 V_{/ENH} comme optimum pour réguler la croissance et l'activité du biofilm (Aelterman et al., 2008). Enfin, dépendant de la valeur du potentiel, il est possible que se déroulent des réactions biologiques ou abiotiques avec les composés présents en solution (H₂, H₂O₂, HClO...) dommageables pour le biofilm électrogène (Thrash and Coates, 2008).

Pour nos prototypes, nous avons cherché un matériau disposant, en plus des trois attributs de base (conductivité, stabilité, bio-compatibilité) (1) d'une grande perméabilité pour offrir une faible résistance à l'écoulement en flux traversant et (2) d'une surface spécifique importante pour maximiser la densité de courant volumique.

Dans l'absolu, maximiser conjointement ces deux caractéristiques est incompatible, et appelle nécessairement à un compromis. Nous subissons de surcroît une contrainte de colmatage par le biofilm dont le développement ne doit pas conduire à boucher la porosité. Nous avons fait le choix d'étudier le carbone vitreux réticulé (RVC) comme anode. Ce matériau offre l'avantage d'avoir une macroporosité modulable (4 à 40 pores.cm⁻¹), une très grande perméabilité (90 % à 97 % de porosité ouverte) et une structure macroscopique isotrope. La surface spécifique varie de 800 m².m⁻³ à 6800 m².m⁻³, dépendamment de la porosité (Friedrich et al., 2004). Couramment utilisé en tant qu'électrode en électrochimie, son utilisation en tant qu'anode de SBE est assez peu répandue, et les performances relatives sont contrastées (Chaudhuri and Lovley, 2003; He et al., 2005; Rhoads et al., 2005; Ringeisen et al., 2006b; Larrosa-Guerrero et al., 2010) ; aussi, nous avons cherché à modifier l'état de surface d'un RVC commercial en cherchant à optimiser l'interaction biofilm-électrode.

En dehors des phases de mesure, le potentiel de l'anode n'est pas fixé : la sélection naturelle bactérienne opère initialement sur un potentiel d'électrode variable.

III.3. Le substrat

La nature du substrat utilisé comme source d'électrons pour un SBE est déterminante à la fois vis-à-vis de la composition du biofilm de par la pression sélective qu'il engendre, et de l'efficacité énergétique du système de par ses caractéristiques d'oxydoréduction propres. Il est aujourd'hui acquis qu'une très large variété de composés organiques peut conduire à la production de courant via un biofilm électrogène. Les rendements de conversion en coulomb ou en puissance sont très variables (Pant et al., 2010) : les molécules complexes et/ou peu biodégradables impliquent des efficacités et des cinétiques moindres.

Le substrat de référence est l'acétate ; c'est le substrat de prédilection des genres électrogènes *Geobacter* et *Schewanella* (Liu et al., 2005b) et il jouit d'une faible compétition microbienne intrinsèque sauf par la flore méthanogène acétoclaste. Agissant comme puits d'électrons, la méthanogénèse acétoclaste et hydrogénotrophe diminue drastiquement le rendement de conversion du substrat en électrons quand les conditions sont favorables (Clauwaert and Verstraete, 2009b). Il a été également montré que l'efficacité énergétique de la voie électrogénique vis-à-vis de l'acétate semble favoriser la biodiversité au sein du biofilm (Heidrich et al., 2012).

La concentration du substrat impacte la production de courant par les micro-organismes électrogènes : pour l'acétate, il a été montré que le courant limite anodique ne varie plus au delà d'une concentration de 30 mM, et qu'un phénomène d'inhibition par excès d'acétate apparaît au delà de 50 mM (Marsili et al., 2008).

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous envisagions au départ de comparer différents substrats (acétate, glucose et eau usée reconstituée). Une comparaison réalisée lors d'une étude préliminaire entre l'acétate et le glucose (résultats non présentés ici) a montré que le glucose produit des niveaux de courant/puissance et des rendements plus faibles. Le courant produit lors d'un cycle d'alimentation avec une eau usée synthétique (*composition en mg.L⁻¹ : amidon soluble 200 ; glucose 200 ; peptones 50 ; acétate 50 ; NH₄SO₄ 50 ; KH₂PO₄ 0,25*) révèle plusieurs phases, symbolisées par des pics de courant successifs, que nous n'avons pas eu l'occasion de relier au substrat effectivement consommé.

Pour faciliter les comparaisons entre nos conditions expérimentales et prototypes, tout les résultats présentés dans ce rapport le sont sur des cycles d'alimentation avec l'acétate comme substrat.

III.4.L'électrolyte (anolyte et catholyte)

La réflexion sur la manière dont la composition de l'électrolyte influencent le fonctionnement d'un SBE peut être abordée de la même manière qu'il s'agisse de l'anolyte ou du catholyte. Les pistes d'amélioration pourront néanmoins diverger étant données les contraintes électrochimiques différentes inhérentes aux électrodes.

III.4.1. Régime d'écoulement

Le régime d'écoulement de l'électrolyte influence la production électrique d'un SBE. Richter *et al.* ont ciblé l'absorption comme phénomène cinétique limitant du courant limite que peut produire une bioanode (Richter *et al.*, 2009). Pour Torres *et al.*, c'est le transport de protons au sein du biofilm qui est jugé comme étant cinétiquement limitant (Torres *et al.*, 2008a). L'efficacité des transferts de matière à l'interface électrolyte/électrode, électrolyte/biofilm et au sein du biofilm apparaît donc comme un paramètre clé. Travailler en flux continu ou sous agitation permet d'améliorer les transferts de matière, mais augmente aussi les flux indésirables ; citons en particulier le cas de l'oxygène qui diffuse de la chambre cathodique vers l'anolyte et qui perturbe le métabolisme électrogène (Min *et al.*, 2005). De plus, contrairement à un fonctionnement batch, le transfert extra-cellulaire par médiateur est considérablement perturbé par le lessivage constant de l'anolyte qu'induit le flux continu (Haslett *et al.*, 2011). Les contraintes de cisaillement influencent également la structure et la densité du biofilm (Pham *et al.*, 2008).

III.4.2. Caractéristiques physico-chimiques de l'électrolyte

Les caractéristiques physico-chimiques de l'électrolyte interviennent sur les équilibres réactionnels, les transferts de matière et le comportement du biofilm. On peut les classer en plusieurs catégories en fonction de leur nature ou de leur niveau d'action. Il s'agit :

- de grandeurs physiques : température et pression (Liu *et al.*, 2005a, 2010; Alalayah *et al.*, 2008; Min *et al.*, 2008; Cheng *et al.*, 2011).
- de grandeurs liées à la mobilité ionique : conductivité, force ionique, salinité (Gil *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2007; Huang and Logan, 2008; Nam *et al.*, 2010; Lefebvre *et al.*, 2012).
- de grandeurs liées au substrat et à l'accepteur final d'électrons : nature et concentration (Gil *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2003; Alalayah *et al.*, 2008; Pant *et al.*, 2010),(Rabaey *et al.*, 2007; Rismani-Yazdi *et al.*, 2008).
- de grandeurs liées au pH et à son contrôle : pH, force tampon, nature du tampon (Torres *et al.*, 2008a), (Fan *et al.*, 2007b; Alalayah *et al.*, 2008; Min *et al.*, 2008; Nam *et al.*, 2010).
- de composés chimiques divers agissant sur l'activité des catalyseurs (biologiques ou chimiques) : nutriments, médiateurs, inhibiteurs... (Kim *et al.*, 2002; Gil *et al.*, 2003; Min *et al.*, 2005; Freguia *et al.*, 2007b; Wang and Wan, 2009; Babanova *et al.*, 2011)

Pour la plupart de ces facteurs il existe des effets de seuil et des optimums que les différents projets s'attachent à évaluer. L'inconvénient majeur de ces études est qu'elles ne sont pas réalisées de manière intégrée : chaque étude cible un paramètre particulier, n'apportant qu'une vision partielle de la réalité, en excluant toutes formes d'interactions avec d'autres paramètres. Il manque à ce jour une synthèse intégrée faisant état d'une vision plus globale, décrivant et comparant les effets combinés de tout ces paramètres entre eux.

Une partie essentielle des travaux de cette thèse vise à étudier l'effet combiné de quatre paramètres clés sélectionnés (température, concentration tampon, concentration en acétate, conductivité). La méthode des plans d'expériences choisie pour conduire cette étude expérimentale permet d'accéder aux interactions et de comparer réellement les effets entre eux. La première partie du quatrième chapitre présente les résultats de ce travail.

Pour le catholyte, lorsqu'il est présent, nous utilisons un tampon phosphate agité et aéré pour maintenir un pH constant et une oxygénation maximale.

Dans le cas du prototype constructal, le réacteur fonctionne en flux continu d'anolyte et de catholyte.

III.5. La séparation anode-cathode

Le système de séparation a pour objet de séparer les compartiments anodique et cathodique afin d'éviter que les électrons ne puisse transiter en dehors du circuit externe ou que les différents réactifs ne se mélangent. Il a la particularité d'être perméable aux ions (cations ou anions) pour permettre l'électroneutralité de chacune des chambres. La séparation peut être de plusieurs types : gels salins (Min et al., 2005), membranes échangeuses d'ions (Nafion™, Ultrex™, Fumasep™) (Kim et al., 2007; Harnisch et al., 2008), membranes et couches meso/micro/nano-poreuses (Biffinger et al., 2007; Fan et al., 2007a; Sun et al., 2009), voire absente (Call and Logan, 2008; Yang et al., 2009).

A l'instar des piles à combustible PEMFC, la membrane Nafion™ est la plus utilisée. C'est une membrane monopolaire échangeuse de cations dont les caractéristiques sont largement étudiées (Mauritz and Moore, 2004). Bien qu'efficace, le Nafion™ affiche de nombreuses limites :

- son efficacité de transport des protons est optimale à hautes températures (80 à 160°C) et pressions, ce qui est incompatible avec un catalyseur biologique.

- il n'est pas sélectivement perméable aux protons mais à tous les cations. Or, les cations majeurs de l'électrolyte (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) sont présents à des concentrations 10^3 à 10^4 fois supérieures à H^+ ($[\text{H}^+] = 10^{-7}$ M à pH 7). Dès lors, l'électro-neutralité va s'établir principalement par transfert de ces cations majeurs au détriment de H^+ . Dans cette situation où les protons s'accumulent dans l'anolyte et disparaissent dans le catholyte, un gradient de pH inter-membranaire apparaît rapidement en milieu non tamponné. Ce gradient, s'il s'établit, diminue drastiquement l'efficacité de la cellule en agissant sur les équilibres électrochimiques et le biofilm (Torres et al., 2008b).
- dans une moindre mesure, le Nafion™ est également perméable à l'oxygène et à l'acétate. Agissant comme puits d'électrons, ce phénomène impacte les rendements faradiques et énergétiques du système (Min et al., 2005; Kim et al., 2007). Ce phénomène s'appelle *crossover*.
- il est sujet au foisonnement bactérien (i.e. adhésion d'un biofilm sur sa surface) qui perturbe sa capacité de transport de protons (Choi et al., 2011).
- il participe de manière importante à la résistance interne du réacteur, d'autant plus si la surface mise en œuvre est faible (Manohar and Mansfeld, 2009).
- il est relativement cher ($> 500 \text{ \$} \cdot \text{m}^{-2}$)².

Ces limites expliquent pourquoi de nombreuses recherches ont porté sur des alternatives au Nafion™. Les technologies membranaires étant en plein essor, des améliorations intéressantes sont prévisibles dans les prochaines années.

La question de l'épaisseur de cette séparation entre anode et cathode (membrane + électrolytes) se pose également en terme d'efficacité énergétique pour la cellule. Une distance importante engendre une chute ohmique plus grande, mais un rapprochement des électrodes les soumet plus directement aux flux parasites (Cheng et al., 2006a).

Malgré les désavantages précédemment cités, nous décidons d'utiliser une membrane Nafion comme séparateur au sein de nos prototypes. La membrane fait l'objet d'une étude ciblée au sein d'un plan d'expérience où l'on teste l'effet de facteurs de conception matériels sur le fonctionnement d'une PCM. L'influence de l'épaisseur de la membrane n'ayant jamais été publiée, nous comparons deux types de membranes (Nafion 117 et Nafion NR-211) d'épaisseur différentes (178 μm et 25 μm respectivement). Les résultats sont présentés dans la deuxième partie du chapitre 3.

2 Prix constaté en août 2012 sur le magasin en ligne du fabricant - <http://www.nafionstore.com>

III.6. Le circuit externe

De manière usuelle, on place une résistance aux bornes d'une PCM, et un générateur aux bornes d'une CEM (Figure 1.2). Dans le cas d'une PCM, la résistance externe permet de contrôler la différence de potentiel entre les deux électrodes et la production de courant par le système. La valeur de cette résistance externe a une influence sur le phénomène limitant de la production du courant par le système. A résistance externe élevée (*i.e.* courant faible) le transfert de matière ne joue pas le rôle prépondérant qu'il tient à résistance externe faible (Gil et al., 2003). Lyon *et al.* ont montré que la résistance externe ne joue pas un rôle majeur sur la composition phylogénétique du biofilm (Lyon et al., 2010).

Chaque système dispose de sa propre résistance interne ; plus celle-ci est faible, plus le réacteur est efficace d'un point de vue électrique. Lorsque la valeur de la résistance externe est équivalente à celle de la résistance interne, la pile fonctionne à son maximum de puissance (Logan et al., 2006). On mesure la résistance interne sur la courbe de polarisation du réacteur ; ces processus seront décrits au chapitre suivant.

Notons les travaux de Shantaram *et al.* qui étudient le chargement d'un condensateur via une PCM pour permettre l'alimentation intermittente d'un dispositif réclamant une tension ou un courant plus élevé que ce que la pile pourrait délivrer en direct (Shantaram et al., 2005).

Pour nos études, nous connectons une résistance variable aux bornes de nos piles. Sauf indication contraire, nos réacteurs fonctionnent sous une résistance électrique nominale de $1k\Omega$.

III.7. La cathode

Initialement contenus dans le substrat, extraits puis transférés à l'anode par les bactéries, puis ayant alimenté le circuit électrique externe, les électrons à potentiel élevé sont finalement consommés par un composé oxydant à la cathode. La nature des réactions chimiques en jeu dépend des espèces chimiques présentes au sein du catholyte. On distingue trois facteurs intrinsèques qui déterminent le fonctionnement de la cathode : le composé chimique utilisé comme accepteur d'électrons, le catalyseur et la géométrie de l'électrode.

III.7.1. Accepteur d'électrons

Au sein d'une PCM interviennent des accepteurs d'électrons dont le potentiel d'oxydo-réduction est élevé (O_2 , MnO_4^- , $Fe(CN)_6^{4-}$...), tandis que dans une CEM, le potentiel redox de l'accepteur final est plus faible que celui du substrat, de sorte qu'un apport énergétique externe est nécessaire pour faire diminuer le potentiel des électrons. L'oxygène est l'oxydant le plus couramment utilisé, car abondant, gratuit et se réduit sous forme de H_2O . La variété des réactifs oxydants compatibles avec les fonctionnements PCM et CEM est très large, si tant est que conditions thermodynamiques permettant leurs réactions sont respectées. Cette caractéristique ouvre de multiples perspectives en terme de transfert technologique des SBE pour la remédiation ou la production de composés d'intérêt, dans des secteurs niches ou en complément de procédés déjà existants (Rabaey and Verstraete, 2005; Rozendal et al., 2008a; Verstraete and Aelterman, 2009).

III.7.2. Catalyseurs

L'activité catalytique du carbone est faible et conduit à des surtensions d'activation élevées (voir chapitre 2). L'utilisation de catalyseurs permet de diminuer les pertes énergétiques liées aux surtensions d'activation et permet d'augmenter la production de courant par la pile. Globalement, la catalyse cathodique est le principal verrou limitant l'efficacité énergétique des SBE (Rismani-Yazdi et al., 2008).

Les catalyseurs métalliques précieux (Pt, Au) sont les plus couramment utilisés mais posent des problèmes de coût, de sensibilité à l'empoisonnement et de dégâts socio-environnementaux liés à leur extraction (Freguia et al., 2007b). Des métaux non-nobles, bon marché peuvent servir de catalyseurs efficaces (PbO_2 , Co, Fe) mais leur durabilité est limitée et ils ne sont pas chimiquement sélectifs.

Une alternative séduisante aux catalyseurs chimiques émerge avec l'idée d'implanter - à l'instar de l'anode - un catalyseur biologique à la cathode (Clauwaert et al., 2007; Rozendal et al., 2008b) qu'il est de toute manière difficile de maintenir stérile. Grâce aux mêmes mécanismes de transfert extra-cellulaire d'électrons décrits précédemment, le biofilm cathodique récupère les électrons de la cathode pour son catabolisme. La bactérie réalise un transfert d'électron à un accepteur final en solution. O_2 , NO_3^- , ClO_4^- , UO_2^{2+} , H^+ , MnO_2 , Fe^{2+} et CO_2 ont été réduits avec succès sur des biocathodes (Rabaey et al., 2007; Rismani-Yazdi et al., 2008). La catalyse biologique sous-entend une plus grande sensibilité aux perturbations physico-chimiques du catholyte et nécessite l'ajout d'une source de carbone pour entretenir la croissance du biofilm.

Une autre stratégie pour augmenter l'activité catalytique de la cathode consiste à augmenter sa surface. La loi de Butler-Volmer (voir équation 16, chapitre 2) stipule en effet que la surtension d'activation est d'autant plus faible que la densité de courant est faible (Freguia et al., 2007b).

III.7.3. Structure de la cathode

Optimiser la structure de l'électrode permet de diminuer les résistances cathodiques liées au transport de masse. Dans le champ des PCM, la cathode à air (*i.e.* cathode poreuse exposée à l'air libre) a constitué l'avancée la plus marquante par rapport aux cathodes immergées (Liu and Logan, 2004). Dans le catholyte, la concentration d'oxygène dissous est limitée à sa concentration saturante ($\sim 0,25 \text{ mM.L}^{-1}$ dans l'eau à 25°C (David R. Lide, 1993)) tandis qu'une cathode à air est soumise à pression partielle de dioxygène dans l'atmosphère de 0,21 atm environ (Logan et al., 2006). De manière générale, toutes les problématiques inhérentes au catholyte sont évitées. L'aire d'une cathode à air est nécessairement limitée par la surface extérieure disponible du réacteur et l'exposition à l'air libre accentue la perméation de l'oxygène vers l'anolyte et provoque des pertes d'eau par évaporation (Fan et al., 2007a).

L'utilisation de matériaux poreux (mousse, RVC) ou granulaires permet d'augmenter la surface de l'électrode et de travailler en flux continu (He et al., 2005, 2006; Freguia et al., 2007b).

Dans le cadre de nos travaux, nous testons plusieurs configurations de cathode. Dans un premier temps, l'efficacité du carbone vitreux réticulé comme cathode aqueuse est évaluée (chapitre 3). Une autre partie de nos études porte sur les cathodes à air, enrichies ou non en platine (chapitre 4). Dans les deux cas, nous utilisons l'oxygène comme accepteur final d'électrons de la PCM.

III.8.L'architecture du réacteur :

La problématique de l'ingénierie du réacteur porte sur l'objectif de maximisation des transferts de matière et d'énergie au sein du système. Ce vaste champ s'inscrit nécessairement à posteriori d'une description mécanistique fine du système dans sa globalité, afin de proposer des solutions d'optimisation ciblées sur les phénomènes limitants identifiés. Inversement, l'étude de conceptions particulières permet d'apporter des informations sur les verrous identifiés en amont. La question de la mise à l'échelle y est centrale, à savoir comment reproduire à plus grande échelle et en conditions réelles ce que l'on obtient en laboratoire à petite échelle et en conditions maîtrisées. En effet, les phénomènes limitants ne sont pas nécessairement les mêmes à différentes échelles : la distance inter-électrode, paramètre pouvant être considéré comme secondaire à l'échelle de la paillasse, devient cruciale à l'échelle du m³. La question de la mise à l'échelle intègre également la dimension temporelle pour connaître les comportements à long terme des systèmes. Pour toutes ces questions, l'ingénierie peut apporter des éléments clés.

A l'heure actuelle, on peut distinguer quatre grandes familles de conception de cellule :

- Les cellules à double-compartiment
- Les cellules mono-compartiment
- Les cellules à flux traversants
- Les empilements

III.8.1. Cellule à double compartiment

Dans sa conception originelle, un SBE est constituée de deux compartiments distincts pour l'anode et la cathode, séparés par un dispositif échangeur d'ions. En pratique, ces compartiments peuvent prendre plusieurs géométries (cylindrique, rectangulaire, serpentin), à plusieurs échelles allant du μL au m^3 , garnis d'une électrode poreuse ou non, fonctionner en batch ou en flux continu. La cellule à double compartiment est la conception la plus répandue en laboratoire, où un accepteur final d'électrons solubilisé dans un catholyte est utilisé. Cette configuration est particulièrement adaptée dans la situation où l'on souhaite contrôler individuellement la composition de l'anolyte et du catholyte. Il ne s'agit néanmoins pas d'une solution optimisée en termes de procédé du fait de la présence d'une membrane source de résistance interne et de coût élevé de fabrication.

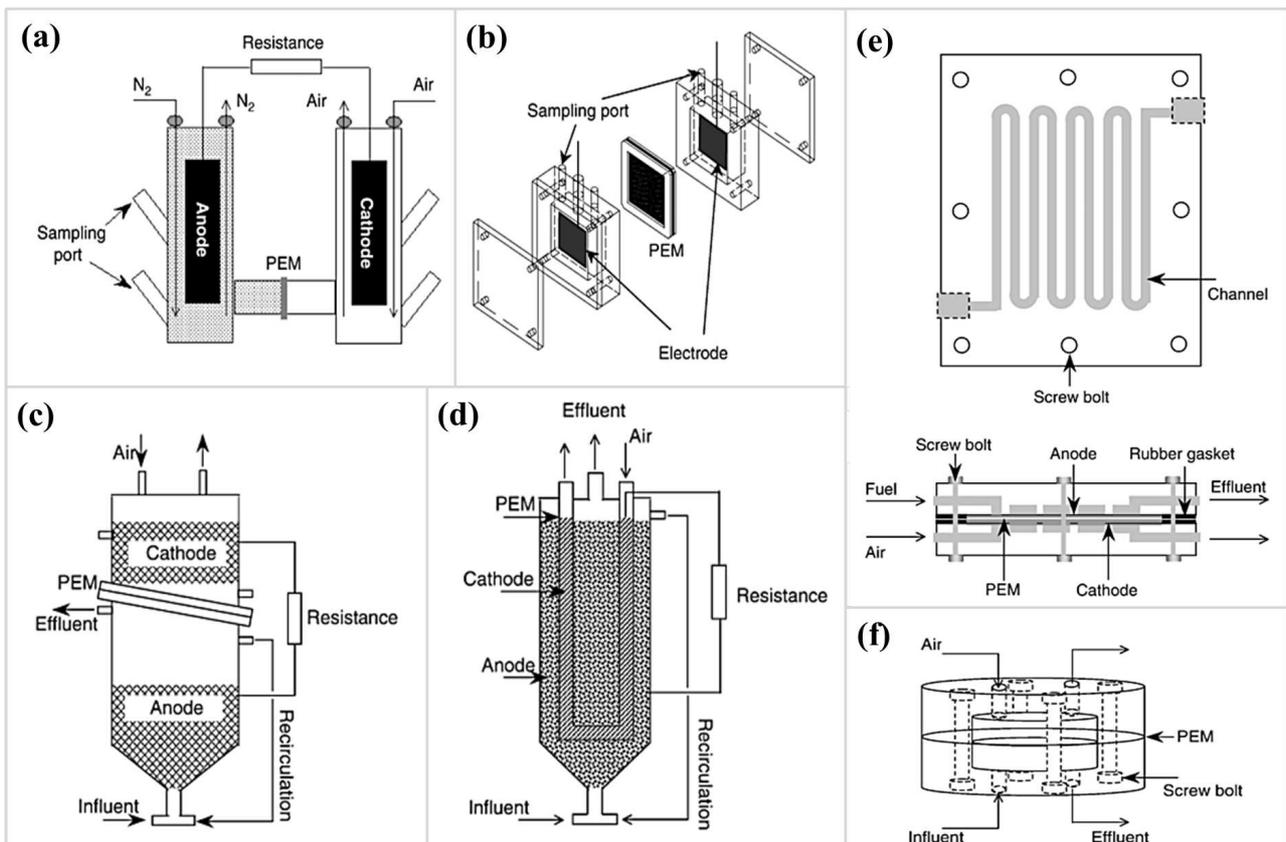


Figure 1.5 : (a) cellule de type « H » d'après (Delaney et al., 1984). (b) cellule rectangulaire d'après (Allen and Bennetto, 1993). (c) cellule à lits granulaires d'après (He et al., 2005). (d) cellule à lits granulaires et cathode interne en « U » d'après (He et al., 2006). (e) cellule plate à écoulement serpentin d'après (Min and Logan, 2004). (f) cellule miniature d'après (Ringeisen et al., 2006b). Les schémas sont adaptés de Du *et al.* (Du et al., 2007).

III.8.2. Cellule mono-compartment

L'apparition des cellules à compartiment unique est liée à l'utilisation des cathodes à air ; l'absence de catholyte rend le compartiment cathodique obsolète. En réalité, le catholyte où sont dissous les protons, diffuse à travers la membrane échangeuse (ou directement de l'anolyte pour les systèmes sans membrane) vers la cathode. La performance catalytique d'une cathode à air vis-à-vis de la réduction de O_2 est significativement plus élevée que pour l' O_2 dissous. Cette géométrie simplifiée offre également l'avantage d'une plus grande compacité et d'une plus meilleure souplesse de conception. Elle a le désavantage de générer des pertes en eau de l'anolyte par évaporation et favorise la pénétration d'oxygène dans l'anolyte qui engendre des pertes en rendement énergétique en agissant comme puits d'électrons.

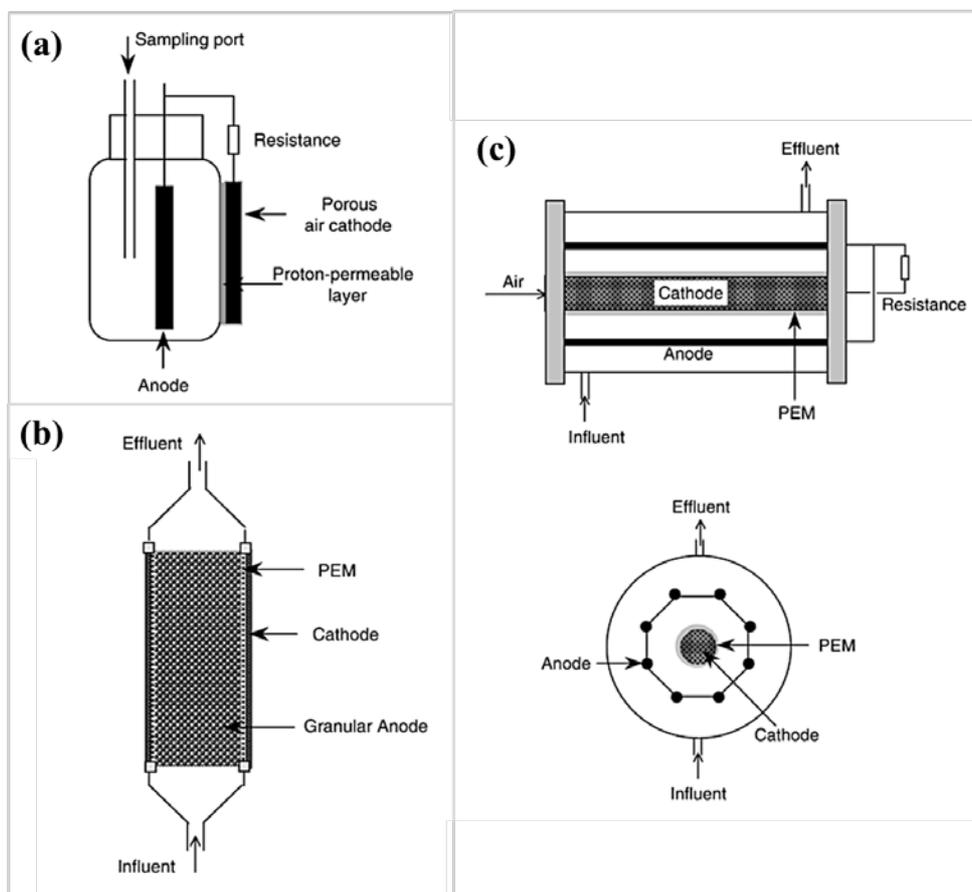


Figure 1.6 : (a) cellule mono-chambre d'après (Park and Zeikus, 2003). (b) cellule cylindrique à lit granulaire et cathode à air externe d'après (Rabaey et al., 2005b). (c) cellule cylindrique à cathode poreuse interne, d'après (Liu et al., 2004). Les figures sont adaptées de Du *et al.* (Du et al., 2007).

III.8.3. Cellules à flux traversant

Au sein d'une cellule à flux traversant l'électrolyte est mis en circulation et entre en contact de l'anode puis de la cathode. Le transport des protons ne se fait plus par diffusion à travers une séparation perméable mais par convection forcée. Cette conception permet de s'affranchir d'une membrane pour limiter les désagréments liés à son utilisation (coût élevé, cinétique de transfert limité) et ouvre de nouvelles possibilités en terme de conversion chimique (*i.e.* réaliser un abattement de la matière organique d'un effluent à l'anode puis sa dénitrification à la cathode).

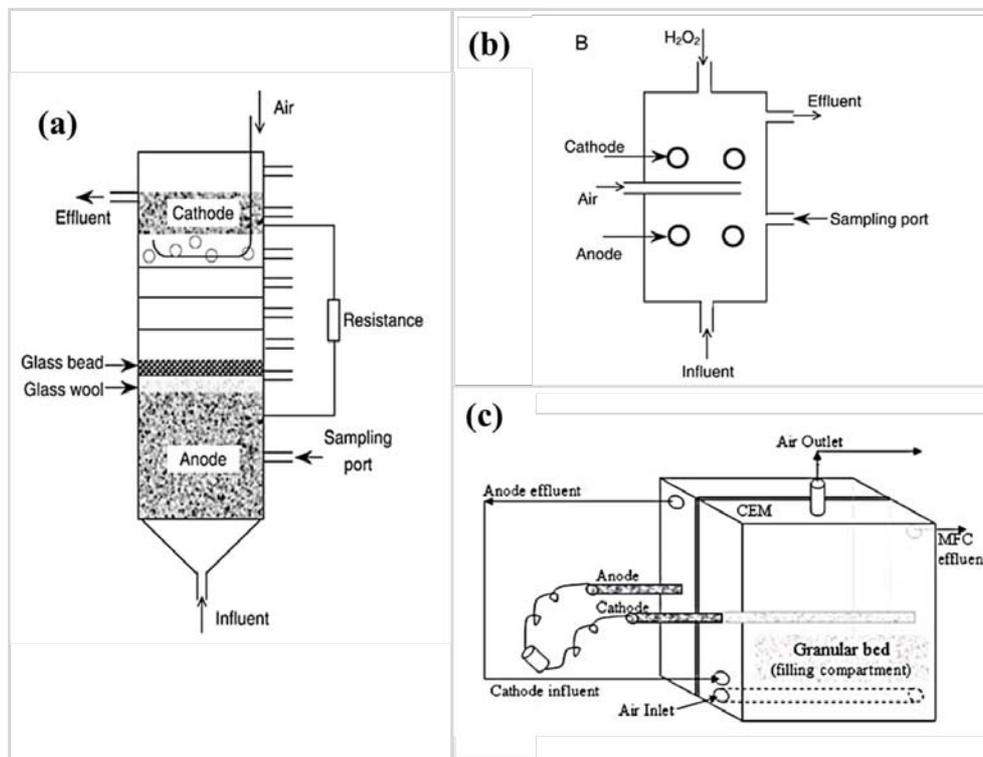


Figure 1.7 : (a) Cellule à flux traversant dont les compartiments sont séparés par de la laine de verre et des billes de verre, d'après (Jang et al., 2004). (b) Même principe que (a) dans un réacteur rectangulaire sans barrière physique entre les deux compartiments, d'après (Tartakovsky and Guiot). (c) Cellule s'apparentant à une configuration double-chambre classique avec membrane, mais dont l'anolyte est pompé vers le compartiment cathodique, d'après (Freguia et al., 2008). Les schémas (a) et (b) sont adaptés de Du. *et al.* (Du et al., 2007). Le schéma (c) est l'original tiré de (Freguia et al., 2008).

III.8.4. Empilements de cellules

On parle d'empilement lorsque plusieurs cellules sont connectées en série ou en parallèle pour augmenter le courant et/ou la tension électrique totale du système et/ou la capacité de traitement. Le problème d'inversion de polarité peut se poser pour une ou plusieurs cellules constitutives d'un empilement en série, pénalisant la production de puissance et pouvant irréversiblement endommager le biofilm (Aelterman et al., 2006; Oh and Logan, 2007; Verstraete and Aelterman, 2009).

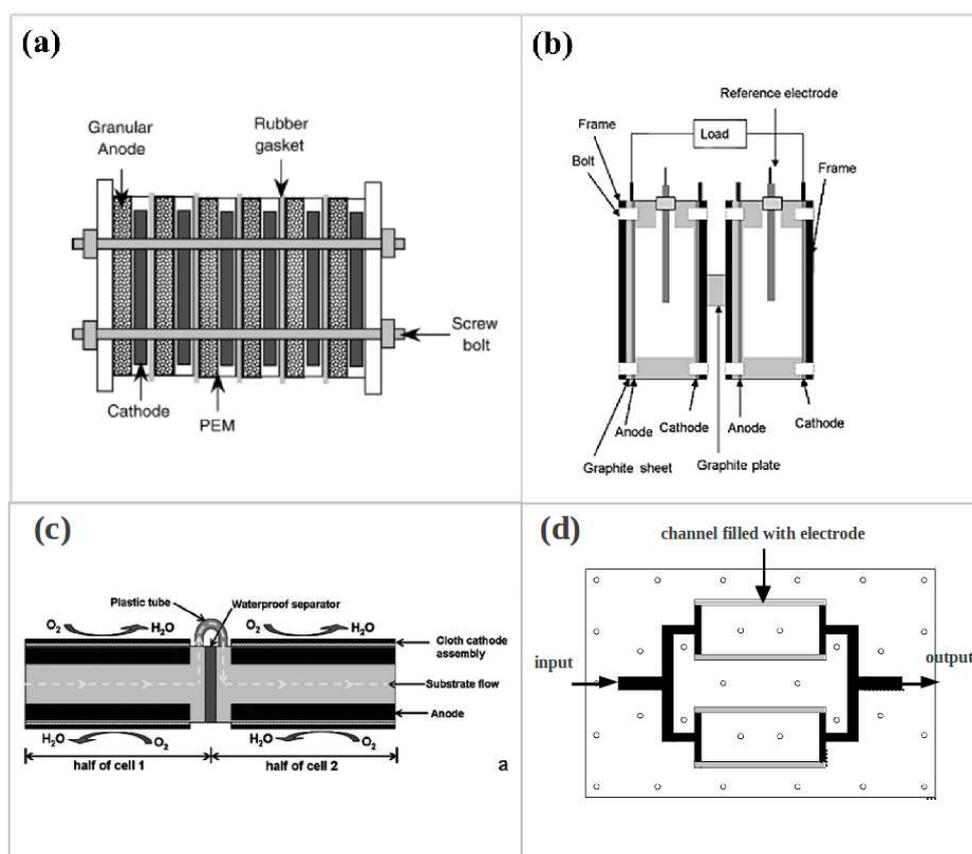


Figure 1.8 : Empilement de 6 cellules à lit granulaire, d'après (Aelterman et al., 2006). Empilement de deux cellules d'après (Oh and Logan, 2007). (c) PCM en série d'après (Zhuang et al., 2012) PCM constructive à quatre canaux en parallèle (présente étude)

Au cours de ces travaux, nous mettons en œuvre plusieurs types de géométries (double chambre, simple chambre à cathode à air) et d'alimentation (batch agité et batch avec circulation continue). En particulier, nous appliquons une conception inédite des PCM en utilisant le principe de l'approche constructive.

IV. CONCLUSION DU CHAPITRE

Nous avons abordé dans ce chapitre le contexte scientifique dans lequel s'inscrit la thématique de recherche développée dans ce mémoire. Bien qu'ayant été découverts au début du XXème siècle, les systèmes bio-électrogènes ne font l'objet d'intenses recherches que depuis une décennie environ. On retient le caractère hautement pluridisciplinaire de ce champ de recherche : le microbiologiste s'intéresse aux mécanismes mis en jeu au cours du transfert électronique entre la bactérie et l'électrode et aux taxons électroactifs ; l'électrochimiste cherche à caractériser les aspects thermodynamiques et cinétiques des réactions à biotiques et abiotiques ; le chimiste étudie la performance de divers matériaux d'électrode ou de membrane, et l'ingénieur procédés s'intéresse aux aspects de conception et de pilotage de ce procédé de valorisation électrique des eaux usées.

Chaque équipe approfondit la thématique de recherche dans laquelle elle est compétente ; biologie, biochimie, matériau, transferts, architecture... Seule une approche pluridisciplinaire concertée permettra de réaliser des ruptures techniques et scientifiques majeures sur les SBE afin de garantir le succès de leur développement futur. Le projet initiant la thématique de recherche sur les PCM au LOCIE capitalise les connaissances acquises par la communauté sur ces systèmes. Ce projet vise à apporter des solutions d'optimisation de l'architecture du système, à évaluer l'effet de divers facteurs de conception ou de pilotage sur son fonctionnement et leurs interactions, ainsi qu'à développer des méthodes de caractérisation des paramètres électrochimiques intrinsèques des systèmes.

- CHAPITRE 2 -

MATÉRIELS ET MÉTHODES

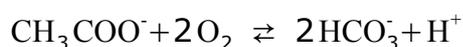
Après avoir passé en revue les fondamentaux théoriques des piles microbiennes, ce deuxième chapitre a pour objet de présenter les matériels et les méthodes mis en œuvre au cours de nos travaux. Par souci de compréhension, seuls les protocoles de caractérisation (électriques, chimiques et biologiques) des PCM qui sont communs à toutes les étapes du travail, sont renseignés dans cette partie. Les informations sur les conditions opératoires, ainsi que les détails portant sur la conception et l'instrumentation des prototypes testés seront décrits en introduction de chacun des chapitres concernés.

I. PRINCIPES FONDAMENTAUX

Cette partie est une synthèse des mécanismes thermodynamiques et électrochimiques généraux qui gouvernent la production de puissance électrique par une pile microbienne³. Le mécanisme d'ensemble est décrit par un ensemble de variables caractéristiques liées aux phénomènes physiques, chimiques et biologiques en jeu, et qui permettent de définir les limites de la conversion d'énergie par le système.

I.1. Considérations thermodynamiques

Une PCM ne peut fournir un travail (énergie électrique, chaleur) que si la réaction chimique globale est thermodynamiquement favorable. On prend l'exemple de la réaction globale dont le donneur d'électron à l'anode est l'acétate et l'accepteur d'électrons à la cathode est l'oxygène (Réaction 1)



Réaction 1

³ Cette synthèse se base sur la revue de référence « *Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology* » rédigée collégalement par B-E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schröder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, et K. Rabaey, et publiée en 2006 dans *Environmental Science and Technology*. [1]

On peut dissocier cette réaction globale en deux demi-réactions d'oxydoréduction : oxydation de l'acétate à l'anode (Réaction 2) et réduction de l'oxygène à la cathode (Réaction 3).



Le travail réversible d'une réaction est évaluée par l'enthalpie libre (ou énergie libre de Gibbs, notée $\Delta_R G$) :

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \left(\prod a_i^{v_i} \right) \quad \text{Équation 1}$$

avec :

- $\Delta_R G$: énergie libre de Gibbs de la réaction ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- $\Delta_R G^\circ$: énergie libre de Gibbs de la réaction dans les conditions standard ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- R : constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- T : température absolue (K)
- a_i : activité de l'espèce i en solution
- v_i : coefficient stoechiométrique de i ($v_i > 0$ pour les produits; $v_i < 0$ pour les réactifs)

$\Delta_R G^\circ$ est un paramètre spécifique à la réaction dans les conditions thermodynamiques standard (température = 298,15 K ; fugacité = 10^5 Pa ; activités des espèces = 1) dont la valeur est référencée dans les tables de données chimiques. Par exemple, pour la Réaction 1, $\Delta_R G^\circ$ vaut - 882,9 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ((Amend and Shock, 2001) pp. 211)

En pratique pour les procédés électrochimiques, le travail utile recherché est de nature électrique, on préférera donc parler de tension, de différence de potentiel ou de force électromotrice théorique (ΔE°) :

$$\Delta E^\circ = \Delta E^\circ - \frac{R \cdot T}{n_e \cdot F} \ln \left(\prod a_i^{v_i} \right) \quad \text{Équation 2}$$

avec

- n_e : nombre de moles d'électrons échangés par la réaction
- F : constante de Faraday : $F = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}_e^{-1}$

où ΔE° est la différence de potentiel standard de la réaction.

$$\Delta E^\circ = \frac{-\Delta_R G^\circ}{n_e \cdot F} \quad \text{Équation 3}$$

La valeur de ΔE° est positive lorsque la réaction est thermodynamiquement favorable, c'est à dire dans le cas où elle produit de l'énergie.

La Réaction 2 à l'anode et la Réaction 3 à la cathode disposent également de potentiels standards E°_{anode} et $E^\circ_{cathode}$ tabulés. L'Équation 2 appliquée aux demi-réactions donne la relation de Nernst (Équations 4 et 5) qui permet de calculer les potentiels d'équilibres apparent $E^{\circ'}_{anode}$ et $E^{\circ'}_{cathode}$ dans nos conditions expérimentales, en approchant les activités chimique des espèces à leur concentration en solution.

$$E^{\circ'}_{anode} = E^\circ_{anode} + \frac{R \cdot T}{8 \cdot F} \ln \left(\frac{[\text{HCO}_3^-]^2 \cdot [\text{H}^+]^9}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \right) \quad \text{Équation 4}$$

avec :

$$E^\circ_{anode} = +0,187 \text{ V (d'après (Logan et al., 2006))}$$

$$E^{\circ'}_{cathode} = E^\circ_{cathode} + \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \ln \left(\frac{[\text{O}_2] \cdot [\text{H}^+]^8}{1} \right) \quad \text{Équation 5}$$

avec :

$$E^\circ_{cathode} = +1,229 \text{ V (d'après (Logan et al., 2006))}$$

On remarquera que

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{cathode} - E^\circ_{anode} \quad \text{Équation 6}$$

Pour la Réaction 1, peut donc calculer la différence de potentiel standard à l'équilibre ΔE° , qui est la tension maximale théorique que l'on peut obtenir aux bornes du réacteur.

$$\Delta E^\circ = 1,229 - 0,187 = 1,040 \text{ V}$$

En posant des conditions en concentration proches de celles que l'on va rencontrer on peut évaluer $E^{\circ'}_{anode}$ et $E^{\circ'}_{cathode}$ et leurs sensibilités par rapport aux concentrations des espèces, en particulier aux protons H^+ .

		pH = 6	pH = 7	pH = 8
$E^{0'}_{anode}$		- 0,225 V	- 0,291 V	- 0,358 V
$E^{0'}_{cathode}$	$[O_2] = 0,25 \text{ mM}^a$	+ 0,821 V	+ 0,761 V	+ 0,703 V
	$P_{O_2} = 0,2^b$	+ 0,863 V	+ 0,804 V	+ 0,745 V

Tableau 2.1: Valeurs des potentiels d'équilibre théorique de l'anode et de la cathode en fonction du pH et de la concentration d'oxygène à la cathode. Le pH est un paramètre très sensible sur les potentiels d'équilibres. L'influence de la concentration en acétate et en carbonate sur le potentiel d'équilibre de l'anode apparaît largement négligeable devant le pH sur la gamme considérée (1 - 20 mM). ^a: O₂ dissous en concentration à saturation pour une cathode aqueuse ; ^b : pression partielle d'O₂ dans l'atmosphère pour une cathode à air.

En conditions expérimentales réelles, on mesure une différence de potentiel aux bornes de la cellule en circuit ouvert (*OCV* pour Open Circuit Voltage). De la même manière, on mesure en pratique un potentiel d'abandon de l'électrode en circuit ouvert (E_{0_anode} et $E_{0_cathode}$) et un potentiel d'électrode en fonctionnement (E_{anode} et $E_{cathode}$) qui seront différents de E^0 . L'écart entre E_0 et E est appelé surtension (symbole η) dont les diverses origines sont expliquées en section b. du présent chapitre.

Surtension anodique ($> 0 \text{ V}$)

$$\eta_{anode} = E_{anode} - E_{0_anode}$$

Équation 7

Surtension cathodique ($< 0 \text{ V}$)

$$\eta_{cathode} = E_{cathode} - E_{0_cathode}$$

Équation 8

Surtension totale ($> 0 \text{ V}$)

$$\eta = \eta_{anode} - \eta_{cathode} = E_{cell} - OCV$$

Équation 9

I.2. Détermination des efficacités de conversion

Pour quantifier la performance globale du système en terme de conversion de la matière organique, on utilise principalement trois facteurs de rendement : le rendement faradique, le rendement énergétique et le rendement d'épuration.

I.2.1. Rendement faradique

Le rendement faradique (ϵ_{farad}) quantifie le taux de conversion de la matière organique en électrons à l'anode. Il s'agit du rapport entre la quantité de coulombs effectivement récupérés sous forme de courant électrique et le stock théorique de coulombs issus de l'oxydation totale du substrat (par la Réaction 2, l'oxydation d'une mole d'acétate libre $n_e = 8$ moles d'électrons). Pour les milieux complexes comprenant plusieurs substrats, on dose le substrat en terme de Demande Chimique en Oxygène (DCO) qui correspond à la quantité d'oxygène théorique nécessaire à l'oxydation du substrat.

$$\epsilon_{farad} = \frac{\int_{t_0}^t i(t) \cdot dt}{F \cdot n_e \cdot \Delta[S] \cdot V_{analyte}} = \frac{\int_{t_0}^t i(t) \cdot dt}{4 \cdot F \cdot \Delta DCO \cdot V_{analyte}} \quad \text{Équation 10}$$

avec

- $i(t)$: courant produit à l'instant t (A)
- F : constante de Faraday
- n_e : nombre de moles d'électrons issues de l'oxydation d'une mole de substrat (mol_e)
- $\Delta[S]$: variation de la concentration en substrat entre t_0 et t ($mol_S \cdot L^{-1}$)
- ΔDCO : variation de la concentration en DCO entre t_0 et t ($mol_{O_2} \cdot L^{-1}$)
- $V_{analyte}$: volume de l'analyte (L)

I.2.2. Rendement énergétique

Le rendement faradique est en rendement matière (en nombre d'électrons) qui ne rend pas compte de leur énergie. On définit le rendement énergétique comme le rapport entre l'énergie produite par la cellule et l'enthalpie standard de combustion du substrat ($\Delta_c H_S^\circ$).

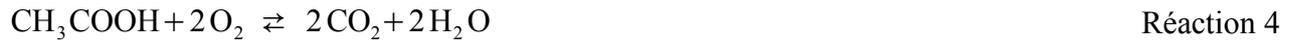
$$\epsilon_{en} = \frac{\int_{t_0}^t E_{cell}(t) \cdot i(t) \cdot dt}{\Delta_c H_S^\circ \cdot n_{S_{ajouté}}}$$

Équation 11

avec

E_{cell} : tension aux bornes de la cellule (V)
 $\Delta_c H_S^\circ$: enthalpie standard de combustion du substrat ($J.mol^{-1}$)
 $n_{S_{ajouté}}$: quantité de substrat apporté initialement (mol)

La réaction de combustion de l'acétate s'écrit



L'enthalpie standard de combustion de l'acétate se calcule à partir des enthalpies standard de formation ($\Delta_f H_S^\circ$) des réactifs et des produits d'après l'Équation 12.

$$\Delta_c H_S^\circ = \sum v_i \cdot \Delta_f H_S^\circ$$

Équation 12

avec

v_i : coefficient stoechiométrique de i ($v_i > 0$ pour les produits; $v_i < 0$ pour les réactifs)
pour la Réaction 4

d'où

$$\Delta_c H_{acétate}^\circ = 2 \times \Delta_f H_{CO_2}^\circ + 2 \times \Delta_f H_{H_2O}^\circ - \Delta_f H_{CH_3COOH}^\circ - 2 \times \Delta_f H_{O_2}^\circ$$

Équation 13

$$\Delta_c H_{acétate}^\circ = -874,16 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

avec

$\Delta_f H_{CO_2}^\circ = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ((David R. Lide, 1993) section 5-24)
 $\Delta_f H_{H_2O}^\circ = -285,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ((David R. Lide, 1993) section 5-2)
 $\Delta_f H_{CH_3COOH}^\circ = -484,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ((David R. Lide, 1993) section 5-28)
 $\Delta_f H_{O_2}^\circ = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ((David R. Lide, 1993) section 5-20)

I.2.3. Rendement de consommation du substrat

Le rendement d'épuration évalue la part de substrat consommé à l'instant t :

$$\epsilon_{ep} = \frac{[S]_{initial} - [S]_t}{[S]_{initial}}$$

Équation 14

avec :

$[S]$ concentration en substrat ($mol.L^{-1}$)

II. PROTOCOLES DE CARACTÉRISATION

Cette partie regroupe l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées pour mesurer les paramètres de fonctionnement afin d'établir des comparaisons entre différentes conditions opératoires.

II.1. Techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques font intervenir essentiellement trois grandeurs (ou une fonction qui en dérive, par exemple l'impédance) qui sont le courant, le potentiel et le temps. Pour caractériser et comparer les paramètres de fonctionnement de chaque réacteur, trois types de techniques électrochimiques ont été mis en œuvre : la chronopotentiométrie (à résistance fixe), la voltamétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Dans chaque cas, on distingue quatre types d'électrodes : l'électrode de travail en potentiel (WE) l'électrode de travail en courant (S), l'électrode de référence (REF) dont le potentiel électrochimique est fixe et connu et la contre électrode (CE). On définit la tension comme la différence de potentiel entre WE et CE et le potentiel comme la différence de potentiel entre WE et REF. Le courant est mesuré entre S et CE.

II.1.1. Tension de la pile sous résistance fixe

Si l'on impose la résistance entre l'anode et cathode d'une pile, le courant i et la tension E_{cell} varient librement au cours du temps (t), mais le rapport E_{cell}/i est maintenu constant. On trace la courbe $E_{cell} = f(t)$ qui témoigne de l'évolution de l'activité du réacteur.

L'acquisition et le stockage des données de tension sont assurés par une centrale d'acquisition HP Agilent 34970A de $1G\Omega$ d'impédance d'entrée, équipée d'une carte multiplexeur 20 voies (*HP Agilent 34901A*), reliée à un ordinateur PC via un bus GPIB RS-232 (Figure 2.1). Pour la partie logiciel, le programme BenchLink Data Logger 3 Version 4.2 est utilisé pour visualiser et traiter les données.

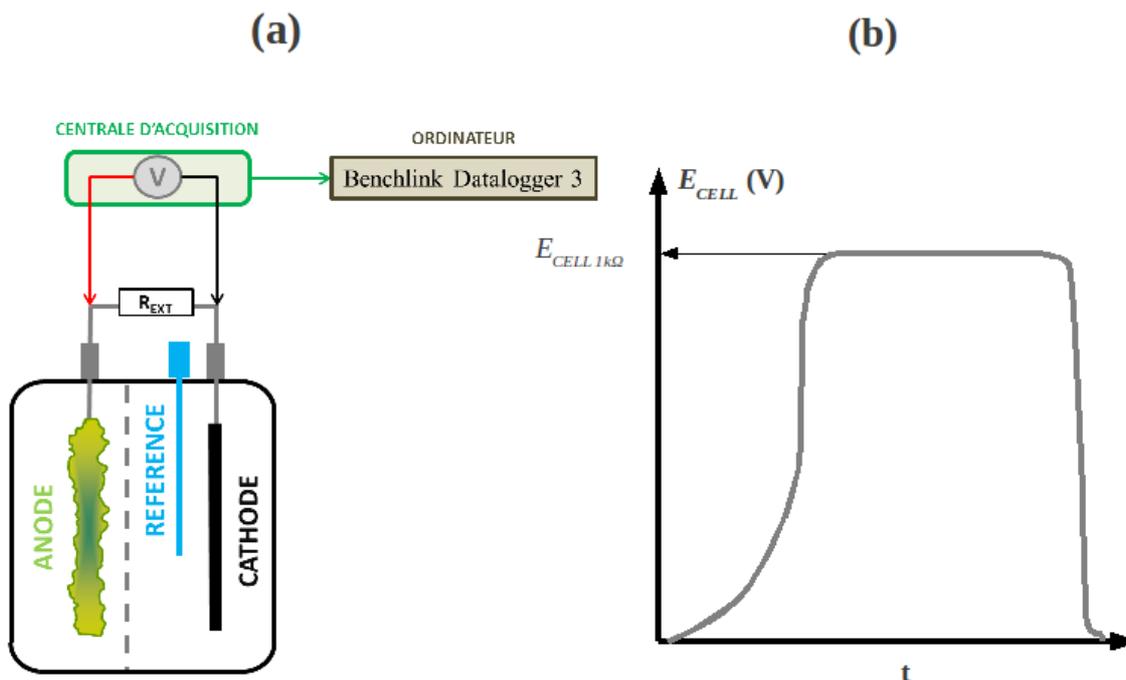


Figure 2.1 : (a) Schéma du montage pour mesurer la tension (b) Exemple de courbe $E_{CELL} = f(t)$

II.1.2. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une technique couramment utilisée pour obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur les réactions électrochimiques tels que les potentiels d'équilibre, les courants d'oxydoréduction ou les constantes d'équilibre des réactions. La technique consiste à faire varier linéairement entre une limite haute et une limite basse le potentiel d'une électrode ou la tension d'une cellule et à mesurer la valeur de la réponse correspondante en courant. L'aspect cyclique implique que la variation de potentiel ou de tension soit effectuée au moins une fois dans chaque sens. On distingue deux types de voltammétries.

a. Voltammétrie sur une électrode

Il s'agit d'établir le profil courant-potentiel d'une électrode seule (anode ou cathode), indépendamment du système dans lequel elle fonctionne. Les caractéristiques du profil obtenu dépendent de plusieurs facteurs, intrinsèques ou extrinsèques, parmi lesquels la cinétique des réactions d'oxydoréduction, la réactivité des composés chimiques électroactifs ou la vitesse de balayage en tension.

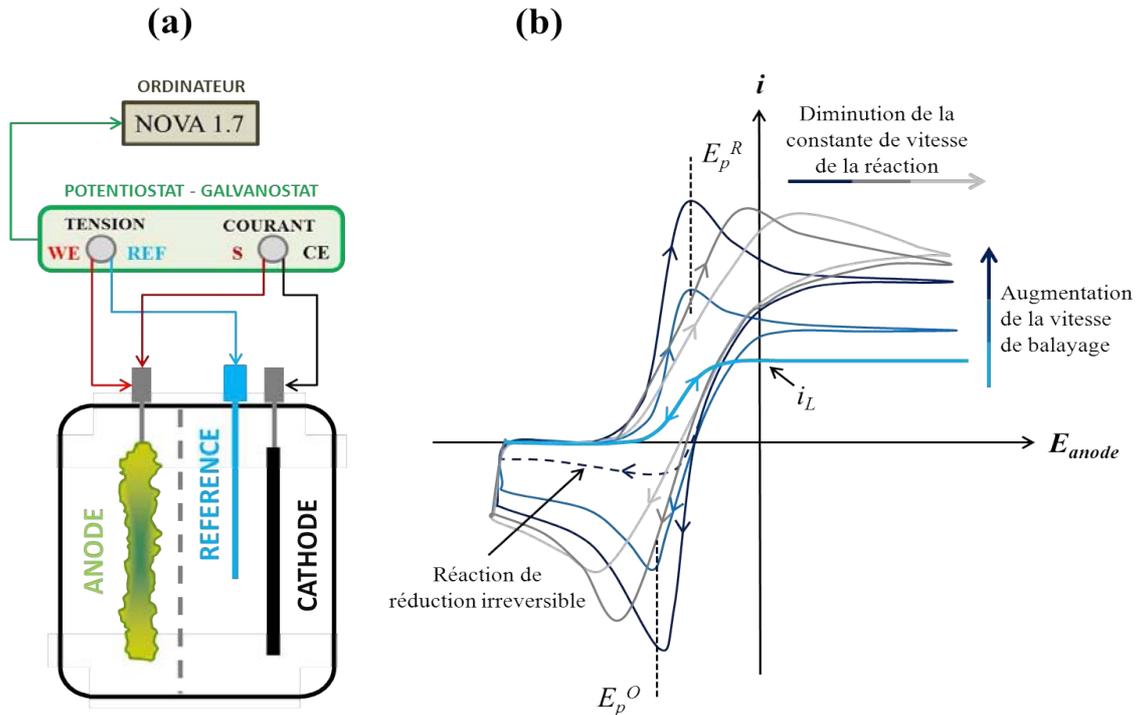


Figure 2.2 : (a) Schéma du montage pour une mesure de voltamétrie cyclique anodique ; (b) Exemples de voltammogrammes pour différentes vitesses de balayage et cinétiques de réaction. E_p^R et E_p^O sont respectivement les valeurs du potentiel du pic de réduction et d'oxydation. La valeur moyenne $(E_p^R - E_p^O)/2$ est constante : il s'agit du potentiel d'équilibre de Nernst E_0' de la réaction : plus il est faible, plus l'anode est considérée comme efficace. i_L est le courant catalytique limite que peut produire l'anode.

L'allure du voltammogramme (Figure 2.2) peut être rationalisée en considérant l'effet du potentiel sur le transfert des électrons entre le composé et l'électrode. Si la vitesse de balayage est faible (sigmoïde en gras sur la Figure 2.2.b) devant la cinétique de transfert de charges, un équilibre s'établit à la surface de l'électrode comme prédit par la thermodynamique (Équations 4 et 5). A forte vitesse de balayage, l'équilibre n'a pas le temps d'atteindre un régime stabilisé ; le courant augmente avec l'augmentation du potentiel, et consomme de plus en plus de réactif. Le pic de courant se manifeste dès lors que la limite de diffusion est atteinte : le flux de réactif atteignant la surface de l'électrode n'est alors plus suffisant pour maintenir ce courant élevé. On constate alors une chute du courant qui ne dépend plus du potentiel mais du temps. Cette décroissance est similaire au comportement décrit par l'équation de Cottrell (Équation 15). Le courant se stabilise à la valeur i_L , courant limite (*i.e.* maximal) que peut produire l'anode.

$$I_{(t)} = n_e \cdot F \cdot A \cdot C_i \cdot \sqrt{\frac{D_i}{\pi \cdot t}}$$

avec

- $I_{(t)}$: courant (A)
- t : temps (s)
- n_e : nombre de moles d'électrons échangés (mol)
- F : constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$)
- A : surface de l'électrode (m^2)
- C_i : concentration interfaciale du réactif i (mol.m^{-3})
- D_i : coefficient de diffusion de réactif i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

b. Voltammétrie entre l'anode et la cathode du réacteur

Il s'agit dans ce cas d'établir la courbe caractéristique tension-courant, communément appelée courbe de polarisation, illustrant le comportement électrochimique du système. On extrait quatre principaux paramètres de performance : la tension en circuit ouvert (OCV), le courant en court-circuit (i_{cc}), la puissance maximale (P_{MAX}) et la résistance interne du système (R_{INT}).

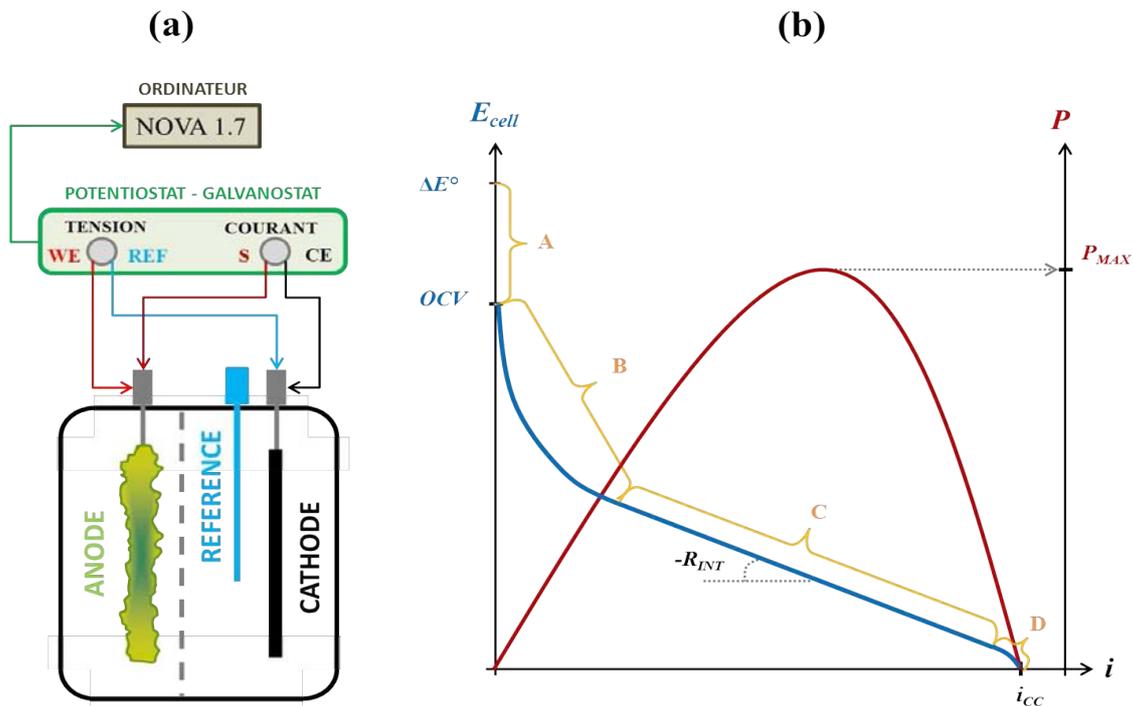


Figure 2.3 : (a) schéma du montage pour la mesure ; (b) exemple de courbe de polarisation (tension et puissance en fonction du courant) : la puissance le du produit de E_{cell} par i .

Typiquement, la courbe de polarisation (Figure 2.3) comporte quatre zones montrant les pertes d'irréversibilité et les pertes liées aux courants internes (A), des pertes d'activation (B), des pertes ohmiques et de transfert de charge (C) et des pertes de diffusion (D).

i. Pertes liée aux courants internes

Les courants internes (ou *crossing-over*) ont pour effet de diminuer les potentiels d'abandon, donc la tension en circuit ouvert de la pile (*OCV*) par rapport à la valeur théorique donnée par la thermodynamique E_0 . L'origine de cet effet provient de la combinaison entre la perméabilité de la membrane à d'autres espèces électroactives (oxydants, réducteurs et électrons) et le manque de sélectivité chimique des électrodes, capables de catalyser des réactions parasites, conduisant à l'apparition d'un potentiel mixte (Figure 2.4). L'écart entre le potentiel apparent et le potentiel mixte donne une indication de performance liée à la sélectivité électrochimique intrinsèque du système.

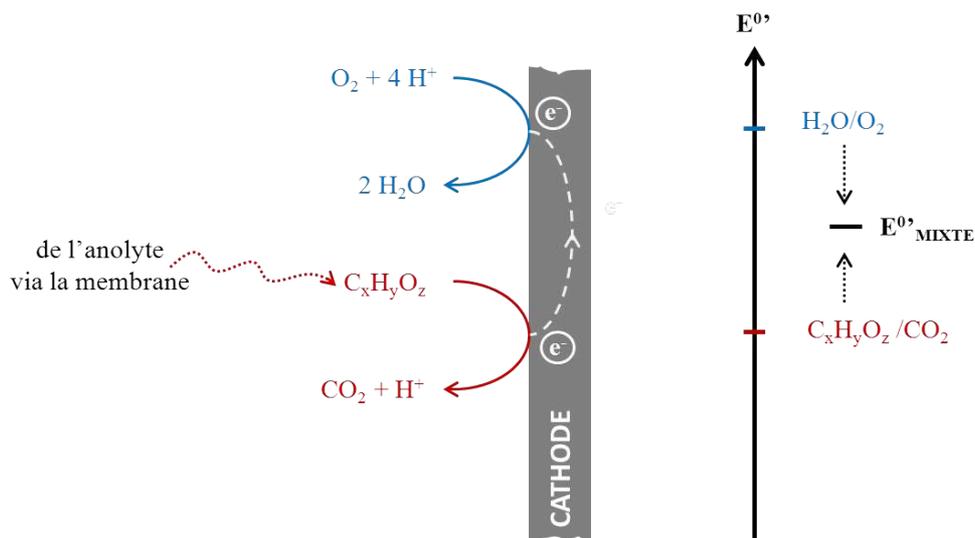


Figure 2.4: Illustration du principe des courants internes (ici, diffusion de matière organique vers la cathode) aboutissant à un potentiel d'abandon mixte.

ii. Pertes d'activation

L'allure de la courbe dans la zone des surtensions d'activation est liée aux cinétiques des réactions électrochimiques, elles-mêmes dépendantes de l'efficacité catalytique des électrodes. Pour la cathode, l'allure de la courbe de polarisation d'activation peut être analysée de manière conventionnelle par la méthode de Tafel, à condition de connaître l'évolution des potentiels de chacune des électrodes. En effet, pour une surtension élevée en valeur absolue et dans l'hypothèse où le transfert de matière n'est pas limitant ($C_O = C_O^*$ et $C_R = C_R^*$), l'équation de Butler-Volmer (Équation 16) présente une forme simplifiée, appelée équation de Tafel (Équation 17 pour une surtension anodique, Équation 18 pour une surtension cathodique). Ces équations permettent d'évaluer le coefficient de transfert de charge (α). Si l'état de transition du complexe activé est exactement entre la forme oxydée et la forme réduite, $\alpha = 0,5$. Si l'état de transition est proche de la forme réduite $\alpha < 0,5$, à l'inverse, si l'état de transition est proche de la forme oxydée $\alpha > 0,5$.

$$i = i_0 \cdot \left[\frac{C_O}{C_O^*} \cdot \exp\left(\alpha \frac{n_e \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) - \frac{C_R}{C_R^*} \cdot \exp\left(-(\mathbf{1} - \alpha) \frac{n_e \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \right] \quad \text{Équation 16}$$

avec :

- i_0 : densité de courant d'échange à l'équilibre ($E_{cell} = OCV$)
- C_O : concentration en oxydant à la surface de l'électrode
- C_O^* : concentration en oxydant dans l'électrolyte
- C_R : concentration en réducteur à la surface de l'électrode
- C_R^* : concentration en réducteur dans l'électrolyte
- α : coefficient de transfert de charge
- n : nombre stœchiométrique d'électrons intervenant dans la réaction
- F : constante de Faraday
- R : constante des gaz parfaits
- T : température absolue
- η : surtension totale : $\eta = E_{cell} - OCV$

$$\ln(i) = \frac{(\alpha) \cdot n_e \cdot F}{R \cdot T} \cdot (\eta_{anode}) + \ln(i_0) \quad \text{Équation 17}$$

avec :

- η_{anode} : surtension de l'anode ($\eta_{anode} = E_{anode} - E_{0_anode}$)

$$\ln(-i) = \frac{(\mathbf{1} - \alpha) \cdot n_e \cdot F}{R \cdot T} \cdot (-\eta_{cathode}) - \ln(i_0) \quad \text{Équation 18}$$

avec :

- $\eta_{cathode}$: surtension de la cathode ($\eta_{cathode} = E_{cathode} - E_{0_cathode}$)

iii. Pertes liée à la chute ohmique et au transfert de charge

La chute ohmique est la conséquence de la résistance (i) du flux d'électrons à travers les électrodes et (ii) du flux des ions à travers l'électrolyte et la membrane. Ces deux phénomènes qui déterminent le comportement électrique du système dans cette zone obéissent à la loi d'Ohm (Équation 19) d'où la linéarité de la courbe. La pente de ce segment correspond à la résistance interne (R_{INT}) du réacteur comprenant donc les résistances électriques (liées aux contacts et à la conductance des électrodes) et les résistances ioniques (liées à la conductivité de la membrane et de l'électrolyte).

$$\Delta E_{CELL} = R_{INT} \cdot \Delta i \quad \text{Équation 19}$$

iv. Surtension de concentration

La polarisation de concentration illustre une limitation du transfert massique des réactifs ou de produits réactionnels de ou vers la surface active de l'électrode. Ce flux limite correspond à la cinétique de l'étape de transfert limitante de l'ensemble du processus réactionnel. A priori, on ne connaît pas la nature de cette étape limitante (cinétique catalytique, cinétique d'absorption ou cinétique de diffusion).

II.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

L'impédance est une mesure de l'aptitude d'un système électrique à s'opposer au flux d'électrons. D'un point de vue électrique, un système électrochimique peut être considéré comme un circuit électrique équivalent comprenant des éléments capacitifs, résistif et inductifs prenant en compte les phénomènes physiques qui s'y déroulent. L'un des objectifs de la spectroscopie d'impédance électrochimique est d'aboutir à cette modélisation électrique du système.

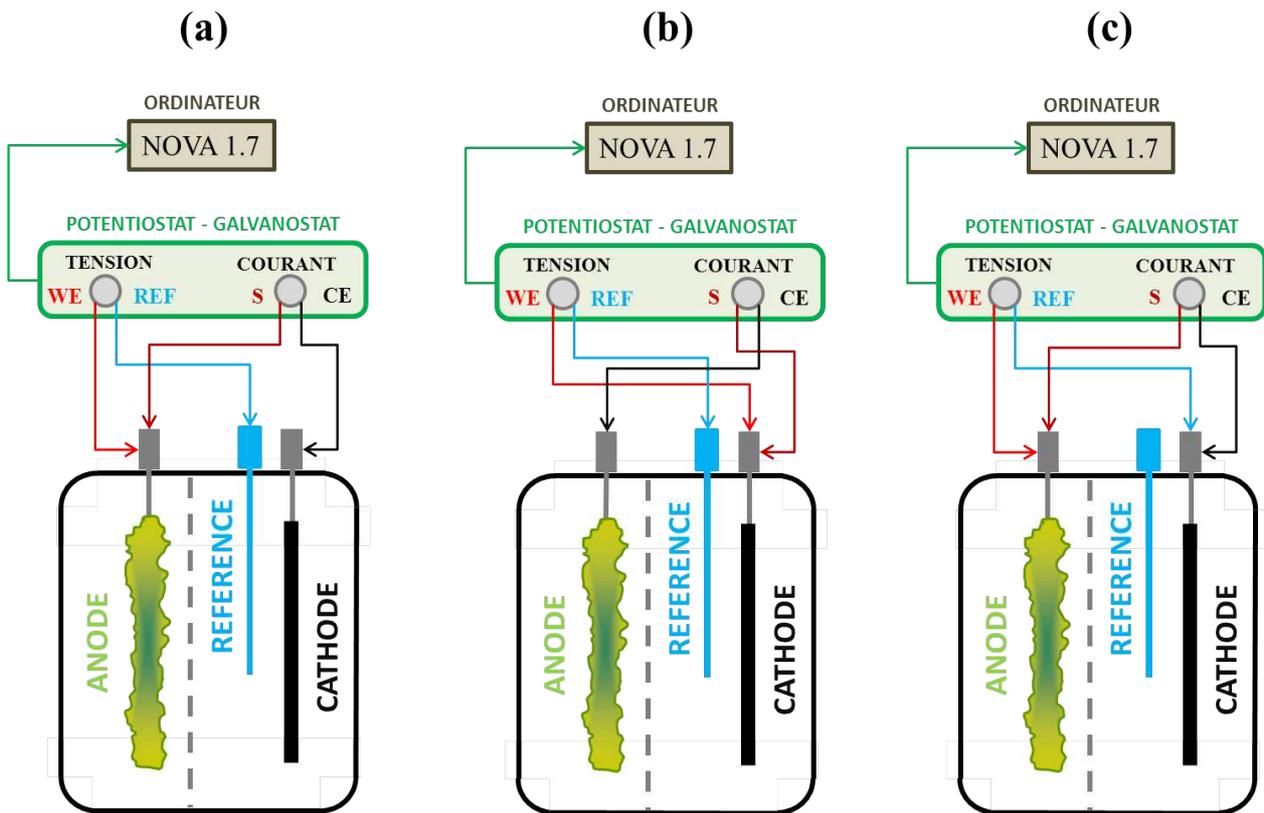


Figure 2.5: Schéma du montage pour les mesures d'impédance de l'anode (a), de la cathode (b), de la cellule (c).

Nous utilisons un potentiostat/galvanostat Metrohm™ AUTOLAB PGSTAT128N couplé au logiciel NOVA 1.7. L'impédance électrochimique est mesurée en appliquant un potentiel d'excitation périodique à une électrode ou à la cellule, et en mesurant le courant induit. Dans le cas où le potentiel d'excitation est de forme sinusoïdale, de fréquence f et d'amplitude E_0 , l'expression du potentiel au cours du temps ($E(t)$) s'écrit :

$$E(t) = E_0 \cdot \sin(2\pi f \cdot t) \quad \text{Équation 20}$$

avec :

- E_0 : amplitude du signal (V)
- f : fréquence du signal (s^{-1})
- t : temps (s)

Le courant induit $I(t)$ peut présenter un décalage de phase (Φ) et une différence d'amplitude par rapport au signal d'excitation (I_0) (Équation 21).

$$I_{(t)} = I_0 \cdot \sin(2 \pi f \cdot t + \Phi) \quad \text{Équation 21}$$

avec :

I_0 : amplitude du signal (A)
 f : fréquence du signal (s^{-1})
 t : temps (s)
 Φ : décalage de phase(rad)

Une expression analogue à la loi d'Ohm permet de calculer l'impédance du système (Équation 22), exprimée en terme d'impédance (Z_0) et de décalage de phase (Φ) :

$$Z = \frac{E_{(t)}}{I_{(t)}} = \frac{E_0 \cdot \sin(2 \pi f \cdot t)}{I_0 \cdot \sin(2 \pi f \cdot t + \Phi)} = Z_0 \cdot \frac{\sin(2 \pi f \cdot t)}{\sin(2 \pi f \cdot t + \Phi)} \quad \text{Équation 22}$$

Ou encore, exprimée sous sa forme complexe (avec $\omega = 2 \pi f$, la pulsation du signal) :

$$Z_\omega = Z_0 \cdot (\cos(\Phi) + j \cdot \sin(\Phi)) \quad \text{Équation 23}$$

avec :

j : imaginaire : $j = (-1)^{1/2}$

L'expression de $Z\omega$ est ainsi composée d'une partie réelle (couramment annotée Z') et d'une partie imaginaire (couramment annotée Z''). Si la partie réelle est représentée en abscisse et la partie imaginaire en ordonnée, on obtient la représentation de Nyquist (Figure 2.6, a) dont la forme est caractéristique des phénomènes électrochimiques.

La représentation de Nyquist ne permet pas de voir la dimension fréquentielle. Une autre présentation graphique classique est le diagramme de Bode (Figure 2.6, b et c) avec en abscisse la fréquence (ou la pulsation) en échelle logarithmique, et en ordonnée la valeur absolue de l'impédance ($|Z_0|$) en échelle logarithmique et le décalage de phase (Φ).

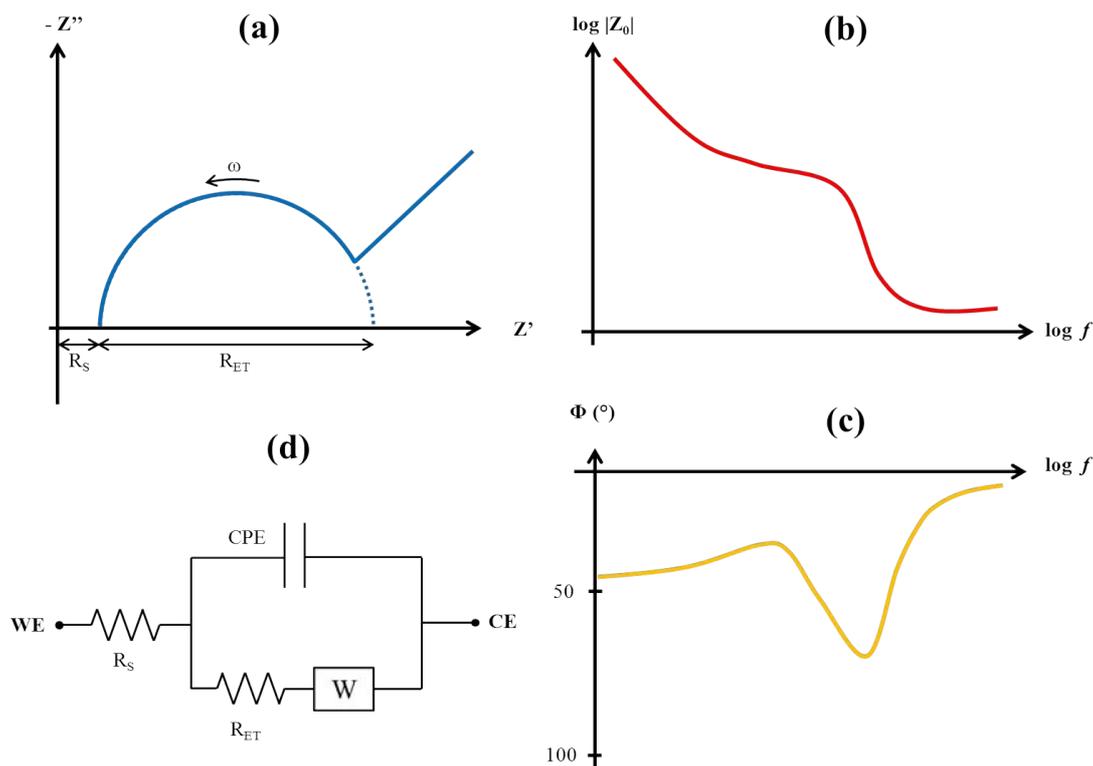


Figure 2.6: Exemple de diagrammes de Nyquist (a) et de Bode (b) et (c) ainsi que d'un circuit électrique équivalent correspondant à l'allure des signaux. Les courbes et ce circuit équivalent sont typiques d'une cellule électrochimique contrôlée par la cinétique et la diffusion.

Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique sont analysés en modélisant un circuit électrique équivalent (Figure 2.6.d). La plupart de éléments du modèle sont des composants électriques, listés dans le Tableau 2.2, associés en série ou en parallèle.

Éléments équivalents	Impédance
R (Résistance pure)	$Z_R = R$
L (Inductance)	$Z_L = j \cdot \omega \cdot L$
C (Capacitance idéale)	$Z_C = \frac{1}{C \cdot j \omega}$
CPE (Élément à phase constante \approx capacitance non idéale)	$Z_Q = \frac{1}{Y_0 \cdot (j \omega)^N}$
W (Warburg semi-infinie = élément de diffusion d'épaisseur infinie)	$Z_W = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}$
O (Warburg finie = élément de diffusion d'épaisseur finie)	$Z_W = \left(\frac{\tanh(B \sqrt{j \omega})}{Y_0 \sqrt{j \omega}} \right)$

Tableau 2.2: Liste des éléments utilisés pour la modélisation des circuits équivalents.

A haute fréquence, les phénomènes rapides sont sollicités (transferts électroniques, transferts de charges) tandis qu'à basse fréquence, ce sont les processus lents (phénomènes de diffusion, d'adsorption, cinétiques réactionnelles). Couplée à la mesure, la modélisation permet de discriminer et quantifier les phénomènes biochimiques, physiques et mécanistiques ayant cours au sein des PCM. En la combinant avec les méthodes décrites par ailleurs dans ce chapitre, la spectroscopie d'impédance permet d'évaluer de multiples paramètres de fonctionnement électrique (contacts électriques, double-couche électrique...), électrochimiques (diffusion, transferts de charges, cinétiques, courants d'échange...), biologiques (évolution temporelle du biofilm, comportement biochimique, catalyse, biofouling...) ou physico-chimiques (surfaces active réelles, conductivité de l'électrolyte, conductivité de la membrane...).

i. Résistance des électrodes, de l'électrolyte et de la membrane

La résistance série (élément R_s , Figure 2.7) rend compte des résistances des électrodes, des contacts et des électrolytes. La résistance de l'électrolyte (Équation 24) dépend de la concentration ionique, de la nature des ions présents, de la température et de l'aire de la surface d'échange considérée.

$$R_e = \frac{l_e}{\sigma_e \cdot A_e} \quad \text{Équation 24}$$

avec
 l : épaisseur d'électrolyte (m)
 σ_e : conductivité de la solution ($S.m^{-1}$)
 A_e : aire de la surface d'échange (m^2)

Au sein d'un système réel, le flux de charge n'est pas uniforme à travers la surface considérée. L'aspect géométrique lié au paramètre A_e est donc une problématique car le cheminement des charges et la "géométrie" de l'électrolyte dans lequel elles transitent est difficile à déterminer. Les données expérimentales de SIE, couplées à un modèle électrique, permettent d'évaluer la résistance de la solution en s'épargnant des hypothèses incertaines sur la surface d'échange.

Si la contre électrode est située de l'autre côté de la membrane échangeuse, la résistance série R_s prend alors en compte la résistance de la membrane et de l'électrolyte dans lequel elle est immergée.

ii. Capacitance de double-couche (Helmotz et Gouy-Chapman)

À l'interface immédiate de l'électrode chargée et de l'électrolyte se trouve une couche de solvant adsorbée en surface – la couche de Helmotz - puis de contre ions solvatés – la couche de Gouy-Chapman (Figure 2.7). Cette double couche est assimilée à un élément à phase constante dont la capacitance peut être mesurée par SIE. La valeur de cette capacitance dépend du potentiel de l'électrode, de la température, de la concentration ionique de l'électrolyte, du type d'ions, de la présence de couches d'oxydes, de la rugosité de l'électrode et de la présence d'impuretés, *etc.*

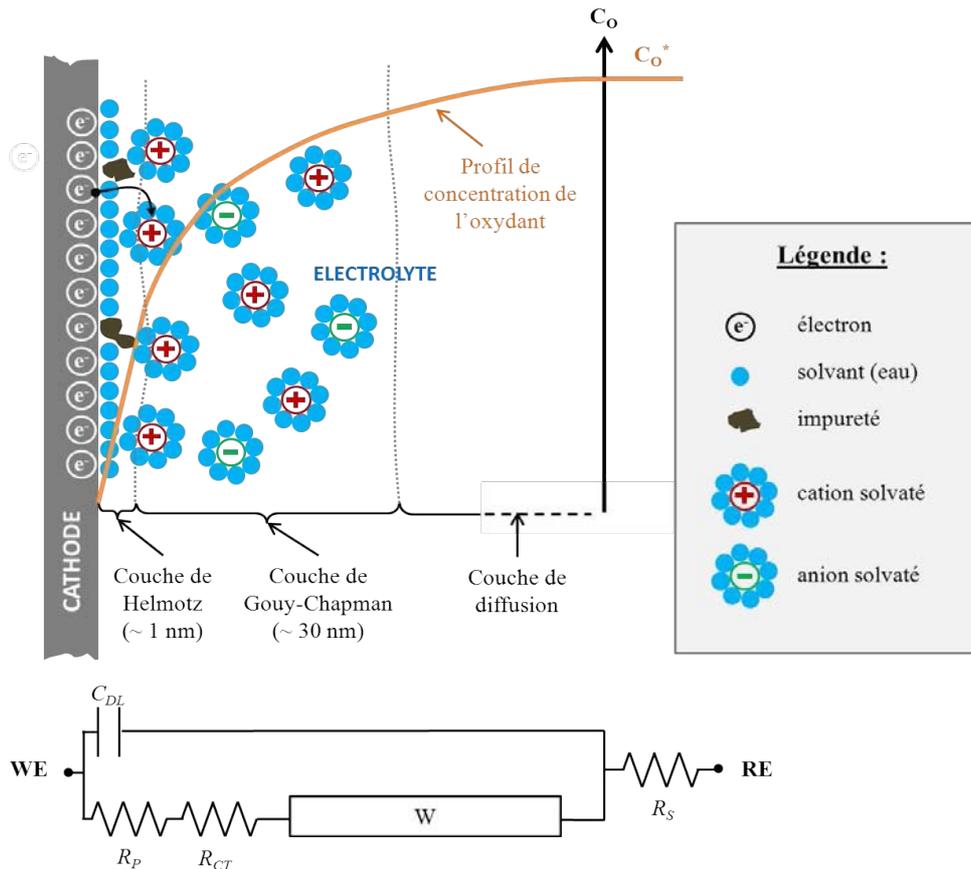


Figure 2.7: Représentation schématique des différentes interfaces entre l'électrode (cathode) et l'électrolyte et leurs propriétés électriques (circuit équivalent en bas). C_{DL} : capacité de double-couche ; R_p : résistance de polarisation ; R_{CT} : résistance au transfert de charge ; W : Element Warburg, prenant en compte le phénomène de diffusion ; R_s : Résistance série

iii. Résistance de polarisation

Une électrode ne produit du courant que lorsqu'elle est polarisée (*i.e.* son potentiel est différent de son potentiel d'abandon). La quantité de courant produite est contrôlée par les cinétiques des réactions qui s'y déroulent et le transfert des réactifs et des produits de et vers sa surface. Pour deux réactions anodique et cathodique simples, contrôlées par la cinétique, la tension aux bornes des électrodes est reliée au courant par l'Équation 25 qui est une forme modifiée de l'équation de Butler-Volmer (Équation 16)

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{(E_{cell} - OCV)}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{(E_{cell} - OCV)}{\beta_c}\right) \right] \quad \text{Équation 25}$$

avec

- i : densité de courant mesuré (A)
- i_0 : densité de courant d'échange (A)
- β_a : constante de Tafel anodique : $\beta_a = RT/\alpha.n_e.F$
- β_c : constante de Tafel cathodique : $\beta_c = RT/((1-\alpha).n_e.F)$

Pour les faibles courants i , on peut simplifier l'Équation 25 pour faire apparaître la résistance de polarisation.

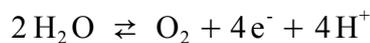
$$i_0 = \frac{\beta_a \beta_c}{(\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad \text{Équation 26}$$

avec

- R_p : résistance de polarisation (Ω)

iv. Résistance au transfert de charge

Soit la réaction d'oxydoréduction (Réaction 3)



Au cours de cette réaction, dans le sens direct (de gauche à droite), des électrons entrent dans l'électrode et des ions H^+ diffusent dans l'électrolyte : des charges sont transférées. La vitesse de ce transfert de charge dépend de la réaction elle-même, de la température, de la concentration des espèces et du potentiel de l'électrode. Comme nous l'avons vu précédemment, le lien entre potentiel et courant est explicité par l'équation de Bulter-Volmer (Équation 16)

Pour les surtensions η très faibles (sans gradient de concentration, d'où $C_O = C_O^*$ et $C_R = C_R^*$) on obtient l'expression de la résistance au transfert de charge (R_{CT}) :

$$R_{CT} = \frac{\eta}{i} = \frac{R \cdot T}{n_e \cdot F \cdot i_0}$$

Équation 27

v. Diffusion

La diffusion engendre une impédance dite Warburg. L'impédance Warburg se manifeste à basse fréquence, dès lors que les transferts lents par diffusion sur de "grandes" distances sont impliqués. Elle apparaît comme un segment de droite incliné à 45° sur le diagramme de Nyquist, et un décalage de phase de 45° sur le diagramme de Bode (Figure 2.6).

Le coefficient Warburg (σ , Tableau 2.2) obtenu par ajustement permet de remonter aux coefficients de diffusion de l'oxydant et du réducteur de la demi-réaction correspondant au système étudié.

Équation 28

avec

A : aire de l'électrode (m^2)
 D_O : coefficient de diffusion de l'oxydant ($m^2 \cdot s^{-1}$)
 D_R : coefficient de diffusion du réducteur ($m^2 \cdot s^{-1}$)

II.2. Techniques de caractérisation physico-chimiques

II.2.1. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Afin d'observer la structure, la composition et le recouvrement du biofilm sur les électrodes, des photographies par microscopie électronique à balayage ont été réalisées avant ensemencement et après plusieurs semaines de fonctionnement. Le microscope électronique LEICA Stereoscan LEO440 est couplé à un spectromètre à sélection d'énergie de type EDS pour l'analyse élémentaire via l'émission dans la gamme de rayonnement X. Cette sonde sert principalement à identifier les impuretés et apprécier les variations de composition élémentaire. Les échantillons observés sont préalablement déshydratés à l'air libre au sein d'une étuve à 40°C et subissent un dépôt de carbone (5 nm) par évaporation sous vide pour améliorer la qualité des contrastes.

II.2.2. Dosage de la DCO

La *DCO* est un paramètre de mesure de la charge organique d'un effluent. Elle exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique (biodégradable ou non), dosé via une oxydation au bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7^{2-}$) en milieu acide, à chaud (148°C pendant 2h). Les analyses sont menées en conformité avec la norme AFNOR NF T 90-101 « Détermination de la demande en oxygène (DCO) – Méthode par le bichromate de potassium » (AFNOR, 2001).

Le spectrophotomètre (*HACH, Lange 3900*) sélectionne automatiquement la méthode d'analyse via un code barre sur le tube et donne une lecture directe de valeur de la DCO de l'échantillon en $mgO_2.L^{-1}$.

II.2.3. Dosage des AGV par CPG

La chromatographie phase gazeuse (CPG) permet de doser spécifiquement les bases associées aux acides gras volatiles (AGV) dont l'acétate (C_2), le propionate (C_3), le butyrate et l'isobutyrate (C_4), le valérate et l'isovalérate (C_5). Cette méthode est utilisée pour suivre l'évolution de la concentration en acétate dans l'anolyte ou des produits de dégradation des substrats plus complexes en mélange dans le cas d'une alimentation avec une eau usée reconstituée.

Les caractéristiques de l'appareillage (chromatographe, colonne, détecteur) et le protocole expérimental complet (programme de température, étalonnage et préparation et dosage des échantillons) sont détaillés en annexe 2.

III. TECHNIQUE DES PLANS D'EXPÉRIENCES

Le plan d'expérience est à la fois une démarche expérimentale et un outil d'analyse empirique, dont l'objectif est d'affiner la compréhension ou l'optimisation d'un système et qui utilise des méthodes mathématiques cherchant à apporter un maximum d'informations pertinentes à partir d'un minimum d'essais (Pillet, 1997; Goupy and Creighton, 2009). La démarche aboutit à un modèle de premier degré généralisé, qui relie la réponse d'un système à un ensemble de variables d'entrées (que l'on a défini au préalable) grâce à une fonction du premier degré du type :

$$\text{Réponse} = f(v_1, v_2, v_3, \dots, v_n) = \alpha_1 \cdot v_1 + \alpha_2 \cdot v_2 + \alpha_3 \cdot v_3 + \dots + \alpha_n \cdot v_n$$

Les v_i ($i = 1 \dots n$) sont des variables d'entrées ou des fonctions de variables d'entrée. Il s'agit de facteurs dont on cherche à connaître l'influence sur le système. Les α_i associés à chaque v_i sont les coefficients inconnus qu'il s'agit d'estimer. L'un des intérêts de la démarche des plans d'expériences est qu'elle permet d'étudier les interactions entre plusieurs facteurs d'entrées (Figure 2.8), information qui n'est pas accessible en comparant des résultats un à un. Dans le modèle ci-dessus, une interaction sera symbolisée par un facteur α_k issu du produit des deux autres facteurs α_i et α_j du modèle.

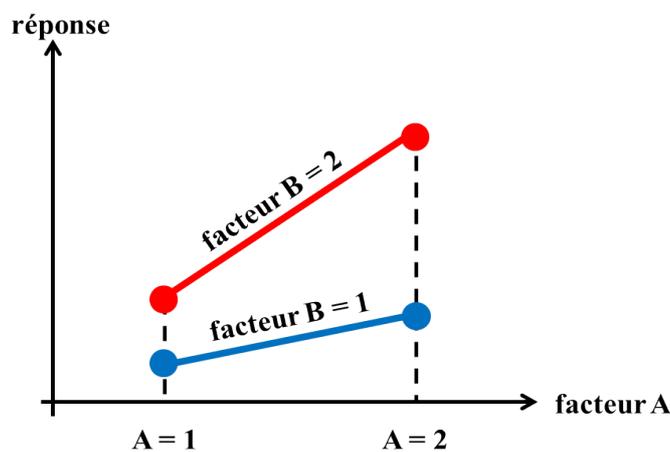


Figure 2.8 : Illustration de l'existence d'une interaction entre les facteurs A et B : l'effet du passage de A=1 à A=2 sur la réponse du système dépend du niveau du facteur B.

Le chapitre 3 présente des résultats de l'étude (i) de facteurs matériels (type d'anode, épaisseur de membrane, type de cathode, superficie de cathode) et (ii) de facteurs physico-chimiques (température, conductivité, pouvoir tampon, concentration en substrat, type de substrat) comptant chacun deux niveaux. Le choix de deux niveaux implique l'hypothèse de linéarité de la réponse du système par rapport au facteur testé. Le choix des niveaux de facteur ainsi que l'interprétation des résultats doivent en tenir compte ; il est donc nécessaire d'avoir quelques connaissances préalables sur le fonctionnement du système que l'on étudie. Si l'on veut par exemple tester l'effet du facteur température sur le temps de cuisson d'un cassoulet, il est préférable de choisir deux niveaux de températures proches comme 150 et 200°C plutôt que 30 et 1800°C.

La réalisation d'un plan complet comprenant toutes les combinaisons possibles de niveaux de facteurs pour chacune des deux études conduirait à réaliser 2^4 soit 16 essais au minimum. A travers l'utilisation de la table orthogonale de Tagushi $L_8 2^7$ (Figure 2.9), on aboutit à un plan fractionnaire ne comptant plus que 8 essais pour chacune des deux études.

Run	Columns						
	1	2	3	4	5	6	7
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	2	2	2
3	1	2	2	1	1	2	2
4	1	2	2	2	2	1	1
5	2	1	2	1	2	1	2
6	2	1	2	2	1	2	1
7	2	2	1	1	2	2	1
8	2	2	1	2	1	1	2

Figure 2.9 : Table de Tagushi $L_8 2^7$ permettant d'étudier jusqu'à 7 facteurs de deux niveaux avec 8 essais.

L'enjeu consiste à attribuer chaque facteur à une colonne ; les chiffres 1-2 indiquent le niveau du facteur à attribuer pour chacun des huit essais (en ligne). La robustesse d'un plan est donnée par son critère de résolution, compris entre I (faible résolution) et V (résolution idéale). Utiliser la table $L_8 2^7$ pour étudier quatre facteurs amène une résolution maximum de IV, si l'on attribue les quatre colonnes impaires (1, 3, 5 et 7) à nos quatre facteurs A, B, C et D.

Chaque table de Tagushi est associée à sa table d'alias permettant d'expliciter son caractère non idéal. Le Tableau 2.3 est la table d'alias associée au plan $L_8 2^7$. La table d'alias se lit de la manière suivante : l'interaction entre les deux facteurs situés en colonnes 1 (A) et 3 (B) se situe sur la colonne 2. Or, on remarque que la colonne 2 concerne aussi l'interaction entre les facteurs situés en colonne 5 (C) et 7 (D). En réalité, chaque colonne paire correspond à deux interactions de premier ordre entre deux facteurs, ce qui explique la résolution IV sur V. On notera que les interactions d'ordre supérieur sont négligées (e.g. : on néglige le fait que la colonne 5, attribuée au facteur C corresponde aussi à l'interaction entre les colonnes 1 (A) et 4 ($A*C+B*D$))

		A ↓		B ↓		C ↓		D ↓
		1	2	3	4	5	6	7
A →	1		3	2	5	4	7	6
	2			1	6	7	4	5
B →	3				7	6	5	4
	4						2	3
C →	5					1	3	2
	6							1
D →	7							

Tableau 2.3 : Table d'alias associée au plan $L_8 2^7$: la table d'alias indique sur quelle colonne se situeront les interactions entre les sept facteurs testés.

Pour chaque essai, on mesure une valeur de la réponse y . L'effet d'un facteur est défini comme étant égal à la moyenne des y au premier niveau moins la moyenne des y au deuxième niveau, le tout divisé par 2.

Prenons l'exemple de la cuisson d'un cassoulet dont on cherche à déterminer l'effet des paramètres « température de cuisson » et « masse de cassoulet » sur le temps de cuisson. Les figures 2.10, 2.11 et 2.12 illustrent la démarche pour calculer l'effet du facteur température (**T**, attribué à la colonne 1), du facteur masse (**M**, attribué à la colonne 3) et de l'interaction température*masse (**T*M**, colonne 2) sur le temps de cuisson de notre cassoulet (**t**) à partir de données ($y = t$) que l'on a mesuré. Ce mode de calcul de l'effet à partir des moyennes n'est possible que pour les tables orthogonales.

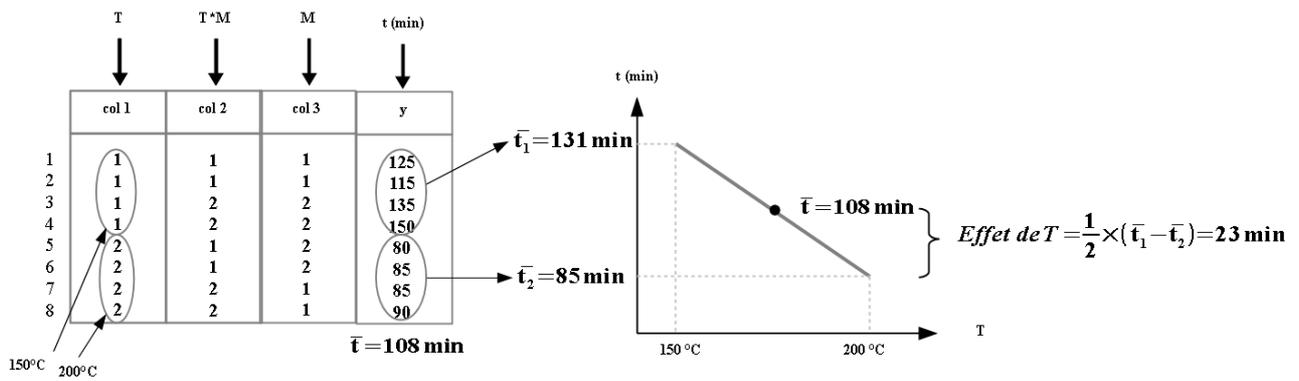


Figure 2.10 : Calcul de l'effet du facteur température sur le temps de cuisson du cassoulet.

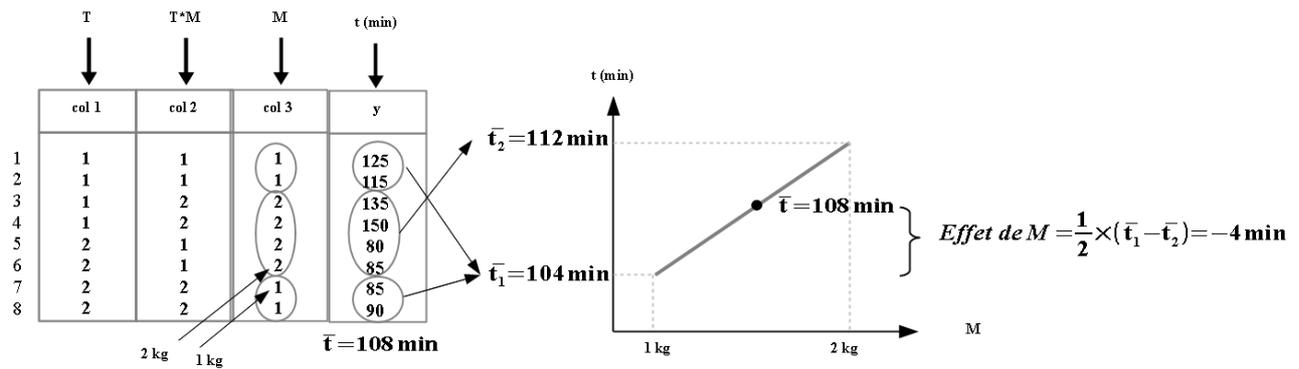


Figure 2.11 : Calcul de l'effet du facteur masse sur le temps de cuisson du cassoulet.

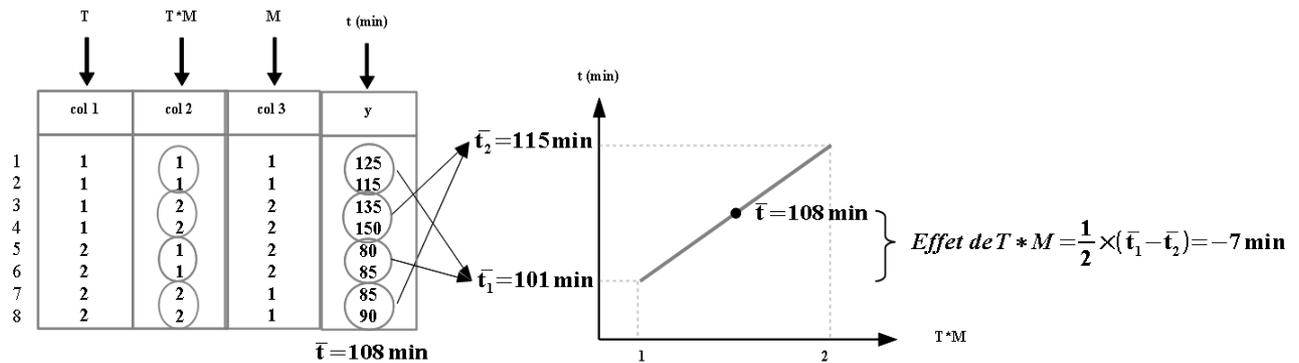


Figure 2.12 : Calcul de l'effet de l'interaction température*masse sur le temps de cuisson du cassoulet

La construction du plan ainsi que l'interprétation des résultats est assistée par le logiciel Ellipse 2012 développé par le Pr M. Pillet de l'Université de Savoie (Pillet, 1997).

IV. L'APPROCHE CONSTRUCTALE

IV.1. Fondements de la théorie

La théorie constructale, initialement développée en 1997 par A. Bejan de l'Université Duke à Durham (Caroline du Nord, USA), vise à répondre à deux défis scientifiques importants liés à la géométrie : l'optimisation des formes et l'organisation multi-échelle. Bejan énonce le cadre général de la théorie de la façon suivante : « *Pour qu'un système de dimension finie persiste dans le temps, il doit évoluer de façon à ce qu'il procure un accès facile aux courants imposés qui s'écoulent à travers ce système* » (Bejan, 2000). Dans ce cadre, les formes arborescentes des systèmes naturels sont considérées comme le fruit de la minimisation des résistances à l'écoulement aux multiples échelles du système (Fan et al., 2008a, 2008b). La forme des bronches et des alvéoles dans nos poumons, par exemple, serait le résultat de la minimisation des résistances à l'air qui y circule en tenant compte des échanges gazeux qui s'y déroulent.

IV.2. Exemple d'application :

On cherche à déterminer quel est l'écoulement optimal pour répartir un fluide de façon égalitaire entre un point de sortie de fluide, et le point d'entrée de quatre canaux équidistants en parallèle situés sur un même plan. Les critères d'optimisation sont (i) la perte de charge totale, à minimiser et (ii) l'équi-répartition des résistances à l'écoulement au sein du système.

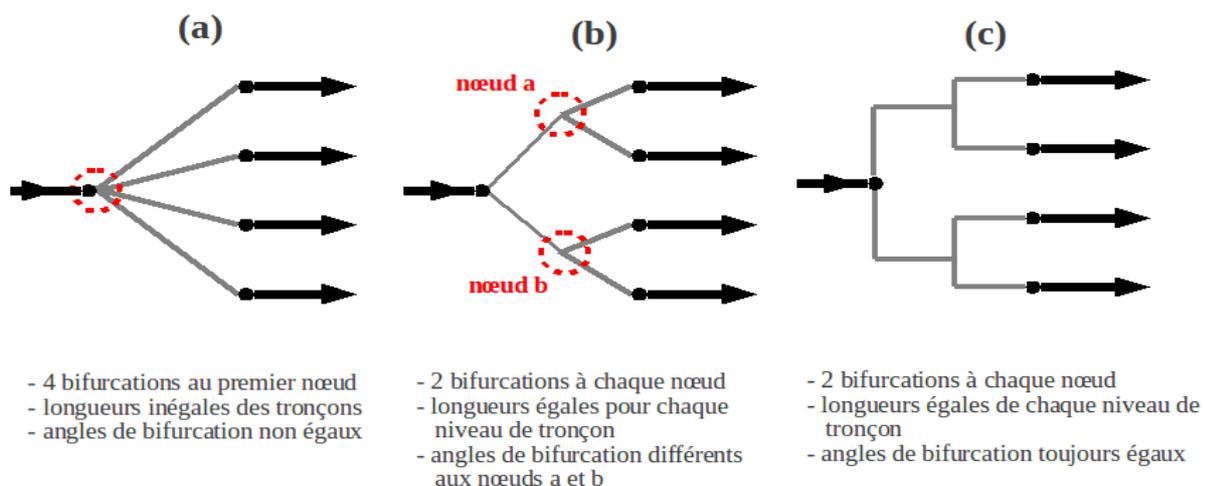


Figure 2.13 : Solutions envisageables pour relier un canal d'amenée de fluide à quatre canaux parallèles

La Figure 2.13 montre trois solutions possibles. La première consiste à placer quatre conduits entre la sortie du canal d'amenée et l'entrée des quatre canaux (Figure 2.13.a). Cette solution utilise le moins de longueur de conduit possible, mais n'est pas optimisée dans le sens où le nombre idéal de bifurcations sur un nœud entraînant la perte de charge la plus faible est de 2 (Bejan et al., 2000). De plus, l'angle entre le canal d'amenée (à droite) et les quatre tronçons, ainsi que la longueur des tronçons (en gris) ne sont pas tous égaux, ce qui induit des écoulements préférentiels. Pour la deuxième solution on choisit le trajet le plus direct en se limitant à deux bifurcations par nœud et des longueurs égales pour chaque niveau de tronçons (Figure 2.13.b). Cette solution ne permet pas d'aboutir à une solution idéale, car les angles des bifurcations aux nœuds a et b ne sont pas égaux ce qui engendre des écoulements préférentiels. Une solution optimisée consiste donc en des bifurcations à angle droit (Figure 2.13.c). En réalité, une optimisation rigoureuse aboutirait à des tronçons courbés.

Sur un tronçon cylindrique i , la perte de charge linéaire d'un fluide sous un régime d'Hagen-Poiseuille ($Reynolds < 2000$) est donnée par la relation suivante :

Équation 29

avec

- : perte de charge (Pa)
- : débit massique de fluide ($kg.m^{-3}$)
- : viscosité cinématique du fluide ($m^2.s^{-1}$)
- : longueur du tronçon (m)
- : diamètre du tronçon (m)

Le ratio L_i/D_i du tube est supposé suffisamment grand pour considérer que la perte de charge est entièrement due aux frottements du fluide dans la section linéaire du tronçon. L'optimisation ne prend pas seulement en compte les longueurs de tronçons et les angles de bifurcations mais également les diamètres des tronçons.

A partir des travaux de Murray sur les vaisseaux sanguins (Murray, 1926) de nombreuses études ont montré qu'il existe un ratio de changement de longueur/diamètre optimum, conduisant à la perte de charge minimum à chaque bifurcations (dans le sens de l'écoulement $i \rightarrow i+1$), donné par la loi de Hess-Murray :

$$\frac{D_{i+1}}{D_i} = \frac{L_{i+1}}{L_i} = 2^{-1/3}$$

Équation 30

Notons enfin que la théorie constructale s'accommode également de contraintes en terme d'encombrement ou de volumes limites que nous n'abordons pas ici (Wechsatoł et al., 2002).

L'approche constructale suscite de l'intérêt en termes d'ingénierie car elle propose une piste d'optimisation globale dont l'objet est de mieux répartir les imperfections responsables des pertes de charge, entre les différentes composantes d'un procédé, pour s'approcher du système théorique parfait. En fonction des contraintes que l'on se fixe, l'optimisation constructale visera à augmenter la performance et/ou diminuer l'encombrement du système (Wechsatoł et al., 2002). Elle pose néanmoins des défis technologiques en terme de conception. Du point de vue du présent travail, la théorie constructale est utilisée comme un outil d'amélioration des performances d'une PCM à flux continu, via l'équi-distribution des fluides, l'équi-répartition des pertes de charge ainsi que leur minimisation. La géométrie retenue pour notre système est présentée dans la deuxième partie du chapitre 4.

- CHAPITRE 3 -

**STRATÉGIES D'INTENSIFICATION DES
TRANSFERTS**

**Mousse de carbone vitreux réticulé et
approche constructale.**

I. DE L'UTILISATION DE MOUSSE DE CARBONE VITREUX RÉTICULÉ (CVR) COMME ÉLECTRODES POREUSES

Une quantité conséquente de travaux a été menée sur l'évaluation et la comparaison de divers matériaux d'électrode. Cette diversité s'exprime aussi bien en termes de nature du matériau (carbone, acier inoxydable, platine...) que de ses caractéristiques physico-chimiques de surface (rugosité, charge électrique de surface, groupements fonctionnels, catalyseurs...) ou de sa structure géométrique (plaque, fibres, mousses...). Ces études concernent l'anode comme la cathode, dont les contraintes intrinsèques diffèrent. Les paramètres d'évaluation d'un matériau sont également multiples (efficacité énergétique globale, interaction avec le biofilm, coût, durabilité,...) dont l'importance dépend des objectifs que l'on se fixe. Ainsi, le matériau « idéal » ne sera pas le même selon que l'on étudie le transfert extra-cellulaire d'électrons ou que l'on développe un réacteur de traitement des eaux usées. Nous rapportons ici l'étude expérimentale que nous avons menée sur la mousse de carbone vitreux réticulé comme bioanode et cathode aqueuse au sein d'une pile à combustible microbienne. Les résultats ont fait l'objet d'un article paru en 2012 dans le journal *Bioresource and Technology* (Lepage et al., 2012).

I.1. Le carbone vitreux réticulé (CVR)

Le carbone est très couramment utilisé comme électrode, grâce à sa bonne conductivité électrique, son absence de toxicité pour les micro-organismes et son coût modéré. Il peut facilement être usiné sous différentes formes et géométries pour être adapté spécifiquement à la configuration du réacteur. Blocs, barres et disques de carbone sont classiquement utilisés (Chaudhuri and Lovley, 2003; Manohar et al., 2008; Kim et al., 2009; Manohar and Mansfeld, 2009; Liu et al., 2010) mais des surfaces spécifiques plus élevées sont atteintes avec des feutres, tissus, voiles, feuilles, brosses, granules (Chaudhuri and Lovley, 2003; Logan et al., 2007; Ouitrakul et al., 2007; Freguia et al., 2008; Manohar et al., 2008; Manohar and Mansfeld, 2009; Liu et al., 2010; Haslett et al., 2011) et des mousses (Kim et al., 2000; Chaudhuri and Lovley, 2003; He et al., 2005; Rhoads et al., 2005; Ringeisen et al., 2006b; Larrosa-Guerrero et al., 2010).

Le CVR se distingue par sa structure géométrique macroporeuse isotrope (Figure 3.1) : il s'agit d'un enchevêtrement de filaments de carbone offrant une très grande perméabilité. Notre CVR est une mousse commerciale (*Goodfellow*) comptant en moyenne 24 pores par cm linéaire ($60 \text{ pores.inch}^{-1}$). Cette porosité est modulable lors de la fabrication. Les tiges de carbone vitreux ont une section triangulaire de $100 \mu\text{m}$ de coté, et les pores sont distribués autour de deux tailles moyennes : des pores sphériques de $800 \pm 50 \mu\text{m}$ sont entourés en moyenne par quatorze fenêtres de $320 \pm 50 \mu\text{m}$ de diamètre. La porosité totale de 96,5 % ne compte aucune occlusion. C'est donc une porosité totalement ouverte, autorisant un flux frontal à travers le matériau. La surface spécifique atteint $3750 \pm 90 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ (Friedrich et al., 2004), ce qui fait du CVR un matériau très intéressant dans l'optique d'un réacteur à lit fixe en flux continu visant à la conversion de matière organique en énergie électrique.

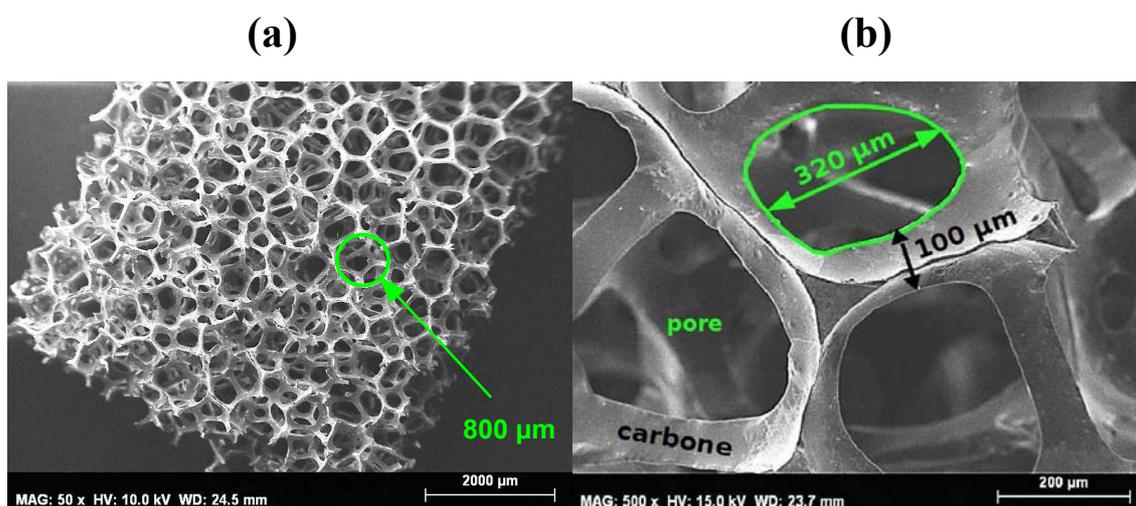


Figure 3.1 : Photographie en microscopie électronique à balayage du CVR commercial Goodfellow 24 pores/cm observées à grossissement 50 x (a) et 500 x (b). Le biofilm est amené à se développer sur la surface des tiges de carbone enchevêtrées.

Le CVR a déjà été utilisé comme bioanode ou comme cathode au sein de systèmes bio-électrogènes. Les performances relatées sont relativement contrastées : Larrosa-Guerrero *et al.* ont comparé le développement d'un biofilm électrogène sur huit différentes électrodes en carbone. Le CVR ($100 \text{ pores.inch}^{-1}$, soit une taille de pore plus faible que la notre) est apparu comme le matériau le moins efficace dans les conditions testées (Larrosa-Guerrero et al., 2010). A l'inverse, dans une étude de Ringeisen *et al.* le CVR ($90 \text{ pores.inch}^{-1}$) a produit une densité surfacique de puissance plus importante qu'un feutre de carbone (Ringeisen et al., 2006a).

Nous avons fait le choix d'une grande taille de pore au détriment de la surface spécifique afin de limiter les risques de colmatage. L'épaisseur moyenne constatée chez les biofilms électrogènes est globalement faible, bien qu'elle puisse approcher la centaine de μm (Larrosa-Guerrero et al., 2010; Read et al., 2010; Pocaznoi et al., 2012b). Sur des opérations à long terme, on peut s'attendre à ce qu'un biofilm poreux (*i.e.* présentant des bourgeonnements et des cavités) dépassant la centaine de micromètre d'épaisseur se développe, ce qui appellera à mettre en place des stratégies de régulation. De même, le colmatage peut être favorisé par la présence de particules en suspension de taille supérieure à $100\ \mu\text{m}$ dans l'effluent à traiter (ce qui n'est pas le cas dans cette étude où l'on travaille avec un effluent synthétique non particulaire).

I.2. Conception et dimensions du prototype

Schématisé en Figure 3.2 le système expérimental utilisé est un réacteur double-chambre de $90\ \text{cm}^3$ de volume total. Les deux compartiments sont séparés par une membrane cationique Nafion™ N - 117 préalablement immergée dans une solution de H_2SO_4 1M à $110\ ^\circ\text{C}$ pendant 1h puis H_2O_2 (3 % v/v) à $110\ ^\circ\text{C}$ pendant 1h puis enfin rincée à l'eau distillée avant installation. La distance moyenne anode-cathode est de 2,5 cm.

Deux morceaux de CVR sont utilisés comme anode ($33 \times 33 \times 2,5\ \text{mm}$) et comme cathode aqueuse ($29 \times 30 \times 2,5\ \text{mm}$), sans traitement préalable. L'électrode est prise en étau par un écrou en acier inoxydable connecté à un fil de titane servant de collecteur de courant. Nous prenons garde à ce que l'écrou ne soit pas immergé dans la solution, mais il apparaît que, dans les deux cas, l'électrolyte remonte par capillarité et baigne la totalité des électrodes. Les caractéristiques du prototype baptisé PCM_F sont détaillées dans le Tableau 3.1. Les aires renseignées correspondent à la l'aire de la surface active théorique calculée en multipliant la surface spécifique communiquée par le fournisseur ($3750 \pm 90\ \text{m}^2.\text{m}^{-3}$) par le volume des électrodes mesuré au pied à coulisse électronique (précision absolue $\pm 0,1\ \text{mm}$)

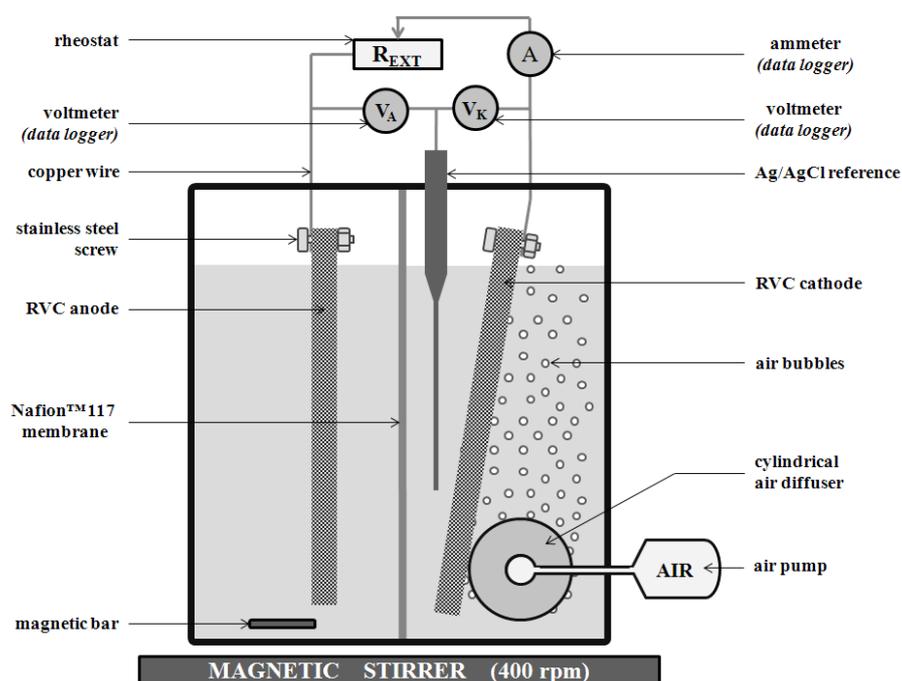


Figure 3.2 : Schéma de principe du prototype PCM_F à oxygénation du catholyte *in situ*.

ANODE	
Aire de l'anode	102,1 ± 5,1 cm ²
Volume de la chambre anodique	50 cm ³
CATHODE	
Aire de la cathode	81,6 ± 4,1 cm ²
Volume de la chambre cathodique	40 cm ³
MEMBRANE	
Type	Nafion™ N-117
Aire de membrane	25 cm ²
ELECTRODE DE REFERENCE	
Type	REF-100 Unisense
Potentiel d'équilibre	+ 0,224 V _{ENH} à 25°C

Tableau 3.1: Principales caractéristiques de dimensionnement du prototype PCM_F

I.3. Conditions opératoires

I.3.1. *Électrolytes*

L'anolyte est un milieu M9 modifié, tel qu'utilisé par Freguia *et al.* (Freguia *et al.*, 2007a) dont la composition est Na_2HPO_4 6 g.L⁻¹; KH_2PO_4 3 g.L⁻¹; NH_4Cl 0.1 g.L⁻¹; NaCl 0.5 g.L⁻¹; $\text{MgSO}_4,6\text{H}_2\text{O}$ 0.1 g.L⁻¹; $\text{CaCl}_2,2\text{H}_2\text{O}$ 0,015 g.L⁻¹. Après ajustement du pH à 7 avec HCl ou NaOH, la conductivité du milieu est de $9,6 \pm 0,1$ mS.cm⁻¹ à 25°C (avant ajout d'acétate). La concentration du tampon phosphate est 64 mM. Le substrat est ajouté par dissolution d'acétate de sodium et de 0,05 g.L⁻¹ d'extrait autolytique de levures.

Le catholyte est un tampon phosphate de concentration 100 mM préparé par dissolution de Na_2HPO_4 8,16 g.L⁻¹ et KH_2PO_4 5,78 g.L⁻¹. Après ajustement du pH à 7 avec HCl ou NaOH, la conductivité est de $9,6 \pm 0,1$ mS.cm⁻¹. Le catholyte est soumis à agitation et bullage d'air *in situ* via un diffuseur céramique connecté à une pompe d'aquarium.

I.3.2. *Régime d'alimentation*

Le régime d'alimentation du réacteur est discontinu (*batch*). Les électrolytes sont renouvelés en totalité au début de chaque nouveau cycle ; l'anode est en contact avec l'atmosphère pendant quelques secondes durant cette manipulation. L'anolyte est agité en continu par un barreau magnétique (400 rpm) facilitant sa pénétration à l'intérieur de la porosité de la CVR. Le réacteur est opéré à température de paillasse dans la gamme 20 à 29°C durant 7 mois.

1.3.3.ensemencement initial

L'ensemencement se fait à partir d'une PCM dite « de culture » (PCM_C) équipée d'électrodes en feutre de carbone nous servant à maintenir une microflore électrogène active. L'inoculum initial de PCM_C est un mélange de boues activées de la station d'épuration du Bourget-du-Lac, de sédiments de mare et de boues anaérobies cultivées par ailleurs au laboratoire. Pour ensemenecer l'anode de PCM_F , une solution d'acétate 17 mM dans un milieu M9 est amendée avec une suspension issue de PCM_C en proportion 50/50, puis introduite dans le compartiment anodique et mis en agitation. PCM_F est connecté sous une résistance externe de 1 k Ω . L'anolyte est ensuite renouvelé une première fois lorsqu'un premier palier en tension est atteint puis régulièrement par la suite.

1.3.4. Instrumentation et analyses

Une résistance variable (R_{EXT} ; 0 – 2,5 k Ω) est connectée aux bornes de la pile. Les valeurs des tensions aux bornes de la pile et du courant circulant entre les électrodes sont mesurées toute les cinq minutes par une centrale d'acquisition (*Agilent 34970A Datalogger*) reliée à un ordinateur. Par convention, la valeur initiale de R_{EXT} est fixée à 1 k Ω lors de la phase d'ensemencement (Logan et al., 2006). Par la suite, elle est fixée à la valeur de la résistance interne (R_{INT}) déterminé par l'exploitation de la courbe de polarisation de la pile.

La courbe de polarisation est tracée lorsque le régime pseudo-stationnaire du cycle batch est atteint. Les mesures sont réalisées après 3h en condition circuit-ouvert, en faisant manuellement varier la résistance externe entre 2,5 k Ω et 0 Ω . Après chaque changement de résistance, le courant est stabilisé durant 5 minutes aux termes desquelles on note la valeur de la tension et du courant. Les trois paramètres extraits de la courbe de polarisation sont le courant ou la densité de courant de court-circuit (i_{CC} ou j_{CC}), la puissance maximale électrique (P_{MAX}) et la résistance interne du réacteur (R_{INT}). Après la mesure, la pile est reconnectée à R_{EXT} fixée à la valeur R_{INT} préalablement calculée.

Outre les paramètres de la courbe de polarisation, l'*OCV* et les potentiels d'abandon de l'anode (E_{0_ANODE}) et de la cathode ($E_{0_CATHODE}$) sont mesurés après 3h en condition de courant nul imposé. La mesure des potentiels est réalisée par rapport à une électrode de référence (*Unisense, REF 100 microSCE*, $E_{REF} = + 224 mV_{/E.N.H}$ à 25°C) immergée dans le catholyte. Les rendements de conversion faradiques et énergétiques ainsi que la cinétique de consommation apparente du substrat sont calculés la fin de chaque cycle batch.

Des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été réalisées sur le réacteur et sur chacune des électrodes par l'intermédiaire d'un potentiostat/galvanostat Metrohm Autolab PGSTAT128n piloté par le logiciel NOVA 1.7. 70 mesures d'impédances sont réalisées sur un domaine de fréquence allant de 100 kHz à 1 mHz avec un signal surimposé d'une amplitude de 20 mV. La modélisation du circuit équivalent est ajustée sous Z-View2 (*version 2.9c, Scribner Associates*).

Enfin, l'observation des électrodes brutes et colonisées en microscopie électronique à balayage (MEB) est effectuée après 6 mois d'opération du réacteur. Avant observation, les échantillons sont déshydratés à l'air libre puis une évaporation de carbone est réalisée afin d'obtenir des clichés de meilleure qualité.

I.4. Résultats et discussions

Le Tableau 3.2 résume les paramètres de performance maximaux sur le prototype PCM_F mesurés 66 jours après l'ensemencement.

Densité de courant	$139,8 \pm 7,0 \text{ mA/m}_c^2$; $542,3 \pm 40,6 \text{ A/m}^3$
Densité de puissance	$10,5 \pm 0,5 \text{ mW/m}_c^2$; $39,4 \pm 3,0 \text{ W/m}^3$
Densité de courant au maximum de puissance	$70,0 \pm 3,5 \text{ mA/m}_c^2$; $262,5 \pm 19,7 \text{ A/m}^3$
Résistance interne (R_{INT})	240 Ω
Efficacité faradique	43,5%
Efficacité énergétique	12,4%
OCV_{3h}	0,52 V
η_0	0,54 V
$E_0 \text{ anode}$; $\eta_0 \text{ anode}$	-0,22 V _{/ENH} ; + 0,08V (15% de η_0)
$E_0 \text{ cathode}$; $\eta_0 \text{ cathode}$	+0,30 V _{/ENH} ; - 0,46V (85% de η_0)

Tableau 3.2 : Récapitulatif des performances optimales mesurées sur PCM_F au jour 66. En considérant que la cathode est le facteur limitant du système, les paramètres surfaciques et volumiques sont calculés par rapport à l'aire de la cathode (81,6 cm²) et son volume (2,18 cm³)

1.4.1. Démarrage et colonisation du réacteur

Sur la Figure 3.3, représentant l'évolution de la densité de puissance au cours du temps, on constate que le réacteur montre une phase de latence d'une dizaine de jours. Ce temps peut être considéré comme relativement long compte-tenu que l'inoculum contient une flore électrogène déjà sélectionnée. Des temps de latence supérieurs à une semaine sont plus classiques pour les systèmes ensemencés à partir de microflore non-spécifiquement électrogène. La densité de puissance augmente ensuite graduellement pour atteindre $8,5 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 35 jours après l'ensemencement, après un premier changement de résistance externe à 470Ω .

Lorsque le réacteur est réalimenté rapidement après épuisement du substrat, la montée en puissance est rapide ; le réacteur se stabilise alors en quelques heures (*jours 22, 31, 50 et 63*). Au contraire, lorsque le biofilm est soumis à une condition de famine longue (*i.e. 72h de famine entre les jours 38 et 41*), une nouvelle phase de latence de quatre jours est constatée après réalimentation. Il faut encore 20 jours supplémentaires avant que la pile retrouve un niveau de puissance similaire à celui précédemment atteint, correspondant au régime permanent optimum du réacteur (*jour 67*).

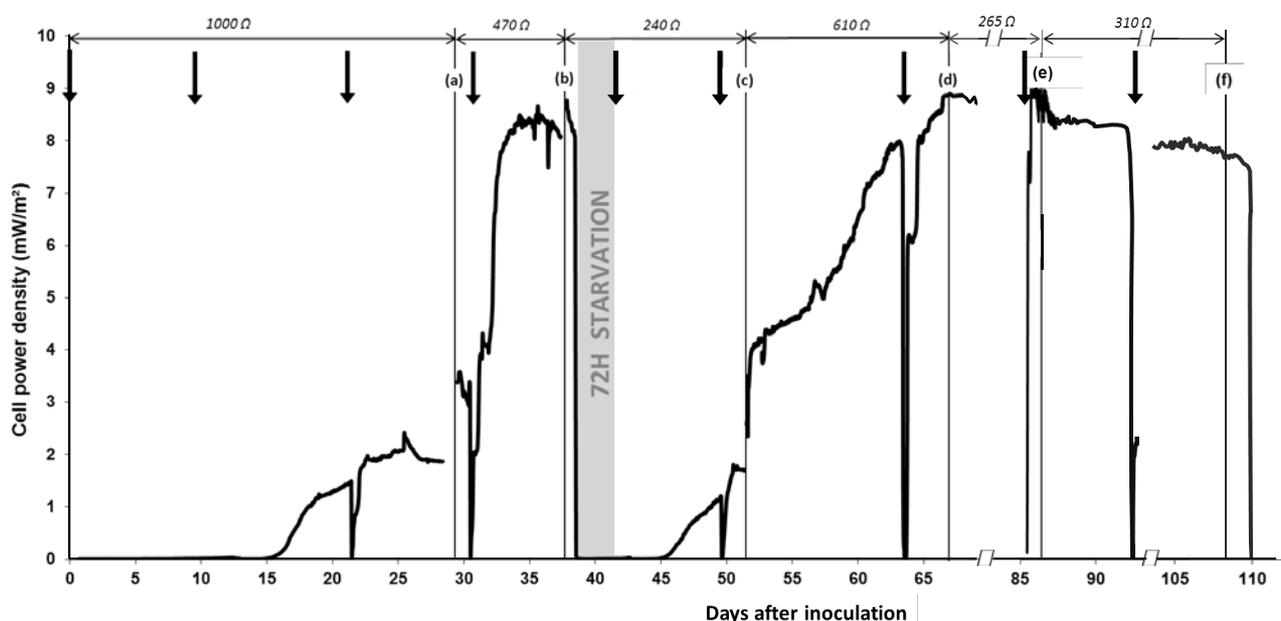


Figure 3.3 : Évolution de la densité de puissance de PCM_F au cours du temps. Les flèches verticales (\downarrow) indiquent le démarrage d'un nouveau cycles batch (M9 + acétate 17 mM). Les valeurs de résistance en haut correspondent à la valeur de $R_{EXT} = R_{INT}$ mesurée sur les courbes de polarisation (marques (a) à (f))

Ce comportement peut être analysé de deux manières. Premièrement, le temps d'acclimatation et de colonisation long peut être le signe d'une difficulté de colonisation du CVR par la flore électrogène. On peut imaginer que les caractéristiques intrinsèques du CVR ne sont pas favorable à un recouvrement rapide de l'électrode, soit par manque d'affinité entre les bactéries et la surface vitreuse défavorable à l'adhésion, soit par une difficulté d'accès de la porosité interne par manque d'agitation. Il convient dès lors, pour résoudre ces limitations, de modifier la surface en la rendant, par exemple plus rugueuse afin de favoriser l'attachement des bactéries, et d'induire un flux forcé à l'intérieur de la mousse pour augmenter les chances de contact. La deuxième lecture concerne le temps de réponse rapide du système après remplacement de l'anolyte en conditions normales et le retour à des hauts niveaux de puissance sans qu'il soit nécessaire de réensemencer après une famine. Ces deux comportements démontrent la robustesse de la flore électrogène face aux aléas de son environnement (oxygène, famine...). Cette robustesse est un critère essentiel au regard des applications potentielles des PCM comme systèmes de traitement, sujets à des charges organiques intermittentes.

1.4.2. Évolution des performances électrochimiques

Des analyses par voltammétrie sur le réacteur sont conduites à chaque fois qu'un palier de tension est atteint et stabilisé pendant au minimum 24h (*marques (a) à (f) sur la Figure 3.3*). On constate sur les courbes de polarisation du réacteur (*Figure 3.4*) et sur le graphique illustrant l'évolution dans le temps des trois facteurs de performance (*Figure 3.5*) que les trois jours de famine ont drastiquement atteint les capacités catalytiques du biofilm : la résistance interne passe de 240 à 610 Ω et la puissance maximale de 9,1 à 2,4 mW.m^{-2} entre les jours 37 et 51. Le réacteur retrouve un niveau de puissance similaire (et même légèrement supérieur) à celui observé avant la famine environ 25 jours plus tard (jour 66, $P_{MAX} = 10,5 \text{ mW.m}^{-2}$).

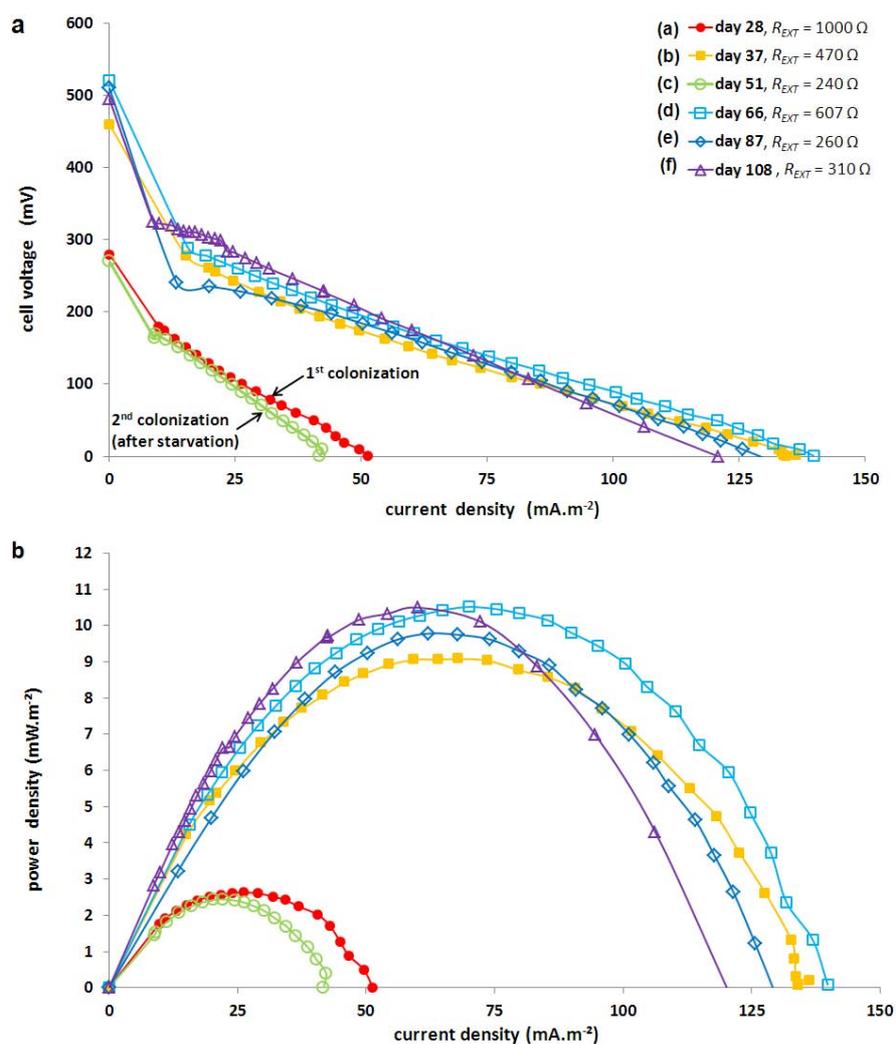


Figure 3.4 : Courbe de polarisation en tension (a) et densité de puissance (b) à différents stades de fonctionnement de PCM_r. Les puces pleines correspondent à la première phase de croissance, les puces vides correspondent à la deuxième colonisation, après l'épisode de famine.

Au-delà, on constate une diminution constante mais légère des performances de la pile (Figure 3.5). Cette tendance au déclin sur des opérations de long terme a été plusieurs fois décrite dans la littérature. Ce comportement est à mettre sur le compte du vieillissement du réacteur par empoisonnement des électrodes (précipités, impuretés), colmatage de la porosité du CVR et perte de conductivité de la membrane Nafion™, sujette au foisonnement bactérien (Choi et al., 2011).

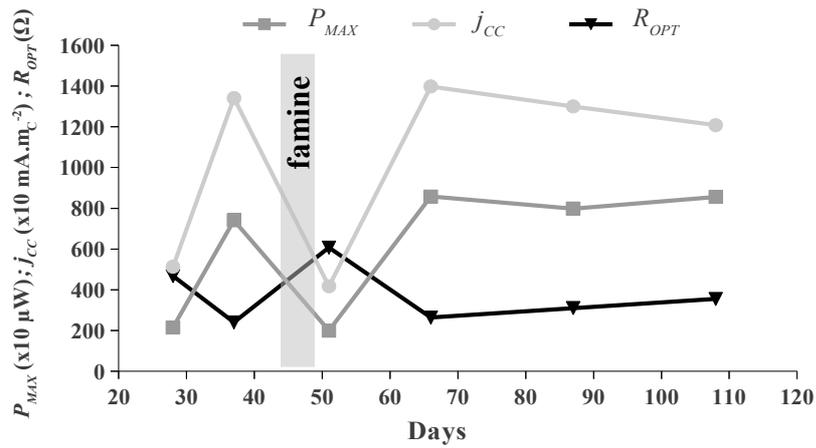


Figure 3.5 : Évolution de la puissance maximale, du courant de court-circuit et de la résistance interne au cours du temps.

1.4.3. Évaluation du CVR comme bioanode

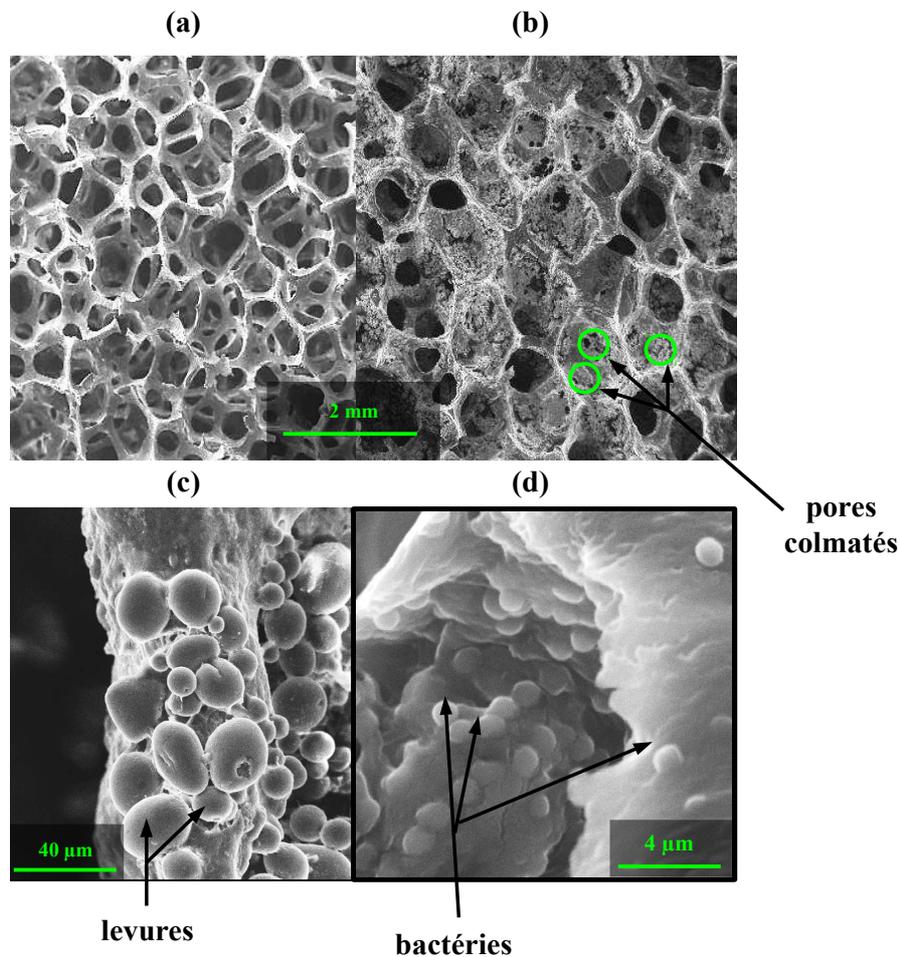


Figure 3.6 : Vue en microscopie électronique à balayage de l'anode avant (a) et après (b), (c) et (d) sept mois de fonctionnement de la PCM_F. On constate un certain colmatage de la porosité sur le cliché (b). Les photographies (c) et (d) prises à plus fort grossissement permettent d'observer la structure du biofilm. (c) levures sur un filament de carbone vitreux et (d) bactéries en forme de coque attachées sur une levure.

Le processus d'adhésion d'un biofilm dépend des espèces microbiennes et des caractéristiques physico-chimiques du support et du milieu. Le choix d'un bon matériau support consiste donc à trouver un compromis entre l'hydrophilie/l'hydrophobie, la rugosité, la présence de charges ou de groupement fonctionnel sur la surface (Hadjiev et al., 2007; Habouzit et al., 2011; Pons et al., 2011).

Malgré le caractère hydrophobe (l'angle de contact du carbone vitreux est de l'ordre de 98° (Kuzano et al., 2006)) et la faible rugosité de la surface, les observations en MEB après sept mois de fonctionnement ont révélé un recouvrement quasi intégral de la surface de l'anode par un biofilm présentant des facultés électro-actives (Figure 3.6.b). Les plus petits pores ($< 150\text{-}180\ \mu\text{m}$) sont totalement obstrués par les matériaux vivant ou issus du vivant (cellules, matrice d'exopolymères) ; les craintes d'un colmatage intégral de la porosité sur des temps de fonctionnement plus long dans ces conditions peuvent s'avérer justifiées.

Les clichés montrent que le biofilm est constitué de micro-organismes sphériques de 10 à $40\ \mu\text{m}$ de diamètre. La taille et l'aspect bourgeonnant de ces cellules sont caractéristiques des levures. Bien que les levures n'aient fait l'objet que de peu d'attention dans la champ des systèmes bio-électrogènes, elles ont été prouvées capables de transfert extra-cellulaire d'électrons direct (Prasad et al., 2007; Babanova et al., 2011; Haslett et al., 2011). Il est probable qu'à l'origine, ces levures étaient contenues dans l'inoculum initial ou dans l'extrait autolytique de levure ajouté comme source de vitamines et minéraux lors de l'ensemencement. Leur présence abondante prouve qu'elles ont trouvé des conditions favorables à leur développement. Néanmoins nous n'avons pu formellement confirmer leur électro-activité. D'autres organismes monocellulaires de plus petite taille ($1\ \text{à}\ 3\ \mu\text{m}$), essentiellement sphériques, mais aussi bâtonnets, sont également observés à plus fort grossissement au sein du biofilm. Leur identité n'est pas connue.

Les mesures et paramètres calculés répertoriées dans le Figure 3.2 montrent que le potentiel d'abandon de l'anode est proche du potentiel d'abandon théorique ($-0,22 V_{/ENH}$ mesuré contre $-0,30V_{/ENH}$ théorique). D'après des tests de chronoampérométrie où l'anode est polarisée à $0 V_{/ENH}$ pendant 1h aux jours 102, 104 et 108, la densité de courant limite de l'anode est de $0,65 \pm 0,03 A.m^{-2}_{anode}$ ou $2\ 400 \pm 180 A.m^{-3}_{anode}$. Liu *et al.* ont rapporté une densité de courant limite de $2,5 A.m^{-2}$ sur une tige de carbone vitreux à $40^{\circ}C$ et jusqu'à $13,6 A.m^{-2}$ sur du papier de carbone (Liu et al., 2010). Plus récemment, Pocaznoi *et al.* ont atteint $66 A.m^{-2}$ sur un biofilm mixte développé sur un fil de platine $25\ \mu m$ de diamètre (Pocaznoi et al., 2012b). Il existe donc un fort potentiel d'amélioration des performances en modifiant la structure et la surface de l'électrode pour améliorer les interactions avec le biofilm électrogène. En imaginant une tension de $0,4 V$, (anode polarisée à $0 V_{/ENH}$ et cathode à air fonctionnant à $+0,4V_{/ENH}$) le réacteur produirait un niveau de puissance de l'ordre de $1 kW.m^{-3}$.

Dans ce contexte, la question de la comparaison formelle entre différents matériaux apparaît épineuse : quel(s) paramètre(s) de référence constitue(nt) une base de comparaison pertinente ? Par convention, l'on raisonne principalement en terme de densité de courant surfacique pour rendre compte de la production de courant d'une bioanode. Or la notion même de surface active n'est pas clairement établie : on imagine qu'un matériau peu poreux dont la surface spécifique est limitée pourra présenter un courant surfacique plus élevé qu'un matériau dont la surface développée est plus grande. Or ce dernier peut se révéler être intrinsèquement plus efficace en prenant comme référence la surface réelle active (la porosité inférieure au μm n'est pas accessible aux bactéries), ou en comparant la densité de courant volumique. De même, les conditions opératoires comme la température, le pH, la vitesse d'écoulement, *etc.* ont une influence notoire qu'il faut considérer. Ces questions font l'objet de l'étude multifactorielle au chapitre 4.

1.4.4. Évaluation du CVR comme cathode aqueuse

En circuit ouvert, la cathode compte pour 85 % de la surtension totale de la pile (Figure 3.2). De plus, le temps nécessaire à la stabilisation de l'*OCV* du réacteur est lié à l'inertie de la cathode : tandis que l'anode nécessite seulement quelques minutes pour se stabiliser à son potentiel d'abandon, le potentiel de la cathode dérive pendant plusieurs heures avant d'atteindre son équilibre. La réponse temporelle du potentiel de cathode soumis à un échelon de courant (ouverture du circuit, $i = 0$) se comporte comme un système de premier ordre dont la constante de temps est de l'ordre de 70 min. L'efficacité de la cathode apparaît comme le phénomène limitant de la production de courant/puissance par la pile.

Pour expliquer la limitation cathodique, trois explications sont avancées, liées par ordre croissant d'importance, (i) à la structure de l'électrode (ii) et à la sélectivité chimique du carbone et (iii) à son pouvoir catalytique pour la réduction de l'oxygène.

a. Structure du CVR

Comme le montre l'équation de Butler-Volmer (Équation 16), la surtension d'une électrode est intimement liée à la densité de courant dans le sens où une plus forte densité de courant engendre une surtension plus élevée.

De plus, à l'échelle de la porosité au cœur du CVR (pores de 800 et 320 μm), les forces capillaires et la diffusion gouvernent le transport de masse. Néanmoins, au regard des densités de courant, et de la forme des courbes de polarisation à courant élevé (Figure 3.4), la limite du transport de masse ne semble pas atteinte dans notre système.

b. Sélectivité chimique

La sélectivité électrochimique du carbone est faible, voire nulle. Une cathode en CVR est ainsi susceptible de catalyser n'importe quelle réaction d'oxydoréduction à sa surface. Le Tableau 3.3 dresse une liste des réactions thermodynamiquement favorables, dont les potentiels standards sont strictement supérieurs à celui de l'oxydation de l'acétate ($E^\circ = + 0,187 \text{ V}_{\text{ENH}}$) et dont les réactifs sont présents dans le catholyte. Lorsque plusieurs réactions se déroulent simultanément sur la surface de l'électrode, il en résulte un potentiel mixte. La forte électronégativité de l'oxygène et sa concentration "élevée" dans le catholyte, rend théoriquement les réactions 1 à 5 plus favorables. D'un point de vue chimique, les réactions 1 et 4 sont très similaires. Dans nos conditions de pH (catholyte tamponné à pH 7), nous supposons que la disponibilité limitée des protons à l'interface oriente les voies réactionnelles vers les réactions n'impliquant pas de protons. Il est très probable que l'oxygène réagisse préférentiellement selon la réaction n°4 qui n'implique pas les protons, puis les voies 3, 5 et 1. L'analogie couramment faite avec les piles à combustibles à hydrogène, statuant que la réaction cathodique est la n°1 n'est donc pas forcément pertinente dans le cas des PCM.

Réactions		E° (V)
(David R. Lide, 1993)		
Réactions primaires (réactifs initialement présents dans le catholyte)		
1	$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,23
2	$\text{O}_2 + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{O}^{2-}$	+ 1,12
3	$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+ 0,70
4	$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4 \text{OH}^-$	+ 0,40
5	$2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,38
6	$\text{N}_2 + 8 \text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{NH}_4^+$	+ 0,27
7	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + 9 \text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PH}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$	+ 0,26
8	$\text{HPO}_4^{2-} + 10 \text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PH}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$	+ 0,21
9	$\text{CO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,21
Réactions secondaires (réactifs issus des réactions primaires)		
5'	$\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 2,07
3'	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,78
5''	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{OH}^-$	+ 1,25

Tableau 3.3 : Liste des réactions thermodynamiquement favorables pouvant participer à l'établissement d'un potentiel d'abandon mixte de la cathode.

c. Pouvoir catalytique du CVR

Comme le montre l'évolution des potentiels d'anode et de cathode au cours d'un balayage en tension du réacteur (Figure 3.7.a), le potentiel de la cathode décroît de manière quasi linéaire avec la densité de courant. Ce comportement suggère un comportement répondant à la loi d'ohm, où la surtension d'activation ne joue pas un rôle primordial. L'analyse par les droites de Tafel permet de valider ce comportement.

Pour les surtensions élevées (> 100 mV) la première exponentielle de l'équation de Butler-Volmer devient négligeable. La surtension $\eta_{CATHODE}$ varie alors comme le logarithme de la densité de courant (équation 22). La Figure 3.7.b montre comment sont déterminées les caractéristiques électrochimiques j_0 et β . La pente de la droite de Tafel (droite en pointillé sur la Figure 3.7.b) vaut $\beta F/RT$ et l'interception avec l'axe des ordonnées équivaut à $\ln(j_0)$. Ici, le facteur de symétrie β mesuré vaut 0,11 et $j_0 \approx 27$ mA.m⁻² (22°C, pH 7). En général, un β inférieur à 0,5 indique qu'une énergie d'activation importante est nécessaire pour amener l'accepteur d'électron (O₂) dans un état où il est capable d'échanger des électrons avec l'électrode. Freguia *et al.* ont reporté une valeur de β de 0,32 (25°C, pH 6,5) sur un lit granules de graphites à grande surface spécifique, pour une densité de courant d'échange j_0 de $0,94.10^{-3}$ mA.m⁻² (Freguia et al., 2007b).

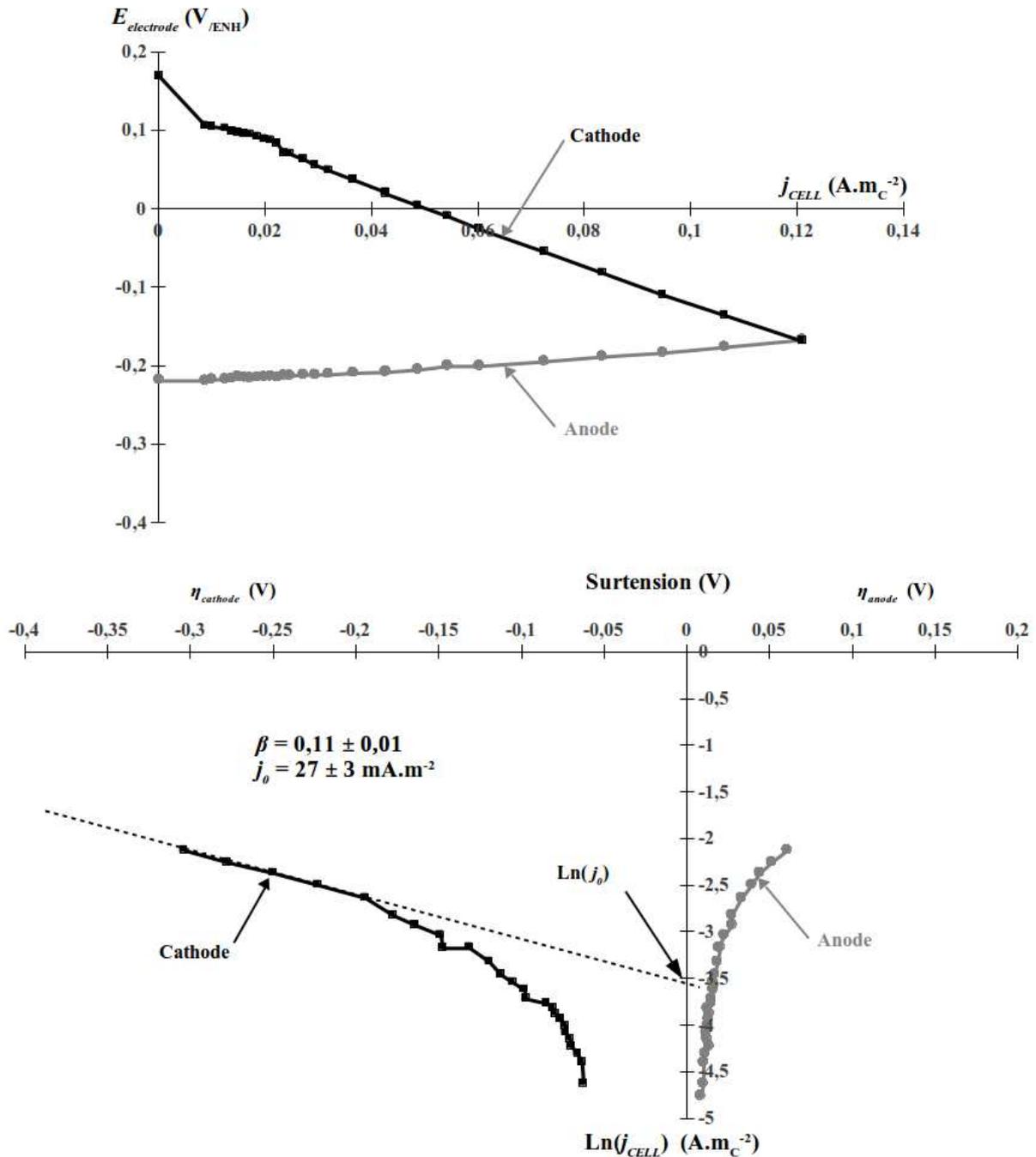


Figure 3.7 : (a) Évolution des potentiels d'anode et de cathode au cours d'un balayage en tension de la pile (jour 108). (b) Représentation de Tafel des points de mesure.

La valeur très élevée de j_0 que nous déterminons par cette méthode est suspecte, car elle indique a priori une résistance au transfert de charge très faible (de l'ordre de 32 Ω , d'après l'équation 31) ce qui ne semble pas réaliste sur un carbone non-catalysé. L'analyse par les droites de Tafel ne semble pas applicable ici, car le régime ne vérifie pas la limitation par le transfert de charge. Dans ce cadre, la spectrométrie d'impédance électrochimique permet d'apporter des éléments de réponse.

1.4.5. Caractérisation par spectroscopie d'impédance

Nous avons émis l'hypothèse que les pertes cathodiques seraient prépondérantes dans notre système, aussi nous avons initialement opté pour une aération du catholyte *in situ* (Figure 3.2). L'électrode est donc en contact avec de l'oxygène gazeux et de l'oxygène dissous. Ce dispositif est supposé augmenter la concentration locale d'oxygène à la cathode, donc améliorer les performances.

Au jour 158, pour les analyses en spectrométrie d'impédance, nous travaillons sur un système modifié : le catholyte est aéré dans une réserve à l'extérieur et recirculé en continu dans le compartiment cathodique. Le débit d'alimentation est fixé à $6,7 \pm 0,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, induisant un temps de séjour de l'ordre de 7 minutes. Compte tenu des niveaux de courant produit par la pile, le flux d'alimentation est au minimum un ordre de grandeur plus élevé⁴. Ce dispositif permet de mieux stabiliser la mesure. Toutes choses étant égales par ailleurs, l'écart provoqué par ce changement sur la puissance maximum délivrée par la pile est de l'ordre de - 4 %. Le potentiel d'abandon de l'anode est légèrement plus faible dans ces conditions ($-0,23 \text{ V}_{\text{ENH}}$ contre $-0,22 \text{ V}_{\text{ENH}}$ précédemment), probablement lié un plus faible flux d'oxygène migrant vers l'anolyte.

La Figure 3.8 montre les spectres d'impédance de Bode (a,b) et de Nyquist (c) pour l'anode, la cathode et la pile globale. L'impédance de la pile apparaît comme étant la somme des impédances de l'anode et de la cathode, bien que leurs contributions respectives soient variables dans la gamme de fréquence étudiée. La cathode contribue principalement à basse fréquence ($< 10 \text{ mHz}$), tandis que la contribution relative de l'anode est majoritaire dans les fréquences supérieures ($>1 \text{ Hz}$).

Le diagramme de Bode représentant l'angle de décalage de phase en fonction de la fréquence (Figure 3.8 b) révèle la complexité des mécanismes de transfert de charge. On peut déceler les fréquences de réponses spécifiques des trois systèmes, illustrant les particularités des phénomènes à chaque électrode. On peut déceler aisément une fréquence spécifique de réponse de l'anode de l'ordre de 40 mHz , deux fréquences spécifiques pour la cathode à 1 Hz et 50 mHz environ et trois fréquences spécifiques pour la cellule globale à 1 kHz , 10 Hz et 20 mHz .

⁴ la pile produit au maximum $1,1 \text{ mA}$ en court-circuit soit un flux d'oxygène consommé de l'ordre de $9,5 \cdot 10^{-5} \text{ mgO}_2 \cdot \text{s}^{-1}$. Le débit de pompage du catholyte engendre un flux d'oxygène de l'ordre de $9,1 \cdot 10^{-4} \text{ mgO}_2 \cdot \text{s}^{-1}$ soit dix fois plus élevé que le flux consommé dans le cas le plus défavorable.

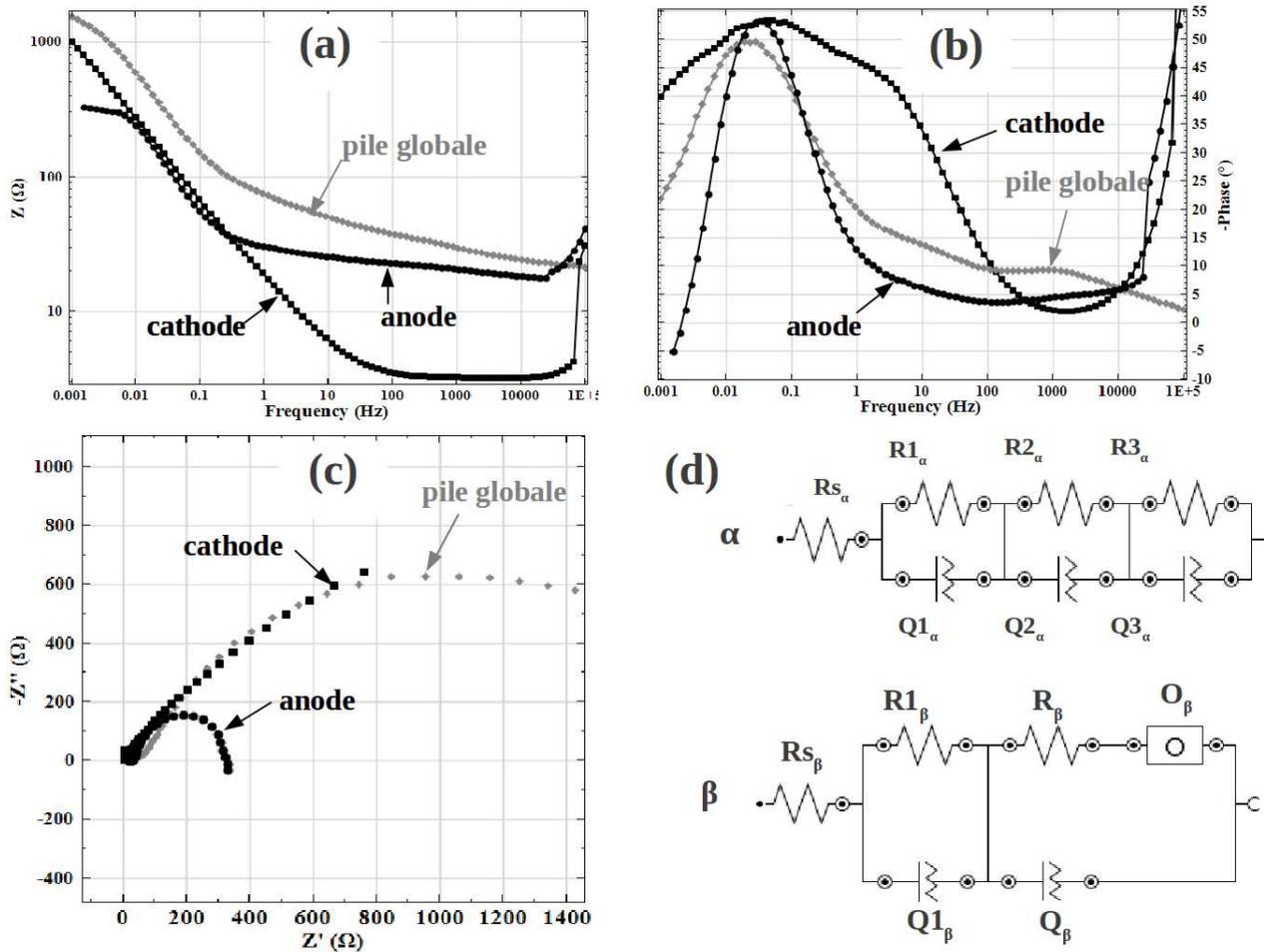


Figure 3.8 : Diagrammes de Bode (a) et (b) et de Nyquist (c) de l'impédance de l'anode, de la cathode et de la pile globale. (d) Circuits équivalents ajustés sur les spectres de la pile globale et de l'anode (α) et sur le spectre de la cathode (β)

Pour récolter des informations plus complètes, les spectres sont ajustés à différents modèles de circuits électriques équivalents sous le logiciel Z-View 2. La meilleure qualité d'ajustement est obtenue sur deux modèles de circuits, α et β (Figure 3.8 d), dépendant du système évalué *i.e.* l'anode, la cathode ou la cellule globale.

Dans les deux modèles, la résistance série R_s est l'image de la composante ohmique pure de l'impédance induite par les contacts électriques, les câbles, les électrodes, les électrolytes et la membrane. Le modèle α consiste en l'association en série de trois circuits parallèles (RQ). Les capacités de double couche, considérées comme non-idéales, sont modélisées par un élément à phase constante (Q) qui inclut un facteur d'ajustement N , ($0 < N < 1$) prenant en compte le caractère non-idéal de la surface de l'électrode (rugosité, impuretés adsorbées etc..).

L'impédance d'un élément Q (Z_Q) s'écrit :

$$Z_Q = \frac{1}{Y_0(j \cdot \omega)^N} \quad \text{Équation 31}$$

avec :

- Y_0 : pseudo-capacitance ($f \cdot s^{N-1}$)
- j : imaginaire
- ω : pulsation ($rad \cdot s^{-1}$)
- N : facteur d'ajustement

Pour sa part, le circuit β contient un élément dit « Warburg fini » (symbole O) dont l'impédance Z_O s'écrit :

$$Z_O = R_W \cdot \frac{\tanh(i \cdot \omega \cdot \tau_W)^{0.5}}{(i \cdot \omega \cdot \tau_W)^{0.5}} \quad \text{Équation 32}$$

avec :

- R_W : résistance Warburg (Ω)
- τ_W : constante de temps Warburg (s)

L'élément Warburg est utilisé pour modéliser le phénomène de diffusion de matière. La constante de temps τ_W est lié aux paramètres de diffusions des espèces par la relation :

$$\tau_W = \frac{l_e^2}{D} \quad \text{Équation 33}$$

avec :

- l_e : épaisseur de la couche de diffusion (m)
- D : coefficient limite de diffusion ($m^2 \cdot s^{-1}$)

Les valeurs des paramètres du modèle sont regroupés dans le Tableau 3.4. Les spectres de l'anode et de la cellule globale sont bien ajustés avec le modèle α [R(RQ)(RQ)(RQ)], tandis que la cathode est mieux modélisée par le circuit β [R([RO]Q)]. La présence de l'élément Warburg témoigne d'une forme de limitation par la diffusion au niveau de la cathode. Ceci contredit la courbe intensité-potentiel (Figure 3.7.a) où n'apparaît pas de surtension de concentration.

	pile globale	anode	cathode
Modèle retenu (Figure 3.8.d)	α	α	β
R_s (Ω)	22,0	17,1	3,1
R_l ($k\Omega.m^{-2}$)	1,17	4,84	180
$Y01$ ($\mu F.cm^{-2}$)	2,94	392	333
N_1	0,65	0,20	0,70
$R2_\alpha$ ($k\Omega.m^{-2}$)	3,73	15,0	
$Y02_\alpha$ ($\mu F.cm^{-2}$)	46,8	507	
$N2_{2\alpha}$	0,56	0,95	
$R3_\alpha$ ($k\Omega.m^{-2}$)	169	12,7	
$Y03_\alpha$ ($\mu F.cm^{-2}$)	145	3310	
$N3_\alpha$	0,77	1,29	
R_β ($k\Omega.m^{-2}$)			0,76
$Y0_\beta$ ($\mu F.cm^{-2}$)			263
N_β			0,76
R_w ($k\Omega.m^{-2}$)			2,99
τ_w (s)			16,4
Z_{TOTALE} ($k\Omega$)	176	34,2	184
χ^2	0,013	0,288	0,043

Tableau 3.4 : valeur des paramètres de modélisation des circuits équivalents ajustés aux spectres d'impédance de l'anode, de la cathode et du système global. Les aires considérées sont celles de l'anode pour le circuit anodique et de la cathode pour les spectres cathodiques et de la cellule globale.

La précision de l'ajustement peut être appréciée par le coefficient χ^2 (Tableau 3.4, dernière ligne) correspondant à la somme pondérée des carrés des écarts entre la mesure et le modèle ajusté. On constate que l'ajustement est très bon pour la cellule globale (circuit α) et la cathode (circuit β) avec un χ^2 inférieur à 5 %. Pour l'anode l'adéquation entre le modèle et les points expérimentaux est moins bonne ($\chi^2 = 0,288$) bien qu'il s'agisse du meilleur modèle parmi ceux testés. De plus, les valeurs ajustées de $N1_\alpha = 0,20$ et $N3_\alpha = 1,29$ pour l'anode sont très éloignées de la valeur idéale ($N = 1$), contrairement aux autres ajustements où les N_i prennent des valeurs classiques entre 0,56 et 0,95.

Lorsque l'on étudie les résistances séries, on constate logiquement que $R_{S\ anode} + R_{S\ cathode} \approx R_{S\ pile}$. En réalité, $R_{S\ anode}$ comprend la résistance série de l'anode, de l'anolyte, de la membrane, et du catholyte où est immergée l'électrode de référence.

L'étude de l'impédance totale (Z_{TOTALE}) confirme que la cathode contribue pour l'essentiel de l'impédance de la pile. De plus, la présence d'une forme de limitation par la diffusion est attestée la présence de l'élément Warburg O. Les valeurs de $Z_O = 2,99 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ et de la constante de temps $\tau_W = 16,4 \text{ s}$ sont similaires à celles publiées par Kim *et al.* sur une cathode à air (Kim et al., 2009). En émettant l'hypothèse que le phénomène de diffusion concerne l'oxygène dissous ($D_{O_2} = 2.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ dans l'eau), le calcul de l'épaisseur de la couche de diffusion d'après l'Équation 33 donne $l_e = 181 \text{ }\mu\text{m}$. Ter Heijne *et al.* ont reporté des épaisseurs du même ordre de grandeur (100 à 300 μm) sur une biocathode réductrice d'oxygène soumise à différentes vitesses d'écoulement (Ter Heijne et al., 2011).

I.5. Travaux complémentaires : comparaison entre une cathode aqueuse et une cathode à air

Dans le cadre des travaux présentés au chapitre 4, nous avons mis en œuvre un réacteur double chambre - baptisé PCM_{A_2} - équipé d'une bionanode en carbone réticulé vitreux, d'une cathode à air en carbone non-catalysé, et d'une membrane Nafion™ N-117 (Figure 3.9). Le prototype PCM_{A_2} n'a pas été conçu spécifiquement pour être comparé à PCM_F mais leurs constructions sont proches. Le volume du réacteur (25 mL pour PCM_{A_2} contre 50 mL pour PCM_F), la distance inter-électrode (1 cm pour PCM_{A_2} contre 2,5 cm pour PCM_F) et les modes opératoires suivis au long de leur fonctionnement sont différents entre les deux prototypes (*voir chapitre 4*).

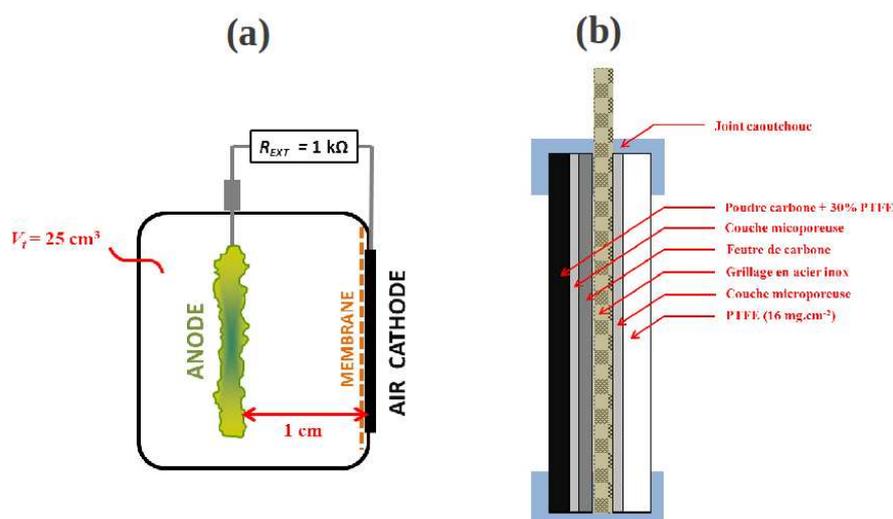


Figure 3.9 : Schéma du prototype PCM_{A_2} (a) et vue en coupe de la conception de la cathode à air (b).

L'analyse reportée ici compare des travaux menés en 2011 sur le prototype PCM_F après 6 mois de fonctionnement et en 2012 sur le prototype PCM_{A2} , après la réalisation du plan d'expérience présenté en première partie du chapitre 4 (~ 3 mois de fonctionnement). L'objectif est d'évaluer les différences de comportement entre les deux types de réacteurs dans des conditions similaires. La différence majeure réside dans le type de cathode : la cathode aqueuse en CVR de PCM_F est immergée dans une solution tampon phosphate de concentration 100 mM, à pH 7 et oxygénée, tandis que la cathode à air de PCM_{A2} est soumise à l'atmosphère d'un côté et en contact avec la membrane de l'autre. Dans les deux cas, l'anolyte est un milieu M9 contenant 17 mM d'acétate.

Lorsque l'on suit l'évolution du potentiel individuel de l'anode et de la cathode au cours d'un balayage en tension de 0 V à l'OCV des deux piles (Figure 3.10), on constate que le potentiel de la pile en court-circuit est légèrement supérieur pour PCM_{A2} ($-0,13 \text{ V}_{/ENH}$) que pour PCM_F ($-0,17 \text{ V}_{/ENH}$) ce qui peut être interprété soit comme une meilleure efficacité catalytique cathodique (qui tire le potentiel d'équilibre vers le haut) soit comme une moins bonne efficacité catalytique anodique (qui tire le potentiel d'équilibre vers le bas). Une concentration d'oxygène plus élevée dans l'anolyte de PCM_{A2} peut être à l'origine de performances moindres pour l'anode. La densité de courant par unité d'aire de cathode est similaire pour les deux systèmes ($j_{CC} \approx 120 \text{ mA.m}_C^{-2}$). Le comportement des deux cathodes se démarque en revanche clairement lorsque l'on analyse l'allure des courbes de polarisation : l'allure quadratique du potentiel de la cathode à air avec la densité de courant témoigne d'une prédominance des surtensions d'activation. L'allure quasi-linéaire du potentiel de la cathode en CVR suggère au contraire un comportement de type ohmique. Globalement, la cathode aqueuse apparaît plus efficace pour les faibles densités de courant ($<0,1 \text{ A.m}_C^{-2}$, Figure 3.10).

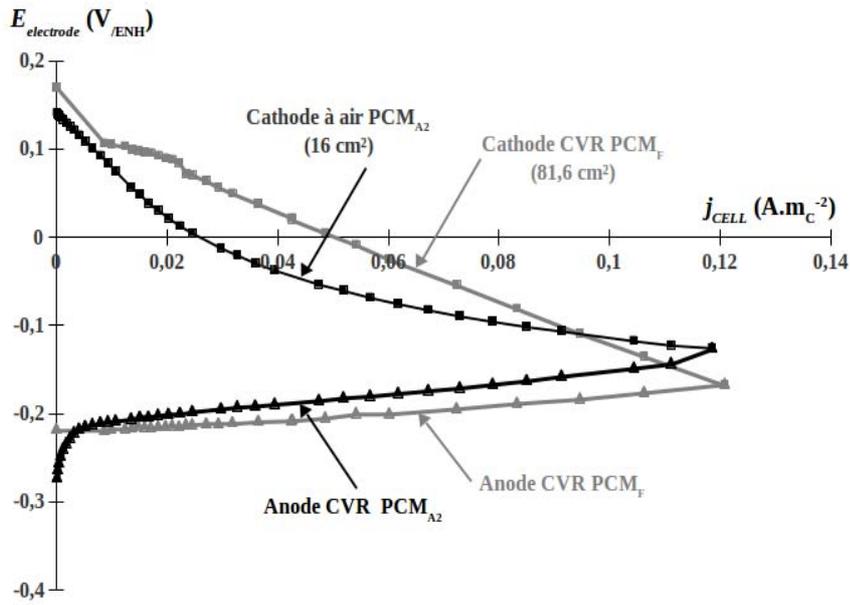


Figure 3.10 : Evolution des potentiels d'anode et de cathode des réacteurs PCMF et PCMA2 au cours d'un balayage en tension de la pile. PCMF : R_{EXT} varié manuellement par pas de 100 Ω entre 0 et 2,5 k Ω chaque 5 minutes. PCMA2 : tension de pile imposée par pas de 10 mV entre 0 et 0,45 V chaque 20 secondes.

L'allure des courbes de polarisation des deux anodes peut être considérée comme similaire : l'effet de la résistance de polarisation se manifeste de manière plus marquée aux très faibles densités de courant chez PCMA2, dont le potentiel d'abandon anodique est plus négatif. La bioanode de PCMA2 reste globalement moins efficace (*i.e.* potentiel moins négatif à densité de courant égale) ; il est probable qu'une présence d'oxygène plus importante dans l'anolyte de PCMA2, qui diffuse de la cathode, à travers la membrane, explique cet écart de potentiel comme cela a déjà été montré (Cheng et al., 2006b)

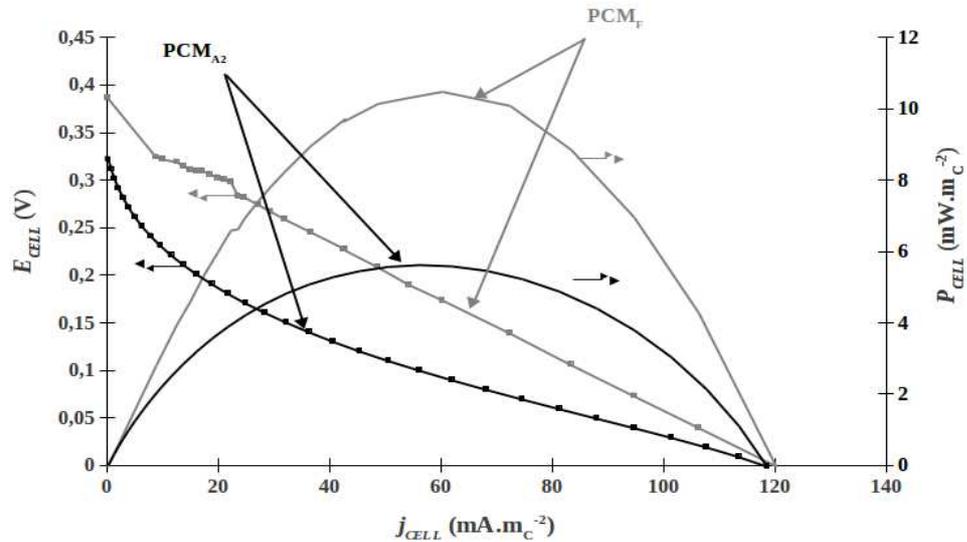


Figure 3.11 : Courbe de polarisation des réacteurs PCM_F et PCM_{A2} . PCM_F : R_{EXT} varié manuellement par pas de 100Ω entre 0 et $2,5 \text{ k}\Omega$ chaque 5 minutes. PCM_{A2} : tension de pile imposée par paliers de 10 mV entre 0 et $0,45 \text{ V}$ chaque 20 secondes.

En comparant les figures 3.10 et 3.11, il apparaît évident que l'allure des courbes de polarisation des réacteurs est étroitement liée au potentiel de la cathode. On constate que la surtension d'activation cathodique limite drastiquement les performances du prototype PCM_{A2} , tandis que PCM_F est dominé par la résistance ohmique. La différence entre les deux niveaux de puissance maximum des réacteurs est notable ($10,5 \text{ mW.m}_c^{-2}$ pour PCM_F contre $5,6 \text{ mW.m}_c^{-2}$ pour PCM_{A2}). Cette différence n'est pas en totalité imputable à la cathode à air ; la densité de courant limite de la bioanode PCM_{A2} constatée par voltamétrie cyclique est environ vingt fois plus faible que la densité de courant mesurée sur l'anode de PCM_F polarisée à $+0,230 \text{ V}_{/ENH}$ (Figure 3.12). Là aussi, des conditions non strictement anaérobies peuvent justifier des écarts considérables en terme de production de courant : en présence d'oxygène le métabolisme bactérien dérive vers la respiration aérobie plutôt que la respiration de l'électrode (Cheng et al., 2006b).

Le ratio élevé aire de membrane/volume d'anolyte, ainsi que la faible distance inter-électrodes sont, de ce point de vue, un handicap. L'historique du réacteur (ensemencement, opération) est également en lui-même un élément de différenciation.

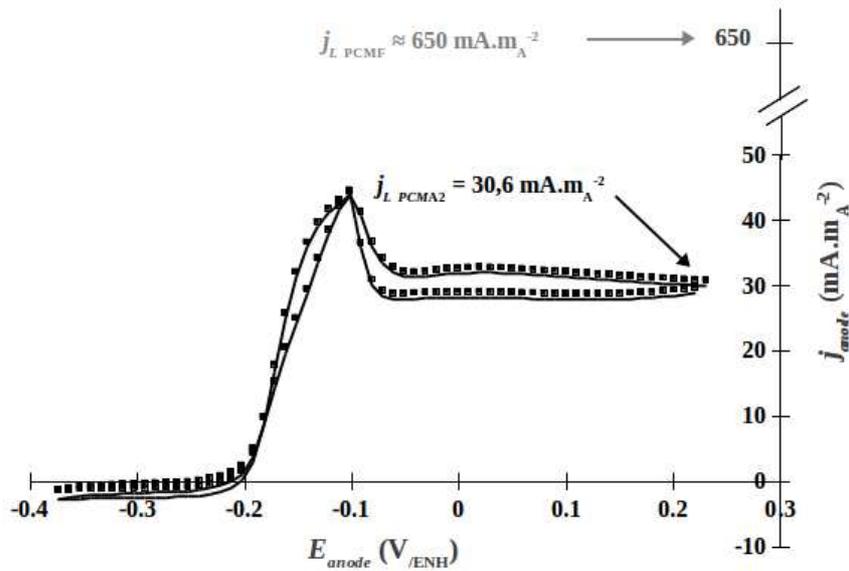


Figure 3.12 : Voltammétrie cyclique réalisée sur l'anode de PCM_{A2} (+0,230 à -0,370 $V_{/ENH}$ par paliers de 10 mV stabilisés pendant 20 secondes). j_{L_PCMF} est obtenu par polarisation à 0V pendant 1h.

L'étude des droites de Tafel permet d'apporter des éléments d'explication supplémentaires sur les différences de comportement des deux cathodes.

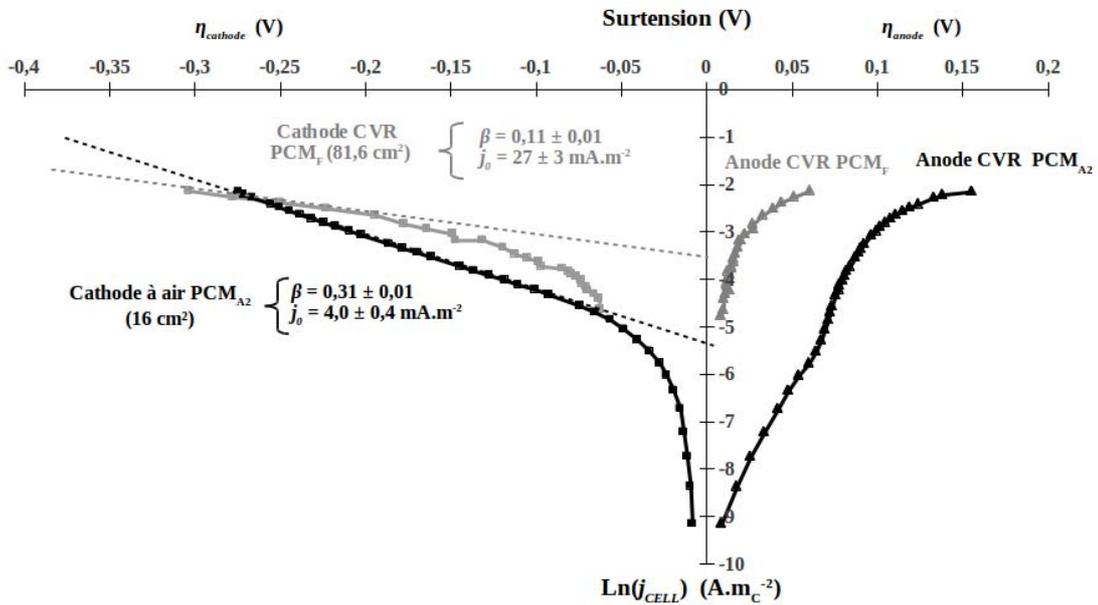


Figure 3.13 : Droites de Tafel cathodiques (en pointillé) associées à PCM_F et PCM_{A2} . L'équation de la droite nous permet de calculer les coefficients β et j_0 .

Comme nous l'avons vu précédemment, le facteur de symétrie β reflète le lien entre l'augmentation du potentiel et l'augmentation de l'énergie d'activation de la réaction de réduction de l'oxygène. La densité de courant d'échange j_0 est un paramètre directement lié à l'énergie d'activation qui permet de déterminer la résistance au transfert de charge spécifique au matériau dans les conditions physico-chimiques présentes. Le coefficient β est plus élevé pour la cathode à air ($0,31 \pm 0,01$) que pour le CVR ($0,11 \pm 0,01$), ce qui signifie que l'énergie d'activation est moins dépendante du potentiel sur la cathode à air, ou encore que l'électrode est plus efficace pour les densités de courant élevées. En revanche, la résistance au transfert de charge (R_{CT}) de la cathode à air est drastiquement plus élevée, comme en témoigne la densité de courant d'échange inférieure ($j_{0_CATHODE_AIR} = 4,0 \pm 0,4 \text{ mA.mC}^{-2}$ contre $j_{0_CVR} = 27 \pm 3 \text{ mA.mC}^{-2}$). L'estimation de R_{CT} via l'équation 32 à partir de j_0 donne $R_{CT_CVR} = 32 \Omega \pm 4 \Omega$ soit $3,9 \pm 0,5 \text{ k}\Omega.\text{mC}^{-2}$ et $R_{CT_AIR} = 990 \pm 100 \Omega$ soit $620 \pm 63 \text{ k}\Omega.\text{mC}^{-2}$. Comme nous l'avons déjà souligné, la valeur j_{0_CVR} paraît particulièrement surévaluée par rapport aux ordres de grandeurs habituels pour la réduction de O_2 sur du carbone, ce qui remet en cause la pertinence de la loi de Butler-Volmer pour décrire le comportement de cette électrode.

Le spectre d'impédance de la cathode à air a été analysé et modélisé par un circuit équivalent cathodique retenu comme modèle pour cette électrode au chapitre 4. La résistance au transfert de charge RI_C évaluée à travers l'ajustement du spectre est de $511 \pm 16 \text{ k}\Omega.\text{mC}^{-2}$. Les deux méthodes d'évaluations de R_{CT} arrivent donc à des résultats proches.

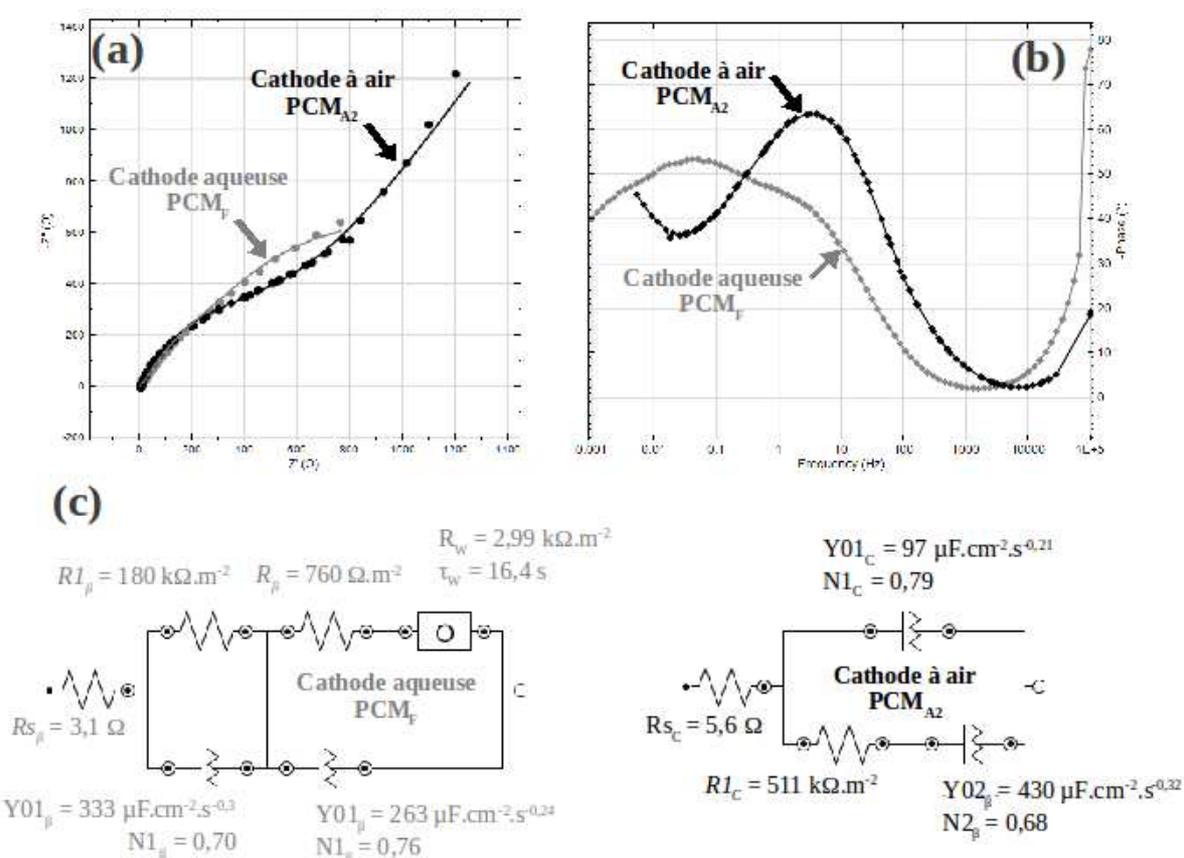


Figure 3.14 : spectres d'impédance obtenus sur les deux types de cathodes. (a) représentation de Nyquist ; (b) diagramme de phase ; (c) circuits équivalents ajustés.

I.6. Conclusion et perspectives

L'étude de la mousse de carbone vitreux 24 pores.cm^{-1} comme matériau d'électrode au sein d'une PCM a permis de montrer ses avantages et ses limites en tant que bioanode et cathode aqueuse. Au cours des sept mois de fonctionnement, un biofilm mixte robuste constitué de levures et de bactéries s'est développé, recouvrant une majeure partie de l'aire disponible de l'anode et engendrant le colmatage des pores les plus petits. Le temps long nécessaire pour atteindre une puissance électrique stable laisse penser à une colonisation difficile du matériau. Dans l'optique d'améliorer l'affinité de la CVR avec les micro-organismes, on peut envisager d'augmenter la rugosité de la surface du carbone et de travailler en flux continu traversant pour améliorer les transferts.

Dans le rôle de cathode aqueuse réduisant l'oxygène, le CVR a rapidement montré ses limites. Parmi les explications principales, on peut citer le faible pouvoir catalytique du carbone, la faible aire d'électrode mise en œuvre et le transfert limité de l'oxygène vers la surface active. La comparaison des performances d'une cathode aqueuse en CVR avec une cathode à air a montré une meilleure efficacité du CVR. Afin d'améliorer ses performances, l'on peut envisager de greffer un catalyseur - éventuellement biologique – sur la surface, d'utiliser du CVR de plus grande surface spécifique ou encore de travailler avec un flux de catholyte traversant pour améliorer l'efficacité du transport d'oxygène.

La spectroscopie d'impédance a été utilisée comme outil d'évaluation et de caractérisation des transferts de charges et de matières. Les circuits équivalents permettant de modéliser les spectres expérimentaux ont révélé un haut degré de complexité. Cet aspect reflète la nature complexe des phénomènes de transfert de charge, en particulier à l'anode où plusieurs mécanismes agissent en parallèle (transfert direct d'électron, transport via médiateurs, cinétique d'absorption/métabolisation du substrat...). Ces résultats soulèvent la problématique de pouvoir relier chaque sous-système au mécanisme qui le gouverne. Des analyses par spectrométrie d'impédance pratiqués pour diverses conditions opératoires contrôlées (conductivité, pH, espèces bactériennes, température...) permettrait d'établir des liens de cause à effet. L'approche multifactorielle développée dans le cadre du chapitre 4 vise à répondre à cet objectif.

II. L'INGÉNIERIE CONSTRUCTALE COMME STRATÉGIE D'OPTIMISATION

L'objectif de cette partie est de présenter une réflexion que nous avons menée sur la mise à l'échelle des PCM, dont la conception doit répondre à l'objectif de maximisation de l'efficacité de conversion du substrat en puissance électrique. Pour cela, nous utilisons l'outil récent et original que constitue l'approche géométrique constructale, dont les grands principes ont été introduits au chapitre 2. Le dimensionnement et les premiers résultats obtenus d'un prototype de PCM (dénommé PCM_x) s'inspirant de la géométrie constructale sont discutés dans cette partie. Ces données amèneront à définir des perspectives permettant d'orienter les futures recherches sur ce domaine au LOCIE.

II.1. Conception et dimensionnement

Nous choisissons comme point de départ du dimensionnement de travailler au sein de quatre canaux en parallèle alimentés en continu (Figure 3.15). Le distributeur à l'entrée et le collecteur à la sortie sont conçus selon les principes constructaux dans le but de répartir équitablement les fluides dans les canaux, entraînant la perte de charge la plus faible possible.

Pour faciliter la conception de ce prototype de première génération, nous avons privilégié une géométrie plan où des demi-canaux dans lesquels circulent l'anolyte et le catholyte sont séparés par une membrane (Nafion™ N-117). L'ensemble distributeur-canaux-collecteur est gravé à l'identique dans deux plaques de PMMA® d'épaisseur 20 mm, de longueur 320 mm et de largeur 212 mm. Les canaux contenant les électrodes sont des linéaires de 120 mm de longueur de section rectangulaire de 5 mm en largeur et 8 mm en profondeur. Les distributeurs et collecteurs sont dimensionnés de manière identiques, en respectant la loi de Hess-Murray instaurant un rapport $2^{-1/3} \approx 0,79$ entre les longueurs et les diamètre à chaque bifurcation à partir de l'entrée ou la sortie. Afin d'éviter des ruptures franches de section à chaque bifurcation, une profondeur constante de 5 mm est privilégiée ; le rapport $2^{-1/3}$ ne concerne, dans notre cas, que les largeurs de canaux.

Pour des contraintes de conception, les profils usinés sont arrondies au millimètre par rapport aux grandeurs théoriques calculées. Ainsi, les largeurs théoriques calculées 12,60 – 10,01 – 7,93 – 6,30 – 5 mm sont respectivement arrondies à 13 – 10 – 8 – 6 et 5 mm pour l'usinage. L'angle des bifurcations est fixé à 90° et chaque tronçon est linéaire (Figure 3.15).

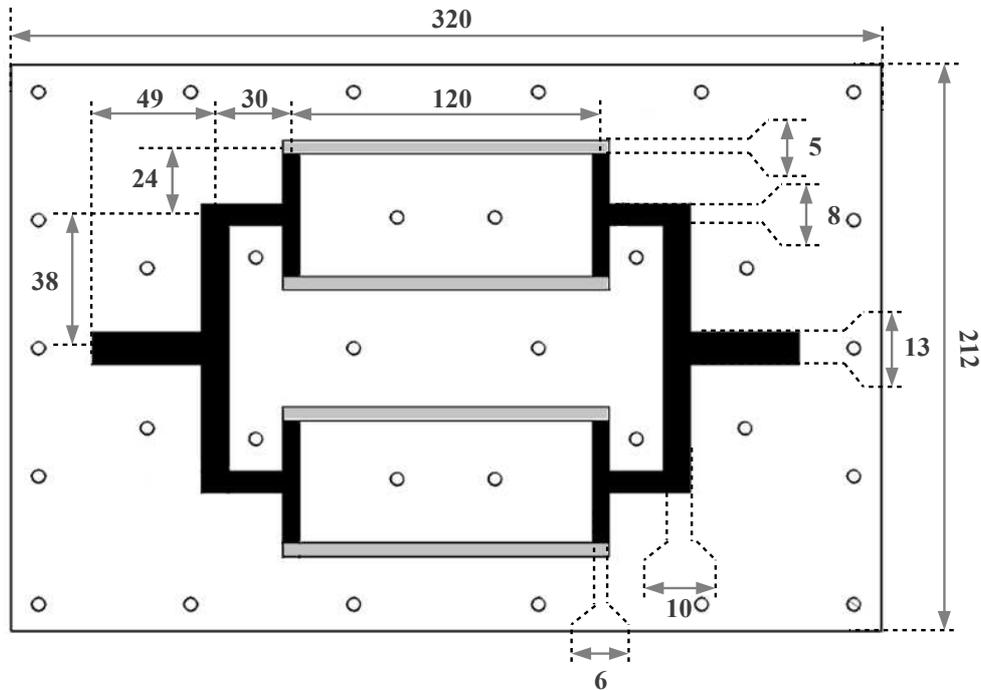


Figure 3.15 : Principales dimensions des compartiments du réacteur constructuel : les canaux de 8 mm de profondeur, où sont placés les électrodes, sont représentés en gris. Ailleurs, au sein des distributeurs et collecteurs, (en noir sur la figure) la profondeur est de 5 mm.

Pour assurer l'étanchéité, la membrane est prise en sandwich entre deux joints souples en caoutchouc type « feuille anglaise » d'épaisseur 1 mm. Des fenêtres découpées dans les joints en face des canaux permettent le contact entre l'électrolyte et la membrane pour assurer l'échange de protons (Figure 3.16).

L'électrolyte circule dans une section de 6 x 5 mm (hauteur x largeur) au dessus des électrodes : elle sont donc soumises à un flux majoritairement transversal : une partie du fluide peut circuler à travers la porosité du CVR bien que ce ne soit pas l'écoulement préférentiel (Figure 3.18). La distance minimale entre les deux électrodes est donc de l'ordre de 1,2 cm, soit de l'ordre de la distance idéale selon les travaux de Cheng et Logan (Cheng et al., 2006a).

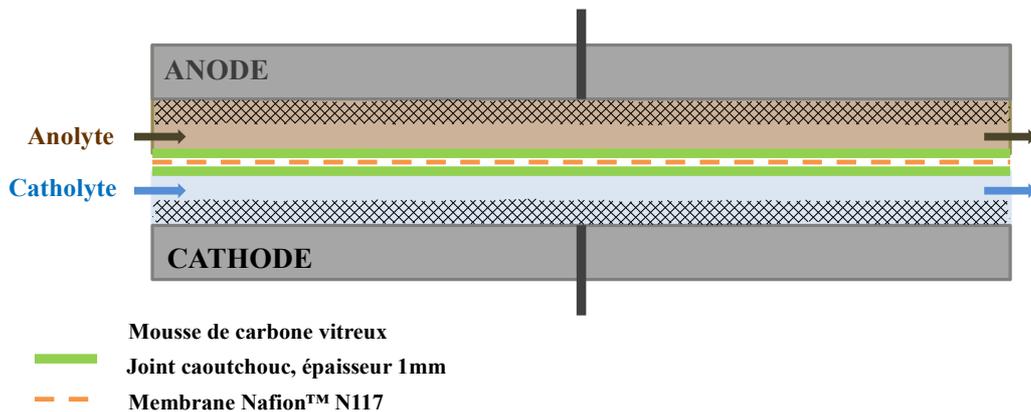


Figure 3.18: Schéma de montage de PCM : les deux électrodes sont séparées par une épaisseur d'électrolyte circulant et la membrane.

La tenue mécanique de l'ensemble est assurée par 32 boulons M4 en acier inoxydable répartis sur toute la surface des plaques de PMMA®. Le réacteur est maintenu verticalement sur deux supports réglables pour assurer la mise à niveau. Les fluides circulent de bas en haut du réacteur, pour faciliter l'évacuation des dégagements gazeux potentiels dans le système (Figure 3.19). Le Tableau 3.5 récapitule les principales dimensions et grandeurs du prototype constructal

ELECTRODES	
Aire de l'anode / de la cathode	264,0 ± 13,2 cm ²
Volume d'anolyte / de catholyte	37,5 cm ³
Volume d'anolyte / de catholyte dans un canal	5,45 cm ³
Distance anode-cathode	1,2 cm
MEMBRANE	
Aire de membrane	52 cm ²
PARAMÈTRES HYDRAULIQUES	
Débit d'alimentation de l'anolyte / du catholyte	6,7 ± 0,1 cm ³ .min ⁻¹
Temps de séjour hydraulique global	336 s
Débit dans un canal	1,7 ± 0,0 cm ³ .min ⁻¹
Temps de séjour dans un canal	192 s
Vitesse de passage dans un canal	3,8 cm.min ⁻¹ (section de passage = 0,45 cm ²)

Tableau 3.5 : Principales grandeurs d'intérêts du prototype PCM_x

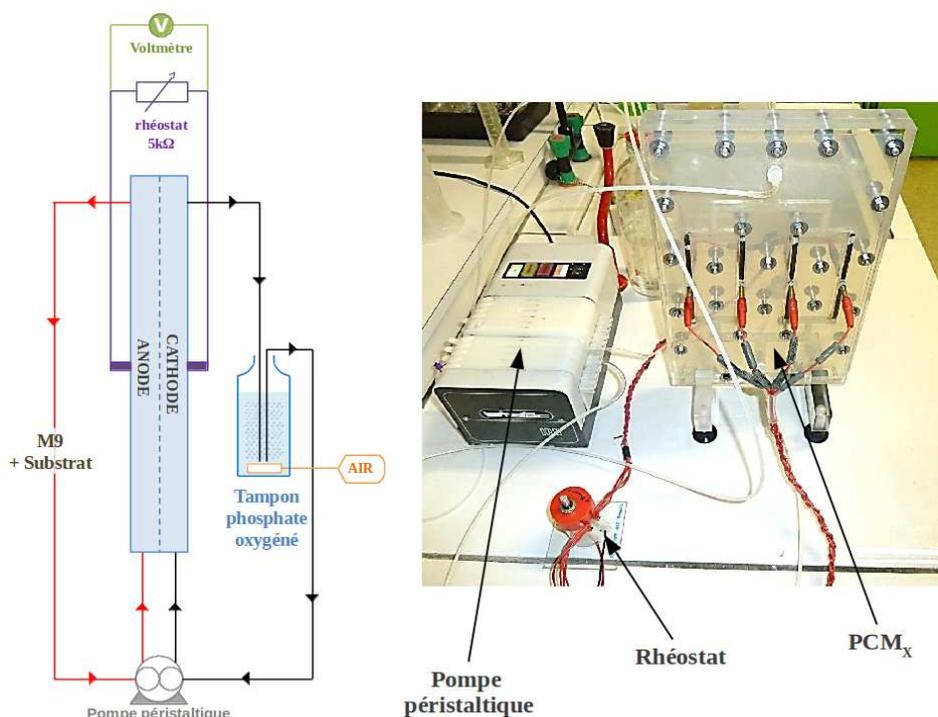


Figure 3.19 : Schéma d'instrumentation PCM_x (gauche) et photographie du prototype en fonctionnement au laboratoire (droite)

II.2. Conditions opératoires

II.2.1. *Électrolytes*

Les électrolytes sont identiques à ceux précédemment utilisés pour PCM_F. L'anolyte est un milieu M9 à pH 7. Le substrat est ajouté par dissolution de 2,0 g.L⁻¹ de sel d'acétate de sodium soit [acétate] = 24,4 mM (sauf mention contraire) amendé de 0,05 g.L⁻¹ d'extrait autolytique de levures. (conductivité = 11,9 ± 0,1 mS.cm⁻¹ à 25°C, concentration tampon = 64 mM).

Le catholyte est un tampon phosphate de concentration 100 mM à pH 7 (conductivité = 9,6 ± 0,1 mS.cm⁻¹ à 25°C). Il est soumis à agitation et à un bullage d'air par l'intermédiaire d'un diffuseur céramique et d'une pompe d'aquarium afin de maintenir l'oxygène dissous à saturation.

II.2.2. *Régime d'alimentation*

Le régime d'alimentation du réacteur est en mode batch à circulation continue. L'anolyte et le catholyte circulent en circuit fermé : une pompe péristaltique multivoie assure la circulation des deux fluides à un débit de 6,7 ± 0,1 mL.min⁻¹. A sa sortie, l'anolyte est directement recirculé vers l'entrée du compartiment anodique. Le catholyte dispose d'une réserve où il est agité et aéré avant d'être injecté à l'entrée (Figure 3.19).

Les fluides sont entièrement renouvelés à la fin de chaque batch, après la chute de tension. Le pH et la conductivité des fluides "usagés" sont contrôlés pour mettre en évidence une éventuelle dérive au cours du cycle susceptible d'invalider nos résultats. Aucune dérive n'a été constatée au cours du fonctionnement du réacteur.

II.2.3. Ensemencement initial

L'ensemencement se fait à partir de la PCM dite « de culture » (PCM_C) servant à maintenir une microflore électroactive depuis plus d'un an. L'anolyte de PCM_C est fortement agité et pompé vers le compartiment anodique de PCM_X en circuit fermé (Figure 3.20). Les deux réacteurs sont déconnectés dès que la tension de PCM_X atteint un premier palier en tension stable sous $R_{EXT} = 100 \Omega$.

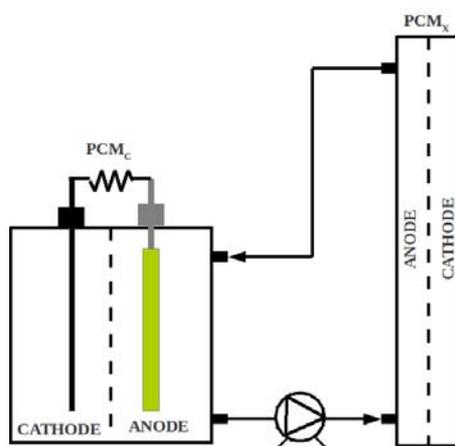


Figure 3.20 : Schéma du montage pour l'ensemencement de PCM_X

II.3. Instrumentation et analyses

Une résistance variable (R_{EXT} ; $100 \Omega - 5 \text{ k}\Omega$) est connectée entre les quatre anodes et les quatre cathodes de la pile. La valeur de la tension aux bornes de la pile est mesurée toute les cinq minutes par un multimètre (*Agilent 34970A Datalogger*) relié à un ordinateur. La valeur initiale de R_{EXT} est fixée à 100Ω lors de la phase d'ensemencement. Par la suite, elle est fixée à la valeur de la résistance interne ($R_{INT} = R_{OPT}$) déterminée sur la précédente courbe de polarisation de la pile.

La courbe de polarisation est déterminée lorsque le régime pseudo-stationnaire du cycle batch est atteint. Les mesures sont réalisées après 3h en condition circuit-ouvert, en balayant la tension de la pile de son OCV à 0 V à raison de $-1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, en échantillonnant une mesure de courant par seconde. Les trois paramètres extraits de cette analyse sont le courant ou la densité de courant de court-circuit (i_{CC} ou j_{CC}), la puissance maximale électrique (P_{MAX}) et la résistance interne du réacteur (R_{INT}). Cette mesure est réalisée à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (*Metrohm Autolab PGSTAT 128N*) couplé au logiciel NOVA 1.7 pour configurer les procédures. Après la mesure, la pile est reconnectée à R_{EXT} fixée à la valeur R_{INT} préalablement calculée.

Outre les paramètres de la courbe de polarisation, l'*OCV* et les potentiels d'abandon de l'anode (E_{0_ANODE}) et de la cathode ($E_{0_CATHODE}$) sont mesurés après 3h en condition de courant nul imposé. La mesure des potentiels est réalisée par rapport à une électrode de référence ($E_{REF} = + 224 \text{ mV}_{/E.N.H}$ à 25°C) insérée dans la bouteille de réserve de catholyte en circulation. Les rendements de conversion faradiques et énergétiques ainsi que la cinétique de consommation apparente du substrat sont calculés à la fin de chaque cycle batch.

II.4. Résultats et discussions

II.4.1. Evolution temporelle des performances

Le temps de latence constaté est court : la croissance de la tension s'amorce dès le deuxième jour suivant l'ensemencement (Figure 3.21). Le dispositif décrit en Figure 3.20 s'avère être une solution efficace pour l'inoculation rapide d'un nouveau réacteur. Ce mode de fonctionnement est arrêté au jour 14, suite à quoi PCM_X est autonomisé et R_{EXT} est fixé à $1 \text{ k}\Omega$.

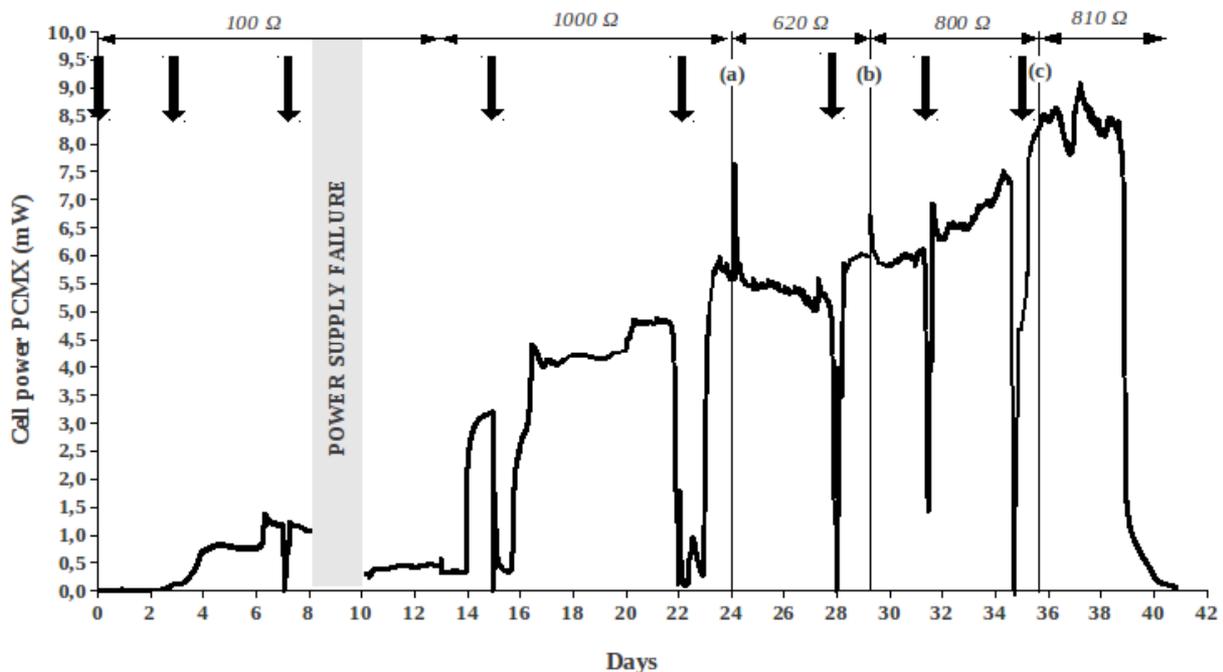


Figure 3.21 : Evolution de la densité de puissance délivrée par PCM_X au cours des 40 premiers jours de fonctionnement. Le temps 0 correspond à l'ensemencement. Les flèches (\downarrow) indiquent le début d'un nouveau batch par renouvellement des électrolytes ($[\text{acétate}] = 24,4 \text{ mM}$). Les résistances renseignées en haut du graphique correspondent (sauf les deux premières) à $R_{EXT} = R_{INT}$ déterminées lors des analyses électrochimiques marquées (a), (b) et (c).

Par comparaison avec le profil de puissance de PCM_F , on remarque que le régime stationnaire est beaucoup plus long à s'établir. Le régime permanent, état où la pile produit un niveau de puissance reproductible sur plusieurs cycles, se manifeste après 80 jours de fonctionnement au cours desquels les substrats ont été diversifiés (jours 0 à 40 : acétate seul, jours 41 à 70 : mélange de glucose+ amidon + petpones + acétate, jours 71 à 91 : acétate seul). Ce délai de stabilisation plus de trois fois plus long que PCM_F tend à prouver la difficulté intrinsèque du CVR à être colonisé, du fait de sa structure macroporeuse.

Les conditions hydrodynamiques jouent dès lors un rôle primordial. Le flux longitudinal imposé sur une seule face du matériau apparaît comme un handicap pour la colonisation : l'agitation au sein du compartiment anodique de PCM_F semblait plus favorable à un contact entre la microflore et l'ensemble de la surface du CVR. Une possibilité pour diminuer le temps de colonisation viserait à imposer des conditions de flux traversant, afin de forcer le fluide à circuler à l'intérieur de toute la porosité, au prix d'une distance inter-électrode plus faible (supposée moins idéale). Cette solution appelle à trouver un compromis sur la vitesse locale d'écoulement qui doit être suffisante pour favoriser les contacts, mais pas trop élevée pour ne pas risquer l'arrachement du biofilm ; dans ce cadre, un travail de modélisation fine des écoulements au sein du matériau serait pertinent.

De même, le travail de modification du matériau pour le rendre plus bactériophile s'inscrit dans cette démarche d'amélioration de la robustesse du procédé. Polariser l'anode à un potentiel proche de $0 V_{/ENH}$ durant l'ensemencement permettrait également de stimuler la croissance bactérienne.

Les repères (a), (b) et (c) aux jours 24, 29 et 35 respectivement sur la Figure 3.21 correspondent aux analyses voltamétriques réalisées sur le réacteur. Une quatrième analyse est effectuée au jour 72, une fois le régime permanent définitif atteint (Figure 3.22). Le réacteur est mis en circuit ouvert pendant 3h, au terme desquels on mesure l'*OCV* et les potentiels d'abandon des quatre anodes et quatre cathodes. Les potentiels d'abandon des anodes (idem pour les cathodes) ne présentent pas de grandes différences entre eux ($< 5 mV$) ; nous raisonnons donc sur les valeurs globales.

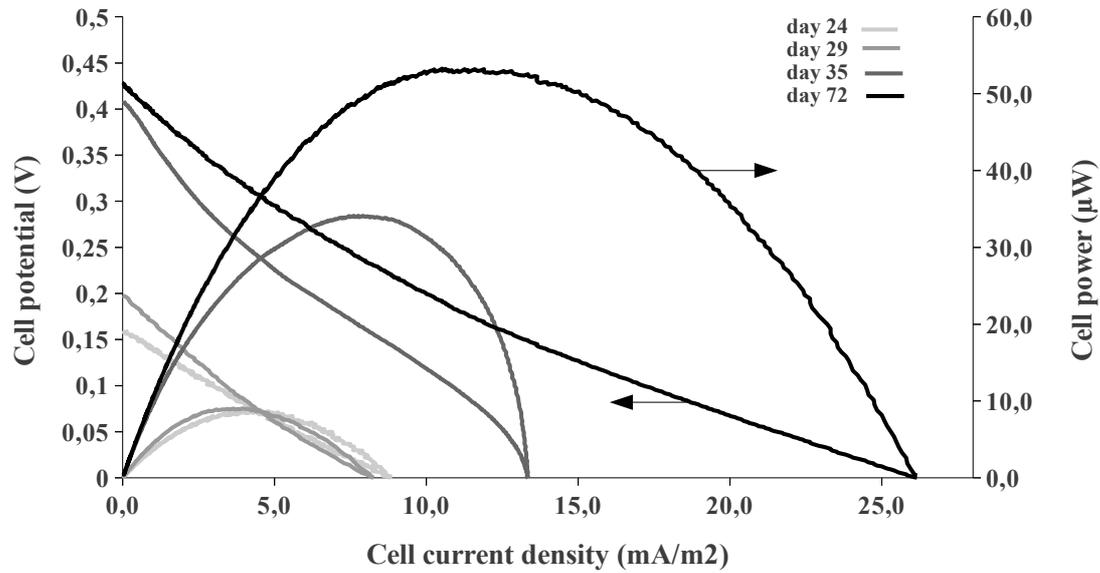


Figure 3.22 : Courbes de polarisation en tension et puissance de PCM_x à différentes dates. La densité de courant en abscisse est rapportée à l'aire de la cathode.

La Figure 3.22 montre l'évolution de l'allure de la courbe de polarisation de PCM_x en cours de fonctionnement mesurée par balayage en tension de OCV à 0 V à une vitesse de $-1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. On peut tirer des enseignements similaires à PCM_F sur l'allure des graphiques : la symétrie des courbes en puissance et l'aspect linéaire des courbes en tension sur toute la gamme montrent un réacteur dominé par la résistance ohmique. L'extraction des trois paramètres principaux (puissance maximale P_{MAX} , densité de courant de court-circuit i_{CC} et résistance interne $R_{OPT} = R_{INT}$ à P_{MAX}) dont l'évolution temporelle est représentée en Figure 3.23 montrent une amélioration continue des performances (sauf pour R_{OPT} , qui est minimale au jour 24).

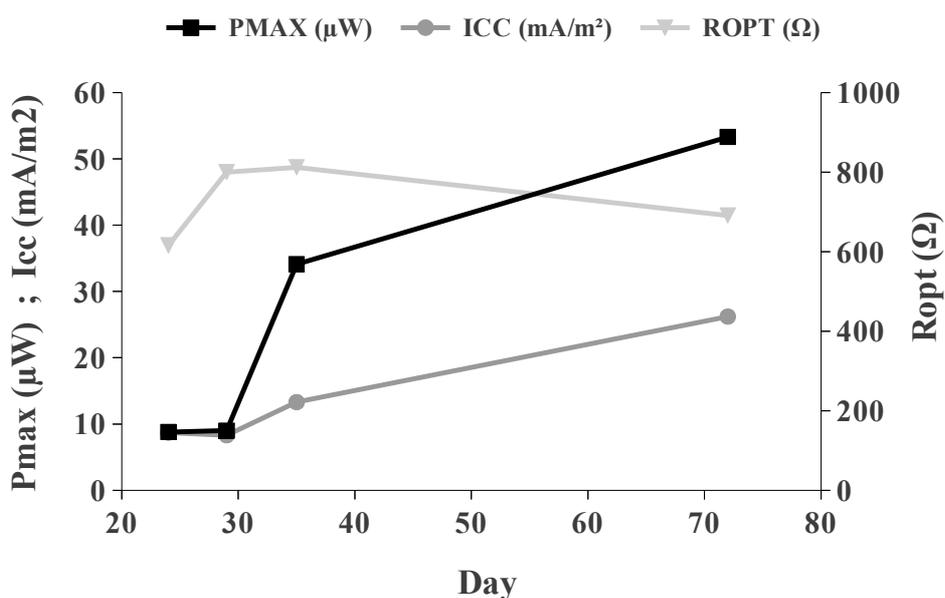


Figure 3.23 : Evolution de la puissance maximale, de la densité de courant en court-circuit et de la résistance interne au cours du temps. Le paramètre R_{OPT} correspond à la résistance interne du réacteur à P_{MAX}

II.4.2. Comparaison de performance PCM_F – PCM_X

Au jour 71, les mêmes conditions de fonctionnement sont imposées à PCM_F et PCM_X . Des électrolytes identiques alimentent les deux réacteurs. L'anolyte et un milieu M9 + [acétate] 24 mM, et le catholyte est un tampon phosphate 100mM à pH 7 aéré en externe. La courbe de polarisation est effectuée sur les deux réacteurs dès qu'une tension stable est atteinte pendant 3h. Les réacteurs sont alors mis 3h en circuit ouvert puis la tension est balayée à $-1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de OCV à 0 V. La suite du cycle batch se déroule sans intervention jusqu'à ce que la tension chute (jours 71 à 91), ce qui nous permet de déterminer les rendements faradiques et énergétiques. Le Tableau 3.6 récapitule les différents paramètres mesurés sur les deux réacteurs.

	PCM_F ("classique")	PCM_X (constructal)	Écart
S_{cathode}	81,6 ± 2,0 cm ²	264,0 ± 6,3 cm ²	
V_{TOT}	90 mL	75 mL	
	966 μA	691 μA	
j_{CC}	118,4 ± 2,8 mA/mc ²	26,2 ± 0,6 mA/mc ²	- 78 ± 5 %
	10,7 A/m ³	9,2 A/m ³	- 14 %
P_{MAX}	99,4 μW	53,3 μW	
	12,2 ± 0,3 mW/mc ²	2,0 ± 0,1 mW/mc ²	- 84 ± 5 %
	1,1 W/m ³	0,7 W/m ³	- 36 %
R_{OPT}	551 Ω	614 Ω	+ 11 %
			+ 14 %
ε_{farad}	36,5 %	12,2 %	
ε_{en}	4,4 %	0,9 %	
OCV_{3H} <i>ΔE^{o'} = 1,060 V</i>	0,476 V	0,394 V	- 17%
η₀	0,584 V	0,666 V	+ 14 %
	(55% de ΔE ^{o'})	(63% de ΔE ^{o'})	
E_{0_anode} <i>E^{o'}_{anode} = - 0,298 V_{ENH}</i>	- 0,214 V _{ENH}	- 0,216 V _{ENH}	+ 0 %
	η _{0_ANODE} = 0,084 V (14% de η ₀)	η _{0_ANODE} = 0,082 V (12% de η ₀)	
E_{0_cathode} <i>E^{o'}_{cathode} = + 0,762 V_{ENH}</i>	+ 0,259 V _{ENH}	+ 0,178 V _{ENH}	- 31 %
	η _{0_CATHODE} = 0,500 V (86% de η ₀)	η _{0_CATHODE} = 0,584 V (88% de η ₀)	

Tableau 3.6 : Tableau comparatif des performances de PCM_F et PCM_X mesurées en conditions identiques

Le prototype constructal admet un large déficit de performance par rapport au prototype double chambre classique, malgré des matériaux d'électrodes identiques. Cela se traduit concrètement par une densité de courant et de puissance de l'ordre de 80 % inférieure pour PCM_X. Bien que la distance anode-cathode soit plus grande (2,5 cm pour PCM_F contre 1,2 cm pour PCM_X), PCM_F exhibe une résistance ohmique plus faible de près de 60Ω. La résistance des connexions électriques plus importante pour PCM_X ne suffit pas à justifier un tel écart ; ce constat rejoint l'argument soulevé précédemment d'un transfert de matière inefficace au sein des canaux de PCM_X.

L'écart de potentiel d'abandon de la cathode de 30 % en défaveur de la cathode de PCM_X est étonnant, étant donné qu'il s'agit du même matériau. Nous émettons l'hypothèse d'un fort phénomène de potentiel mixte du fait de l'étanchéité médiocre entre les deux compartiments. Une autre hypothèse consiste à expliquer cette différence par la présence d'un biofilm cathodique. Les observations pratiquées sur les électrodes de PCM_F en MEB n'ont pas démontré la présence d'un biofilm cathodique en sept mois de fonctionnement. En revanche, il est possible qu'une partie de la surface la cathode de PCM_X soit polluée par des impuretés (précipités, particules, bactéries, gaz...) qui bloquent l'accès aux sites réactifs.

Les potentiels d'abandon de l'anode sont identiques mais nous n'avons pu effectuer de comparaison plus poussée entre les deux anodes.

Le démontage du prototype PCM_X a révélé une faiblesse au niveau de l'étanchéité du réacteur au niveau du contact entre le joint caoutchouc et la membrane Nafion™. La déformation du joint sous la pression du serrage a créé un pli permettant au deux compartiments de communiquer en plusieurs points du réacteur. Ce contact permet d'expliquer l'efficacité coulombique et énergétique plus faible pour PCM_X . Une solution pour éviter ce problème est d'utiliser un joint en caoutchouc plus épais (> 2 mm) dont la rigidité est meilleure.

II.5. Travaux complémentaires : Mise en œuvre de cellules à écoulement frontal traversant

Précédemment, nous avons soulevé la problématique de l'écoulement transversal, jugé non idéal, au sein des canaux du prototype PCM_X. L'amélioration des performances du système passe par la mise en œuvre de stratégies d'intensification des transferts, où l'hydrodynamique joue un rôle crucial. Nous avons décidé de mettre à profit la grande perméabilité du CVR en travaillant en flux continu frontal à travers le matériau. Dans cet objectif, deux prototypes de cellule à écoulement frontal ont été conçus ; nous en présentons ici les premiers résultats.

II.5.1. Matériels et méthodes

Les cellules à écoulement frontal consistent en un canal linéaire de 6 x 5 mm de section et de 10 cm en longueur garnis sur 9 cm de mousse de carbone vitreux réticulé (24 pores.cm⁻¹). Une pile (PCM_{C1}) possède une cathode aqueuse en CVR, sur le même principe que PCM_X. La deuxième (PCM_{C2}) est basé sur une cathode à air avec 0,5 mg.cm⁻² de platine comme catalyseur. Les compartiments sont séparés par une membrane Nafion™ N-117.

PCM_{C1} et PCM_{C2} disposent d'une aire d'anode de $101,2 \pm 2,4$ cm². L'aire de la cathode est de $101,2 \pm 2,4$ cm² pour le CVR de PCM_{C1} et de $5,00 \pm 0,02$ cm² pour la cathode à air de PCM_{C2}. L'anolyte (milieu M9 + acétate 1 g.L⁻¹) est pompé à partir d'un réservoir de 50 mL à un débit de 2,5 mL.min⁻¹ dans la chambre anodique de PCM_{C2} puis de PCM_{C1}, impliquant un temps de séjour d'environ 70 secondes dans chaque compartiment ($V_{vide_anode} \approx 2,91$ cm³). A la sortie de PCM_{C2}, l'anolyte est pompé à nouveau vers le réservoir ; l'alimentation est en mode batch, avec circulation continue des fluides (Figure 3.24). Le catholyte de PCM_{C1} (tampon phosphate 100 mM oxygéné) est continuellement pompé à un débit de 10 mL.min⁻¹.

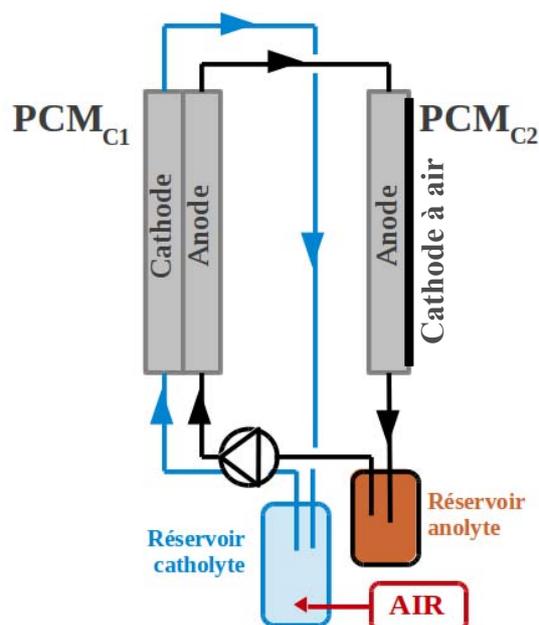


Figure 3.24 : schéma hydraulique de l'installation

II.5.2. Résultats et discussions

L'ensemencement est réalisé dans les mêmes conditions que PCM_x et les réacteurs sont à une température contrôlée de 20°C. La Figure 3.25 montre l'évolution de la puissance par unité d'aire d'anode au cours des 30 premiers jours de fonctionnement des deux piles. La phase de latence fut significativement plus courte pour C1 (24h) que C2 (~94 h), mais la puissance spécifique atteinte au premier pic est supérieure d'un facteur 3,6 pour C2 par rapport à C1 sous 1kΩ. Une cathode à air platinée améliore donc de façon conséquente la puissance produite par la pile.

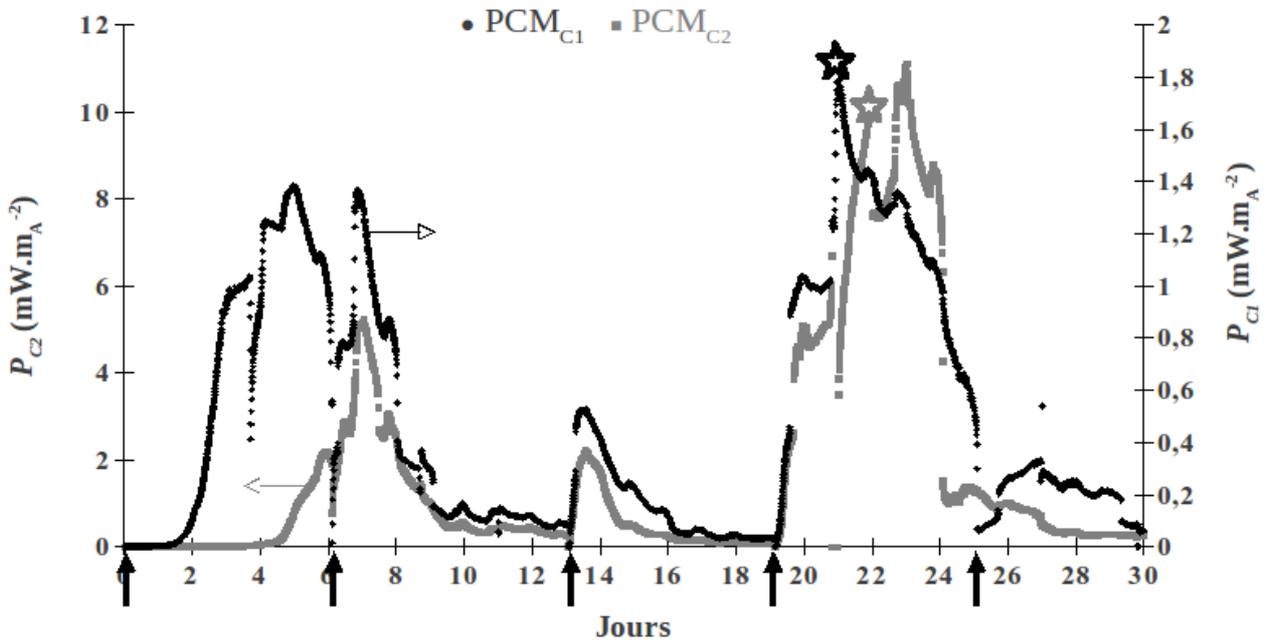


Figure 3.25 : Évolution de la densité de puissance des réacteurs C1 et C2. Les flèches verticales signalent le renouvellement de l'anolyte. Les voltamogrammes présentés en Figure 3.26 sont réalisés aux jours 22 et 23 (étoiles).

En comparant les voltamogrammes de PCM_{C1} (jour 22), PCM_{C2} (jour 23) et PCM_X (jour 157) sur la Figure 3.26, on constate que PCM_{C2} produit une densité de courant en court circuit 46 % plus élevée que le maximum observé sur PCM_X . Les puissances spécifiques maximales produites par les deux réacteurs sont similaires, de l'ordre de 2 mW.m_A^{-2} mais le courant au point de puissance maximum est plus important pour C2 ($j_{PMAX} \approx 18 \text{ mA.m}_A^{-2}$ contre 12 mA.m_A^{-2} pour PCM_X). En revanche, PCM_X est plus efficace aux faibles densités de courant ($< 15 \text{ mA.m}_A^{-2}$). A l'aune de ces résultats, le fonctionnement en flux frontal semble conduire à de meilleures performances que le flux transversal. Ce travail de comparaison doit être approfondi, en choisissant des conditions où n'intervient pas de facteur d'échelle comme cela peut être le cas ici.

Sur PCM_{C2} , la chute de courant observée à proximité des conditions de court-circuit (Figure 3.26) témoigne d'une limite atteinte en terme de flux de réactifs ou de produits réactionnels, conduisant à un état instable du système. Il est vraisemblable que ce phénomène de dépassement de courant (« *current overshoot* » en anglais) soit lié à un flux insuffisant d'oxygène ou de protons au niveau de la cathode qui est incapable de soutenir durablement un haut niveau de densité de courant ($\sim 770 \text{ mA.m}_C^{-2}$ à $0,25 \text{ V}$). Bien que très efficace, la cathode est probablement sous dimensionnée par rapport à l'anode. En tout état de cause, la puissance spécifique maximale atteinte par cette configuration est plus élevée de 75 % pour la cathode à air platinée que pour la cathode aqueuse en CVR.

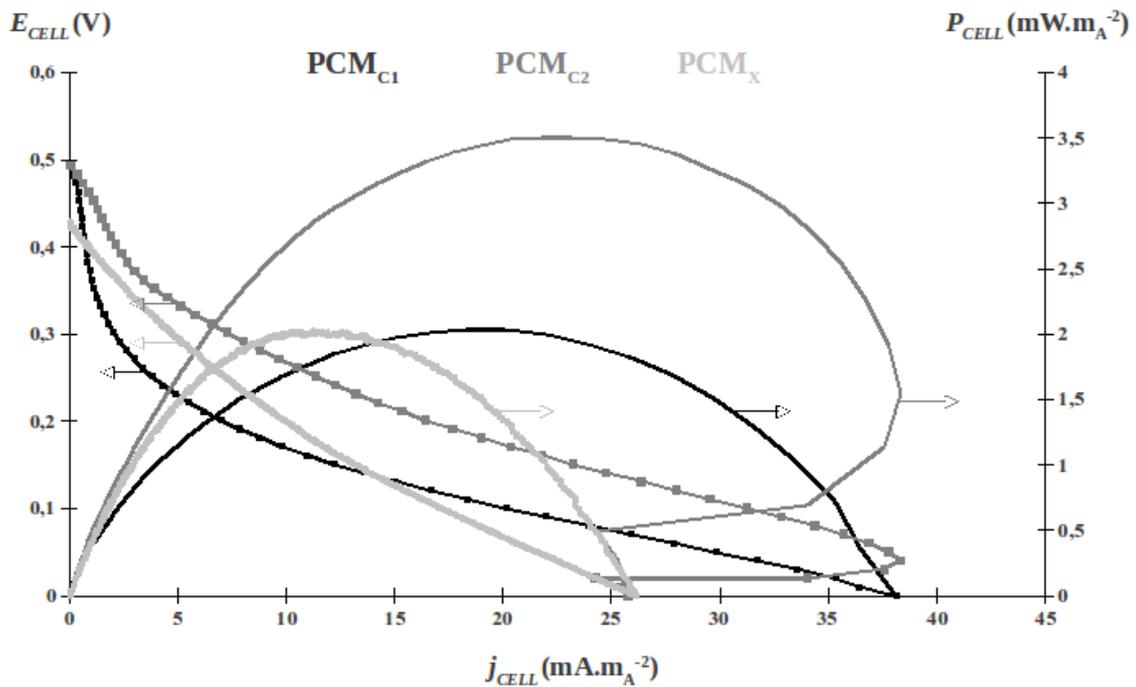


Figure 3.26 : Courbes de polarisation de PCM_{C1} , PCM_{C2} et PCM_X

II.6. Conclusions et perspectives

L'approche constructale offre un outil d'optimisation du procédé affichant le double objectif d'améliorer les performances et la compacité d'un système par l'intensification des transferts et la répartition des résistances internes entre les échelles. Nous avons conçu un empilement de quatre piles microbiennes selon les principes constructaux, en choisissant une géométrie bidimensionnelle et un écoulement transversal au sein de canaux. Les performances mesurées sur trois mois de fonctionnement se sont révélées décevantes. Une comparaison avec un réacteur double chambre classique a montré que notre prototype produit une densité surfacique de courant et de puissance cinq fois plus faible tout en offrant des rendements de conversion inférieurs. Nous expliquons ces mauvaises performances par des mauvais transferts de matières liés aux caractéristiques de l'écoulement et par une mauvaise étanchéité entre les deux compartiments. Plusieurs perspectives d'amélioration peuvent être avancées :

En premier lieu, il paraît judicieux de découpler l'étude en travaillant à l'optimisation au sein de cellules à écoulement linéaires autonomes. Cette solution, présentée en complément de ce chapitre, a montré son intérêt. L'optimisation de l'intégration dans un ensemble constructal avec distributeur et collecteur peut ainsi être menée à part. Dans cette perspective, les modules linéaires feront l'objet de tests en écoulement frontal plutôt que transversal, en garnissant tout le volume du canal de CVR pour profiter ainsi de sa grande perméabilité (95 à 98 % de porosité ouverte, en fonction de la taille de la porosité). D'après les résultats préliminaires présentés en fin de chapitre, cette configuration permettra d'améliorer les transferts de charge et de matière en maximisant l'utilisation de la surface active d'électrode. L'influence du débit et de la vitesse locale d'écoulement sur les processus d'attachement et de détachement du biofilm devront être pris en considération.

En sus, nous avons montré qu'un système équipé sur une face d'une cathode à air chargée à $0,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ de platine amène à une limite due à un ratio de superficie cathode/anode trop faible. Afin de maximiser la surface de cathode, une conception tubulaire en trois dimensions avec anode et cathodes concentriques paraît une piste prometteuse. Plusieurs variantes peuvent être imaginées (anode et cathode concentriques en CVR, cathodes à air ou (bio)cathode aqueuse *etc.*). Enfin, il serait judicieux de travailler sur l'épuration d'effluents réels. Une configuration où l'effluent entrerait au contact d'une anode, puis d'une cathode, puis à nouveau d'une anode *etc.* de manière séquentielle peut être intéressante à tester dans le but d'améliorer le rendement d'épuration en y incluant une étape de dénitrification.

Le développement d'un procédé à l'échelle industrielle (mise à l'échelle de l'ordre du m³) découlant de ces travaux devra être envisagé comme preuve de concept. Il s'agira dans l'idéal de travailler à la conversion énergétique d'un effluent réel de type eau usée urbaine, ou d'une autre sources d'eaux résiduaires riches en matière organique (industrie agroalimentaire, élevage agricole, lixiviats de déchets...). La conception du réacteur pourra se baser sur le dimensionnement de modules unitaires que l'on associera en série ou en parallèle pour adapter le temps de séjour ou la puissance énergétique par rapport au débit et aux caractéristiques de l'effluent à traiter.

III. CONCLUSION DU CHAPITRE ET PERSPECTIVES

L'étude de la mousse de carbone vitreux 24 pores.cm⁻¹ comme bioanode a permis de montrer son aptitude au développement d'un biofilm mixte robuste, recouvrant une majeure partie de l'aire disponible de l'anode et engendrant le colmatage des pores les plus petits. Le temps long nécessaire pour atteindre une puissance électrique stable laisse penser à une colonisation difficile du matériau.

Dans le rôle de cathode aqueuse réduisant l'oxygène, le CVR a rapidement montré ses limites. Parmi les explications principales, nous avons souligné le faible pouvoir catalytique du carbone, la faible aire d'électrode mise en œuvre et le transfert limité de l'oxygène vers la surface active. La comparaison des performances d'une cathode aqueuse en CVR avec une cathode à air a montré une meilleure efficacité du CVR pour les faibles courants.

L'approche constructale offre un outil d'optimisation du procédé affichant comme objectif d'améliorer les performances du système par l'intensification des transferts et la répartition des résistances internes au sein des distributeurs et collecteurs. Nous avons conçu un empilement de quatre piles microbiennes selon les principes constructaux, en choisissant une géométrie bidimensionnelle et un écoulement transversal au sein de canaux garnis de CVR. Les performances décevantes constatées sur ce prototype par rapport à une géométrie double-chambre classique trouvent leurs explication dans un transferts de matières insuffisant dû à l'écoulement transversal, et la difficulté d'assurer l'étanchéité entre les deux compartiments.

L'ensemble de ces résultats nous amènent à définir les perspectives suivantes :

- Se concentrer sur le traitement en flux continu, au sein de modules linéaires, en écoulement frontal plutôt que transversal, en garnissant tout le volume du canal de CVR pour profiter de sa grande perméabilité. L'influence du débit et de la vitesse locale d'écoulement sur les processus d'attachement, de structuration et de détachement du biofilm devront être pris en considération ainsi que sur les cinétiques électrochimiques en général.
- Développer un procédé à l'échelle industrielle (mise à l'échelle de l'ordre du m³) respectant les principes constructaux devra être envisagé. Il s'agira de travailler au traitement d'un effluent réel. La conception du réacteur et son pilotage répondront aux particularités de l'effluent (débit, concentration) et intégreront, si possible, les contraintes réglementaires (*e.g.* dénitrification des eaux résiduaires urbaines, conductivité des lixiviats chargé *etc.*). On peut imaginer un système modulable se basant sur l'association en série ou en parallèle de plusieurs unités fonctionnelles.
- Améliorer l'activité catalytique du CVR et son affinité avec les micro-organismes. Il s'agira d'envisager des stratégies visant à modifier la surface par traitement (*e.g.* par oxydation), par dépôt d'une couche rugueuse, conductrice et hydrophile, par greffage de composés chargés (*e.g.* sels de diazonium) *etc.* Ces optimisations peuvent être envisagées également dans l'optique d'une biocathode à base de CVR.

- CHAPITRE 4 -

ANALYSES MULTIFACTORIELLES

**Évaluation de l'effet de facteurs d'ordre
physico-chimiques et matériels sur le
fonctionnement d'une PCM.**

Au cours du chapitre 1, nous avons souligné que de nombreuses analyses paramétriques concernant une grande variété de facteurs d'ordres matériels et physico-chimiques sont menées par la communauté scientifique. En règle générale, ces études concernent un, parfois deux facteurs testés simultanément parmi ceux cités dans le Tableau 4.1. Cette masse de données, aussi considérable soit elle, n'apporte néanmoins qu'une vision partielle et non globale du fonctionnement du système car chaque effet est étudié indépendamment des autres. Quand il est établi par exemple, qu'augmenter la concentration en NaCl de l'électrolyte de 20g/L permet d'améliorer la puissance de 30% (Lefebvre et al., 2012), ce chiffre n'est valable que dans les conditions expérimentales particulières testées dans l'étude et n'est pas généralisable à d'autre cas.

Catégorie	Facteur influents
ÉLECTRODES	Matériau, structure, charge, rugosité, pH et tension de surface, perméabilité/porosité, potentiel électrique, densité de courant, conductance, aire, distance anode-cathode, ...
CATALYSEURS	
Catalyseur biologique	Métabolismes présents, quantité de biomasse, structure du biofilm...
Catalyseur chimique	Nature, concentration surfacique...
ÉLECTROLYTES	Température, conductivité/force ionique, nature et concentration du tampon, pH, médiateurs/inhibiteurs...
SÉPARATION	Type de membrane, modèle, aire, épaisseur...
ESPÈCES RÉACTIVES (réducteurs et oxydants)	Nature, concentration, charge, biodisponibilité, biodégradabilité...
HYDRODYNAMIQUE	Débit, vitesse d'écoulement, ...
PARAMETRES ÉLECTRIQUES	Résistance externe...
ARCHITECTURE	Cathode à air, types d'écoulements...
FACTEURS EXTERNES	Électromagnétisme, météo, humeur de l'expérimentateur...

Tableau 4.1 : Liste (non exhaustive) des facteurs ayant une influence avérée ou supposée sur le fonctionnement d'une pile microbienne.

Une vision globale, sous entendant une étude multifactorielle exhaustive, se heurte à des limites temporelles et matérielles. En sélectionnant par exemple dix variables du Tableau 4.1, dont on souhaiterait tester deux niveaux (ce qui revient à poser l'hypothèse d'une réponse linéaire sur le système dans l'intervalle considéré), une étude complète amène à réaliser $2^{10} = 1024$ essais. Dans ce contexte, la méthodologie statistique des plans d'expérience revêt un intérêt indéniable, car elle permettrait ici de limiter le nombre d'essais à réaliser à 32 (plan de Tagushi, sans répétition) pour une quantité d'information équivalente. De plus, à la méthodologie de construction du plan est associée une méthodologie d'analyse des résultats, qui permet par exemple de mettre en évidence les interactions de plusieurs facteurs entre eux.

Notre étude multifactorielle se pose comme un préalable à une caractérisation complète d'une PCM, dont l'aboutissement pourra consister en un modèle mathématique linéaire du comportement du réacteur. Pour cette première étape, il s'agit d'une analyse comparative qualitative se limitant à quelques facteurs pertinents facilement maîtrisables. Nous avons sélectionné huit facteurs dont six sont quantitatifs et continus (température de fonctionnement, conductivité de l'anolyte, pouvoir tampon de l'anolyte, concentration initiale en substrat, épaisseur de membrane et surface de cathode) et deux sont qualitatifs et discontinus (anode CVR brut ou oxydé, cathode à air en carbone avec ou sans platine). L'analyse porte sur une pile microbienne à combustible simple chambre équipé d'une cathode à air et d'une anode en mousse de carbone vitreux réticulé.

Pour faciliter l'étude, le choix a été fait de dissocier l'expérimentation en deux parties : un premier plan d'expérience porte sur l'étude des conditions opératoires physico-chimiques, le deuxième étudie l'effet de différentes paramètres d'ordre matériels sur le fonctionnement des réacteurs.

I. ÉTUDE DE L'EFFET DE FACTEURS PHYSICO-CIMIQUES

I.1. Configuration expérimentale

I.1.1. Réacteurs

Les réacteurs utilisés pour les expérimentations sont des prototype de PCM simple chambre à cathode à air (voir Figure 4.1). Trois prototypes nommés A1, A2 et A3 ont été dimensionnés et conçus avec l'aide de T. Goldin (*LOCIE*) et de la société *TWK (Voglans)* pour l'usinage des pièces en PMMA. Les grandeurs caractéristiques communes aux trois prototypes sont répertoriées dans le Tableau 4.2.

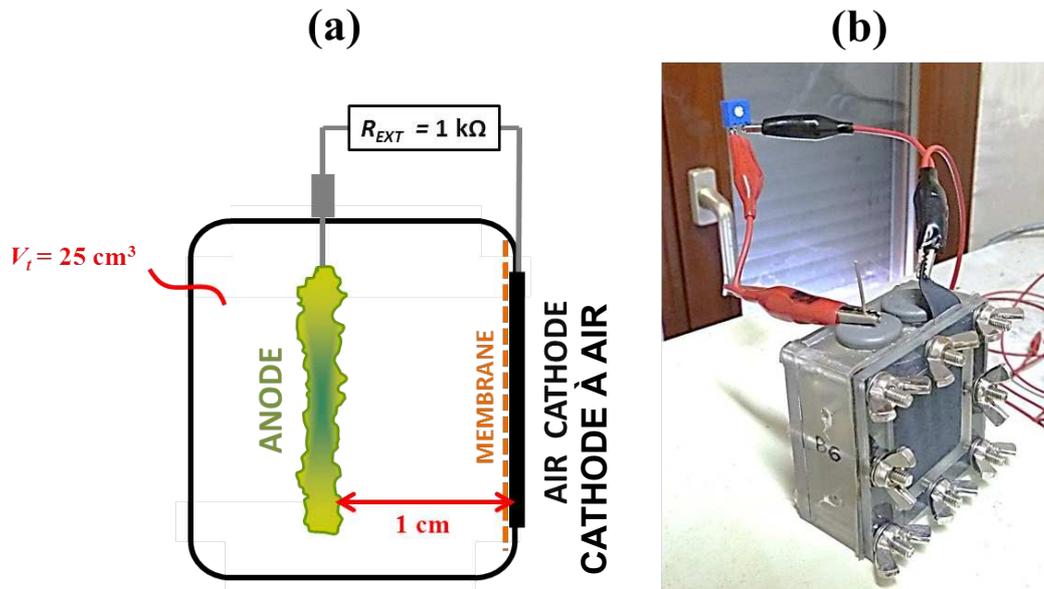


Figure 4.1: Vue schématique (a) et photographie (b) du prototype utilisé.

Matériau de construction	Altuglas ® transparent
Dimensions de la chambre	60 x 60 x 20 mm
Volume vide de la chambre	32 cm ³
dont volume de liquide	25 cm ³
Aire de membrane Nafion 117	16 cm ² (40 x 40 mm)
Aire de la cathode à air	16 cm ² (surface projetée)
Aire de l'anode (CVR)	47 ± 1,7 cm ² (surface développée)
Distance anode-cathode	1 cm

Tableau 4.2: Dimensions des trois prototypes A1, A2 et A3

Les réacteurs A1 et A3 ont vu leurs capacités de production électrique chuter drastiquement après environ 2 mois de fonctionnement, lors de la phase préalable de test. La chute est arrivée quelques heures après le début d'un nouveau cycle d'alimentation. Aucun des deux réacteurs n'est parvenu à produire à nouveau des niveaux de courants significatifs malgré plusieurs réensemencements. Le démontage des réacteurs a mis en évidence la formation d'une poche de gaz entre la membrane et la cathode empêchant un échange de protons efficace. Les circonstances subites de son apparition, l'origine et la nature de cette poche de gaz n'ont pas trouvé d'explications. Pour éviter que ce phénomène ne se répète, nous avons utilisé par la suite un grillage en plastique rigide pour assurer le contact entre la membrane et la cathode. Pour des contraintes de temps, nous n'avons finalement pu profiter que du seul réacteur A2 pour mener notre plan d'expérience, ce qui élimine la possibilité d'évaluer l'erreur de reproductibilité de nos résultats.

De par une analyse rapide de l'évolution des densités de puissances produites par les 3 réacteurs pendant les deux premiers mois de fonctionnement, on peut émettre des réserves sur la bonne reproductibilité des résultats. Ainsi, dans les mêmes conditions matérielles opératoires, les prototypes A1, A2 et A3 ont produit des densités de puissance en régime permanent après 2 mois de fonctionnement de respectivement 6,9, 4,1 et 5,9 $\text{mW}\cdot\text{m}_c^{-2}$ sous 1 $\text{k}\Omega$. Au final, après 3 mois de fonctionnement, le prototype A2 a atteint une densité de puissance reproductible de 6,9 $\text{mW}\cdot\text{m}_c^{-2}$ sur plusieurs cycles batch. Malheureusement, nous ne savons pas quel aurait été l'équilibre atteint par les prototypes A1 et A3.

L'absence de quantification de la reproductibilité est un handicap majeur lorsque l'on a pour objectif, comme ici, de caractériser un système. Néanmoins, la non-reproductibilité ne disqualifie totalement pas la démarche de comparaison qualitative du plan d'expérience que l'on mène ici. Il s'agira de faire preuve de prudence quant à l'interprétation des effets mesurés sous leur angle quantitatif.

1.1.2. Matériaux et prétraitements

a. Anode

L'anode est un carbone vitreux réticulé (CVR) commercial (*Goodfellow* 24 pores.cm⁻¹) présentant une surface spécifique de $3750 \pm 90 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$. Les propriétés particulières de ce matériau ont été développées au sein du chapitre 3. La surface active théorique de l'anode est de $46,8 \pm 1,6 \text{ cm}^2$, basé sur la mesure des dimensions de l'électrode au pied à coulisse électronique au seuil de précision 0,1 mm, sur la surface spécifique du matériau renseignée ci-dessus.

Le caractère friable et non soudable du matériau rend les connexions délicates pour y fixer un collecteur de courant. Quelques essais avec des colles électro-conductrices (carbone et argent) se sont avérées non concluantes. La solution finale a retenu l'utilisation d'un petit boulon en acier inoxydable et de morceaux de feutre de carbone qui prend en sandwich l'échantillon CVR, comme illustré sur la Figure 4.2. Un fil de titane incrusté dans la fente de la vis assure la conduction du courant vers l'extérieur. La perte de matière du CVR dans cette opération est calculée par pesée et prise en compte dans la valeurs de surface active théorique.

Les connexions avec les appareils de mesure (centrale d'acquisition, potentiostat) se font par l'intermédiaire de câbles multi-brins en cuivre et de pinces crocodiles (Figure 4.1.b)

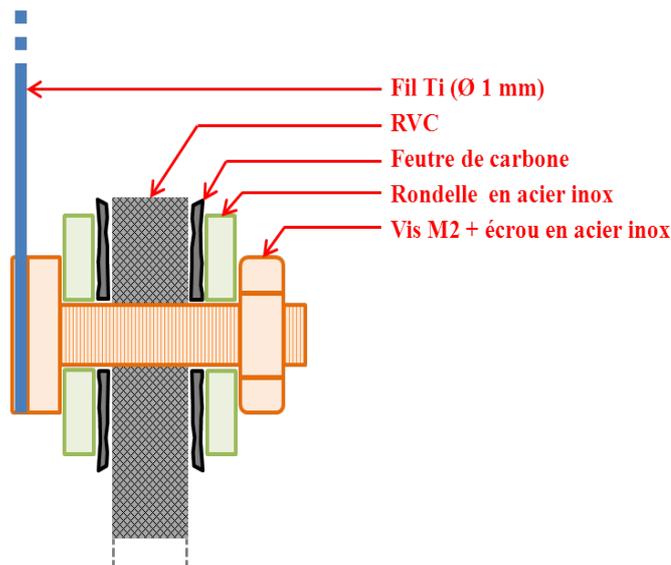


Figure 4.2: schéma de la connexion entre le CVR anodique et le collecteur de courant en titane

L'électrolyte submerge la totalité de l'électrode, ce qui pourrait faire craindre l'apparition de phénomènes de corrosion entre le carbone ($+ 0,2V_{/ENH}$ en solution aqueuse), l'acier inoxydable de type A2 (de 0 à $- 0,3$ V en solution) et le titane (~ 0 V en solution). Cependant, sur plusieurs mois de fonctionnement des réacteurs équipés de cette manière (~ 7 mois pour PCM_F) aucune trace de corrosion n'a été révélée.

b. Cathode

La cathode est une cathode à air à base de carbone non catalysé, réalisée sur mesure par la société *Paxitech S.A. (Grenoble)*. Sa construction multi-couche est illustrée en Figure 4.3. La face active, exposée à l'électrolyte, est constituée d'un mélange de poudre de carbone liée par du PTFE en proportion de 70/30, d'une couche microporeuse déposée sur un feutre de carbone. Sur l'autre face, exposée à l'air, une couche de diffusion de gaz de $70\mu m$ d'épaisseur en PTFE est déposée pour limiter l'évaporation de liquide. La charge de PTFE du côté air est fixée à 16 mg.cm^{-2} correspondant à l'optimum entre le transfert d'oxygène et l'évaporation d'après par Cheng *et al.* (Cheng et al., 2006b). Un grillage en acier inoxydable maintient la rigidité de l'ensemble et sert de collecteur de courant sur lequel on se connecte via une pince crocodile vers le circuit externe. Un joint caoutchouc est moulé aux contours de l'électrode pour assurer l'étanchéité du montage.

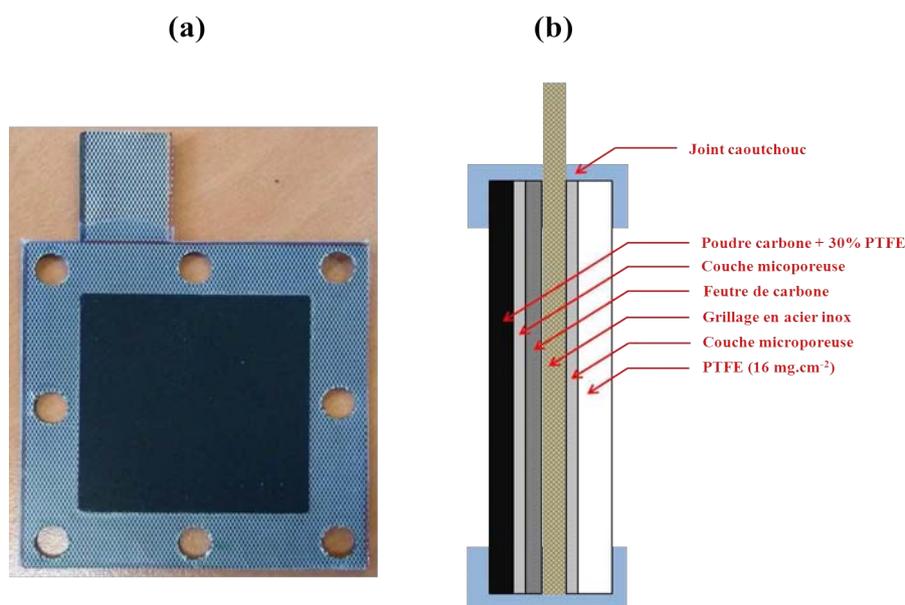


Figure 4.3 : Conception de la cathode à air par *Paxitech* (a) photographie de face de la face active (b) vue en coupe transversale : la face active de l'électrode est à gauche, celle exposée à l'air est à droite.

c. Membrane

La membrane échangeuse est une membrane cationique commerciale Nafion™ N-117 (*Ion Power*) plaquée contre la face active de la cathode. L'épaisseur est de 175 μm et la surface d'échange est de 16 cm^2 . Avant installation, la membrane subit plusieurs prétraitements : 1h dans une solution de H_2O_2 3% à 110°C pour éliminer toutes les impuretés organiques puis 1h dans une solution de HCl 1N à 110°C pour la saturer en protons. La membrane est ensuite rincée et stockée dans l'eau distillée. Lors de son installation dans le réacteur, la membrane reste hydratée pour éviter toute déformation ultérieure.

1.1.3. Conditions opératoires

L'objet du plan d'expérience PE-1 est de tester l'influence de quatre facteurs physico-chimiques sur les performances du procédé. Nous avons sélectionné la température, la conductivité de l'anolyte, son pouvoir tampon et la concentration initiale en acétate comme facteurs principaux.

a. Température

Les deux niveaux de température testés sont $T_1 = 15^\circ\text{C}$ et $T_2 = 25^\circ\text{C}$. Cet intervalle de température est considéré comme représentatif des conditions thermiques moyennes dans lesquelles seront amenés à travailler les procédés PCM sous les climats tempérés. L'intervalle est suffisamment grand pour mesurer des différences significatives tout en restant globalement favorable aux bactéries mésophiles ; en tendant vers les extrêmes biologiques de températures (psychrophile et thermophile) le risque est d'orienter de manière trop drastique la sélection bactérienne, ce qui n'est pas l'objet de cette étude (Figure 4.4).

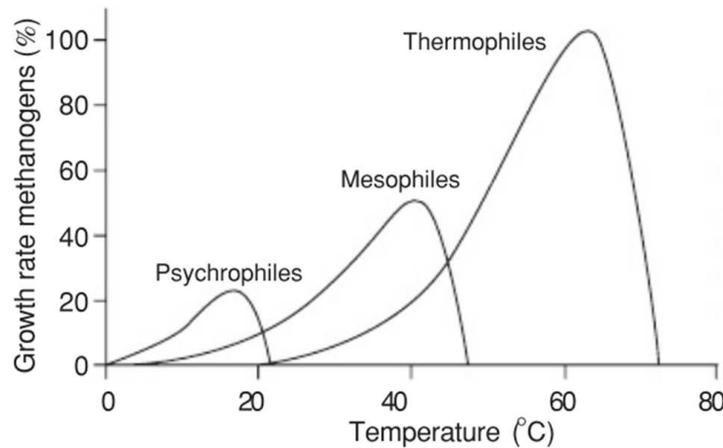


Figure 4.4 : vitesse de croissance des bactéries méthanogènes psychrophiles, mésophiles et thermophiles en fonction de la température (adapté de Lettinga *et al.* (Lettinga, 2001).)

De plus, en élargissant les bornes on risque de s'écarter de l'hypothèse initiale de linéarité de la réponse du plan d'expérience. En effet, il est connu que les réactions biologiques ne réagissent pas linéairement avec la température, mais répondent généralement à une loi de type Arrhenius (Équation 34). Par commodité, on quantifie souvent le facteur Q_{10} comme étant l'augmentation relative de l'activité d'un système biologique ou chimique quand la température augmente de 10°C. En pratique, Q_{10} est de l'ordre de 2 à 3 ($E_a \approx 48 - 75 \text{ kJ.mol}^{-1}$) pour les systèmes biologiques. Au delà d'une certaine température critique, les mécanismes enzymatiques sont perturbés ; la chaleur dénature les sites actifs des enzymes dont le fonctionnement est alors dégradé, entraînant une chute brutale de leur activité (Figure 4.5.a).

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \tag{Équation 34}$$

avec

- k : coefficient de vitesse de la réaction (mol.s^{-1})
- A : facteur de fréquence, indépendant de la température
- E_a : Énergie d'activation de la réaction (J.mol^{-1})
- R : constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- T : Température absolue (K)

L'hypothèse de linéarité de la réponse du système vis-à-vis de la température n'est donc pas forcément vérifiée a priori. Sur le graphique de la Figure 4.5.b, on constate que l'écart maximum entre un modèle linéaire ($\Delta T = 10^\circ\text{C}$) et un modèle d'Arrhenius ($Q_{10} = 2$) est de 5,5 % à $T = T_i + 6^\circ\text{C}$. Plus l'écart de température choisi est grand, plus l'écart avec la loi d'Arrhenius augmente (par exemple pour $\Delta T = 15^\circ\text{C}$, l'écart maximum atteindrait 12,3 %).

Néanmoins, rien n'indique a priori que la cinétique bactérienne sera effectivement le facteur limitant de la réponse du système. Liu *et al.* (Liu et al., 2005a) ont montré qu'en réduisant la température de fonctionnement de leur prototype de 32°C à 20°C , la puissance n'était réduite que de 9%, lié à un potentiel de cathode plus faible : dans ce cas précis, l'écart entre un modèle d'Arrhenius ($Q_{10\text{ apparent}} = 1,08$) et un modèle linéaire est très négligeable. En revanche, rien n'indique non plus que ce comportement est généralisable à tous les paramètres étudiés. On imagine aisément que la relation soit différente par rapport à d'autres réponses du système plus directement liées au biofilm (par exemple la densité de courant limite anodique). Une simple mesure de la tension de notre prototype sous $1\text{ k}\Omega$ entre 15 et 25°C a montré une augmentation d'un facteur 2, ce qui est compatible avec une relation de type Arrhenius sur ce paramètre.

En toute connaissance de cause, nous jugeons que l'écart de 5,5 % avec une loi d'Arrhenius n'est pas rédhibitoire par rapport à l'objet de cette étude, qui n'est pas de modéliser finement le comportement du système avec la température, mais d'évaluer un effet relatif par rapport aux autres facteurs étudiés (conductivité, concentration tampon *etc.*).

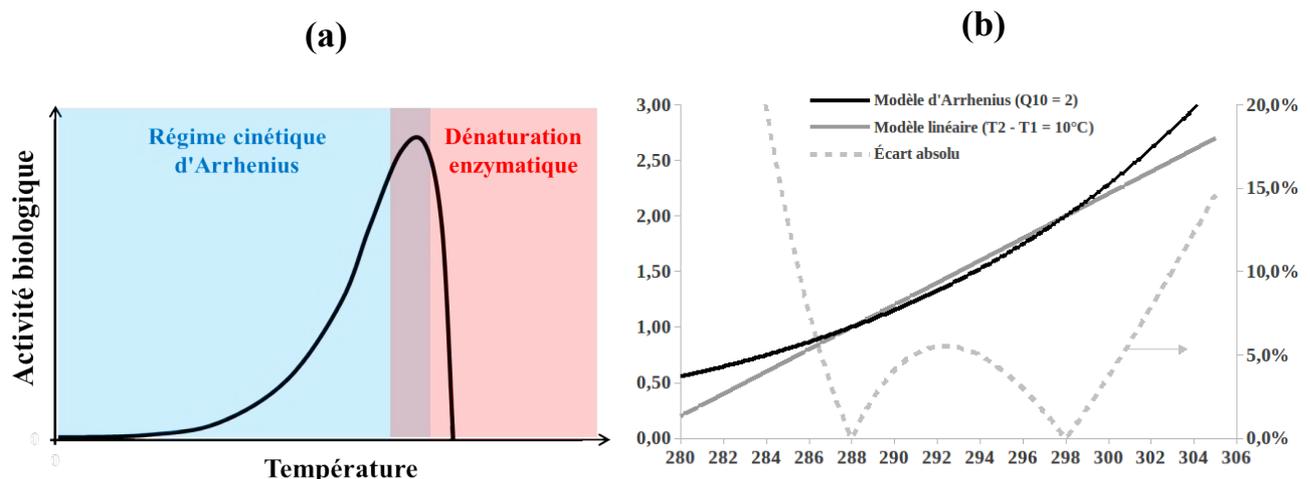


Figure 4.5 : (a) Profil de température typique d'une cinétique de réaction enzymatique/biologique. La cinétique admet un optimum en température. En deçà, la cinétique enzymatique suit une loi d'Arrhenius ; au delà de cette température critique, l'enzyme se dénature. (b) Représentation graphique d'une cinétique d'Arrhenius et d'une cinétique linéaire et de l'écart absolu entre ces deux modèles.

b. Pouvoir tampon

Le pouvoir tampon d'une solution réside dans sa capacité à s'opposer aux variations de son pH par réaction des protons ou des ions hydroxydes perturbateurs avec un acide faible ou sa base conjuguée. Le métabolisme bactérien étant très sensible aux variations de pH , cette capacité de consommer les protons est un paramètre de fonctionnement important. Il a également été constaté que le transport des protons dans le biofilm, lié à la capacité de mobilisation par l'anolyte, a une influence forte sur le fonctionnement de la flore électroactive et la génération de courant (Torres et al., 2008a). Le métabolisme électrogène engendre un gradient de pH dans l'épaisseur du biofilm : la microflore du biofilm est soumise à un gradient de pH entre l'électrolyte et la surface de l'électrode, du fait des limites de diffusion des protons et des espèces tampons. Le phénomène est d'autant plus exacerbé que la densité de courant produite (donc le flux de proton relargué par le biofilm) est importante.

De plus, comme nous l'avons abordé au chapitre 2, les potentiels d'équilibre électrochimiques des réactions impliquant des protons sont très sensibles au pH (Tableau 2.1).

On définit le pouvoir tampon (PT , en mol.L^{-1}) d'une solution comme la fonction :

$$PT = \frac{d[H^+ \text{ ou } OH^-]_{ajoutée}}{d pH} \quad \text{Équation 35}$$

Cette fonction n'est pas constante ; elle dépend de la zone de pH où l'on se trouve. Le pouvoir tampon est maximal lorsque le pH est égal au pKa du couple acide/base faible prépondérant dans la solution. La Figure 4.6 représente l'évolution du pouvoir tampon en fonction du pH de l'eau résiduaire primaire prélevée en tête de la station d'épuration du Bourget-du-Lac. On remarque que PT est maximal à $pH \approx 6,4$ ce qui correspond au pKa du couple H_2CO_3/HCO_3^- . La valeur PT_{MAX} est de 2,5 mM.

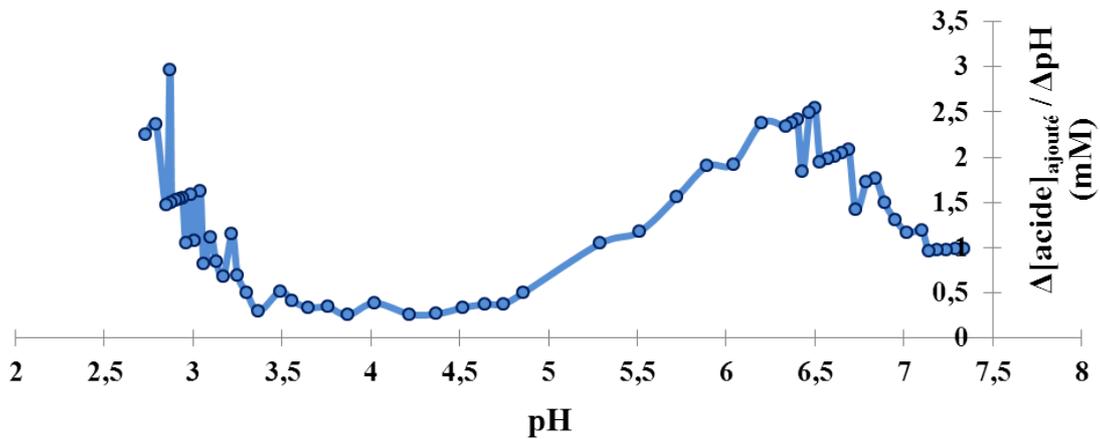


Figure 4.6 : Pouvoir tampon de l'eau usée primaire de la station du Bourget-du-Lac en fonction du pH : on réalise un titrage pHmétrique de l'eau usée par HCl 0,01 M ($pH_{initial} = 7,35$).

Le lien entre le PT_{MAX} et la concentration en espèce tampon s'obtient en dérivant l'équation 35 où l'expression du pH est celle de l'équation d'Henderson-Hasselbach (Équation 36) :

$$pH = pKa + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$$

avec

- pKa : constante d'acidité d'un couple acido-basique
- $[A^-]$: concentration en base ($mol.m^{-3}$)
- $[AH]$: concentration en acide ($mol.m^{-3}$)

Équation 36

$$\text{On obtient alors } [A^-] = [AH] = \frac{2}{\ln(10)} \times PT_{MAX}$$

On en déduit la concentration totale en espèce tampon $[TAMP] = [H_2CO_3] + [HCO_3^-]$ dans

$$\text{l'eau usée : } [TAMP] = 2 \times \frac{2}{\ln(10)} \times 2,5 = 4,35 \text{ mM}$$

Nous avons montré lors d'expérimentations préliminaires qu'un tampon $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ n'est pas adapté pour tamponner des solutions à un pH proche de la neutralité à moins de contrôler l'équilibre avec le CO_2 atmosphérique. Le pH des solutions que nous avons préparées dérivent systématiquement vers l'alcalin (pH de l'ordre de 7,6 – 7,8) quelques heures après leur préparation. Par commodité, nous préférons donc utiliser un tampon phosphate $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ($\text{pK}_{\text{a apparent}} = 6,8$ à 25°C (David R. Lide, 1993)) dont on teste les deux niveaux de concentration tampon $[\text{TAMP}]_1 = 4 \text{ mM}$ et $[\text{TAMP}]_2 = 8 \text{ mM}$ dans l'optique d'évaluer l'effet d'un prétraitement par ajout de sels de phosphate ou les performances sur le traitement d'un effluent à forte capacité tampon.

La solution est préparée en dissolvant dans l'eau distillée $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4 = 0,568 \text{ g.L}^{-1}$ pour le tampon 4 mM ou $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4 = 1,136 \text{ g.L}^{-1}$ pour le tampon 8 mM. Le pH est ensuite ajusté à 7,0 avec une solution de HCl concentrée. Dans cette analyse, nous n'étudions pas la sensibilité du système aux variations de pH. Tout au long de l'expérience, on s'assure donc que sa valeur est contenue dans l'intervalle 6,9 - 7,1.

Notons que les niveaux de force tampon que nous avons retenus sont faibles au regard des solutions de référence utilisées par ailleurs pour étudier les PCM ; le milieu de référence M9 par exemple possède une concentration tampon de 64 mM, ce qui est très éloigné des conditions des effluents réels.

c. Concentration initiale en substrat

Une grande variété de composés chimiques est utilisée comme donneur d'électron dans les SBE (Pant et al., 2010) . Nous utilisons le plus commun d'entre eux, l'acétate (CH_3COO^-), composé organique simple favorable à l'activité électroactive bactérienne (notamment de *Geobacter sulfurreducens* et *Schewanella oneidensis*), et dont les réactions anaérobies compétitives entre 15 et 25°C (fermentation et méthanogenèse) sont limitées (Verstraete and Aelterman, 2009).

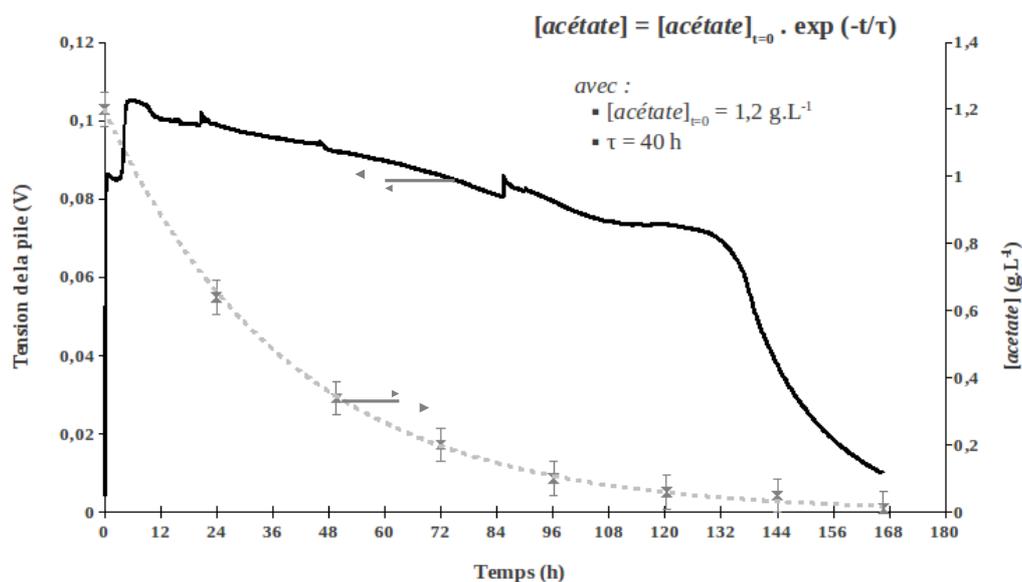


Figure 4.7 : Évolution de la concentration en acétate de l'anolyte au cours du temps pour un cycle de fonctionnement avec $[TAMP] = 8\text{mM}$, $DCO_i = 800\text{ mg.L}^{-1}$ ($[acétate]_0 = 1,17\text{ g.L}^{-1}$) et $\sigma_i = 5\text{ mS.cm}^{-1}$ (prototype A2). L'acétate est dosé quotidiennement par CPG. On peut ajuster un modèle décroissant exponentiel comme décrit par Picioreanu *et al.* (Picioreanu *et al.*, 2008).

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, la concentration du réducteur (substrat) est une variable qui intervient dans de nombreuses équations décrivant le comportement du système. En fonctionnement batch, la concentration diminue au cours du temps en fonction de la cinétique de consommation du substrat (Figure 4.7). L'allure de nos courbes de chronopotentiométrie sous $1\text{ k}\Omega$ au cours de cycles batch ($[acétate]_{t=0} = 14,2\text{ mM}$) nous a montré un régime de fonctionnement avec un comportement proche du type tout-ou-rien, qui ne semble pas dépendre de la concentration en substrat : le niveau de courant produit est assez stable tout au long du cycle et chute brutalement lorsque l'acétate s'épuise. Ce comportement dénote d'une cinétique d'ordre 0 vis-à-vis du substrat jusqu'à une concentration limite de l'ordre de 50 mg.L^{-1} ($t = 120\text{h}$).

Notons que dans les conditions de réalisation du graphique en Figure 4.7, le pH final a été mesuré à 6,3, ce qui peut expliquer l'allure globalement décroissante de la tension de la pile au cours du temps ($t\ 0$ à 120 h). Avec le milieu M9, de concentration tampon de 64 mM , la tension est constante au cours d'un cycle. Les perturbations quotidiennes liées au prélèvement (1 mL sur 25 mL) ont pu également avoir un impact.

La constante de demi-saturation apparente de l'acétate ($K_{s\text{ app}}$) au regard de la puissance délivrée par une PCM sous 1 k Ω , a été évaluée par Liu *et al.* à 0,8 mM (0,047 g.L⁻¹) (Liu et al., 2005b). Comme pour la température, le comportement dépend de la réponse que l'on étudie. Pocaznoi *et al.* ont montré qu'il existe un optimum sur la densité de courant maximale produite par le biofilm quand la concentration en acétate est dans l'intervalle 15 - 50 mM, puis une inhibition par excès de substrat pour des concentrations supérieures (Pocaznoi et al., 2012a). Au regard de cette faible valeur de $K_{s\text{ app}}$, et de niveaux élevés de concentration où le phénomène d'inhibition par excès se manifeste, l'allure de l'évolution temporelle du courant apparaît logique.

Par commodité et pour faciliter les comparaisons avec d'autres substrats, nous exprimons la concentration en substrat en terme de Demande Chimique en Oxygène (DCO). La demande théorique en oxygène (D_{thO}) d'un composé organique comme l'acétate peut se déterminer par la quantité d'oxygène nécessaire à en oxyder totalement 1 mole.

2. Demande théorique en oxygène (DThO)

La demande théorique en oxygène (DThO) peut être calculée si la composition élémentaire est connue ou déterminée par analyse élémentaire. Pour le composé suivant :

$C_cH_hCl_{cl}N_nNa_{na}O_oP_pS_s$,

la DThO, en l'absence de nitrification, sera égale à :

$$DThO_{NH_3} = \frac{16 [2c + 1/2(h - cl - 3n) + 3s + 5/2p + 1/2na - o] \text{ mg/mg}}{PM}$$

et, si une nitrification a lieu, elle sera égale à :

$$DThO_{NO_3} = \frac{16[2c + 1/2(h - cl) + 5/2n + 3s + 5/2p + 1/2na - o] \text{ mg/mg}}{PM}$$

où PM = poids moléculaire

Figure 4.8 : Extrait de la norme OCDE 7827-2010 (OCDE, 2010) pour la détermination de DCO théorique d'un composé.

Pour l'acétate ($C_2H_3O_2^-$) : $DThO_{\text{acétate}} = \frac{16(2 \times 2 + 0,5 \times 3 - 2)}{59} = 0,95 \text{ mgO}_2 \cdot \text{mg}_{\text{acétate}}^{-1}$

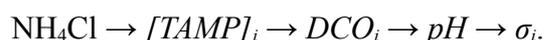
Dans le domaine du traitement des eaux usées, il est considéré en France qu'un équivalent-habitant rejette 150 L.j^{-1} et un flux de DCO de $120 \text{ gO}_2.\text{j}^{-1}$ soit une DCO de l'ordre de $0,8 \text{ gO}_2.\text{L}^{-1}$. Nous choisissons de tester les deux niveaux de concentrations $DCO_1 = 800 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$ et $DCO_2 = 400 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$ qui correspondent respectivement à 14,3 mM et 7,2 mM d'acétate. On apporte l'acétate par dissolution d'une masse de d'acétate de sodium de $1170,4 \text{ mg.L}^{-1}$ pour DCO_1 et $585,2 \text{ mg.L}^{-1}$ pour DCO_2 . La source d'azote est apportée par $0,1 \text{ g.L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$, le phosphore est apporté par le tampon, et $0,05 \text{ g.L}^{-1}$ d'extraits de levures ajoutés pendant la phase d'ensemencement apportent vitamines et minéraux. Ces concentrations en minéraux sont volontairement élevées pour s'assurer qu'elles ne soient pas limitantes.

d. Conductivité

La conductivité est un paramètre de mesure de la mobilité ionique dans un électrolyte : c'est donc un facteur essentiel des performances d'un système électrochimique. De plus, la résistivité de la membrane est influencée par la conductivité de la solution dans laquelle elle est immergée : plus la conductivité du milieu est importante, plus la résistivité de la membrane est faible (Mauritz and Moore, 2004). Le domaine scientifique des piles microbiennes ne dispose pas pour l'instant de référentiel commun pour rendre compte des performances des systèmes à conditions équivalentes. Par exemple, les équipes des Professeurs Logan et Lovley (Cheng et al., 2006b), (Call et al., 2009) utilisent un milieu nutritif composé de NH_4Cl $0,31 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{NaH}_2\text{PO}_4.\text{H}_2\text{O}$ $4,97 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{Na}_2\text{HPO}_4.\text{H}_2\text{O}$ $2,75 \text{ g.L}^{-1}$; KCl $0,13 \text{ g.L}^{-1}$ dont la conductivité à 25°C est de $7,5 \text{ mS.cm}^{-1}$ tandis que Freguia *et al.* (Freguia et al., 2008) utilisent un milieu M9 modifié avec Na_2HPO_4 6 g.L^{-1} ; KH_2PO_4 3 g.L^{-1} ; NH_4Cl $0,1 \text{ g.L}^{-1}$; NaCl $0,5 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{MgSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{CaCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$ $0,015 \text{ g.L}^{-1}$ dont la conductivité est de $9,6 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 25°C . Pour d'autres études utilisant des effluents réels, les conductivités sont variables, allant de $500 \mu\text{S.cm}^{-1}$ pour les effluents dilués à plus de 20 mS.cm^{-1} pour certains effluents spécifiques (Huang and Logan, 2008; Pant et al., 2010).

Pour choisir nos ordres de grandeurs, nous avons mesuré la conductivité d'une eau résiduaire primaire prélevée en tête de la station d'épuration du Bourget-du-Lac (*France*), d'origine urbaine et industrielle. Une conductivité de $906 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 25°C a été mesurée sur l'échantillon collecté. Dans les conditions de force ionique les plus élevées $[TAMP] = 8 \text{ mM}$, $DCO = 800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NH}_4\text{Cl} = 0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ la solution a une conductivité de $2,15 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Dès lors, nous choisissons de tester les niveaux de conductivité $\sigma_1 = 2,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $\sigma_2 = 5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, fixés par ajout de KCl, dans l'optique d'évaluer l'effet d'un prétraitement d'une eau résiduaire par ajout de sels ou le traitement d'une eau résiduaire industrielle de conductivité plus importante. Le facteur σ correspond à une conductivité équivalente à 25°C différent de la conductivité réelle qui elle, varie avec la température (de l'ordre de $+2 \%$ par $^\circ\text{C}$ supplémentaire, et inversement). L'interprétation prendra en compte le fait qu'une eau usée réelle a une conductivité plus faible que notre niveau bas σ_1 .

Pour préparer les solutions, on fixe les paramètres dans l'ordre suivant :



Les solutions sont ensuite stockées au réfrigérateur à 4°C avant de servir à alimenter les réacteurs.

1.1.4. Plan d'expérience retenu

N°	T (°C)	[TAMP] (mM)	[DCO] (mgO ₂ ·L ⁻¹)	σ (mS·cm ⁻¹)
1	15	4,0	400	2,5
2	15	4,0	800	5,0
3	15	8,0	400	5,0
4	15	8,0	800	2,5
5	25	8,0	800	5,0
6	25	8,0	400	2,5
7	25	4,0	800	2,5
8	25	4,0	400	5,0

Tableau 4.3 : Plan d'expérience des conditions opératoires physico-chimiques

La fabrication de la table expérimentale est assistée par le logiciel *Ellipse* 2012. Il s'agit d'un plan factoriel de Tagushi $L_8 2^7$ adapté pour tester quatre facteurs à deux niveaux comptant 8 essais (lignes 1 à 8 du Tableau 4.3). Aux colonnes 1, 3, 5 et 7 de la table sont attribués respectivement les facteurs T , $[TAMP]$, DCO et σ . Cette table possède un facteur de résolution IV (sur un maximum de V), signifiant que toutes les interactions ne sont pas directement lisibles indépendamment les unes des autres (*e.g.* l'interaction $[TAMP]*\sigma$ est superposée avec $T*DCO$ sur la deuxième colonne de la table de Tagushi, voir Figure 4.13). L'étude des interactions nécessite donc de poser l'hypothèse, pour chaque réponse étudiée, qu'une des interactions est négligeable devant l'autre. Si cela n'est pas possible, on ne peut pas conclure sur la nature de l'interaction.

1.1.5. Réponses étudiées

Nous avons choisi d'étudier les réponses de nature électrochimique sur le réacteur à travers les méthodes décrites au chapitre 2.

a. Voltammétrie cyclique (VC):

i. VC sur l'anode

On impose le potentiel par paliers de 10 mV, stabilisés pendant 20 s (vitesse de balayage apparente = $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) à l'issue desquels le courant est mesuré. En premier lieu, l'anode est polarisée à + 230 mV pendant 300 s. Le balayage est ensuite réalisé entre les bornes de potentiel + 230 mV_{/ENH} et - 370 mV_{/ENH}, sur un cycle aller-retour. La densité de courant limite de l'anode j_L est calculée comme étant le niveau moyen du plateau de courant à potentiel élevé.

ii. VC sur la pile

La puissance maximale P_{MAX} , la densité de courant de court-circuit j_{CC} et la résistance interne R_{INT} , sont obtenues par voltammétrie cyclique sur la pile. On impose la tension par palier de 10 mV, stabilisés pendant 20 s (vitesse de balayage apparente = $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) de 0 V à 0,55 V, aller-retour. La cellule est polarisée à 0 V pendant 600 secondes avant de commencer le balayage.

Généralement, on constate un effet d'hystérésis : la valeur des paramètres varie selon que le balayage est réalisé dans le sens croissant ou décroissant du potentiel, ce qui est le signe de conditions non-stabilisées et/ou de la modification du système par la mesure. Par définition, une voltammétrie cyclique force le système en dehors de son état de stabilité. La faible vitesse de balayage couplée au mode par palier que nous avons choisis a pour objet de limiter l'effet d'hystérésis, en cherchant toujours à mesurer le point de stabilité du système. Or, il est nécessaire de trouver un compromis entre le temps de mesure et l'inertie de la réponse du système qui peut être parfois très longue (*e.g.* plusieurs heures pour aboutir à un potentiel d'abandon de cathode stable). Par choix, nous retenons donc comme méthode de calcul :

- la moyenne entre les valeurs des plateaux de courant, sur l'intervalle + 100 à + 230 mV en sens croissant et décroissant pour j_L (Figure 4.9).

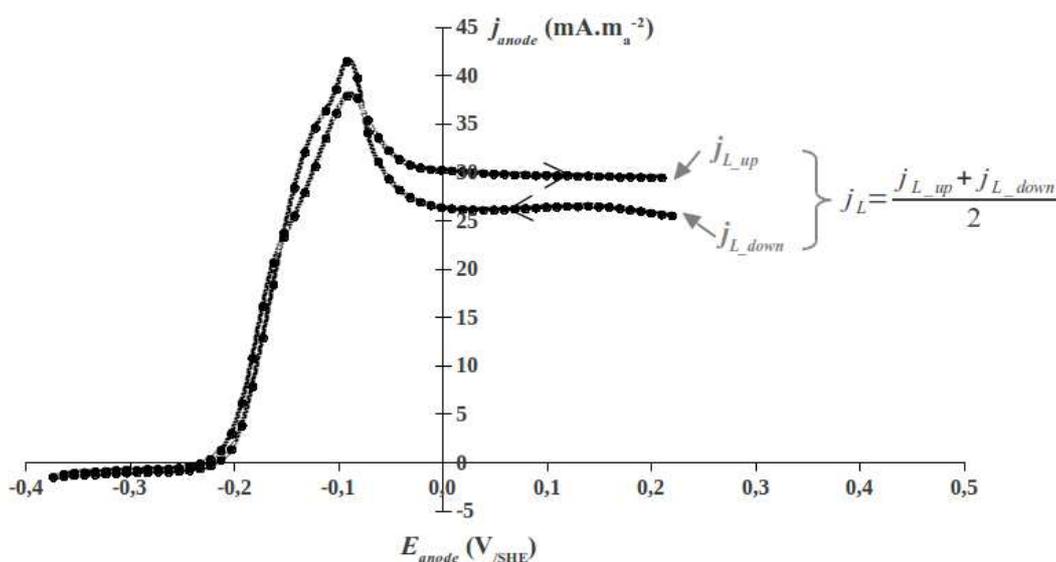


Figure 4.9 : Méthode de détermination de j_L

- la valeur la plus faible pour P_{MAX} (Figure 4.10).
- la moyenne entre les deux valeurs de courant à tension nulle pour j_{CC} (Figure 4.10).
- la moyenne des pentes des deux parties linéaires de la courbe de polarisation en sens croissant et décroissant pour R_{INT} (Figure 4.10).

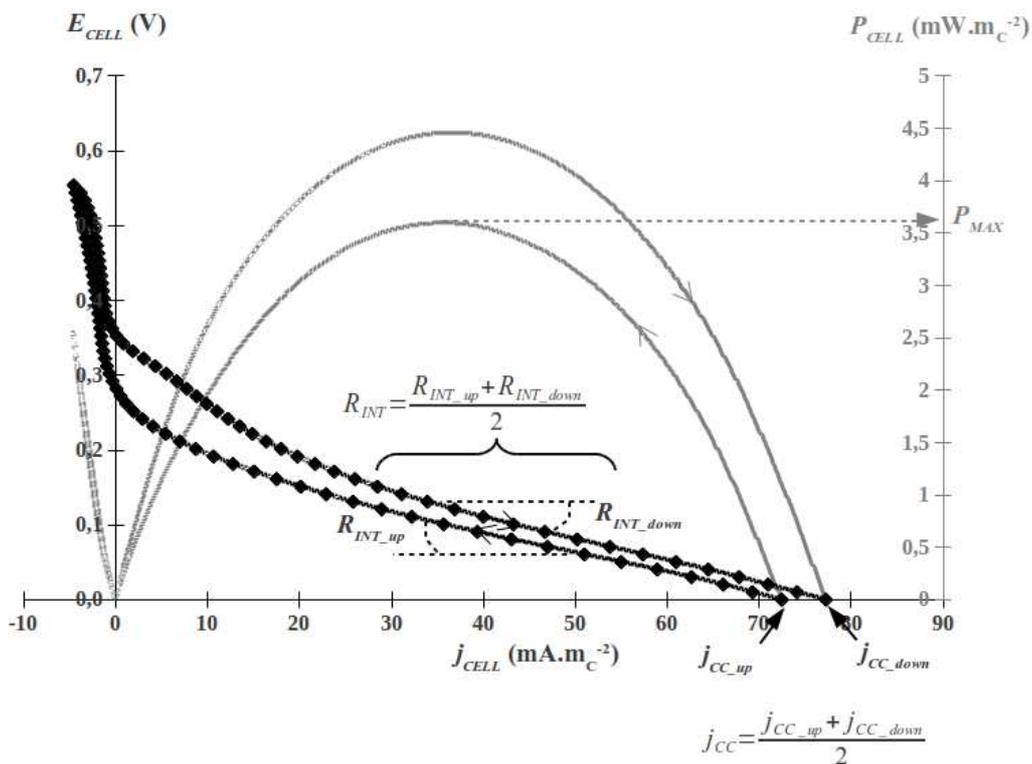


Figure 4.10 : Méthodes de détermination de j_{CC} , P_{MAX} et R_{INT}

b. Potentiels d'abandon

Les potentiels d'abandon de l'anode E_{0_anode} et de la cathode $E_{0_cathode}$ sont mesurés après 3 h de courant nul imposé. Il arrive que l' OCV ne soit pas stable au sens strict au terme de ces 3 h. L'incertitude de mesure retenue est ici de ± 5 mV.

c. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les paramètres d'impédance des circuits équivalents sont obtenus par spectroscopie d'impédance sur l'anode et la cathode et la cellule. On impose un signal fréquentiel entre 100 kHz et 1 mHz, aller-retour, dont l'amplitude est de 30 mV sur le E_0 pour les mesures sur les électrodes ou sur l' OCV pour la mesure sur la cellule. On utilise le mode *multisine* du logiciel NOVA qui permet d'analyser chaque fréquence et ses quatre premières harmoniques.

1.1.6. Planning des expérimentations

Les expériences sont réalisées dans des conditions identiques selon le planning illustré en Figure 4.11, de telle sorte que chaque point de mesure est réalisé en une journée. Comme nous l'avons constaté au chapitre précédent sur le prototype PCM_F, la tendance est à une décroissance des performances du réacteur sur le long terme. Il a été démontré que le phénomène est plus marquée sur les systèmes équipés de cathode à air (Zhang et al., 2011). C'est pourquoi nous avons favorisé une fréquence de mesure élevée pour compléter le plan d'expérience rapidement.

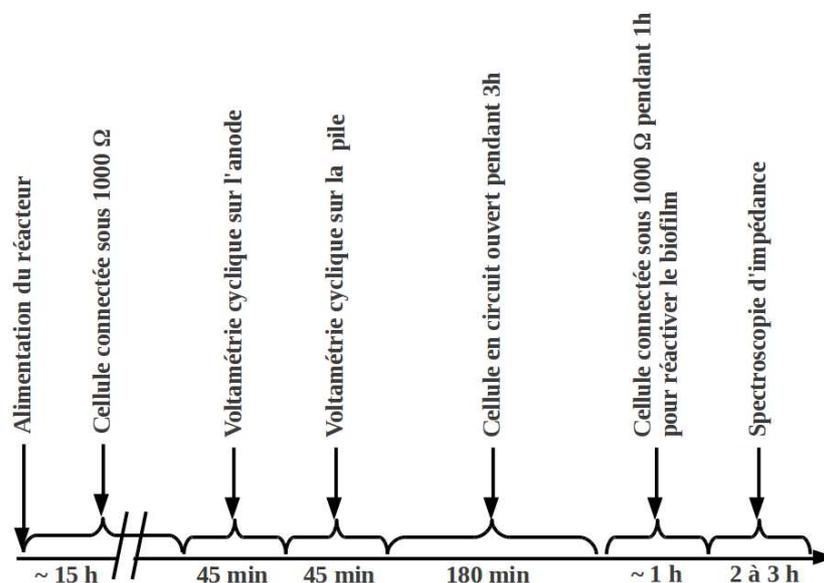


Figure 4.11 : Planning journalier des mesures.

1.1.7. Incertitude sur les résultats

Pour juger si un facteur a un effet significatif ou non, il est nécessaire d'intégrer une démarche statistique afin de connaître l'incertitude sur la réponse liée à la précision, la répétabilité et la reproductibilité.

Comme précisé précédemment, la reproductibilité n'a pu être mesurée suite à la défaillance de deux des trois prototypes prévus initialement : cette incertitude n'est donc étudiée que sur un seul prototype.

La répétabilité des réponses est vérifiée à trois reprises en répétant une mesure après plusieurs changements de combinaison. Les huit combinaisons du plan d'expérience (Tableau 4.3) ont été réalisées comme suit : 1, 2, 3, 4, 5, 2-bis, 6, 7, 1-bis, 8, 5-bis. Les répétitions n'ont concerné que les deux mesures par voltammétrie. La reproductibilité est jugée convenable dès lors que la différence entre les deux réponses issue de la répétition n'excède pas 5 %. Seule la différence de densité de courant limite anodique entre les mesures 1 et 1-bis n'a pas respecté ce critère. Dans tous les cas, la valeur la plus élevée a été retenue.

Les incertitudes de précision sur les réponses sont estimées en fonction de leur mode de calcul : pour j_{CC} , j_L et R_{INT} elles sont évaluées en terme absolu comme étant la moitié de l'écart entre les deux composantes du calcul de la moyenne. Notons que, comme nous ne travaillons que sur un seul prototype, l'incertitude absolue sur les grandeurs surfaciques n'inclut pas l'incertitude sur la surface réelle de l'électrode. Pour P_{MAX} , l'incertitude est estimée à la moitié de l'écart entre les deux valeurs encadrant le point de puissance maximum sur le voltamogramme.

I.2. Résultats et discussions :

I.2.1. Étude des effets sur les réponses électriques du système :

N°	T (°C)	[TAMP] (mM)	DCO (mgO ₂ .L ⁻¹)	σ (mS.cm ⁻¹)	E _{CELL,ISO} (mV)	E _{0,anode} (mV _{ENR})	E _{0,cathode} (mV _{ENR})	j _L (mA.m ⁻²)	j _{CC} (mA.m ⁻²)	P _{MAX} (μW)	R _{INT} (Ω)
1	15	4,0	400	2,5	47,7 ± 0,1	-210 ± 5	210 ± 5	12,6 ± 0,0	36,3 ± 0,2	2,87 ± 0,02	3350 ± 190
2	15	4,0	800	5,0	51,2 ± 0,1	-210 ± 5	210 ± 5	11,1 ± 0,0	36,3 ± 0,7	3,46 ± 0,03	3200 ± 110
3	15	8,0	400	5,0	52,7 ± 0,1	-220 ± 5	220 ± 5	12,0 ± 0,5	39,4 ± 0,6	4,2 ± 0,03	3090 ± 50
4	15	8,0	800	2,5	47,9 ± 0,1	-220 ± 5	220 ± 5	11,1 ± 0,0	32,5 ± 1,2	3,14 ± 0,03	4100 ± 460
5	25	8,0	800	5,0	109,8 ± 0,1	-270 ± 5	190 ± 5	19,2 ± 0,4	90,6 ± 5,3	6,64 ± 0,05	1440 ± 20
6	25	8,0	400	2,5	98,7 ± 0,1	-270 ± 5	180 ± 5	31,6 ± 1,8	90,6 ± 7,1	6,04 ± 0,05	1150 ± 10
7	25	4,0	800	2,5	94,2 ± 0,1	-270 ± 5	180 ± 5	20,3 ± 0,9	75,0 ± 2,5	5,75 ± 0,05	1760 ± 80
8	25	4,0	400	5,0	104,3 ± 0,1	-270 ± 5	190 ± 5	22,6 ± 1,3	93,8 ± 6,4	6,15 ± 0,05	1230 ± 10
					Moyenne générale	-243 ± 5	200 ± 5	17,6 ± 0,7	61,8 ± 3,0	4,78 ± 0,04	2415 ± 120

Tableau 4.4 : Réponses électriques obtenues pour les huit combinaisons du plan d'expérience.

Le Tableau 4.4 récapitule les réponses extraites des analyses par chronopotentiométrie, voltammétrie cyclique et leurs incertitudes de mesure absolue. La totalité des courbes obtenues pour chaque combinaison est disponible en annexe 3.

Le Tableau 4.5 présente la valeur des effets absolus des paramètres température, concentration tampon, DCO et conductivité sur chaque réponse, calculés par rapport à la moyenne générale de la réponse considérée. Il se lit de la manière suivante : entre le niveau moyen du paramètre (*e.g.* 20°C pour T) et le premier niveau mesuré (*e.g.* 15°C), l'effet sur la réponse (*e.g.* -25,9 mV pour $E_{CELL_1k\Omega}$) correspond à l'écart entre la réponse moyenne globale (*e.g.* 75,8 mV) et la moyenne des réponses du premier niveau. En pratique, on peut aussi le représenter sous la forme d'un graphique des effets (Figure 4.12).

	$E_{CELL_1k\Omega}$ (mV)	$E_{0,anode}$ (mV _{/ENH})	$E_{0,cathode}$ (mV _{/ENH})	j_L (mA.m _A ⁻²)	j_{CC} (mA.m _C ⁻²)	P_{MAX} (μW)	R_{INT} (Ω)
T (15 – 25 °C)	-25,9	27,5	15,0	-5,9	-25,7	-1,4	1020,0
[TAMP] (4 – 8 mM)	-1,5			-0,9		-0,2	
[DCO] (400 – 800mg/L)				2,1	3,2		-210,0
σ (2,5 – 5 mS/cm)	-3,7			1,3	-3,2	-0,3	175,0

Tableau 4.5: Tableau des effets absolus de chaque paramètre sur les sept réponses du système. Les effets inférieurs à l'incertitude sur la réponse sont supprimés (cases blanches).

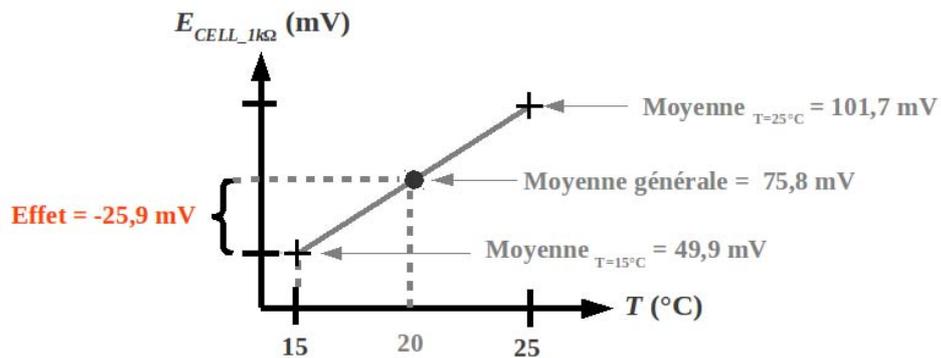


Figure 4.12 : Exemple de graphique des effets illustrant l'effet de la température sur la tension de la cellule sous 1 kΩ.

Du Tableau 4.5, on peut éliminer les effets non significatifs, c'est-à-dire les effets dont la valeur absolue est inférieure ou égale à l'incertitude absolue sur la moyenne générale (dernière ligne du Tableau 4.4). De même, le tableau des effets absolus ne prend pas en compte l'étendue de l'intervalle du paramètre testé. Pour faciliter les comparaisons, on ramène donc les effets par unité de facteur testé (1°C pour la température, 1 mM pour la concentration tampon, 100 mg_{O2}.L⁻¹ pour la DCO et 1 mS.cm⁻¹ pour la conductivité) dans une table des effets relatifs (Tableau 4.6).

	$E_{CELL_1k\Omega}$ (mV)	E_{0_anode} (mV _{/ENH})	$E_{0_cathode}$ (mV _{/ENH})	j_L (mA.m _A ⁻²)	j_{CC} (mA.m _C ⁻²)	P_{MAX} (μW)	R_{INT} (Ω)
T (par °C)	-5,2	5,5	3,0	-1,2	-5,1	-0,3	204,0
[TAMP] (par mM)						-0,1	
[DCO] (par 100mg/L)				1,1			
σ (par mS/cm)	-3,0			1,1		-0,3	140,0

Tableau 4.6 : Table des effets par unité de facteur considérée : 1°C pour la température, 1 mM pour la concentration tampon, 100 mg_{O2}.L⁻¹ pour la DCO et 1 mS.cm⁻¹ pour la conductivité.

Dans le Tableau 4.6, les effets positifs sur la réponse sont marqués en noir, et les effets négatifs en gris. On juge l'effet d'un facteur positif lorsque E_{CELL} , $E_{0_cathode}$, j_L , j_{CC} , et P_{MAX} augmentent avec l'augmentation de la valeur du facteur, ou que E_{0_anode} et R_{INT} diminuent avec l'augmentation de la valeur du facteur. Les effets notoirement significatifs sont mis en avant en gras lorsque l'effet par unité de facteur est supérieur au double de l'incertitude sur la moyenne générale de la réponse.

La première interprétation de ce tableau permet de souligner la grande sensibilité du système au facteur température. Quelle que soit la réponse étudiée, une variation aussi faible que ± 1°C dans la gamme 15 - 25°C a toujours un effet significatif. De manière prévisible, l'effet d'une augmentation de température est largement positif. En première approximation, on peut quantifier que l'élévation de 1°C de la température au dessus de 20°C permet d'améliorer j_L , j_{CC} et P_{MAX} de respectivement 6,8 %, 8,2 % et 6,3 %.

Sur ces trois réponses, le Q_{10} apparent est de l'ordre de 2 (2,0, 2,4 et 1,8 respectivement) ce qui peut être compatible avec une loi d'Arrhenius. Ce caractère signale que le système est cinétique-dépendant, c'est à dire qu'il n'est principalement limité que par la cinétique des réactions aux électrodes. Les autres sources de limitations (*e.g.* conduction de la membrane, diffusion des réactifs...) semblent ici négligeables. Les pistes d'optimisation du système doivent donc pour l'essentiel se focaliser sur les aspects cinétiques, avec pour objectif d'améliorer la catalyse microbienne ou chimique. On remarque par ailleurs que le Q_{10} sur le courant de court-circuit est plus important que sur le courant limite anodique ; la réaction cathodique semble donc plus sensible au paramètre température. Néanmoins, lorsque l'on compare les courants (i_L et i_{CC}), et non les densités de courants, on s'aperçoit que $i_L \approx i_{CC}$, ce qui illustre que c'est la bioanode qui limite le courant total capable d'être délivré par la pile. Il apparaît même régulièrement que $i_{CC} \gg i_L$ (*e.g.* pour la combinaison n°5, $i_L = 90 \mu\text{A}$; $i_{CC} = 145 \mu\text{A}$). Considérant qu'en court-circuit, $E_{anode} = E_{cathode} \approx -0,2 \text{ V}_{/ENH}$, cette caractéristique est étrange, car ce ne sont pas des conditions de potentiel favorables pour l'anode pour produire un courant élevé. La seule explication que nous pouvons avancer est qu'une force électromotrice supplémentaire agit sur le système, par exemple un flux de cation permanent à travers la membrane lié à un gradient de potentiel chimique s'ajoutent au courant produit par l'anode. Ce comportement reste à élucider.

Sur le paramètre résistance interne du réacteur, la température a une influence très largement positive. Ceci découle de l'augmentation de conductivité qu'elle engendre ; dans notre plan d'expérience, le facteur σ correspond à une conductivité équivalente à 25°C de l'électrolyte, qui est différente de la conductivité réelle qui elle, dépend de la température. Dans notre intervalle de température, on considère que la variation de conductivité est de l'ordre de 2 % / °C. Ainsi, à 15°C, la conductivité réelle de l'électrolyte mesurée vaut 4,10 et 2,0 mS.cm⁻¹ quand σ vaut respectivement 5 et 2,5 mS.cm⁻¹. L'effet de la température regroupe en réalité ces deux effets combinés. La conductivité de la membrane NafionTM augmente également avec la température (Cappadonia et al., 1995). En première approximation, on peut considérer qu'au voisinage de $T = 20^\circ\text{C}$ la résistance interne varie de 8,5 % par °C.

Le seul effet négatif de la température porte sur le potentiel d'abandon de la cathode dont la valeur est plus faible à 25°C. Cependant, on remarque que l'effet positif sur le potentiel d'abandon de l'anode est plus important que l'effet négatif sur la cathode, de sorte que l'*OCV* est plus important à haute qu'à basse température. En reprenant les équations d'équilibre de Nernst pour nos deux réactions, on peut calculer l'effet de la température sur le potentiel théorique. Ainsi, E'_{anode} vaut -0,263 $V_{/ENH}$ à 15°C et -0,279 $V_{/ENH}$ à 25°C (pH 7). Cet écart de -16 mV théorique est moins important que celui que nous mesurons : l'effet de la température sur le potentiel de Nernst n'explique donc qu'une partie des -55 mV d'écart mesurés sur E_{0_anode} entre 25 et 15°C. On peut supposer que le biofilm utilise une voie de transfert d'électrons plus efficace (*i.e.* au potentiel d'équilibre plus faible) à 25°C. Il est possible que plusieurs espèces différentes prédominent aux deux températures ou simplement que différentes voies enzymatiques pilotent le TEE. Concernant le potentiel d'abandon de l'anode, l'équation de Nernst prévoit -15 mV (+0,819 contre +0,804 $V_{/ENH}$ à pH 7) d'écart entre 15 et 25°C, tandis que nous observons un écart de -30 mV. Cet écart théorique dépend étroitement du pH choisi pour le calcul, or celui-ci peut perdurer dans l'alcalin au niveau de la cathode malgré 3h de stabilisation. De plus, l'humidité relative étant généralement plus faible à haute température, l'évaporation peut avoir pour effet d'assécher la cathode, donc de limiter le transfert de protons vers la surface active de l'électrode. D'autre part, nous soupçonnons également l'augmentation de la conductivité de la membrane de favoriser les flux indésirables donc l'apparition d'un potentiel mixte plus défavorable.

Dans la gamme mesurée, une augmentation de la concentration en tampon d'un millimolaire n'a qu'un faible impact sur les performances du système. Seules la densité de courant limite anodique et la puissance maximale subissent un effet positif significatif.

En permettant une mobilisation plus rapide des protons excrétés, la présence d'un tampon en concentration élevée permet de limiter le gradient de pH qui s'établit dans l'épaisseur du biofilm, ce qui favorise son électro-activité (donc j_L et P_{MAX}). L'étroitesse de la gamme de concentration testée ici explique en grande partie cet effet d'apparence limitée. Pour comparaison, le milieu M9, par exemple, possède une concentration tampon de 64 mM soit dix fois la concentration testée ici. Cependant, le fait de doubler le pouvoir tampon de l'effluent en passant de 4 à 8 mM correspond à la dissolution d'environ 0,6 g.L⁻¹ de sel de phosphate disodique ce qui n'est pas compatible avec le traitement de grands volumes.

L'augmentation de la charge organique de $100 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{L}^{-1}$ a également un effet quasiment nul sur la performance du réacteur dans la gamme $400 - 800 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{L}^{-1}$ ($7,1 - 14,3 \text{ mM}$ d'acétate). On constate que l'effet d'une concentration plus importante en acétate a un effet légèrement négatif sur la densité de courant limite anodique. Cet impact négatif sur le biofilm peut s'expliquer par l'existence d'une inhibition par excès de substrat. Cet effet d'inhibition a déjà été montré sur un biofilm mixte issu d'un terreau de jardin (Pocaznoi et al., 2012a), mais dans ce cas l'effet d'inhibition se manifeste à des concentrations plus élevées ($> 50 \text{ mM}$ d'acétate). Il est possible que notre biofilm soit plus sensible aux hautes concentrations en acétate du fait des espèces présentes et des conditions physico-chimiques du milieu que nous utilisons ici.

Enfin, une augmentation de la conductivité de $\pm 1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ entre $2,5$ et $5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ engendre un effet positif sur la puissance du réacteur délivrée par le réacteur et sa résistance interne. En effet, la présence d'une force ionique élevée améliore la conductivité du Nafion™ de telle sorte que sa résistance diminue. De plus, la mobilité ionique, qui détermine la chute ohmique, composante essentielle de la résistance interne d'une pile, est d'autant plus importante que la conductivité de l'électrolyte est grande. L'amélioration des cinétiques de transport d'ions permet donc à la pile de délivrer une puissance plus importante. Par ailleurs, une force ionique élevée semble perturber le biofilm ($-1,1 \text{ mA} \cdot \text{mA}^{-2}$ par $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ d'augmentation de la conductivité). Il peut s'agir ici de l'expression d'une sensibilité des bactéries électrogènes à un différentiel de pression osmotique notable entre leur cytoplasme et le milieu extérieur, voire d'un comportement halophile d'une partie de la flore.

1.2.2. Étude des interactions

Le plan d'expérience retenu a un facteur de résolution de IV (sur un maximum de V), ce qui signifie que toutes les interactions ne peuvent être étudiées directement sans poser d'hypothèse. Sur la Figure 4.13, on voit que les interactions concernent les colonnes 2, 4 et 6 de la table de Tagushi. Or sur chacune de ces colonnes se superposent deux interactions (e.g. les interactions $T^*[\text{TAMP}]$ et $[\text{DCO}]^* \sigma$ sont toutes les deux concernées par la colonne n°2).

1	T	
2		T*[TAMP]+[DCO]*s
3	[TAMP]	
4		T*[DCO]+[TAMP]*s
5	[DCO]	
6		T*s+[TAMP]*[DCO]
7	s	

Figure 4.13 : Capture d'écran du logiciel Ellipse2012 montrant la table des alias du plan de Tagushi : on s'aperçoit que les interactions sont systématiquement doublées dans les colonnes 2, 4 et 6. Ce caractère explique le facteur de résolution IV du plan

L'étude individuelle d'une interaction nécessite donc de poser l'hypothèse qu'une des interaction est négligeable devant l'autre. Lorsque deux facteurs ont un effet hautement significatif, il est courant que leur interaction soit forte également. A part pour j_L (où l'on n'étudiera pas les interactions) et R_{INT} , le facteur DCO est celui dont l'effet est le moins souvent significatif (Tableau 4.6). On peut émettre l'hypothèse que les interactions significatives soient le fait des facteurs T , σ et $[TAMP]$.

Nous utilisons le logiciel Ellipse 2012 pour analyser les effets des quatre facteurs et de leurs interactions qui nous ont permis de valider les résultats des effets calculés présentés précédemment dans le Tableau 4.5. Il est apparu que des interactions significatives existent sur les réponses j_L , P_{MAX} et R_{INT} . Pour sa part, étant donné que tous les facteurs ont présenté un effet significatif sur j_L , nous considérons qu'il est trop risqué d'en étudier les interactions.

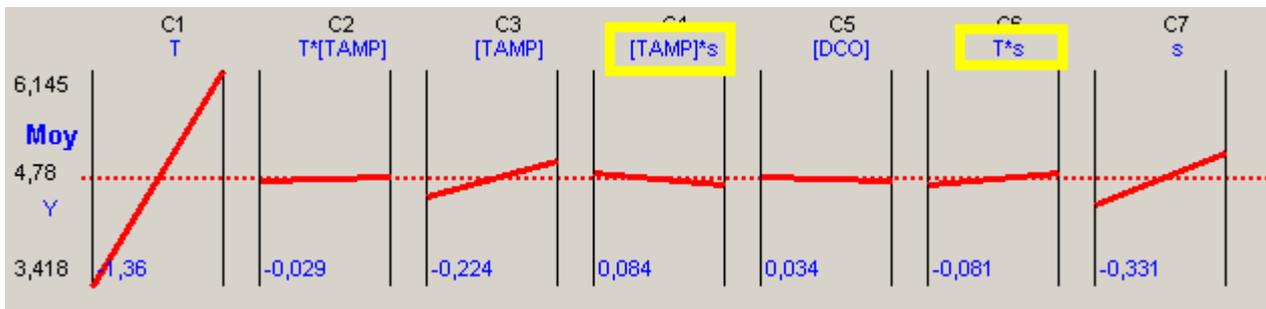


Figure 4.14 : Graphique des effets des facteurs et des interactions sur la réponse P_{MAX} . Le facteur s correspond à la conductivité σ .

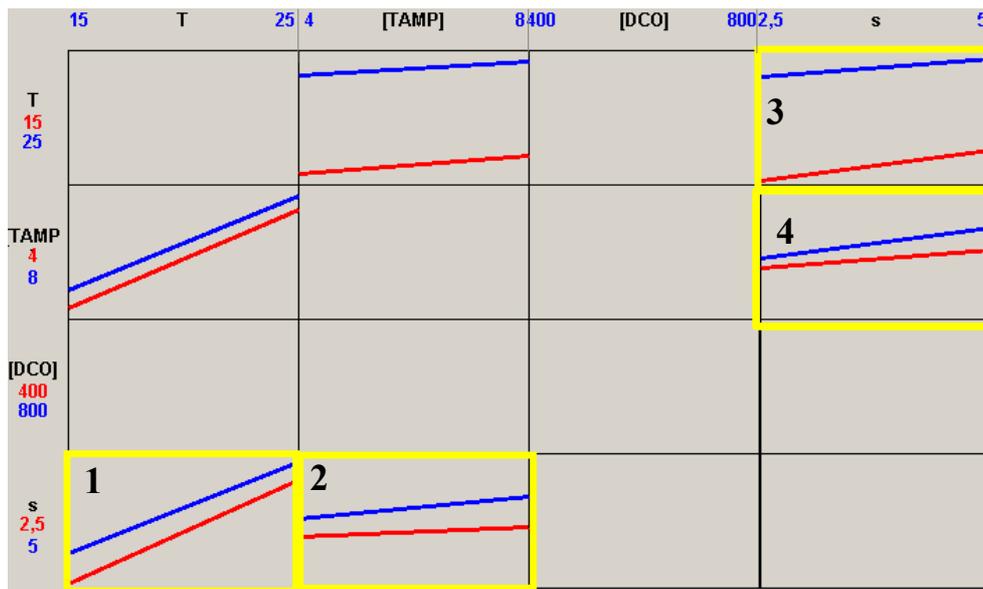


Figure 4.15 : Graphique des interactions sur la puissance maximale. Les interactions significatives sont encadrées. Le facteur nommé s correspond à la conductivité σ .

Sur la puissance maximale, les interactions $[TAMP]*\sigma$ et $T*\sigma$ ont un effet significatif (*i.e.* effet supérieur à l'incertitude sur la mesure de P_{MAX} , soit $0,04 \mu\text{W}$) (Figure 4.14). La Figure 4.15 présente le graphique des interactions sur P_{MAX} donné par Ellipse.

Les graphiques des interactions se lisent comme les graphiques des effets. La différence réside dans le fait que les effets de chaque niveau de facteur sont paramétrés par le niveau d'un autre facteur. En l'absence d'interaction, les deux droites sont parallèles. Par exemple, sur le graphique en première colonne (facteur T), deuxième ligne (facteur $[TAMP]$), on voit que l'évolution de P_{MAX} liée à l'augmentation de la température n'est pas différente que l'on soit à 4 mM (segment rouge) ou 8 mM (segment bleu) de concentration tampon : l'effet de la température et de la concentration tampon sont indépendants. Au contraire, les graphiques encadrés témoignent des interactions.

Ainsi, lorsque l'on étudie l'interaction $[TAMP]*\sigma$ (graphiques 1 et 2) on remarque que l'effet positif lié à la conductivité est sensiblement plus important à une concentration tampon de 8 mM que de 4 mM (graphique 1, Figure 4.15). L'inverse est également vrai, à savoir que l'effet positif du tampon est plus important à $5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ qu'à $2,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (graphique 2, Figure 4.15).

L'interaction $T*\sigma$ montre un effet légèrement plus important de la conductivité à 15°C (graphique 3, Figure 4.15) et un effet de la conductivité plus marqué lorsque la conductivité est de $2,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (graphique 4, Figure 4.15).

Sur la résistance interne, seule l'interaction σ^*DCO dépasse le seuil d'incertitude de $\pm 120 \Omega$ (Figure 4.16)

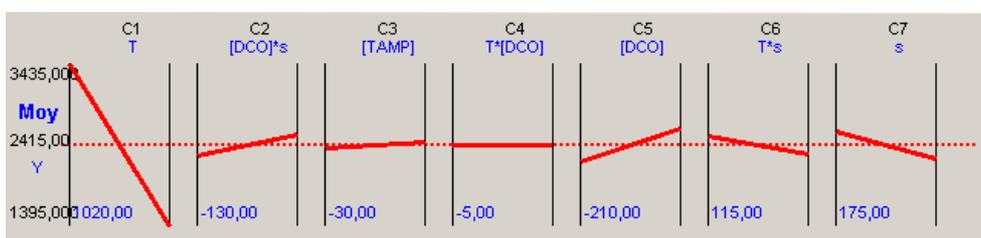


Figure 4.16 : Graphique des effets des facteurs et leurs interactions sur la réponse R_{INT} . Le facteur s correspond à la conductivité σ .

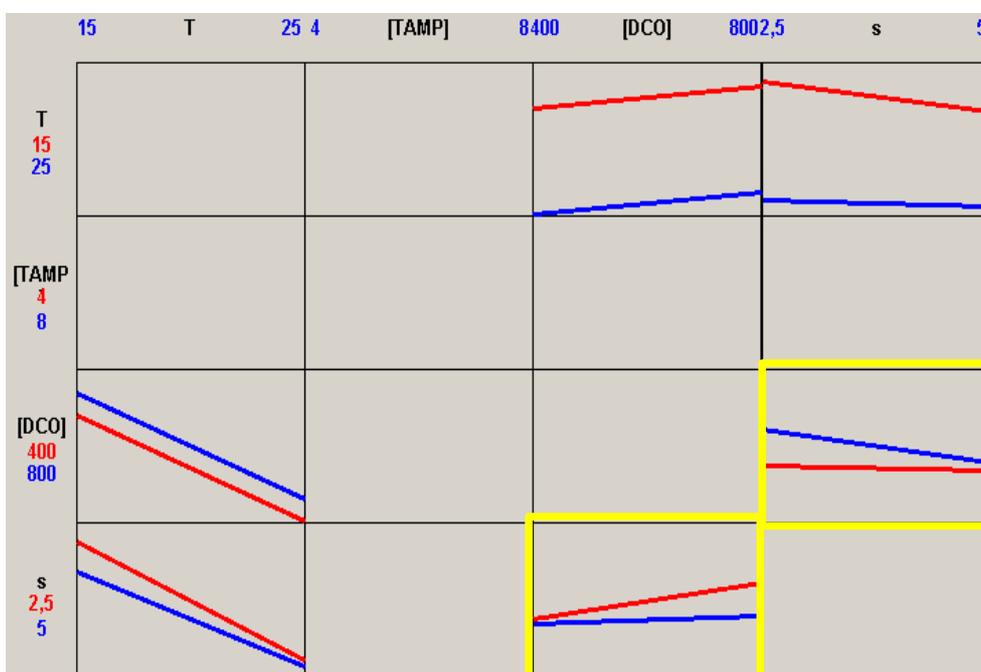


Figure 4.17 : graphique des interactions sur la réponse R_{INT} . Les interactions significatives sont encadrées. Le facteur s correspond à la conductivité σ .

Les graphiques des interactions en Figure 4.17 semblent révéler que l'effet négatif (*i.e.* augmentation de R_{INT}) de la DCO est plus marqué à 2,5 mS.cm⁻¹ qu'à 5 mS.cm⁻¹. Une conductivité plus élevée semble limiter l'impact négatif de l'augmentation de la concentration en acétate (graphique 1, Figure 4.17). Dans l'autre sens, le graphique 2 révèle que la conductivité a un effet positif plus important sur R_{INT} à 800 mg_{DCO}.L⁻¹ qu'à 400 mg_{DCO}.L⁻¹.

En résumé, cette étude des effets et des interactions peut amener plusieurs commentaires. En premier lieu, les résultats doivent être analysés avec de grandes précautions. Valider formellement l'effet d'une interaction nécessite d'avoir une connaissance la plus précise possible de l'incertitude qui entache les mesures. Dans notre cas, les graphiques des interactions ne comparent que deux mesures non répétées (ce qui pose la question de leur répétabilité). En l'absence de reproduction et de répétition du plan d'expérience, nos incertitudes n'ont pu être qu'estimées d'après les informations dont nous disposions. Pour gagner en robustesse, le plan d'expérience doit être soit répété, soit diversifié en mesurant par exemple les huit autres combinaisons du plan complet.

1.2.3. Études des effets sur les paramètres d'impédance

Associées aux mesures électrochimiques détaillées dans la précédente partie, nous avons pratiqué des analyses par spectroscopie d'impédance sur l'anode, la cathode et la pile.

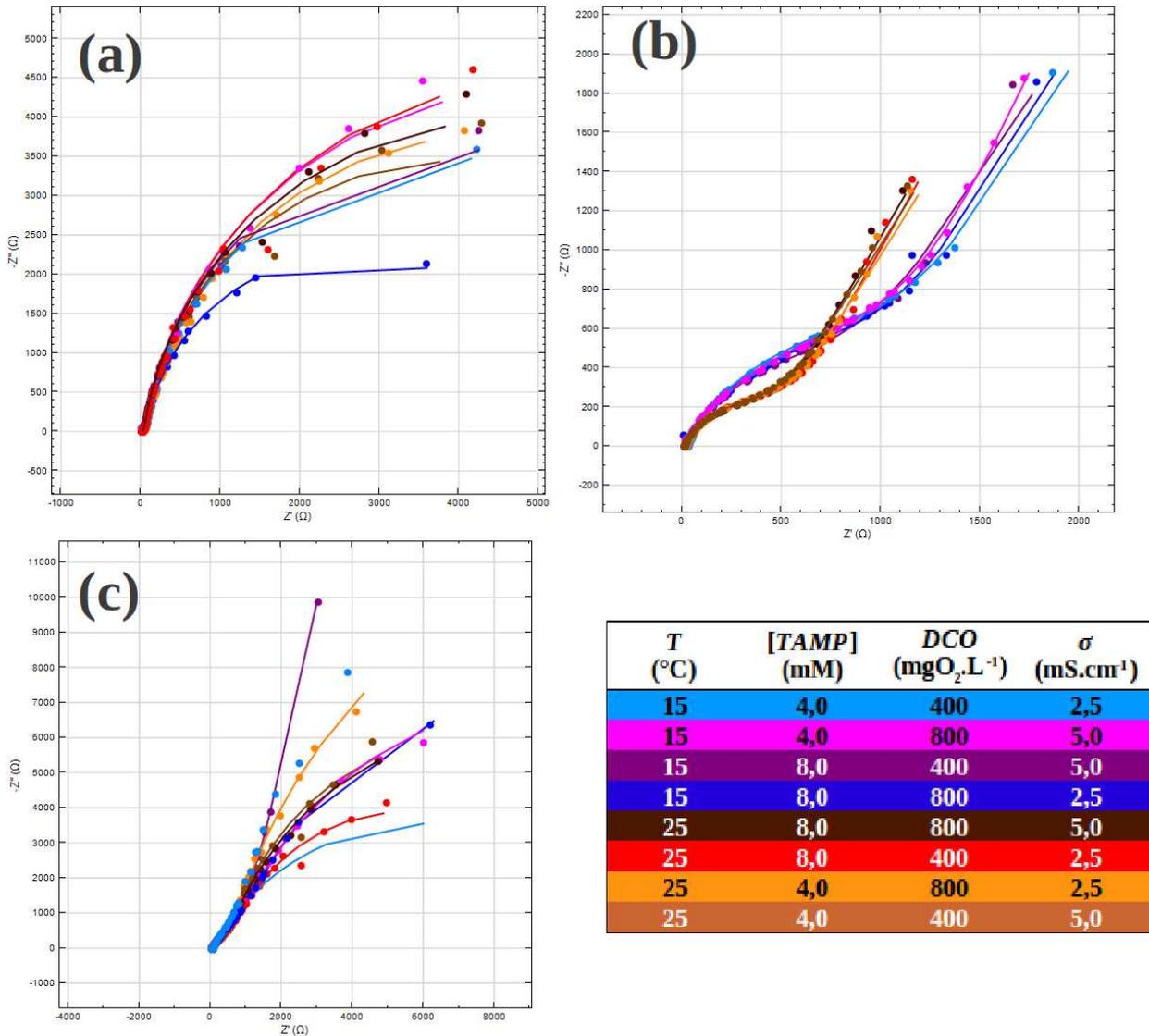


Figure 4.18 : spectres d'impédance de l'anode (a), de la cathode (b) et de la pile (c) représentés sous le format de Nyquist pour les huit combinaisons du plan d'expérience. Les points correspondent aux mesures expérimentales. Les lignes correspondent aux spectres des circuits équivalent ajustés.

La Figure 4.18 est un visuel de l'ensemble des spectres représentés sous la forme de leurs diagrammes de Nyquist pour les huit différentes combinaisons, associées à un code couleur. Cette représentation permet de tenter d'évaluer des tendances à partir de l'analyse des effets. L'ensemble des spectres individuels sous leur représentation des diagrammes de Bode et de Nyquist est disponible pour chaque combinaison en annexe 3.

a. Circuits électriques équivalents

Sur chacun des spectres d'impédance récoltés, nous avons ajusté un circuit électrique équivalent grâce au module d'ajustement du logiciel NOVA 1.7. Par souci de cohérence, un circuit identique a été ajusté pour les huit spectres anodiques, les huit spectres cathodiques et les huit spectres de pile. Nous avons pris soin de choisir nos modèles d'ajustement parmi des circuits « simples », ayant un lien avec une réalité mécanistique électrochimique comme recommandé par Dominguez-Benetton *et al.* (Dominguez-Benetton et al., 2012). Chaque circuit équivalent modélisé est associé à un certain nombre de paramètres quantitatifs liés aux éléments constituant le circuit. L'ensemble de ces paramètres est analysé comme précédemment comme autant de réponses du système.

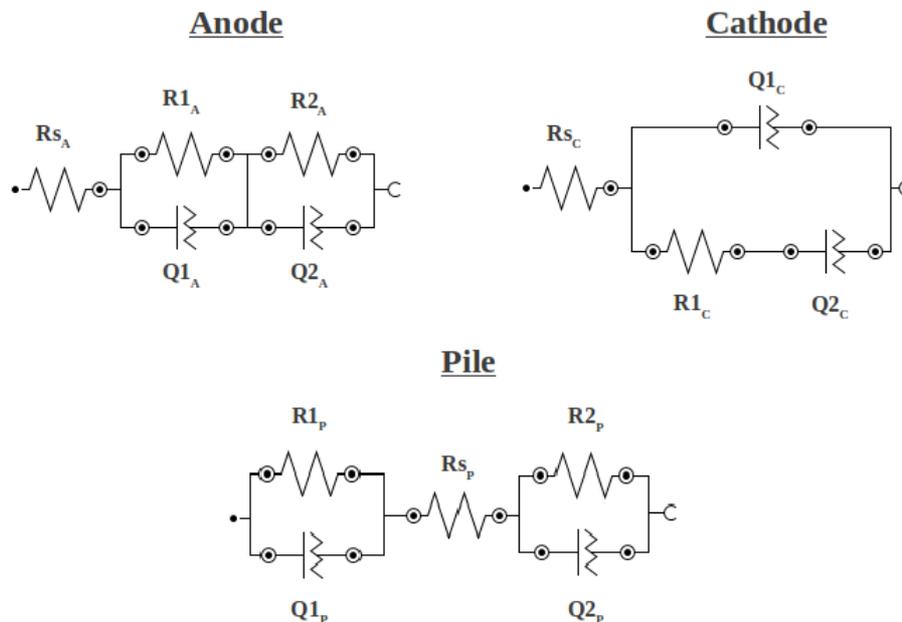


Figure 4.19 : Circuits équivalents retenus pour modéliser les spectres d'impédance de l'anode, la cathode et la pile.

Les éléments $\text{---}\text{---}\text{---}$ correspondent à des résistances, associées à leurs valeurs R_{s_j} ou R_{i_j} (Ω). Les éléments $\text{---}\text{---}\text{---}$ correspondent à des éléments à phase constante, associés aux valeurs $Y0i_j$ ($F.s^{N-1}$) et Ni_j (sans dimension).

Pour rappel, un élément à phase constante (symbole Q) s'apparente à un condensateur non idéal, dont l'impédance s'exprime comme suit :

$$Z_Q = \frac{1}{Y_0 \cdot (j \cdot \omega)^N}$$

Équation 37

avec :

j	: imaginaire = $(-1)^{1/2}$
ω	: pulsation (rad.s^{-1})
Y_0	: pseudo-capacité (F.s^{N-1})
N	: facteur d'ajustement (-)

La Figure 4.19 présente les circuits équivalents permettant le meilleur ajustement des spectres d'impédance mesurés. Les résistances séries notées R_s sont l'image des résistances ohmiques provoquées par les électrolytes, la membrane si elle a lieu d'être (e.g. mesures cathode et pile), le matériau d'électrode et les connexions électriques. Les autres éléments ne sont pour l'instant pas identifiés, c'est à dire qu'on ne peut les relier formellement à un phénomène électrochimique. L'objectif de l'analyse multifactorielle est de constater quelle est l'influence des facteurs température, concentration tampon, conductivité et concentration en substrat sur les valeurs d'impédance pour nous guider dans cet objectif d'identification.

On cherche le meilleur ajustement des spectres anodiques et cathodiques et de la pile, via le module d'ajustement du logiciel NOVA 1.7, en combinant plusieurs méthodes automatiques et manuelles, avec ou sans pondération, pour obtenir le meilleur ajustement. Le Tableau 4.7 récapitule l'ensemble des valeurs des paramètres des circuits équivalents ajustés aux spectres d'impédances de l'anode, de la cathode et de la pile pour les huit combinaisons testées. L'incertitude renseignée ici correspond à la précision de l'ajustement déterminé par NOVA.

La première étape de traitement des données vise à repérer visuellement les points potentiellement aberrants par rapport à la tendance moyenne, qui risqueraient d'avoir un poids trop important et de fausser l'étude des effets. De plus, les valeurs anormales sont majoritairement entachées d'une incertitude importante qui annule d'emblée la possibilité d'observer de effets significatifs (i.e. au dessus du seuil d'incertitude sur la moyenne générale). Dix valeurs, encadrées en rouge sur le Tableau 4.7 sont repérées. Afin de corriger ces anomalies, nous imposons ces valeurs comme étant égales à la moyenne générale calculée en premier lieu. Cette modification entraînant un changement de la moyenne, on réalise ce processus itératif plusieurs fois jusqu'à convergence. De fait, cette opération a pour avantage d'annuler l'effet engendré par ce point de mesure en particulier. En revanche, cette méthode atténue l'effet global sur le paramètre et fausse la valeur de la moyenne, ce qui empêche toute interprétation quantitative.

		1	2	3	4	5	6	7	8	mojenne generale
<i>T</i>	°C	15	15	15	15	25	25	25	25	
[TAMP]	mM	4,0	4,0	8,0	8,0	8,0	8,0	4,0	4,0	
DCO	mgO ₂ .L ⁻¹	400	800	400	800	800	400	800	400	
σ	mS.cm ⁻¹	2,5	5,0	5,0	2,5	5,0	2,5	2,5	5,0	
<i>Rs_A</i>	Ω	20 ± 1	12 ± 1	14 ± 1	52 ± 0	11 ± 0	14 ± 1	23 ± 2	10 ± 0	19 ± 1
<i>Rl_A</i>	Ω	72 ± 39	61 ± 50	95 ± 148	1576 ± 189	37 ± 9	63 ± 36	1661 ± 37614	42 ± 12	451 ± 1511
<i>Y0I_A</i>	mF.s ^{0,1}	5,13 ± 1,61	9,28 ± 5,11	10,38 ± 6,41	1,08 ± 0,04	4,79 ± 1,67	8,12 ± 3,22	13,45 ± 7,75	5,33 ± 1,8	7,20 ± 3,08
<i>NI_A</i>	-	0,497 ± 0,049	0,345 ± 0,081	0,336 ± 0,09	0,641 ± 0,004	0,461 ± 0,053	0,391 ± 0,063	0,285 ± 0,092	0,453 ± 0,052	0,247 ± 0,426
<i>R2_A</i>	Ω	7874 ± 1411	9963 ± 1446	7893 ± 1328	15876 ± 1163	9051 ± 1006	10354 ± 338	8367 ± 1320	7796 ± 839	9647 ± 1176
<i>Y02_A</i>	mF.s ^{0,1}	2,95 ± 0,19	3,17 ± 0,15	3,06 ± 0,24	2,36 ± 0,22	3,13 ± 0,08	3,13 ± 0,12	3,12 ± 0,15	3,26 ± 0,09	3,06 ± 0,15
<i>N2_A</i>	-	0,921 ± 0,035	0,914 ± 0,023	0,938 ± 0,036	0,912 ± 0,026	0,912 ± 0,015	0,907 ± 0,016	0,921 ± 0,02	0,92 ± 0,017	0,918 ± 0,023
<i>Rs_C</i>	Ω	28 ± 1	10 ± 2	14 ± 0	23 ± 1	11 ± 0	19 ± 0	18 ± 0	12 ± 0	17 ± 1
<i>Y0I_C</i>	mF.s ^{0,1}	1,02 ± 0,1	1,2 ± 0,01	1,03 ± 0,07	1 ± 0,12	1,05 ± 0,06	1,01 ± 0,06	1,01 ± 0,06	1,04 ± 0,06	1,05 ± 0,07
<i>NI_C</i>	-	0,748 ± 0,027	0,674 ± 0,009	0,729 ± 0,015	0,735 ± 0,032	0,743 ± 0,013	0,745 ± 0,015	0,758 ± 0,015	0,758 ± 0,014	0,736 ± 0,017
<i>Rl_C</i>	Ω	1435 ± 382	1758 ± 61	1175 ± 199	1357 ± 440	555 ± 52	632 ± 60	572 ± 55	535 ± 52	1002 ± 148
<i>Y02_C</i>	mF.s ^{0,1}	4,4 ± 2,6	5,43 ± 0,14	4,25 ± 1,41	4,43 ± 3,08	6,34 ± 0,83	6,46 ± 0,92	5,98 ± 0,79	5,8 ± 0,73	5,39 ± 1,46
<i>N2_C</i>	-	0,682 ± 0,177	0,766 ± 0,01	0,664 ± 0,103	0,687 ± 0,212	0,674 ± 0,044	0,689 ± 0,048	0,656 ± 0,043	0,652 ± 0,042	0,684 ± 0,085
<i>Rs_p</i>	Ω	51 ± 0	31 ± 0	25 ± 0	52 ± 0	29 ± 3	46 ± 0	52 ± 0	25 ± 0	39 ± 1
<i>Rl_p</i>	-	1300 ± 212	1335 ± 169	1687 ± 318	1576 ± 189	558 ± 48	727 ± 86	669 ± 51	702 ± 80	1069 ± 132
<i>Y0I_p</i>	mF.s ^{0,1}	1,5 ± 0,05	1,39 ± 0,05	1,22 ± 0,07	1,08 ± 0,04	1,32 ± 0,06	1,19 ± 0,04	1,29 ± 0,03	1,49 ± 0,04	1,31 ± 0,05
<i>NI_p</i>	-	0,63 ± 0,005	0,622 ± 0,004	0,622 ± 0,006	0,641 ± 0,004	0,624 ± 0,024	0,619 ± 0,006	0,624 ± 0,005	0,603 ± 0,004	0,623 ± 0,007
<i>R2_p</i>	kS2	208,4 ± 183,0	17,1 ± 0	192,1 ± 198,3	15,9 ± 1,2	16 ± 0,3	9,6 ± 0,6	29,0 ± 3,0	14,9 ± 1,1	63,0 ± 17572,4
<i>Y02_p</i>	mF.s ^{0,1}	1,58 ± 0,03	2,03 ± 0,13	2,55 ± 0,34	2,36 ± 0,22	2,24 ± 0,05	2,39 ± 0,16	2,36 ± 0,09	2,55 ± 0,14	2,26 ± 0,18
<i>N2_p</i>	-	0,821 ± 0,007	0,86 ± 0,013	0,931 ± 0,042	0,912 ± 0,026	0,845 ± 0,006	0,86 ± 0,022	0,88 ± 0,013	0,886 ± 0,019	0,874 ± 0,018

Tableau 4.7 : Valeur des paramètres des circuits équivalents ajustés aux spectres d'impédance de l'anode, de la cathode et de la pile pour les huit combinaisons du plan d'expérience. Les résultats encadrés en rouge indiquent des valeurs ajustées trop éloignées de la moyenne, susceptibles d'opérer une influence trop grande sur l'étude des effets.

La méthode statistique utilisée ici est préférée pour des questions pratiques. La solution la plus juste voudrait que les quatre combinaisons présentant des mesures discordantes soient répétées dans les mêmes conditions, ce qui fut matériellement impossible dans notre cas.

Nous travaillons donc sur la table de données modifiées suivante (Tableau 4.8) :

T	°C	I								moyenne générale	
		15	15	15	25	25	25	25	25		
[TAMP]	mM	4,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	4,0	4,0	
DCO	mgO ₂ L ⁻¹	400	800	800	800	800	800	400	800	400	
σ	mS.cm ⁻¹	2,5	5,0	5,0	5,0	5,0	2,5	2,5	2,5	5,0	
		12 ± 1	14 ± 1	14 ± 1	11 ± 0	14 ± 1	14 ± 1	14 ± 1	23 ± 2	10 ± 0	15 ± 0
ANODE	Ω	20 ± 1	72 ± 39	5,13 ± 1,61	0,497 ± 0,049	7874 ± 1411	2,95 ± 0,19	0,921 ± 0,035	28 ± 1	1,02 ± 0,1	0,748 ± 0,027
Rs _A	Ω	61 ± 50	95 ± 148	10,38 ± 6,41	0,336 ± 0,09	7893 ± 1328	3,06 ± 0,24	0,938 ± 0,036	10 ± 2	1,2 ± 0,01	1,758 ± 61
RI _A	Ω	9,28 ± 5,11	10,38 ± 6,41	0,345 ± 0,081	0,461 ± 0,053	10354 ± 338	3,13 ± 0,12	0,907 ± 0,016	1,03 ± 0,07	0,729 ± 0,015	1,435 ± 382
Y0I _A	mF.S ⁻¹	37 ± 9	4,79 ± 1,67	8,12 ± 3,22	0,391 ± 0,063	8367 ± 1320	3,12 ± 0,15	0,921 ± 0,02	1 ± 0,12	0,735 ± 0,032	4,4 ± 2,6
NI _A	-	7,17 ± 3,08	7,17 ± 3,08	0,641 ± 0,004	0,461 ± 0,053	10354 ± 338	3,13 ± 0,08	0,912 ± 0,015	1,05 ± 0,06	0,743 ± 0,013	0,682 ± 0,177
R2 _A	Ω	8857 ± 1151	8857 ± 1151	9051 ± 1006	10354 ± 338	8367 ± 1320	7796 ± 839	8857 ± 1151	1357 ± 440	1,175 ± 199	5,39 ± 1,46
Y02 _A	mF.S ⁻¹	3,12 ± 0,15	3,12 ± 0,15	3,13 ± 0,08	3,13 ± 0,12	3,12 ± 0,15	3,26 ± 0,09	0,918 ± 0,023	4,43 ± 3,08	6,34 ± 0,83	0,918 ± 0,023
N2 _A	-	0,912 ± 0,023	0,912 ± 0,026	0,912 ± 0,015	0,907 ± 0,016	0,921 ± 0,02	0,92 ± 0,017	17 ± 1	0,687 ± 0,212	0,674 ± 0,044	0,684 ± 0,085
		14 ± 0	14 ± 0	11 ± 0	19 ± 0	18 ± 0	12 ± 0	1,05 ± 0,07	23 ± 1	1,05 ± 0,06	1,05 ± 0,07
CATHODE	Ω	28 ± 1	1,02 ± 0,1	0,748 ± 0,027	0,674 ± 0,009	1,758 ± 61	5,43 ± 0,14	0,766 ± 0,01	1,01 ± 0,06	0,758 ± 0,015	0,736 ± 0,017
Rs _C	Ω	10 ± 2	1,2 ± 0,01	1,758 ± 61	5,43 ± 0,14	0,766 ± 0,01	5,39 ± 1,46	0,684 ± 0,085	1,01 ± 0,06	0,758 ± 0,015	0,736 ± 0,017
Y0I _C	mF.S ⁻¹	1,03 ± 0,07	0,729 ± 0,015	1,175 ± 199	4,25 ± 1,41	0,664 ± 0,103	0,689 ± 0,048	0,656 ± 0,043	1,01 ± 0,06	0,758 ± 0,015	0,736 ± 0,017
NI _C	-	0,743 ± 0,013	0,743 ± 0,013	0,745 ± 0,015	0,745 ± 0,015	0,758 ± 0,015	0,758 ± 0,015	0,758 ± 0,015	1,01 ± 0,06	0,758 ± 0,015	0,736 ± 0,017
RI _C	Ω	555 ± 52	632 ± 60	572 ± 55	535 ± 52	535 ± 52	535 ± 52	535 ± 52	1,01 ± 0,06	0,758 ± 0,015	0,736 ± 0,017
Y02 _C	mF.S ⁻¹	5,98 ± 0,79	5,98 ± 0,79	5,98 ± 0,79	5,98 ± 0,79	5,98 ± 0,79	5,98 ± 0,79	5,98 ± 0,79	1,01 ± 0,06	0,758 ± 0,015	0,736 ± 0,017
N2 _C	-	0,656 ± 0,043	0,656 ± 0,043	0,656 ± 0,043	0,656 ± 0,043	0,656 ± 0,043	0,656 ± 0,043	0,656 ± 0,043	1,01 ± 0,06	0,758 ± 0,015	0,736 ± 0,017
		39 ± 1	1069 ± 132	1,31 ± 0,05	0,623 ± 0,007	15,0 ± 1,0	2,25 ± 0,15	0,874 ± 0,018	1,01 ± 0,06	0,758 ± 0,015	0,736 ± 0,017
PILE	Ω	51 ± 0	1300 ± 212	1,5 ± 0,05	0,63 ± 0,005	15,0 ± 1,0	2,25 ± 0,15	0,821 ± 0,007	1,01 ± 0,06	0,758 ± 0,015	0,736 ± 0,017
Rs _r	Ω	31 ± 0	1335 ± 169	1,39 ± 0,05	0,622 ± 0,004	17,1 ± 0	2,03 ± 0,13	0,86 ± 0,013	1,01 ± 0,06	0,758 ± 0,015	0,736 ± 0,017
RI _r	-	1,39 ± 0,05	1,39 ± 0,05	1,39 ± 0,05	1,39 ± 0,05	1,39 ± 0,05	1,39 ± 0,05	1,39 ± 0,05	1,01 ± 0,06	0,758 ± 0,015	0,736 ± 0,017
Y0I _r	mF.S ⁻¹	0,622 ± 0,004	0,622 ± 0,004	0,622 ± 0,004	0,622 ± 0,004	0,622 ± 0,004	0,622 ± 0,004	0,622 ± 0,004	1,01 ± 0,06	0,758 ± 0,015	0,736 ± 0,017
NI _r	-	15,0 ± 1,0	15,0 ± 1,0	15,0 ± 1,0	15,0 ± 1,0	15,0 ± 1,0	15,0 ± 1,0	15,0 ± 1,0	1,01 ± 0,06	0,758 ± 0,015	0,736 ± 0,017
R2 _r	kΩ	2,03 ± 0,13	2,03 ± 0,13	2,03 ± 0,13	2,03 ± 0,13	2,03 ± 0,13	2,03 ± 0,13	2,03 ± 0,13	1,01 ± 0,06	0,758 ± 0,015	0,736 ± 0,017
Y02 _r	mF.S ⁻¹	0,86 ± 0,013	0,86 ± 0,013	0,86 ± 0,013	0,86 ± 0,013	0,86 ± 0,013	0,86 ± 0,013	0,86 ± 0,013	1,01 ± 0,06	0,758 ± 0,015	0,736 ± 0,017
N2 _r	-	0,821 ± 0,007	0,821 ± 0,007	0,821 ± 0,007	0,821 ± 0,007	0,821 ± 0,007	0,821 ± 0,007	0,821 ± 0,007	1,01 ± 0,06	0,758 ± 0,015	0,736 ± 0,017

Tableau 4.8 : Tableau des valeurs des paramètres d'impédances corrigées des valeurs discordantes (en *gras italique*).

b. Étude des effets :

Le Tableau 4.9 récapitule les effets des quatre facteurs sur les paramètres d'impédance avant et après élimination des valeurs inférieures au seuil d'incertitude de l'ajustement.

		effets absolus bruts				effets absolus > incertitude			
		T	[TAMP]	DCO	σ	T	[TAMP]	DCO	σ
		(°C)	(mM)	(mgO ₂ .L ⁻¹)	(mS.cm ⁻¹)	(°C)	(mM)	(mgO ₂ .L ⁻¹)	(mS.cm ⁻¹)
ANODE	Rs _A	Ω	0	1	0	3			
	RI _A	Ω	11	-2	6	3			
	Y0I _A	mF.s ^{N-1}	0,82	-0,44	0,07	-0,28			
	NI _A	-	0,029	-0,031	-0,007	0,027			
	R2 _A	Ω	-135	-257	-555	81			
	Y02 _A	mF.s ^{N-1}	-0,04	0,01	-0,02	-0,04			
	N2 _A	-	0,003	0,001	0,004	-0,003			
CATHODE	Rs _C	Ω	2	0	3	5			
	Y0I _C	mF.s ^{N-1}	0,02	0,02	-0,02	-0,04			
	NI _C	-	-0,015	-0,002	0,009	0,010			
	RI _C	Ω	429	73	-117	-3			
	Y02 _C	mF.s ^{N-1}	-0,76	0,01	-0,16	-0,07			
	N2 _C	-	0,016	0,005	-0,012	-0,005			
	PILE	Rs _P	Ω	1	1	-4	11		
RI _P		-	405	-68	70	-1			
Y0I _P		mF.s ^{N-1}	-0,01	0,11	0,04	-0,05			
NI _P		-	0,006	-0,003	-0,005	0,005			
R2 _P		kΩ	908	662	-2460	-984			
Y02 _P		mF.s ^{N-1}	-0,04	-0,04	0,10	0,00			
N2 _P		-	0,007	-0,012	0,000	-0,006			

Tableau 4.9 : Tableaux des effets des quatre facteurs sur leur intervalle complet sur les paramètres d'impédance. (a) tableau des effets bruts. (b) tableau des effets supérieurs au seuil d'incertitude de l'ajustement.

Lorsqu'on raisonne par unité de facteur, on obtient le tableau simplifié suivant (Tableau 4.10) :

		effets unitaires > incertitude			
		T	[TAMP]	DCO	σ
		(par °C)	(par mM)	100mg(par mS.cm ⁻¹)	
ANODE	Rs _A	Ω			3
	RI _A	Ω			
	Y0I _A	mF.s ^{N-1}			
	NI _A	-			
	R2 _A	Ω			
	Y02 _A	mF.s ^{N-1}			
	N2 _A	-			
CATHODE	Rs _C	Ω		1	4
	Y0I _C	mF.s ^{N-1}			
	NI _C	-			
	RI _C	Ω			
	Y02 _C	mF.s ^{N-1}			
	N2 _C	-			
	PILE	Rs _P	Ω		-2
RI _P		-			
Y0I _P		mF.s ^{N-1}	0,05		
NI _P		-			
R2 _P		kΩ		-1	-1
Y02 _P		mF.s ^{N-1}			
N2 _P		-			

Tableau 4.10 : Tableau des effets significatifs par unité de facteur.

i. Effets sur l'impédance de l'anode :

D'après le Tableau 4.10, le seul paramètre anodique influencé de manière significative est la résistance serie. R_{sA} diminue par exemple en moyenne de 3Ω par mS.cm^{-1} de conductivité supplémentaire et de $\sim 1 \Omega$ par mM de concentration tampon supplémentaire. Ni la température, ni la DCO n'ont d'influence. La résistance R_{sA} est donc majoritairement liée à la résistivité de l'électrolyte. Avec le milieu M9, dont la conductivité à 25°C et la concentration tampon sont respectivement de $9,5 \text{ mS.cm}^{-1}$ et 64 mM , le paramètre R_{sA} mesuré vaut 4Ω sur le même prototype. Pour rappel, la résistance serie anodique de PCM_F valait $6,9 \Omega$ (milieu M9) et comprenait aussi la résistance ohmique de la membrane et du catholyte. Ces valeurs faibles sont la marque d'une bonne efficacité des connexions électriques et de conductivité du carbone vitreux réticulé.

Sur les autres paramètres d'impédance, on ne remarque aucun effet significatif de nos quatre facteurs. Deux raisons peuvent expliquer ce phénomène : (i) le niveau d'incertitude élevé sur les valeurs ajustées rend chaque effet inférieur au seuil de signification ou (ii) le paramètre est réellement constant car indépendant des facteurs. Pour vérifier cette deuxième hypothèse, on peut calculer la dispersion de la série de huit valeurs en calculant leur coefficient de variation

$$cv (\%) = 100 \times \frac{\text{écart-type}}{\text{moyenne}}, \text{ Tableau 4.11 :}$$

	R_{sA}	$R1_A$	$Y01_A$	$N1_A$	$R2_A$	$Y02_A$	$N2_A$
cv (%)	29,0%	27,1%	26,5%	24,7%	10,4%	2,6%	1,0%
ir (%)	5,9%	67,4%	42,8%	16,5%	12,9%	4,8%	2,6%

Tableau 4.11 : Coefficient de variation et de la série de donnée (cv) et incertitude relative sur la moyenne (ir) associée à chaque paramètre d'impédance anodique.

Pour le premier sous-circuit ($R1_A$ $Q1_A$), la qualité de l'ajustement est considérée comme médiocre par NOVA, comme en témoigne les incertitudes relative sur la moyenne de 67 % sur $R1_A$ et 43 % sur $Y01_A$. De plus, le facteur d'ajustement $N1_A$ est faible ($N1_{A \text{ moyen}} = 0,42 \pm 0,07$) Il est donc difficile de voir des effets significatifs sur ces deux éléments. De plus la dispersion de la série des valeurs pour les deux paramètres est également élevée. La table des effets bruts (Tableau 4.9.a) montre que la température semble avoir un effet positif sur $Q1_A$, mais en l'état, il est risqué de tirer des conclusions définitives sur ces deux paramètres.

Sur le second sous-circuit ($R2_A$ $Q2_A$), la situation est différente : l'incertitude relative et le coefficient de variation sont faibles, voire quasiment nul pour $Y02$. Le mécanisme lié à ce paramètre peut être considéré comme indépendant des facteurs température, tampon, DCO et conductivité.

Dans un article récent, Dominguez-Benetton *et al.* ont validé l'utilisation d'un modèle de circuit équivalent [R(RQ)(RQ)] pour modéliser le comportement d'une bioanode en précisant qu'un élément (RQ) modélise le biofilm, tandis que le deuxième est lié à la résistance de polarisation et capacitance de double couche électrique (Dominguez-Benetton *et al.*, 2012). D'après nos résultats, on peut émettre l'hypothèse que l'élément de circuit ($R1_A Q1_A$) vaut pour modèle électrochimique du biofilm du fait de la variabilité et des incertitudes élevées sur les paramètres d'impédance ainsi que d'un effet positif majoritaire semblant être lié à la température. L'élément de circuit ($R2_A Q2_A$), indépendant des quatre facteurs, rend compte respectivement de la résistance de polarisation ($R2_A$ $_{moyen} = 8,8 \pm 1,1$ k Ω) et d'un effet d'un double couche capacitive quasi-idéale ($Y02$ $_{moyen} = 3,12 \pm 0,15$ mF.s^{-0,08} ; $N2_A$ $_{moyen} = 0,92 \pm 0,02$). Ouitrakul *et al.* et Manohar *et al.* ont reporté des valeurs de résistance de polarisation et de capacité de double-couche du même ordre sur leur système (Ouitrakul *et al.*, 2007; Manohar *et al.*, 2008).

Pour mieux étudier l'effet du biofilm sur l'impédance de l'anode, une démarche intéressante consisterait à étudier les spectres d'impédance sans biofilm, puis de manière dynamique au cours de sa croissance, à partir de plusieurs sources d'ensemencement (cultures pures et mixtes) afin de voir s'il existe une relation entre les caractéristiques du biofilm (densité, épaisseur) et son impédance.

ii. Effets sur l'impédance de la cathode

	Rs_c	$Y01_c$	$N1_c$	$R1_c$	$Y02_c$	$N2_c$
<i>cv</i> (%)	34,3%	5,9%	3,4%	45,4%	15,8%	4,9%
<i>ir</i> (%)	4,0%	6,7%	2,4%	14,7%	27,2%	12,5%

Tableau 4.12 : Coefficient de variation de la série de données (*cv*) et incertitude relative sur la moyenne (*ir*) associée à chaque paramètre d'impédance cathodique.

La résistance ohmique Rs_c est significativement influencée par la conductivité, la DCO (au seuil du mS.cm⁻¹ et du mM, Tableau 4.10) et aussi par la température (au seuil de 5°C, Tableau 4.9.b). Rs_c et Rs_A ont une valeur similaire (17 et 15 Ω respectivement). On donc peut penser que la membrane Nafion présente une faible résistance ohmique.

Aucun autre effet significatif n'a été trouvé sur les deux éléments à phase constante et la résistance R_{I_C} . L'élément Q_{I_C} semble être indépendant des facteurs testés ($Y_{O_{I_C}} = 1,05 \pm 0,07 \text{ mF}\cdot\text{s}^{-0,38}$; $N_{I_C} = 0,62 \pm 0,01$). La résistance R_1 subit un effet significatif de la température (seuil 5°C). L'élément à phase constante Q_2 est également influencé majoritairement par la température (Tableau 4.9.b et Tableau 4.10) mais cet effet reste sous le seuil d'incertitude sur la moyenne (27 %, voir Tableau 4.12).

La construction du circuit équivalent conduisant au meilleur ajustement du spectre d'impédance de la cathode est physiquement compatible avec la présence d'une couche poreuse recouvrant la surface active de l'électrode (Figure 4.20).

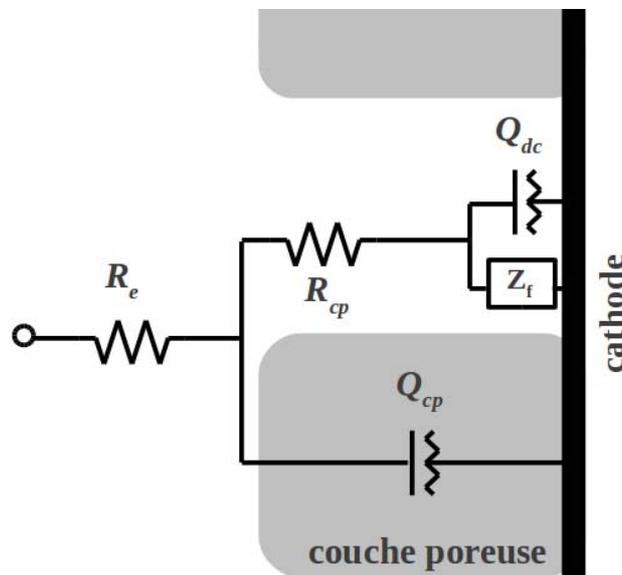


Figure 4.20 : Circuit équivalent pour l'impédance d'une électrode couverte d'une couche poreuse, d'après Dominguez-Benetton *et al* (Dominguez-Benetton *et al.*, 2012). R_e : résistance de l'électrolyte, R_{cp} : résistance de la couche poreuse, Q_{cp} :capacitance associée à la couche poreuse, Q_{dc} : capacitance associée à la double-couche électrique, Z_f : élément de diffusion finie.

Dans notre cas, la prise en compte d'un élément de diffusion finie comme dans l'exemple de la Figure 4.20 n'a pas été jugé nécessaire pour l'ajustement. Le modèle est cohérent avec la construction de la cathode à air (Figure 4.3, page 123) où une couche micro-poreuse est déposée sur un feutre de carbone. Notre paramètre R_{S_C} comprend $R_{\text{electrolyte+electrodes}}$ et R_{membrane} . R_{1_C} et Q_{1_C} correspondraient à la résistance et la capacitance de la couche micro-poreuse. Dans ce cadre, la dépendance de R_{1_C} à la température pose question. Il est probable que R_{1_C} rende également compte de la résistance au transfert de charge. Enfin, Q_{2_C} serait associée à la capacitance de la double couche-électrique, elle aussi dépendante de la température.

iii. Effets sur l'impédance de la pile :

La résistance série R_{S_p} mesurée est presque systématiquement supérieure à la la somme des deux résistances séries ajustées sur l'anode et la cathode $R_{S_A} + R_{S_C}$ (Tableau 4.8). Comme pour les résistances séries des électrodes individuelles, le facteur conductivité a un effet important sur la valeur de R_{S_p} : une augmentation de 1 mS.cm^{-1} de la conductivité diminue la résistance ohmique de la pile de 9Ω (contre 3 et 5Ω pour R_{S_A} et R_{S_C} respectivement). A contrario, on constate que la DCO a un effet négatif, car la R_{S_p} est en moyenne plus importante à 800 mg.L^{-1} qu'à 400 mg.L^{-1} ($+2 \Omega$ par $100 \text{ mg}_{\text{DCO}}.\text{L}^{-1}$ supplémentaire). L'effet inverse avait été constaté pour R_{S_C} . Ces écarts peuvent signifier que l'incertitude de l'ajustement sous-estime l'incertitude réelle de la mesure. Ils peuvent être également provoqués par une distribution de courant non uniforme du fait de la taille et de la structure de la mousse de carbone (électrode de travail) par rapport à la cathode plane utilisé comme contre électrode et électrode de référence.

	R_{S_p}	$R1_p$	$Y01_p$	$N1_p$	$R2_p$	$Y02_p$	$N2_p$
cv (%)	29,7%	39,6%	10,4%	1,6%	14,3%	6,8%	3,8%
ir (%)	1,6%	12,4%	3,6%	1,2%	4,9%	6,8%	2,1%

Tableau 4.13 : coefficient de variation de la série de données (cv) et incertitude relative sur la moyenne (ir) associée à chaque paramètre d'impédance de la pile.

Chaque sous-système ($R1_p$ $Q1_p$) dans les huit combinaisons exhibe des ordres de grandeurs similaires à ceux observés sur la cathode sur le sous-circuit ($R1_C$ $Q1_C$). On a $R1_{P\text{ moyen}} = 1,1 \pm 0,7 \text{ k}\Omega$ et $R1_{C\text{ moyen}} = 1,0 \pm 0,2 \text{ k}\Omega$ (Tableau 4.8), toutes deux subissant un effet de la température de l'ordre de $-0,4 \text{ k}\Omega$ pour $+5^\circ\text{C}$ (Tableau 4.9.b). La capacité associée à l'élément $Q1_p$ est légèrement plus importante que $Q1_C$, ($Y01_{P\text{ moyen}} = 1,31 \pm 0,05 \text{ mF.s}^{-0,38}$; $Y01_{C\text{ moyen}} = 1,05 \pm 0,07 \text{ mF.s}^{-0,26}$) et la facteur d'ajustement est plus faible pour $Q1_p$ ($N1_{P\text{ moyen}} = 0,62$ contre $0,74$ pour $N1_{C\text{ moyen}}$). On constate aussi un effet significatif de la concentration tampon sur $Q1_p$ ce qui n'a pas été vu pour $Q1_C$.

En tenant compte de ces quelques réserves, si l'on admet que le sous-circuit ($R1_p$ $Q1_p$) modélise le comportement de la cathode, on peut s'attendre à ce que le sous-circuit ($R2_p$ $Q2_p$) corresponde à l'anode. Or la valeur de $R2_p$ diffère significativement de $R1_A$ et $R2_A$ et $Y02_p$ diffère significativement de $Y01_A$ et $Y02_A$ (Tableau 4.8). On peut néanmoins faire un parallèle entre l'effet négatif prépondérant d'une augmentation de la DCO sur $R2_p$ et $R2_A$.

Cette absence globale de corrélation peut trouver sa source dans la mesure d'impédance elle-même. En effet, on ne sait pas a priori comment se répercute le signal périodique de 30 mV d'amplitude imposé à la pile sur les potentiels des deux électrodes. Or, la réponse d'impédance d'un système dépend du potentiel auquel la mesure est réalisée (Manohar et al., 2008; Ter Heijne et al., 2011). Il est donc probable que le sous-circuit (R_{2p} Q_{2p}) soit effectivement l'image du comportement de l'anode, bien que les valeurs soient différentes.

I.2.4. Validation des relations facteur-effet

L'étude des effets permet d'établir un modèle mathématique du premier degré de chaque réponse du système par rapport aux facteurs étudiés et leurs interactions. Ce modèle n'est valide qu'au sein des deux limites que l'on s'est fixées pour chaque facteur (15 – 25 °C, 2,5 – 5 mS.cm⁻¹ etc.) Ainsi, par exemple on peut mettre en équation la puissance maximale du réacteur en reprenant le tableau des effets :

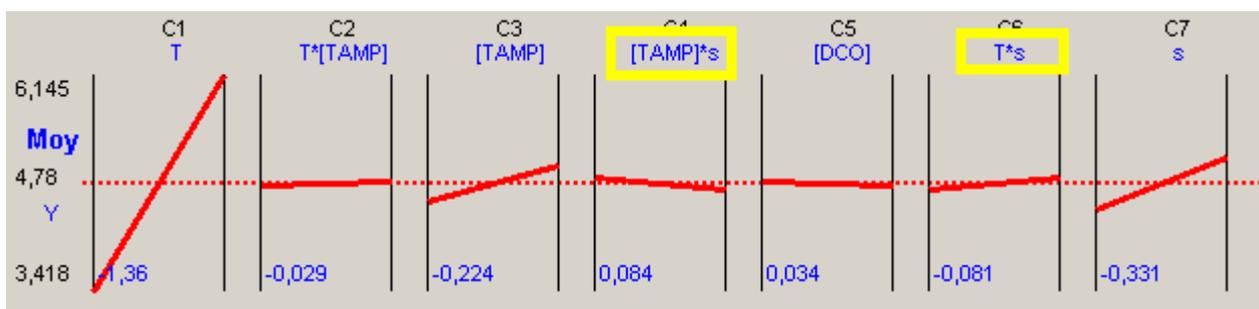


Figure 4.21 : Graphique des effets des facteurs et des interactions sur la réponse P_{MAX} .

En ne retenant que les effets significatifs, la puissance maximale s'exprime alors comme :

$$\begin{aligned}
 P_{MAX} = & 4,78 - 1,36 \left(\frac{20-T}{5} \right) - 0,224 \left(\frac{6-[TAMP]}{2} \right) + 0,331 \left(\frac{3,75-\sigma}{1,25} \right) \\
 & + 0,084 \left(\frac{(6-[TAMP])}{2} \times \frac{(3,75-\sigma)}{1,25} \right) - 0,081 \left(\frac{(20-T)}{5} \times \frac{(3,75-\sigma)}{1,25} \right)
 \end{aligned}
 \tag{Équation 38}$$

En définitive, les effets sont les coefficients de pondération de chaque facteur normalisé de telle sorte que la valeur moyenne du facteur vaut 0 et les deux bornes testées -1 et +1. Pour la température, ce changement de repère se fait donc en posant $20^{\circ}\text{C} = 0$; $25^{\circ}\text{C} = +1$; $15^{\circ}\text{C} = -1$. Ce type de modèle permet d'estimer la P_{MAX} dans des conditions que l'on n'a pas mesuré. Par exemple pour $T=22^{\circ}\text{C}$, $[\text{TAMP}] = 5 \text{ mM}$ et $\sigma = 3,7 \text{ mS.cm}^{-1}$ on aurait, d'après ce modèle, $P_{MAX} \approx 5,22 \mu\text{W}$. La même démarche peut être conduite pour toutes les réponses étudiées et dont on connaît les effets.

Pour tester la validité des relations linéaires inhérentes à la méthodologie des plans d'expérience, nous avons réalisé la mesure de la combinaison moyenne au terme de toutes les expériences, c'est-à-dire que nous avons mesuré les réponses électriques et d'impédance pour une température de 20°C , une concentration tampon de 6 mM , une DCO de 600 mg.L^{-1} et une conductivité de $3,75 \text{ mS.cm}^{-1}$. Les tableaux 4.14 et 4.15 mettent en parallèle les résultats obtenus sur la combinaison moyenne et la moyenne générale du plan d'expérience sur chaque réponse.

	$E_{CELL_IK\Omega}$ (mV)	E_{0_anode} (mV _{/ENH})	$E_{0_cathode}$ (mV _{/ENH})	J_i (mA.m _A ⁻²)	J_{CC} (mA.m _C ⁻²)	P_{MAX} (μW)	R_{INT} (Ω)
Moyenne générale	75,8 ± 2,0	-243 ± 5	200 ± 5	17,6 ± 0,7	61,8 ± 3,0	4,78 ± 0,04	2415 ± 120
Combinaison moyenne	79,4 ± 2,0	-270 ± 5	190 ± 5	18,5 ± 0,7	61,3 ± 2,9	4,91 ± 0,01	1877 ± 30

Tableau 4.14 : Comparaison entre la moyenne générale des réponses électriques et la mesure sur la combinaison moyenne du plan d'expérience.

		moyenne générale	combinaison moyenne
ANODE	Rs_A Ω	15 ± 0	12 ± 5
	$R1_A$ Ω	62 ± 42	54 ± 14
	$Y01_A$ mF.s ^{N-1}	7,17 ± 3,08	5,51 ± 1,21
	$N1_A$ -	0,43 ± 0,07	0,46 ± 0,03
	$R2_A$ Ω	8857 ± 1151	8000 ± 872
	$Y02_A$ mF.s ^{N-1}	3,12 ± 0,15	3,41 ± 0,10
	$N2_A$ -	0,92 ± 0,02	0,90 ± 0,04

		moyenne générale	combinaison moyenne
CATHODE	Rs_C Ω	17 ± 1	12 ± 0
	$Y01_C$ mF.s ^{N-1}	1,05 ± 0,07	1,39 ± 0,06
	$N1_C$ -	0,736 ± 0,017	0,793 ± 0,012
	$R1_C$ Ω	1002 ± 148	1076 ± 123
	$Y02_C$ mF.s ^{N-1}	5,39 ± 1,46	5,92 ± 1,52
	$N2_C$ -	0,684 ± 0,085	0,669 ± 0,074

		moyenne générale	combinaison moyenne
PILE	Rs_p Ω	39 ± 1	25 ± 0
	$R1_p$ -	1069 ± 132	1662 ± 5518
	$Y01_p$ mF.s ^{N-1}	1,31 ± 0,05	1,55 ± 0,84
	$N1_p$ -	0,623 ± 0,007	0,812 ± 0,093
	$R2_p$ kΩ	15,0 ± 1,0	13,1 ± 5,24
	$Y02_p$ mF.s ^{N-1}	2,25 ± 0,15	3,37 ± 0,83
	$N2_p$ -	0,874 ± 0,018	0,511 ± 0,038

Tableau 4.15 : Comparaison entre la moyenne générale des réponses d'impédance et la mesure sur la combinaison moyenne du plan d'expérience.

On constate un écart significatif sur E_{0_anode} , P_{MAX} et R_{INT} ; on peut donc supposer que ces trois caractéristiques n'évoluent pas de manière linéaire avec l'ensemble des facteurs étudiés. Toutes les autres réponses électriques sont égales, aux incertitudes près. Sur l'impédance, les écarts concernent l'élément capacitif de la couche microporeuse $Y0I_C$. Des écarts conséquents existent également sur les paramètres d'impédance de la pile dus à une mauvaise qualité de la mesure dans les basses fréquences, et par voie de conséquence de l'ajustement y étant associé. L'étude des caractéristiques non linéaires ne peut se faire qu'à travers des plans d'expérience à plus de deux niveaux, comme les plans à surface de réponse.

II. ÉTUDE DE L'EFFET DE FACTEURS D'ORDRE MATÉRIEL

Les premiers tests de mise en œuvre de carbone vitreux réticulé en tant qu'électrode abordés au chapitre 3 sont à l'origine de ce travail de comparaison multicritère : nous avons souhaité tester l'intérêt d'un CVR modifié en tant qu'anode, dont la rugosité est augmentée pour améliorer son affinité avec le biofilm. De même, les mauvaises performances constatées du CVR comme cathode aqueuse nous ont conduit à utiliser une cathode à air telle que décrite initialement par Cheng *et al.* (Cheng et al., 2006b) dont nous avons souhaité tester différentes conceptions. Ces travaux sur les électrodes ont été menés en collaboration avec Alain Celzard de L'Université Henry Poincaré à Nancy pour modifier le CVR et l'entreprise *Paxitech SA* pour concevoir les cathodes à air.

II.1. Configuration expérimentale

II.1.1. Réacteurs

Les réacteurs utilisés sont des PCM simple chambre dont la conception est identique à celle décrite dans la première partie de ce chapitre. Sur les quatre réacteurs mis en œuvre au départ, deux ensemencements ont échoué (*i.e.* les cellules n'ont produit aucun courant). Les deux réacteurs étant parvenus à fonctionner correctement (un CVR brut et un CVR oxydé) sont dénommés B et B'.

II.1.2. Conditions opératoires

Les réacteurs sont testés dans les conditions opératoires induisant la puissance la plus importante définies par le précédent plan d'expérience, à savoir : $T = 25\text{ °C}$; $\sigma = 5\text{ mS.cm}^{-1}$; $[TAMP] = 8\text{ mM}$ à pH 7,0 ; $DCO = 800\text{ mgO}_2\text{.L}^{-1}$. L'alimentation se fait en mode batch.

II.1.3. Matériaux et prétraitements

a. Anode

Nous avons choisi de comparer deux types de CVR : un CVR commercial brut (*Goodfellow*, 24 pores.cm⁻¹, 3750 ± 90 m².m⁻³) et ce même CVR ayant subi une oxydation à l'air à 400 °C pendant 2h.

La perte de masse liée au traitement est de 15 à 18 %. L'oxydation du carbone vitreux a pour effet présumé de modifier la surface active en créant de la microporosité et de la rugosité, dans le but d'améliorer l'interaction entre l'électrode et le biofilm. De plus, il a été rapporté la possibilité d'une fonctionnalisation de la surface du CVR par des oxydes de type quinones pouvant agir comme catalyseurs au cours du processus d'oxydation (Saleh et al., 2007).

Prototype	CVR	Dimensions anode	Volume d'électrode
B	brut	20 x 20 x 3,2 mm	1280 ± 64 mm ³
B'	oxydé	19 x 20 x 3,2 mm	1216 ± 61 cm ³

Tableau 4.16 : Caractéristiques des anodes des prototypes B et B'.

Comme la surface active réelle du CVR oxydé est inconnue, nous retenons le volume comme critère pour comparer les performances spécifiques des deux électrodes (Tableau 4.16).

b. Cathode

Nos résultats mesurés sur une pile équipée d'une cathode aqueuse en CVR rejoignent les constatations de nombreuses autres recherches qui montrent que l'efficacité d'une cathode immergée est un paramètre limitant de première importance sur l'efficacité des PCM (Du et al., 2007; Freguia et al., 2007b, 2008). Depuis 2004, sous l'impulsion de l'équipe de Logan, l'usage de cathodes à air s'est imposé comme un standard. Pour optimiser la construction de nos cathodes à air, nous avons mené un travail de coopération avec *Paxitech SA*, spécialisé dans la fabrication de matériels pour piles à combustible. Nous avons défini ensemble quatre configurations de cathodes à air à tester. Sur les quatre prévues au départ, seules deux sont retenues pour ce plan d'expérience (Figure 4.22).

Les deux conceptions de cathode écartées sont identiques à celle décrite dans la première partie de ce chapitre, à la différence qu'elle ne comportent pas de couche de PTFE du côté exposé à l'air (configurations (a) et (b) Figure 4.22); en effet, ces cathodes se sont révélées engendrer une évaporation très rapide de l'électrolyte, incompatible avec un cycle batch durant plusieurs jours.

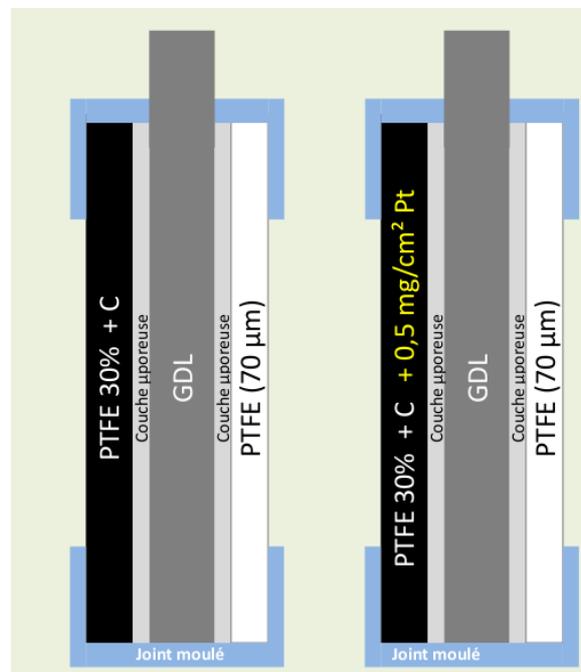


Figure 4.22 : Deux spécifications de cathode à air conçues par *Paxitech*. La face active de l'électrode est sur le côté gauche, la face exposée à l'air est à droite.

La comparaison porte donc sur deux types de cathodes : l'une en carbone, l'autre en carbone enrichi en platine ($0,5 \text{ mg.cm}^{-2}$) comme catalyseur. Les électrodes suivent une construction multicouche telle qu'illustrée par la Figure 4.22 : la base de l'électrode est un feutre de carbone classique (GDL pour Gas Diffusion Layer), doublé d'une grille en acier inoxydable pour améliorer la rigidité de l'ensemble. Les deux faces subissent le dépôt d'une couche micro-poreuse sur lesquelles sont déposées les couches finales de PTFE et PTFE/C/Pt. L'ensemble est ceinturé d'un joint caoutchouc, moulé aux pourtours pour en assurer l'étanchéité.

Le pouvoir catalytique du platine est notoirement connu et appliqué en électrochimie ; en particulier, le comportement des cathodes C-Pt réduisant l'oxygène dans les piles à combustibles PEMFC est largement documenté (Yu and Ye, 2007). Le platine souffre néanmoins de sévères inconvénients, parmi lesquels sa rareté donc son prix, son extraction très énergivore (1g extrait pour 150 à 250 kg de minerai excavé) (Freguia et al., 2007b) et sa tendance à l'empoisonnement par les composés soufrés notamment présents dans les eaux usées.

L'efficacité cathodique globale est liée à son pouvoir catalytique et à la surface mise en œuvre : comme le montre l'équation de Butler-Volmer, plus la densité de courant est importante, moins la surtension est élevée. Dans ce plan d'expérience nous testons donc l'effet d'un doublement de la surface de cathode (et, par voie de conséquence, un doublement de la surface de membrane) pour constater l'effet d'une diminution de la densité de courant. Deux cathodes à air sont placées de part et d'autre du réacteur (Figure 4.23).

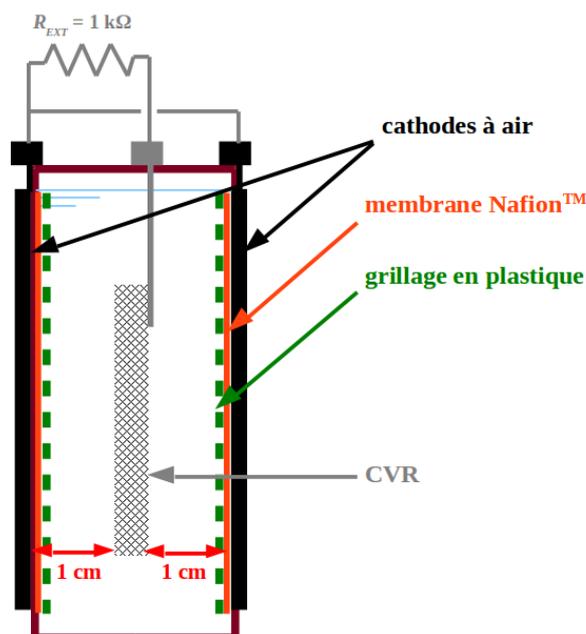


Figure 4.23 : Schéma de montage du réacteur équipé de 32 cm^2 de cathode (16 cm^2 de chaque cotés).

c. Membrane

La membrane intervient essentiellement dans les transferts de matière qu'il soient recherchés (transport des H^+ vers la cathode) ou indésirables (O_2 vers l'anode, substrat vers la cathode, évaporation d'eau...). Une grande diversité de marques et types de séparations, parfois singulières (Fan et al., 2007a), ont déjà été étudiés (Min et al., 2005; Rozendal et al., 2006, 2007; Harnisch et al., 2008, 2009). La membrane Nafion™, la plus communément utilisée, existe en plusieurs épaisseurs dont l'incidence n'a jamais été étudiée sur les PCM. Nous choisissons donc de comparer les deux épaisseurs extrêmes de membrane Nafion™ commercialisées par Ion Power : 177,8 μm (Nafion N-117) et 25,4 μm (Nafion NR-211).

La membrane est plaquée contre la face active de la cathode par un grillage en plastique souple. La surface de membrane est égale à la surface de cathode du réacteur (16 ou 32 cm^2). Avant installation, la membrane subit les prétraitements précédemment décrits.

II.1.4. *Plan d'expérience retenu :*

N°	Anode	Cathode	$A_{CATHODE}$ (cm^2)	e_{NAFION} (μm)
1	CVR brut	C	16	25
2	CVR brut	C	32	178
3	CVR brut	C + Pt	16	178
4	CVR brut	C + Pt	32	25
5	CVR oxydé	C + Pt	32	178
6	CVR oxydé	C + Pt	16	25
7	CVR oxydé	C	32	25
8	CVR oxydé	C	16	178

Tableau 4.17 : Plan d'expérience retenu pour étudier l'effet de quatre facteurs matériels du réacteur. C : cathode sans catalyseur ; C + Pt : cathode chargée à $0,5mg_{Pt}\cdot cm^{-2}$; $A_{CATHODE}$: aire de la cathode ; e_{NAFION} : épaisseur de la membrane Nafion

Le plan d'expérience retenu est le même plan factoriel de Tagushi ($L_8 2^7$) utilisé dans la première partie. Les mêmes règles en termes d'étude des effets et des interactions s'appliquent.

Le réacteur B avec l'anode en CVR brut est utilisé pour tester les combinaisons 1 à 4 et le réacteur B' avec l'anode en CVR oxydé, pour les combinaisons 5 à 8 du plan d'expérience. Pour l'ensemencement, B et B' sont respectivement dans les combinaisons 1 et 8 du plan d'expérience. Pour chaque changement de combinaison, l'anode est placée dans un tampon phosphate 10 mM anoxique soumis à un bullage de N_2 . Les cathodes sont rincées à l'eau distillée, trempées pendant 15 minutes dans un bain d' H_2O_2 3 % comme bactéricide, puis rincées et séchées à l'air libre pour être réutilisées si besoin. Les membranes usagées sont trempées dans un bain de H_2O_2 3 % acidifié avec HCl 1M pendant 24h puis rincées à l'eau distillée avant d'être réutilisées dans une autre combinaison.

II.1.5. Réponses étudiées et méthodologie

Les réponses étudiées et la méthodologie sont identiques à celles présentées dans la partie I.1.5 page 134.

II.2. Résultats et discussions

II.2.1. Phase d'ensemencement

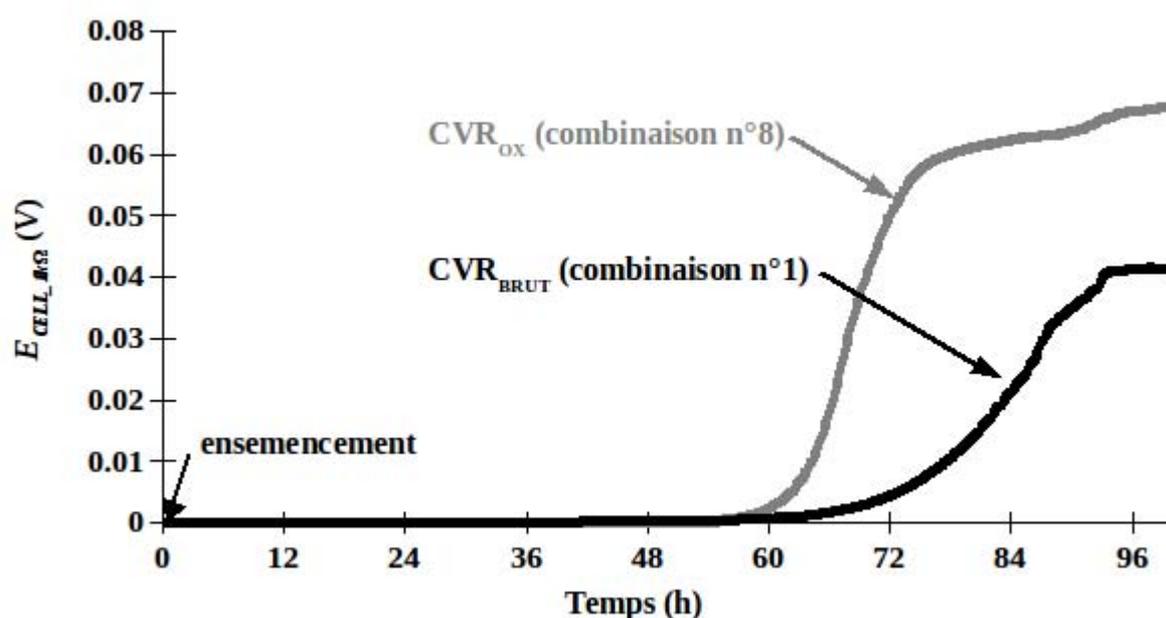


Figure 4.24 : Évolution du potentiel des deux piles sous 1 kΩ au cours du temps.

La Figure 4.24 montre l'évolution de la tension des deux piles équipées des deux types d'anodes pendant la phase d'ensemencement. Le temps de latence est similaire dans les deux cas (~ 50h) mais la phase de croissance exponentielle est beaucoup plus intense pour le CVR oxydé que pour le CVR brut. Ces résultats laissent à penser que l'oxydation du CVR permet soit une meilleure cinétique de colonisation soit dispose d'une meilleure efficacité énergétique. Le premier plateau de tension atteint est également plus élevé pour le CVR oxydé.

Plusieurs facteurs d'ordre physique, chimique ou énergétique liés à l'oxydation du carbone vitreux peuvent être à l'origine de cette amélioration (surface plus rugueuse, pH ou charge de surface plus favorable, meilleure hydrophilicité, meilleure efficacité du transfert d'électron *etc.*). Des investigations complémentaires doivent être menées pour caractériser le matériau et identifier ces facteurs d'amélioration.

II.2.2. Études des effets sur les paramètres électriques

Nous avons subi une panne des deux réacteurs B et B' au terme de la deuxième étape de test. Le changement de combinaison de n°2 à n°3 pour le réacteur B et de n°8 à n°5 pour le réacteur B' a provoqué une perte irrémédiable de la capacité de production électrique par la pile qui a empêché l'accomplissement de la totalité des huit combinaisons du plan d'expérience (Tableau 4.17). L'origine de cet panne n'a pas été découverte, mais il est probable qu'elle soit liée à la mort du biofilm sous l'effet d'un facteur toxique lié à une erreur de manipulation pendant le changement de combinaison.

Dans ces conditions, l'étude exhaustive des effets n'a pas été possible ; nous sommes donc contraints de nous contenter d'une analyse partielle à partir des données récoltées que récapitule le Tableau 4.18.

N°	Anode	Cathode	A_{CATHODE} (cm ²)	e_{NAFION} (μm)	$E_{\text{cell},1k\Omega}$ (mV)	$E_{0,\text{anode}}$ (mV)	$E_{0,\text{cathode}}$ (mV)	j_L ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}_A^{-3}$)	j_{CC} ($\text{mA}\cdot\text{m}_C^{-3}$)	P_{MAX} (μW)	R_{INT} (Ω)
1	CVR _{BRUT}	C	16	25	63 ± 2	-0,28 ± 5	0,22 ± 5	58,6 ± 14,6	56,3 ± 6,3	4,15 ± 0,05	2120 ± 100
2	CVR _{BRUT}	C	32	178	94 ± 3	-0,29 ± 5	0,23 ± 5	63,3 ± 11,8	32,2 ± 1,6	5,99 ± 0,05	2110 ± 80
3	CVR _{BRUT}	C + Pt	16	178							
4	CVR _{BRUT}	C + Pt	32	25							
5	CVR _{OXYDÉ}	C + Pt	32	178							
6	CVR _{OXYDÉ}	C + Pt	16	25	180 ± 10	-0,25 ± 5	0,36 ± 5	337,2 ± 29,2	235,6 ± 3,1	34,8 ± 0,1	1080 ± 140
7	CVR _{OXYDÉ}	C	32	25							
8	CVR _{OXYDÉ}	C	16	178	87 ± 3	-0,26 ± 5	0,22 ± 5	522,2 ± 38,4	116,9 ± 6,3	9,05 ± 0,08	1230 ± 15

Tableau 4.18 : Tableau des résultats partiels des obtenus pour quatre combinaisons du plan d'expérience.

a. Comportement électrochimique du CVR oxydé

Le comportement des deux types d'anode sous l'effet de la polarisation s'est révélé très différent. Le courant du CVR brut décrit une sigmoïde classique avec plateau de courant limite stable à un potentiel supérieur à 0 V_{/ENH} (Figure 4.25.a). Le CVR oxydé réagit linéairement avec le potentiel, ce qui traduit un comportement de type ohmique (Figure 4.25.b). La pente des deux segments sont de respectivement 820 Ω et 1220 Ω pour les combinaisons 6 et 8.

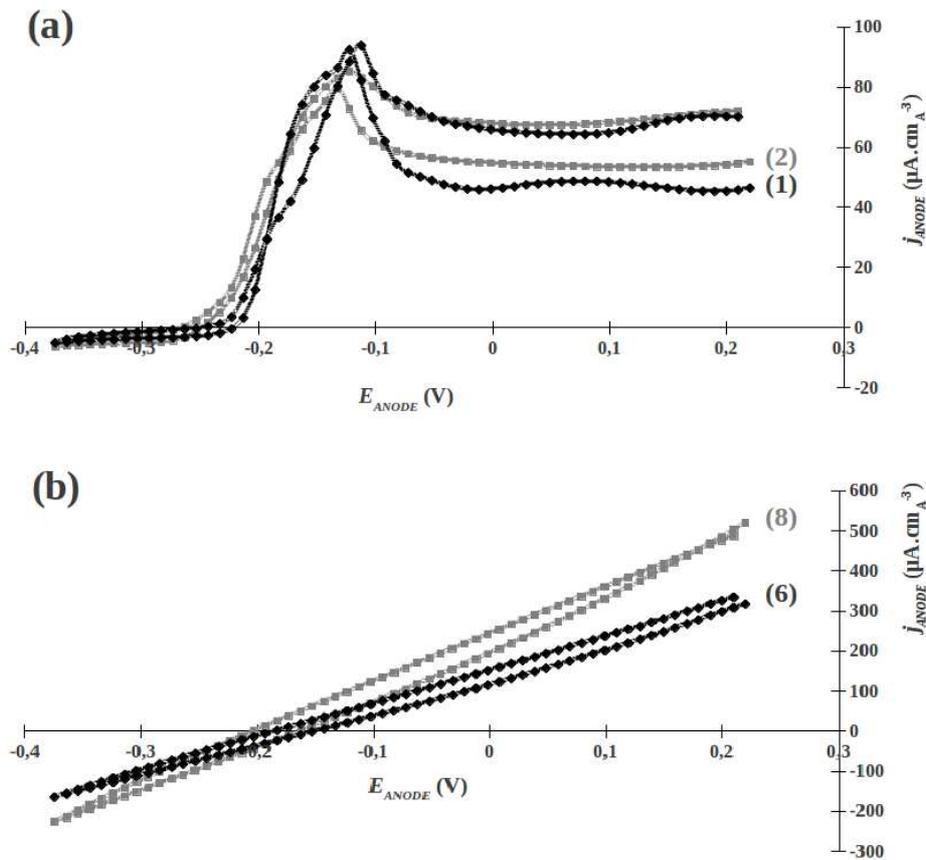


Figure 4.25 : Voltamogramme anodique obtenu par voltammétrie cyclique sur le réacteur à CVR brut (a) et CVR oxydé (b). Entre parenthèse : combinaison du plan d'expérience pour laquelle la mesure est réalisée.

Il est apparu que le courant produit par le CVR oxydé polarisé à $+0,23 V_{/ENH}$ n'est pas stable aux termes des 300 secondes précédents le balayage. Une polarisation de l'électrode à $0 V_{/ENH}$ pendant 3h pour la combinaison n°8 montre que le courant diminue pendant environ 2h au terme desquelles il se stabilise ($110 \mu A.cm^{-3}$), puis tend à augmenter légèrement au delà ($120 \mu A.cm^{-3}$ après 3h de polarisation, Figure 4.26). La valeur du courant limite apparent retenu dans le Tableau 4.18 est donc surestimé par rapport à la réalité. On notera que, malgré cette inertie (certainement liée à un effet décharge capacitive dû à une mauvaise connexion électrique entre l'électrode et le collecteur), le courant volumique limite de l'anode reste deux fois plus élevé pour le CVR oxydé que pour le CVR brut ($120 \mu A.cm^{-3}$ contre $65 \mu A.cm^{-3}$). A l'inverse, l'anode en CVR brut exhibe un potentiel d'abandon plus négatif que le CVR oxydé.

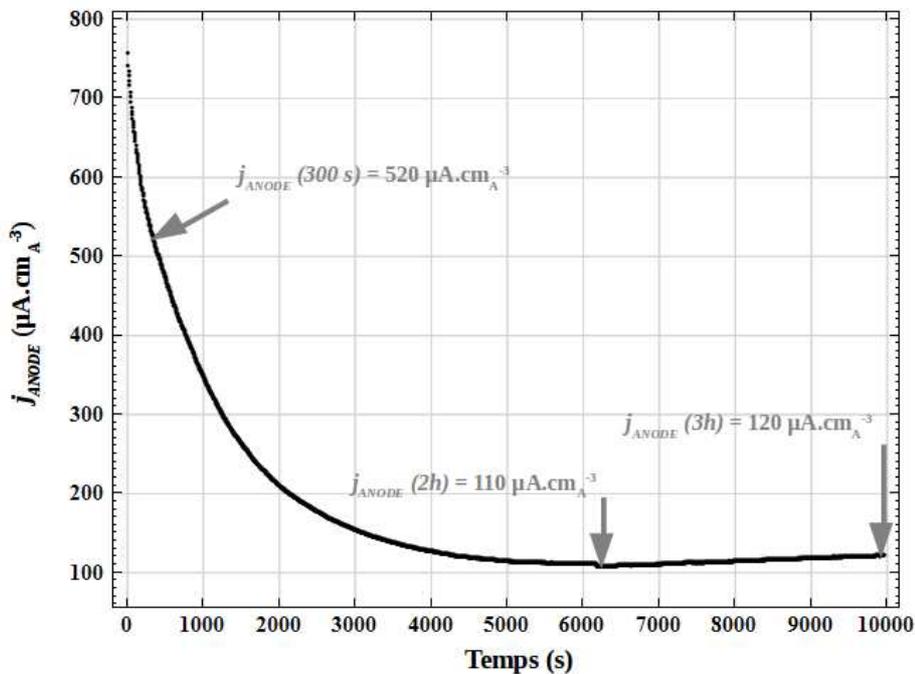


Figure 4.26 : Courbe chronoampérométrique du CVR oxydé polarisé à $0V_{/ENH}$ (combinaison 8).

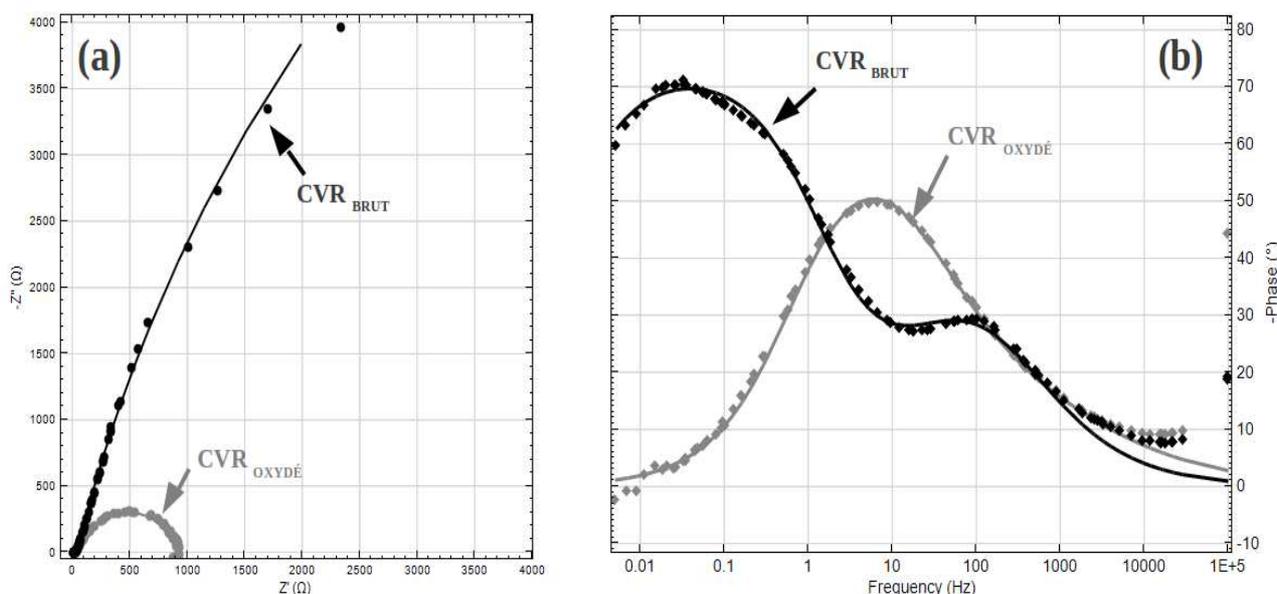


Figure 4.27 : Spectre d'impédance en représentation de Nyquist (a) et diagramme de phase (b) du CVR_{BRUT} et du CVR_{OXYDÉ} obtenus pour les combinaisons 1 et 8 respectivement. La courbe continue symbolise le modèle de circuit équivalent ajusté sur les points expérimentaux.

L'inertie électrochimique du CVR oxydé peut être liée à la présence d'une micro-porosité induite par l'oxydation. Nous avons vérifié que l'évolution du courant ne suit pas une loi de Cottrell : ce n'est donc pas l'image d'un phénomène de diffusion. L'allure de la courbe semble plutôt s'apparenter à un phénomène de décharge électronique de type « décharge d'un condensateur » sous l'effet de l'échelon de potentiel. Des caractéristiques micro/nanoporeuses du matériau, capable de stocker des charges, pourraient être à l'origine d'un tel comportement.

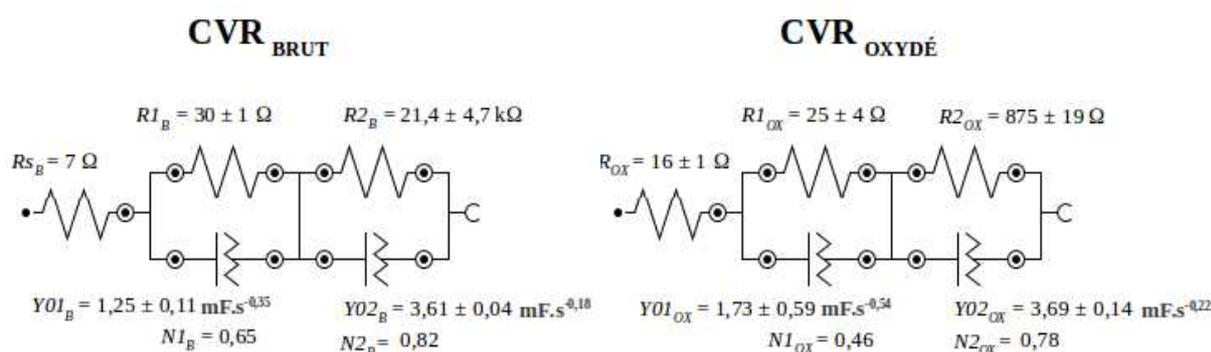


Figure 4.28 : Circuits équivalents et valeurs ajustées sur les spectres anodiques du CVR_{BRUT} (indice B, combinaison n°1) et du CVR_{OXYDÉ} (indice OX, combinaison n°8).

L'étude des spectres d'impédance des deux types de CVR apporte des renseignements pour expliquer leur différence de comportement électrochimique (Figure 4.27 et Figure 4.28). Dans les conditions de la combinaison n°5 du premier plan d'expérience, nous avons obtenu les résultats suivants sur un CVR brut : $R_{S_A} = 11 \pm 1 \Omega$; $R_{I_A} = 37 \pm 9 \Omega$; $Y_{O1_A} = 4,79 \pm 1,7 \text{ mF}\cdot\text{s}^{-0,54}$; $N_{I_A} = 0,46$; $R_{2_A} = 9,0 \pm 1,0 \text{ k}\Omega$; $Y_{O2_A} = 3,13 \pm 0,12 \text{ mF}\cdot\text{s}^{-0,09}$; $N_{2_A} = 0,91$. On retrouve les mêmes ordres de grandeurs entre les deux CVR bruts (sauf pour Y01, plus faible dans ce prototype). Pour rappel, le sous-circuit (R1 Q1) a été attribué à la présence du biofilm électrogène, et (R2 Q2) à la double-couche à l'interface.

La comparaison des résistances séries montre que $R_{S_B} < R_{S_A} < R_{S_{OX}}$. La différence entre R_{S_B} et R_{S_A} peut être liée à une meilleure qualité de connexion entre la CVR et le collecteur de courant. Nous suggérons que la différence entre R_{S_A} et $R_{S_{OX}}$ s'explique par la conductivité plus faible du CVR oxydé dont les tiges de carbone ont une section moindre, mais aussi par une qualité de connexion médiocre du collecteur de courant. En effet, l'oxydation du CVR a amplement fragilisé le matériau, rendant difficile d'établir un bon contact avec l'écrou servant de collecteur de courant sans écraser la mousse.

Les valeurs des paramètres d'impédance liées au biofilm (R_I , Y_{O1} et N_I) sont du même ordre entre les deux matériaux, mais la résistance de polarisation est beaucoup plus faible sur le CVR oxydé ($R_{2_{OX}} = 875 \pm 19 \Omega$ contre $9,0 \pm 1,0 \text{ k}\Omega$ et $21,4 \pm 4,7 \text{ k}\Omega$ pour R_{S_A} et R_{S_B}). C'est évidemment un point positif du traitement par oxydation du carbone vitreux. La valeur de capacité de la double-couche est identique dans les deux cas ($Y_{O2} \approx 3,6 \text{ mF}\cdot\text{s}^{-0,2}$; $N_2 \approx 0,8$).

Suite à la panne, il ne nous a malheureusement pas été possible de mener d'investigation supplémentaire afin de d'apporter plus d'éléments pour expliquer le comportement du CVR oxydé. L'origine de cet effet reste à être identifié en utilisant des méthodes de caractérisation des deux matériaux (charge de surface, rugosité, micro/nanoporosité, groupements fonctionnels en surface, conformation du carbone etc.)

b. Cathode à air platinée

La cathode platinée n'ayant pu être testée au sein d'un réacteur dans le plan d'expérience qu'à travers une seule mesure (combinaison n°6), les caractéristiques et les performances électrochimiques des deux types de cathodes peuvent être comparées en analysant leur courbe de polarisation et leurs spectres d'impédances respectifs.

En première approche, on peut apprécier l'écart entre les potentiels d'abandon des deux types d'électrodes, en faveur de la cathode platinée ($E_{0_cathode\ C-Pt} = 0,35\ V_{/ENH}$ contre $E_{0_cathode\ C} = 0,22\ V_{/ENH}$, Tableau 4.18). Cette caractéristique confirme le pouvoir catalytique plus important de l'électrode platinée, comme en témoignent les valeurs de j_{CC} et P_{MAX} obtenues sur un réacteur équipé avec ces électrodes. Les courbes de polarisation des deux cathodes illustrent l'efficacité électrochimique d'une cathode platinée par rapport à son homologue en carbone brut (Figure 4.29).

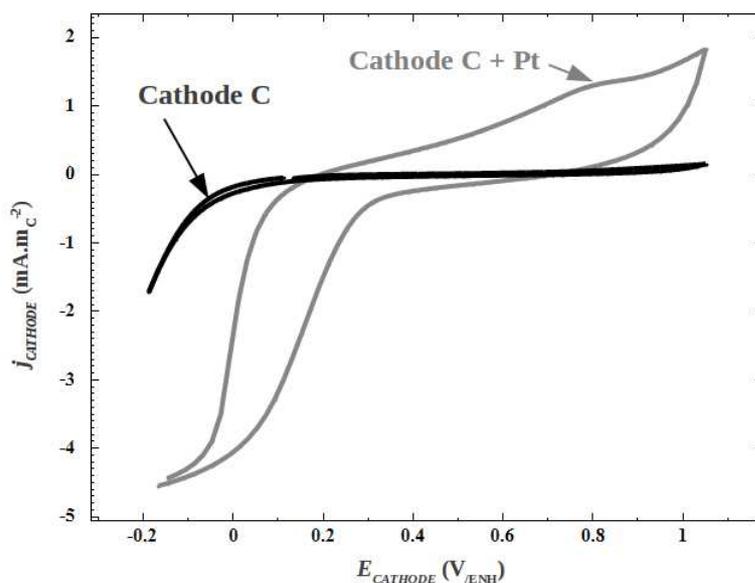


Figure 4.29 : Courbe de voltampérométrie cyclique opérée sur les deux types de cathode. Le potentiel est balayé entre $-0,17$ et $+1,30\ V_{/ENH}$ par paliers de $10\ mV$ stabilisés pendant 10 secondes.

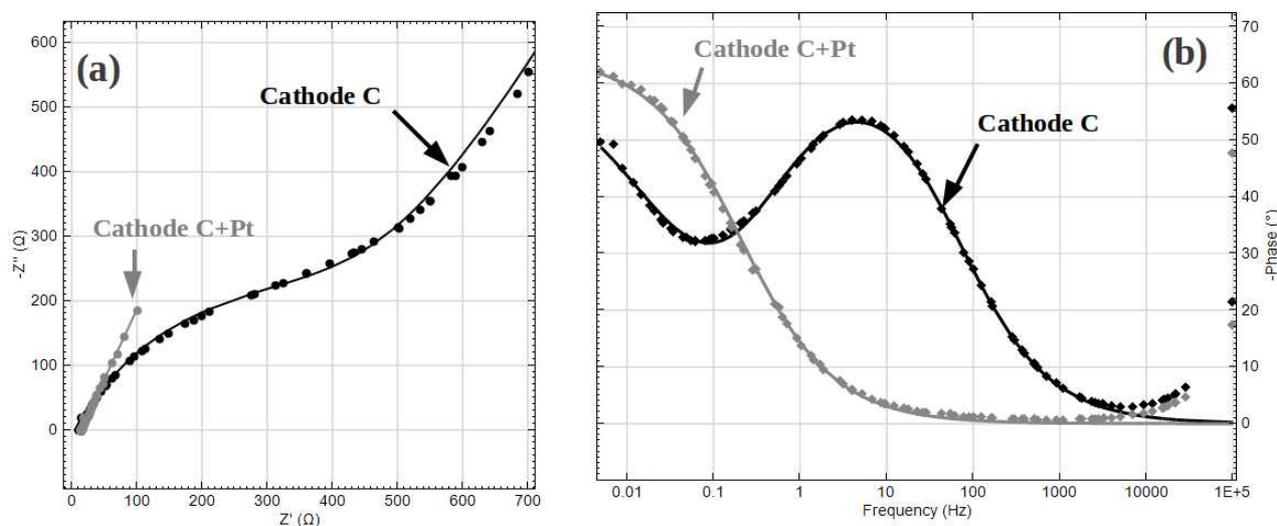


Figure 4.30 : Spectres d'impédance des deux types de cathode en représentation de Nyquist (a) et diagramme de phase (b). La courbe continue symbolise le modèle de circuit équivalent ajusté sur les points expérimentaux.

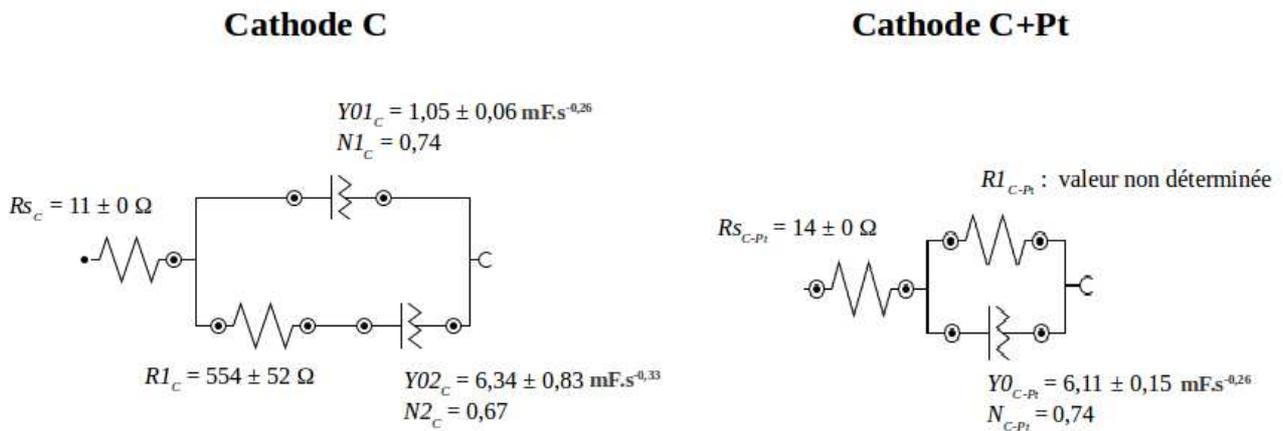


Figure 4.31: Modèles de circuits équivalents ajustés aux spectres des deux types de cathode

Le circuit électrique utilisé pour modéliser la cathode non catalysée est identique à celui utilisé dans la partie précédente (voir Figure 4.20 et Figure 4.31). La reproductibilité avec les données du spectre cathodique obtenu pour le plan d'expérience précédent est très bonne (combinaison n°5, Tableau 4.8). La résistance série est plus faible le cas présent (11Ω ici contre 23Ω dans le plan d'expérience précédent sur PCM_{A2}). Cet écart s'explique par un meilleur échange entre la membrane et la cathode du fait du grillage en plastique utilisé pour plaquer la membrane contre l'électrode, mais également au fait que la membrane Nafion utilisée ici a une épaisseur plus faible.

Le circuit conduisant au meilleur ajustement pour modéliser la cathode à air platinée est composé d'une résistance en série avec un élément phase constante et une résistance en parallèle. Le paramètre $Y0_{C-Pt}$ rend compte de la capacitance de double-couche, et sa valeur est similaire à $Y02_c$ pour la cathode non platinée ($\sim 6,2 \text{ mF.s}^{-0,3}$), de même que pour Rs_c et Rs_{C-Pt} , rendant compte de la résistance ohmique de l'électrolyte et de la membrane. La résistance de polarisation n'a pu être déterminée par nos points expérimentaux à cause d'un spectre mal défini à basses fréquences. On remarque l'absence d'élément capacitif que nous avons identifié comme étant dû à la couche microporeuse sur la surface du feutre de carbone. D'après les données fournies par le constructeur des électrodes, les deux électrodes possèdent pourtant une telle couche ; il s'agira d'un point à éclaircir.

c. Effet de l'aire de cathode et de l'épaisseur de la membrane

Nous ne disposons pas d'assez de mesures pour juger de l'effet d'un doublement de l'aire de cathode et de l'utilisation de membrane d'épaisseur moindre sur les performances de nos piles. Nous avons pu néanmoins constater que l'évaporation d'eau est plus importante avec une membrane fine et quand la surface de cathode augmente.

III. CONCLUSIONS DU CHAPITRE ET PERSPECTIVES

Nous avons cherché à caractériser le comportement d'un prototype de pile microbienne équipé d'une mousse de carbone vitreux réticulé (CVR) comme bioanode et d'une cathode à air sous l'effet de facteurs physico-chimiques (température, concentration tampon, DCO, conductivité) et matériels (CVR brut/oxydé, cathode carbone/carbone-platine, aire de cathode, épaisseur de membrane). Pour cela, nous avons suivi la méthodologie des plans d'expérience de Tagushi, couplée à des analyses électrochimiques par chronoampérométrie, voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance dont nous avons extrait les paramètres de réponse pertinents (densité de courant limite anodique, densité de courant de court-circuit, puissance maximale, impédance du biofilm, capacité de double-couche *etc.*). L'utilisation d'un plan d'expérience offre l'avantage de permettre l'étude des effets d'interactions entre les différents facteurs. Nous pouvons ainsi établir un modèle mathématique du premier degré sur chacune des réponses sélectionnées.

Les deux paramètres les plus influents sont la température et la conductivité de l'électrolyte dans les intervalles testés (15 à 25 °C , 2,5 à 5 mS.cm⁻¹). Nous avons constaté qu'une variation de $\pm 1^\circ\text{C}$ sur la température a un effet significatif sur toutes les réponses étudiées, ce qui témoigne d'un système limité par les cinétiques électrochimiques. Le facteur conductivité a un effet notoire sur certains paramètres de réponse (courant en court-circuit, puissance maximale, résistances interne en particulier) au seuil de signification 1 mS.cm⁻¹. Nous avons pu étudier partiellement l'effet positif d'une oxydation du carbone vitreux en vue de son utilisation comme bioanode.

La spectroscopie d'impédance électrochimique a apporté une vision complémentaire pertinente de notre système. L'analyse des spectres d'impédance des électrodes et du réacteur nous a permis de modéliser les mécanismes électrochimiques en jeu à travers une analogie électrique, associant effets résistifs et capacitifs. Nous pouvons ainsi découpler les phénomènes découlant de la présence d'un biofilm ou d'une couche poreuse et les effets d'interface (résistance de polarisation, capacité de double-couche électrique).

Les limites de nos résultats tiennent en deux points. Premièrement, nous avons pu souligner l'importance cruciale des incertitudes de réponse, lié à manque de reproductibilité et de répétabilité, ajouté au fait que de nombreux prototypes ont subi des défaillances dont nous ne sommes pas toujours parvenus à identifier la cause. Deuxièmement, le manque de précision des mesures, ou de leur exploitation rend parfois rédhitoire l'analyse des effets qui intègrent une démarche statistique. Ceci est particulièrement vrai pour l'ajustement des circuits électriques équivalents choisis sur les spectres d'impédances.

Dans ce cadre, les perspectives scientifiques qui découlent de ces travaux concerneront :

- l'amélioration de la compréhension des mécanismes physiques, chimiques et énergétiques qui conduisent le CVR oxydé à présenter de meilleures performances en tant que bioanode, via des méthodes de caractérisation des matériaux et des mécanismes (électro)chimiques gouvernant les interactions biofilm-électrode.

- Le développement et l'optimisation de méthodes de caractérisation par spectroscopie d'impédance afin d'en maximiser le potentiel en diminuant les sources d'incertitudes en travaillant sur des gammes de fréquence réduite jugées intéressantes, en réalisant des spectres en dynamique lors de la phase de croissance ou encore en mesurant l'effet du potentiel appliqué sur la mesure.

- la diversification des méthodes d'analyse via les plans d'expérience, visant à rendre compte des comportements non-linéaires, sur des gammes plus larges de facteurs et en y intégrant d'autres facteurs, en particulier en utilisant des plans à surface de réponse.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans le cadre de ce projet de recherche sur les PCM au LOCIE, nous avons formulés les problématiques suivantes : Quelles stratégies d'intensification des transferts peuvent être mises en œuvre pour optimiser les efficacités de conversion chimiques et énergétiques des PCM ? Quels sont les moyens de caractérisation et de contrôle des phénomènes mécanistiques inhérents aux réactions bio-électro-chimiques à chaque électrode? Quels sont les facteurs influant sur le fonctionnement du système, et dans quelle mesure influencent-ils son comportement ? Comment optimiser la conception d'un réacteur de traitement des eaux usées efficace à l'échelle industrielle en minimisant les facteurs d'échelle?

Après un tour d'horizon bibliographique ciblé sur les huit composantes principales inhérentes aux systèmes bio-électrogènes (flore électrogène, anode, substrat, électrolytes, séparation, circuit externe, cathode, architecture du réacteur), nous avons présenté dans ce mémoire comment nous avons tenté de répondre aux problématiques à travers deux angles de recherche.

Dans un premier temps, nous avons présenté au chapitre 3 deux stratégies concrètes que nous avons mises en œuvre pour optimiser le système, en cherchant à améliorer la conversion de la matière organique en énergie électrique : l'utilisation d'électrodes poreuses en carbone vitreux réticulé (CVR) pour maximiser l'aire d'électrode active au sein d'un volume donné d'une part, et l'intégration multi-échelle via l'approche constructale, dont l'objectif est de minimiser et de répartir uniformément les résistances internes au sein du réacteur d'autre part.

Nous avons démontré l'aptitude d'une mousse de carbone vitreux réticulé commerciale (Goodfellow 24 pore.cm⁻¹) comme support pour le développement d'un biofilm mixte robuste, constitué de levures et de bactéries, recouvrant une majeure partie de la surface disponible. Nous avons néanmoins constaté le colmatage des pores les plus petits (<150 µm) et un long délai avant d'atteindre une puissance électrique stable, ce qui laisse penser à une colonisation difficile du matériau.

Dans le rôle de cathode aqueuse réduisant l'oxygène, le CVR s'est montré peu efficace. Le faible pouvoir catalytique du carbone pour la réduction de l'oxygène ainsi que des conditions physico-chimiques défavorables (pH, température) empêchent des cinétiques rapides. Du point de vue cathodique, la surface spécifique limitée du CVR est un handicap, car il engendre des surtension importantes. La comparaison des performances entre une cathode aqueuse en CVR et une cathode à air à base de feutre de carbone a néanmoins montré une meilleure efficacité du CVR pour les faibles courants.

L'approche constructale a été choisie comme outil d'optimisation dans l'objectif d'améliorer les performances du procédé par l'intensification des transferts et la répartition des résistances internes entre les différentes échelles. Nous avons conçu un empilement de quatre piles microbiennes en parallèle sous forme de canaux dont le fond est garni de CVR. Les distributeurs et collecteurs sont dimensionnés selon les principes de la théorie constructale. Les performances mesurées sur trois mois de fonctionnement se sont révélées décevantes. La comparaison avec un réacteur double chambre classique a montré que le prototype constructal produit des densités de courant et de puissance cinq fois plus faibles, tout en offrant des rendements de conversion inférieurs. L'écoulement transversal vis-à-vis des électrodes pour lequel nous avons opté semble constituer une limite au transfert de matière. De plus, nous avons souligné l'existence de faiblesses d'étanchéité entre les deux compartiments en certains points du réacteur, ce qui perturbe son fonctionnement.

Dans un second temps, nous avons présenté au sein du chapitre 4 une démarche fondamentale qui s'est attachée à identifier et caractériser les mécanismes électrochimiques et à travers l'évaluation de l'effet de facteurs physico-chimiques (température, conductivité équivalente, concentration tampon, concentration en acétate) et de facteurs d'ordre matériel (CVR brut et oxydé, cathode à air en carbone et en carbone-platine, épaisseur de la membrane, aire de cathode) sur le fonctionnement d'un prototype avec anode en CVR et cathode à air.

Pour cela, nous avons réalisé deux plans d'expérience, comportant chacun huit combinaisons, pour lesquelles nous avons mesuré le courant limite de l'anode, le courant de court-circuit, la puissance maximale et la résistance interne de la pile, les potentiels d'abandon des électrodes, la tension de la pile sous une charge de 1 k Ω et les paramètres d'impédance des électrodes et de la pile ajustés à leurs circuits équivalents respectifs. La méthodologie des plans d'expérience nous a permis de mettre en évidence l'existence d'interactions entre plusieurs facteurs dont l'ampleur reste toutefois limitée.

L'étude sur les facteurs physico-chimiques nous a permis de constater que les deux paramètres les plus influents sont la température et la conductivité de l'électrolyte dans les intervalles testés (15 à 25 °C, 2,5 à 5 mS.cm⁻¹). Nous avons constaté qu'une variation aussi faible que $\pm 1^\circ\text{C}$ sur la température a un effet significatif sur la majorité des réponses étudiées, ce qui témoigne d'un système limité par les cinétiques électrochimiques. L'optimisation du procédé passera donc en priorité par l'amélioration des pouvoirs catalytiques, en particulier sur la cathode. Le facteur conductivité a un effet notoire sur les densités de courant, la puissance maximale, et la résistance interne au seuil de signification de 1 mS.cm⁻¹. La concentration tampon et la concentration en acétate n'ont pas révélé d'effet significatif sur les intervalles testés (4 à 8 mM pour le tampon, 400 à 800 mg_{DCO}.L⁻¹ pour l'acétate). Ces résultats semblent disqualifier l'intérêt d'ajouter des sels pour améliorer la conductivité ou la force tampon de l'effluent à traiter. L'augmentation de la température de fonctionnement peut en revanche se révéler être une stratégie à considérer.

Lors des essais sur différentes combinaisons matérielles, nous avons expérimentés plusieurs défaillances de prototypes au cours des changements de combinaisons, qui nous ont empêché de compléter le plan d'expérience. Nous avons néanmoins pu constater l'effet positif d'une oxydation du carbone vitreux en vue de son utilisation comme bioanode. Sa grande fragilité constitue néanmoins un handicap, et sa grande inertie doit conduire être prudent pour analyser son comportement. Une cathode à air enrichie avec du platine comme catalyseur a prouvé améliorer les performances de manière substantielle. L'utilisation du platine n'étant pas souhaitable à grande échelle, la catalyse cathodique apparaît donc comme le verrou principal à lever sur les PCM.

La spectroscopie d'impédance électrochimique a apporté une vision complémentaire pertinente de nos systèmes. L'analyse des spectres d'impédance nous a permis de modéliser les mécanismes électrochimiques en jeu sur les électrodes et le réacteur à travers des analogies électriques, associant effets résistifs et capacitifs. Nous avons ainsi pu découpler les phénomènes découlant de la présence d'un biofilm sur l'anode ou d'une couche poreuse sur la cathode, des effets d'interface (résistance au transfert de charge, capacité de double-couche électrique). Cependant, nous avons soulevé la problématique du choix des circuits équivalents, qui doivent être corrélés à la réalité physique du système. L'approche multifactorielle développée au chapitre 4 a tenté d'apporter des éléments rejoignant cet objectif mais l'ampleur des incertitudes d'ajustement rend la robustesse de cette analyse discutable.

L'ensemble de ces résultats nous amènent à définir un ensemble de perspectives, tenant en cinq points, dont le but est de proposer des orientations concernant les futures recherches sur les PCM au LOCIE

- Persévérer dans l'investigation de méthodes de modification de la surface du CVR dans l'optique d'améliorer son affinité avec les micro-organismes électrogènes. En particulier, il s'agira d'identifier par quels biais un traitement par oxydation permet d'améliorer l'efficacité de l'électrode. On pourra en outre envisager d'autres méthodes d'amélioration structurelle (créer de la rugosité à l'échelle du μm , affiner les tiges et densifier le réseau de tiges de carbone...) et/ou chimiques (greffer de groupes fonctionnels chargés ou des nanotubes, déposer une couche hydrophile...). La même démarche peut être conduite sur le CVR en vue de son utilisation comme cathode, en particulier comme biocathode dénitrifiante.
- Systématiser le fonctionnement en flux frontal continu traversant la porosité du CVR. Les caractéristiques hydrodynamiques des écoulements et leur influence sur l'adhésion, la structuration et l'arrachement du biofilm et les transferts devront être définis. La nature de l'écoulement peut-être envisagé comme facteur de contrôle du colmatage du système par la biomasse ou les particules en suspension. Il s'agira également de trouver un compromis entre le temps de séjour et la vitesse d'écoulement en jouant sur la recirculation des fluides.
- Développer la méthodologie d'analyse via les plans d'expérience, en variant les domaines d'étude (25 à 35°C , 500 à $1000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$...), en testant l'influence d'autres facteurs (débit, pH, substrats variés...) et en intégrant la possibilité d'étudier les phénomènes non linéaires à travers l'utilisation de plans à surface de réponse dont les facteurs peuvent admettre plus de deux niveaux.

- Couplée aux plans d'expérience, il conviendra de développer la méthodologie d'analyse par spectrométrie d'impédance électrochimique afin de réduire les incertitudes d'ajustement des circuits équivalents. D'un point de vue méthodologique tout d'abord, on peut imaginer une mesure en deux étapes : sur une gamme spectrale large (100 kHz – 1 mHz) pour identifier les constantes de temps spécifiques au système dans un premier temps, puis sur une gamme restreinte autour de ces valeurs pour affiner l'ajustement. Il conviendra également d'identifier d'autres modes d'exploitation et d'interprétation qui permettront d'accéder à des niveaux d'informations supplémentaires (réaliser une étude dynamique pour suivre l'évolution du biofilm ; tester plusieurs potentiel ; utiliser d'autres représentation graphiques et corrélations mathématiques pour interpréter les spectres *etc.*). D'un point de vue analytique ensuite, la diminution des incertitudes d'ajustement passera nécessairement par une meilleur connaissance mécanistiques des systèmes, permettant de choisir le circuit équivalent le plus pertinent.
- Maximiser la pertinence de l'utilisation l'approche constructale en développant un prototype industriel contenant un nombre important de canaux de faible diamètre, à l'échelle globale de la dizaine de litre, et appliqué au traitement d'un effluent réel (entrée de station d'épuration, sortie de digesteur anaérobie, effluent industriel). La conception pourra intégrer un aspect modulaire basé sur l'association en série ou en parallèles d'éléments unitaires dimensionnés sur un temps de séjour ou une puissance électrique fixe.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

AFNOR (2001). Norme AFNOR NF T90-101 : Qualité de l'eau - Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO).

Aelterman, P., Freguia, S., Keller, J., Verstraete, W., and Rabaey, K. (2008). The anode potential regulates bacterial activity in microbial fuel cells. *Applied Microbiology and Biotechnology* 78, 409–418.

Aelterman, P., Rabaey, K., Pham, H.T., Boon, N., and Verstraete, W. (2006). Continuous Electricity Generation at High Voltages and Currents Using Stacked Microbial Fuel Cells. *Environmental Science & Technology* 40, 3388–3394.

Alalayah, W., Kalil, M., Kadhum, A.Jahim, J., and Alauj, N. (2008). Hydrogen production using *Clostridium saccharoperbutylacetonicum* N1-4 (ATCC 13564). *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 7392–7396.

Allen, R.M., and Bennetto, H.P. (1993). Microbial fuel-cells. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 39-40, 27–40.

Amend, J.P., and Shock, E.L. (2001). Energetics of overall metabolic reactions of thermophilic and hyperthermophilic Archaea and bacteria. *FEMS Microbiology Reviews* 25, 175–243.

Arends, J.B.A., Blondeel, E., Tennison, S.R., Boon, N., and Verstraete, W. (2012). Suitability of granular carbon as an anode material for sediment microbial fuel cells. *Journal of Soils and Sediments* 12, 1197–1206.

Babanova, S., Hubenova, Y., and Mitov, M. (2011). Influence of artificial mediators on yeast-based fuel cell performance. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 112, 379–387.

Bejan, A. (2000). *Shape and Structure, from Engineering to Nature* (Duke University, North Carolina: Cambridge University Press).

Bejan, A., Rocha, L.A.O., and Lorente, S. (2000). Thermodynamic optimization of geometry: T- and Y-shaped constructs of fluid streams. *International Journal of Thermal Sciences* 39, 949–960.

Berk, R.S., and Canfield, J. (1964). Bioelectrochemical energy conversion. *Applied Microbiology* 12, 10–12.

Biffinger, J.C., Ray, R., Little, B., and Ringeisen, B.R. (2007). Diversifying biological fuel cell designs by use of nanoporous filters. *Environmental Science & Technology* *41*, 1444–1449.

Bond, D.R., and Lovley, D.R. (2003). Electricity Production by *Geobacter sulfurreducens* Attached to Electrodes. *Applied and Environmental Microbiology* *69*, 1548–1555.

Call, D., and Logan, B.E. (2008). Hydrogen production in a single chamber microbial electrolysis cell lacking a membrane. *Environmental Science & Technology* *42*, 3401–3406.

Call, D.F., Merrill, M.D., and Logan, B.E. (2009). High Surface Area Stainless Steel Brushes as Cathodes in Microbial Electrolysis Cells. *Environmental Science & Technology* *43*, 2179–2183.

Cappadonia, M., Erning, J.W., Niaki, S.M.S., and Stimming, U. (1995). Conductance of Nafion 117 membranes as a function of temperature and water content. *Solid State Ionics* *77*, 65–69.

Chaudhuri, S.K., and Lovley, D.R. (2003). Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. *Nature Biotechnology* *21*, 1229–1232.

Cheng, S., Liu, H., and Logan, B.E. (2006a). Increased Power Generation in a Continuous Flow MFC with Advective Flow through the Porous Anode and Reduced Electrode Spacing. *Environmental Science & Technology* *40*, 2426–2432.

Cheng, S., Liu, H., and Logan, B.E. (2006b). Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure. *Electrochemistry Communications* *8*, 489–494.

Cheng, S., Xing, D., and Logan, B.E. (2011). Electricity generation of single-chamber microbial fuel cells at low temperatures. *Biosensors & Bioelectronics* *26*, 1913–1917.

Choi, M.-J., Chae, K.-J., Ajayi, F.F., Kim, K.-Y., Yu, H.-W., Kim, C.-W., and Kim, I.S. (2011). Effects of biofouling on ion transport through cation exchange membranes and microbial fuel cell performance. *Bioresource Technology* *102*, 298–303.

Clauwaert, P., Van der Ha, D., Boon, N., Verbeken, K., Verhaege, M., Rabaey, K., and Verstraete, W. (2007). Open air biocathode enables effective electricity generation with microbial fuel cells. *Environmental Science & Technology* *41*, 7564–7569.

Clauwaert, P., and Verstraete, W. (2009a). Methanogenesis in membraneless microbial electrolysis cells. *Applied Microbiology and Biotechnology* *82*, 829–836.

Clauwaert, P., and Verstraete, W. (2009b). Methanogenesis in membraneless microbial electrolysis cells. *Applied Microbiology and Biotechnology* 82, 829–836.

Cohen, B. (1931). The bacterial culture as an electrical half-cell. *Journal of Bacteriology* 21, 18–19.

David R. Lide (1993). *CRC Handbook of chemistry and Physics*, 74th edition.

Davis, J.B., and Yarbrough, H.F. (1962). Preliminary Experiments on a Microbial Fuel Cell. *Science (New York, N.Y.)* 137, 615–616.

Delaney, G.M., Bennetto, H.P., Mason, J.R., Roller, S.D., Stirling, J.L., and Thurston, C.F. (1984). Electron-transfer coupling in microbial fuel cells-2. Performance of fuel cells containing selected microorganism-mediator-substrate combinations. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 34, 13–27.

Diez Blanco, V., Encina, P.A.G., and Polanco, F. (1995). Effects of biofilm growth, gas and liquid velocities on the expansion of an anaerobic fluidized bed reactor (AFBR). *Water Research* 29, 1649–1654.

Dominguez-Benetton, X., Sevda, S., Vanbroekhoven, K., and Pant, D. (2012). The accurate use of impedance analysis for the study of microbial electrochemical systems. *Chemical Society Reviews*.

Du, Z., Li, H., and Gu, T. (2007). A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnology Advances* 25, 464–482.

Fan, Y., Boichot, R., Goldin, T., and Luo, L. (2008a). Flow distribution property of the constructal distributor and heat transfer intensification in a mini heat exchanger. *AIChE Journal* 54, 2796–2808.

Fan, Y., Hu, H., and Liu, H. (2007a). Enhanced Coulombic efficiency and power density of air-cathode microbial fuel cells with an improved cell configuration. *Journal of Power Sources* 171, 348–354.

Fan, Y., Hu, H., and Liu, H. (2007b). Sustainable Power Generation in Microbial Fuel Cells Using Bicarbonate Buffer and Proton Transfer Mechanisms. *Environmental Science & Technology* 41, 8154–8158.

Fan, Z., Zhou, X., Luo, L., and Yuan, W. (2008b). Experimental investigation of the flow distribution of a 2-dimensional constructal distributor. *Experimental Thermal and Fluid Science* 33, 77–83.

Freguia, S., Rabaey, K., Yuan, Z., and Keller, J. (2007a). Electron and carbon balances in microbial fuel cells reveal temporary bacterial storage behavior during electricity generation. *Environmental Science & Technology* 41, 2915–2921.

Freguia, S., Rabaey, K., Yuan, Z., and Keller, J. (2007b). Non-catalyzed cathodic oxygen reduction at graphite granules in microbial fuel cells. *Electrochimica Acta* 53, 598–603.

Freguia, S., Rabaey, K., Yuan, Z., and Keller, J. (2008). Sequential anode-cathode configuration improves cathodic oxygen reduction and effluent quality of microbial fuel cells. *Water Research* 42, 1387–1396.

Friedrich, J.M., Ponce-de-León, C., Reade, G.W., and Walsh, F.C. (2004). Reticulated vitreous carbon as an electrode material. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 561, 203–217.

Gil, G., Chang, I., Kim, B.H., Kim, M., Jang, J., Park, H.S., and Kim, H.J. (2003). Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell. *Biosensors & Bioelectronics* 18, 327–334.

Gorby, Y.A., Yanina, S., McLean, J.S., Rosso, K.M., Moyles, D., Dohnalkova, A., Beveridge, T.J., Chang, I.S., Kim, B.H., Kim, K.S., et al. (2006). Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 103, 11358–11363.

Goupy, J., and Creighton, L. (2009). Introduction aux plans d'expériences : Avec applications (Dunod).

Habouzit, F., Gévaudan, G., Hamelin, J., Steyer, J.-P., and Bernet, N. (2011). Influence of support material properties on the potential selection of Archaea during initial adhesion of a methanogenic consortium. *Bioresource Technology* 102, 4054–4060.

Hadjiev, D., Dimitrov, D., Martinov, M., and Sire, O. (2007). Enhancement of the biofilm formation on polymeric supports by surface conditioning. *Enzyme and Microbial Technology* 40, 840–848.

Harnisch, F., Schröder, U., and Scholz, F. (2008). The suitability of monopolar and bipolar ion exchange membranes as separators for biological fuel cells. *Environmental Science & Technology* 42, 1740–1746.

Harnisch, F., Warmbier, R., Schneider, R., and Schröder, U. (2009). Modeling the ion transfer and polarization of ion exchange membranes in bioelectrochemical systems. *Bioelectrochemistry* (Amsterdam, Netherlands) *75*, 136–141.

Haslett, N.D., Rawson, F.J., Barrière, F., Kunze, G., Pasco, N., Gooneratne, R., and Baronian, K.H.R. (2011). Characterisation of yeast microbial fuel cell with the yeast *Arxula adenivorans* as the biocatalyst. *Biosensors & Bioelectronics* *26*, 3742–3747.

He, Z., Minteer, S.D., and Angenent, L.T. (2005). Electricity generation from artificial wastewater using an upflow microbial fuel cell. *Environmental Science & Technology* *39*, 5262–5267.

He, Z., Wagner, N., Minteer, S.D., and Angenent, L.T. (2006). An upflow microbial fuel cell with an interior cathode: assessment of the internal resistance by impedance spectroscopy. *Environmental Science & Technology* *40*, 5212–5217.

Heidrich, E.S., Sloan, W.T., Wade, M., and Curtis, T. (2012). Communications in Agricultural and Applied Biological Sciences. In *Communications in Agricultural and Applied Biological Sciences*. Vol 77 (2), (University Press), p. 22.

Huang, L., and Logan, B.E. (2008). Electricity generation and treatment of paper recycling wastewater using a microbial fuel cell. *Applied Microbiology and Biotechnology* *80*, 349–355.

IEA (2012). <http://www.iea.org>.

Jang, J.K., Pham, T.H., Chang, I.S., Kang, K.H., Moon, H., Cho, K.S., and Kim, B.H. (2004). Construction and operation of a novel mediator- and membrane-less microbial fuel cell. *Process Biochemistry* *39*, 1007–1012.

Kiely, P.D., Regan, J.M., and Logan, B.E. (2011). The electric picnic: synergistic requirements for exoelectrogenic microbial communities. *Current Opinion in Biotechnology* *22*, 378–385.

Kim, B.H., Chang, I.S., Gil, G.C., Park, H.S., and Kim, H.J. (2003). Novel BOD (biological oxygen demand) sensor using mediator-less microbial fuel cell. *Biotechnology Letters* *25*, 541–545.

Kim, H.J., Park, H.S., Hyun, M.S., Chang, I.S., Kim, M., and Kim, B.H. (2002). A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. *Enzyme and Microbial Technology* *30*, 145–152.

Kim, J.R., Cheng, S., Oh, S.-E., and Logan, B.E. (2007). Power Generation Using Different Cation, Anion, and Ultrafiltration Membranes in Microbial Fuel Cells. *Environmental Science & Technology* 41, 1004–1009.

Kim, J.R., Premier, G.C., Hawkes, F.R., Dinsdale, R.M., and Guwy, A.J. (2009). Development of a tubular microbial fuel cell (MFC) employing a membrane electrode assembly cathode. *Journal of Power Sources* 187, 393–399.

Kim, N., Choi, Y., Jung, S., and Kim, S. (2000). Development of Microbial Fuel Cells Using *Proteus vulgaris*. 21, 44–48.

Kramer, J., Soukiazian, S., Mahoney, S., and Hicks-Garner, J. (2012). Microbial fuel cell biofilm characterization with thermogravimetric analysis on bare and polyethyleneimine surface modified carbon foam anodes. *Journal of Power Sources* 210, 122–128.

Kuzano, Y., Mortensen, B., Stenum, B., Rozlosnik, N., Strange, M., Ringshott, P., Goutianos, S., Sorensen, B.F., and Bindlev, H. (2006). Adhesion improvement of glassy carbon plates by atmospheric pressure plasma. In *Polymer Composite Materials for Wind Power Turbines*, pp. 191–196.

Larrosa-Guerrero, A., Scott, K., Katuri, K.P., Godinez, C., Head, I.M., and Curtis, T. (2010). Open circuit versus closed circuit enrichment of anodic biofilms in MFC: effect on performance and anodic communities. *Applied Microbiology and Biotechnology* 87, 1699–1713.

Lefebvre, O., Tan, Z., Kharkwal, S., and Ng, H.Y. (2012). Effect of increasing anodic NaCl concentration on microbial fuel cell performance. *Bioresource Technology* 112, 336–340.

Lepage, G., Albernaz, F.O., Perrier, G., and Merlin, G. (2012). Characterization of a microbial fuel cell with reticulated carbon foam electrodes. *Bioresource Technology* 124C, 199–207.

Lettinga, G. (2001). Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. *Trends in Biotechnology* 19, 363–370.

Liu, H., Cheng, S., and Logan, B.E. (2005a). Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration. *Environmental Science & Technology* 39, 5488–5493.

Liu, H., Cheng, S., and Logan, B.E. (2005b). Production of electricity from acetate or butyrate using a single-chamber microbial fuel cell. *Environmental Science & Technology* 39, 658–662.

Liu, H., and Logan, B.E. (2004). Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Environmental Science & Technology* 38, 4040–4046.

Liu, H., Ramnarayanan, R., and Logan, B.E. (2004). Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell. *Environmental Science & Technology* 38, 2281–2285.

Liu, Y., Harnisch, F., Fricke, K., Schröder, U., Climent, V., and Feliu, J.M. (2010). The study of electrochemically active microbial biofilms on different carbon-based anode materials in microbial fuel cells. *Biosensors & Bioelectronics* 25, 2167–2171.

Logan, B., Cheng, S., Watson, V., and Estadt, G. (2007). Graphite Fiber Brush Anodes for Increased Power Production in Air-Cathode Microbial Fuel Cells. *Environmental Science & Technology* 41, 3341–3346.

Logan, B.E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., and Rabaey, K. (2006). Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology †. *Environmental Science & Technology* 40, 5181–5192.

Logan, B.E., and Regan, J.M. (2006). Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. *Trends in Microbiology* 14, 512–518.

Lonergan, D.J., Jenter, H.L., Coates, J.D., Phillips, E.J., Schmidt, T.M., and Lovley, D.R. (1996). Phylogenetic analysis of dissimilatory Fe(III)-reducing bacteria. *Journal of Bacteriology* 178, 2402–2408.

Lorite, G.S., Rodrigues, C.M., de Souza, A. a, Kranz, C., Mizaikoff, B., and Cotta, M. a (2011). The role of conditioning film formation and surface chemical changes on *Xylella fastidiosa* adhesion and biofilm evolution. *Journal of Colloid and Interface Science* 359, 289–295.

Lovley, D.R., and Phillips, E.J. (1992). Reduction of uranium by *Desulfovibrio desulfuricans*. *Applied and Environmental Microbiology* 58, 850–856.

Lovley, D.R., Stolz, J.F., and Nord, G.L. (1987). Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism. *Nature* 330, 252 – 254.

Lyon, D.Y., Buret, F., Vogel, T.M., and Monier, J.-M. (2010). Is resistance futile? Changing external resistance does not improve microbial fuel cell performance. *Bioelectrochemistry (Amsterdam, Netherlands)* 78, 2–7.

Manohar, a, and Mansfeld, F. (2009). The internal resistance of a microbial fuel cell and its dependence on cell design and operating conditions. *Electrochimica Acta* 54, 1664–1670.

Manohar, A.K., Bretschger, O., Neelson, K.H., and Mansfeld, F. (2008). The use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the evaluation of the electrochemical properties of a microbial fuel cell. *Bioelectrochemistry (Amsterdam, Netherlands)* 72, 149–154.

Marsili, E., Rollefson, J.B., Baron, D.B., Hozalski, R.M., and Bond, D.R. (2008). Microbial biofilm voltammetry: direct electrochemical characterization of catalytic electrode-attached biofilms. *Applied and Environmental Microbiology* 74, 7329–7337.

Mauritz, K. a, and Moore, R.B. (2004). State of understanding of nafion. *Chemical Reviews* 104, 4535–4585.

Min, B., Cheng, S., and Logan, B.E. (2005). Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells. *Water Research* 39, 1675–1686.

Min, B., and Logan, B.E. (2004). Continuous Electricity Generation from Domestic Wastewater and Organic Substrates in a Flat Plate Microbial Fuel Cell. *Environmental Science & Technology* 38, 5809–5814.

Min, B., Román, O.B., and Angelidaki, I. (2008). Importance of temperature and anodic medium composition on microbial fuel cell (MFC) performance. *Biotechnology Letters* 30, 1213–1218.

Murray, C.D. (1926). The Physiological Principle of Minimum Work: II. Oxygen Exchange in Capillaries. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 12, 299–304.

Nam, J.-Y., Kim, H.-W., Lim, K.-H., Shin, H.-S., and Logan, B.E. (2010). Variation of power generation at different buffer types and conductivities in single chamber microbial fuel cells. *Biosensors & Bioelectronics* 25, 1155–1159.

Newman, D.K., and Kolter, R. (2000). A role for excreted quinones in extracellular electron transfer. *Nature* 405, 94–97.

OCDE (2010). ISO 7827:2010 Qualité de l'eau -- Évaluation de la biodégradabilité aérobie «facile», «ultime» des composés organiques en milieu aqueux -- Méthode par analyse du carbone organique dissous (COD).

Oh, S.-E., and Logan, B.E. (2007). Voltage reversal during microbial fuel cell stack operation. *Journal of Power Sources* 167, 11–17.

Ouitrakul, S., Sriyudthsak, M., Charojrochkul, S., and Kakizono, T. (2007). Impedance analysis of bio-fuel cell electrodes. *Biosensors & Bioelectronics* 23, 721–727.

Pant, D., Van Bogaert, G., Diels, L., and Vanbroekhoven, K. (2010). A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. *Bioresource Technology* 101, 1533–1543.

Park, D.H., and Zeikus, J.G. (2003). Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation. *Biotechnology and Bioengineering* 81, 348–355.

Pham, H.T., Boon, N., Aelterman, P., Clauwaert, P., De Schampelaire, L., van Oostveldt, P., Verbeken, K., Rabaey, K., and Verstraete, W. (2008). High shear enrichment improves the performance of the anodophilic microbial consortium in a microbial fuel cell. *Microbial Biotechnology* 1, 487–496.

Pham, T.H., Aelterman, P., and Verstraete, W. (2009). Bioanode performance in bioelectrochemical systems: recent improvements and prospects. *Trends in Biotechnology* 27, 168–178.

Picioreanu, C., van Loosdrecht, M.C.M., Katuri, K.P., Scott, K., and Head, I.M. (2008). Mathematical model for microbial fuel cells with anodic biofilms and anaerobic digestion. *Water Science and Technology* : a Journal of the International Association on Water Pollution Research 57, 965–971.

Pillet, M. (1997). *Les Plans d'expériences par la méthode Tagushi* (Editions d'Organisation).

Pocaznoi, D., Erable, B., Cercado-Quezana, B., Delia, M.-L., and Bergel, A. (2012a). Les Biofilms au service des Biotechnologies. In *Les Biofilms Au Service Des Biotechnologies* : Bioénergies, Agro-Alimentaire, Environnement, p. 20.

Pocaznoi, D., Erable, B., Delia, M.-L., and Bergel, A. (2012b). Ultra microelectrodes increase the current density provided by electroactive biofilms by improving their electron transport ability. *Energy & Environmental Science* 5, 5287.

Pons, L., Délia, M.-L., and Bergel, a (2011). Effect of surface roughness, biofilm coverage and biofilm structure on the electrochemical efficiency of microbial cathodes. *Bioresource Technology* 102, 2678–2683.

Potter, C.M. (1911). Electrical Effects Accompanying the Decomposition of Organic. In Proceedings of the Royal Society of London, pp. 260–276.

Prasad, D., Arun, S., Murugesan, M., Padmanaban, S., Satyanarayanan, R.S., Berchmans, S., and Yegnaraman, V. (2007). Direct electron transfer with yeast cells and construction of a mediatorless microbial fuel cell. *Biosensors & Bioelectronics* 22, 2604–2610.

Rabaey, K., Boon, N., Höfte, M., and Verstraete, W. (2005a). Microbial phenazine production enhances electron transfer in biofuel cells. *Environmental Science & Technology* 39, 3401–3408.

Rabaey, K., Clauwaert, P., Aelterman, P., and Verstraete, W. (2005b). Tubular Microbial Fuel Cells for Efficient Electricity Generation. *Environmental Science & Technology* 39, 8077–8082.

Rabaey, K., Rodríguez, J., Blackall, L.L., Keller, J., Gross, P., Batstone, D., Verstraete, W., and Neelson, K.H. (2007). Microbial ecology meets electrochemistry: electricity-driven and driving communities. *The ISME Journal* 1, 9–18.

Rabaey, K., and Verstraete, W. (2005). Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends in Biotechnology* 23, 291–298.

Read, S.T., Dutta, P., Bond, P.L., Keller, J., and Rabaey, K. (2010). Initial development and structure of biofilms on microbial fuel cell anodes. *BMC Microbiology* 10, 98.

Reguera, G., McCarthy, K.D., Mehta, T., Nicoll, J.S., Tuominen, M.T., and Lovley, D.R. (2005). Extracellular electron transfer via microbial nanowires. *Nature* 435, 1098–1101.

Reynolds, L., and Konikoff, J. (1962). A preliminary report on two bio-electrogenic systems.

Rhoads, A., Beyenal, H., and Lewandowski, Z. (2005). Microbial fuel cell using anaerobic respiration as an anodic reaction and biomineralized manganese as a cathodic reactant. *Environmental Science & Technology* 39, 4666–4671.

Richardson, D.J. (2000). Bacterial respiration : a flexible process for a changing environment. *Microbiology* 146, 551–571.

Richter, H., Nevin, K.P., Jia, H., Lowy, D. a., Lovley, D.R., and Tender, L.M. (2009). Cyclic voltammetry of biofilms of wild type and mutant *Geobacter sulfurreducens* on fuel cell anodes indicates possible roles of OmcB, OmcZ, type IV pili, and protons in extracellular electron transfer. *Energy & Environmental Science* 2, 506.

Ringeisen, B.R., Henderson, E., Wu, P.K., Pietron, J., Ray, R., Little, B., Biffinger, J.C., and Jones-meehan, J.M. (2006a). High Power Density from a Miniature Microbial Fuel Cell Using *Shewanella oneidensis* DSP10. *Environmental Science & Technology* 40, 2629–2634.

Ringeisen, B.R., Henderson, E., Wu, P.K., Pietron, J., Ray, R., Little, B., Biffinger, J.C., and Jones-meehan, J.M. (2006b). High Power Density from a Miniature Microbial Fuel Cell Using *Shewanella oneidensis* DSP10. *Environmental Science & Technology* 40, 2629–2634.

Rismani-Yazdi, H., Carver, S.M., Christy, A.D., and Tuovinen, O.H. (2008). Cathodic limitations in microbial fuel cells: An overview. *Journal of Power Sources* 180, 683–694.

Rozendal, R. a, Hamelers, H.V.M., Molenkamp, R.J., and Buisman, C.J.N. (2007). Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes. *Water Research* 41, 1984–1994.

Rozendal, R. a, Hamelers, H.V.M., Rabaey, K., Keller, J., and Buisman, C.J.N. (2008a). Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment. *Trends in Biotechnology* 26, 450–459.

Rozendal, R. a., Hamelers, H.V.M., and Buisman, C.J.N. (2006). Effects of Membrane Cation Transport on pH and Microbial Fuel Cell Performance †. *Environmental Science & Technology* 40, 5206–5211.

Rozendal, R. a., Jeremiasse, A.W., Hamelers, H.V.M., and Buisman, C.J.N. (2008b). Hydrogen Production with a Microbial Biocathode. *Environmental Science & Technology* 42, 629–634.

Saleh, M.M., Awad, M.I., and Ohsaka, T. (2007). Characterization of Oxidized Reticulated Vitreous Carbon for Generation of H₂O₂ from Flowing Acid Solutions. *ECS Transactions* 3, 67–78.

Shantaram, A., Beyenal, H., Raajan, R., Veluchamy, A., and Lewandowski, Z. (2005). Wireless sensors powered by microbial fuel cells. *Environmental Science & Technology* 39, 5037–5042.

Sheng, X., Ting, Y.P., and Pehkonen, S.O. (2008). The influence of ionic strength, nutrients and pH on bacterial adhesion to metals. *Journal of Colloid and Interface Science* 321, 256–264.

Stams, A.J.M., de Bok, F. a M., Plugge, C.M., van Eekert, M.H. a, Dolfing, J., and Schraa, G. (2006). Exocellular electron transfer in anaerobic microbial communities. *Environmental Microbiology* 8, 371–382.

Sun, J., Hu, Y.-Y., Bi, Z., and Cao, Y.-Q. (2009). Simultaneous decolorization of azo dye and bioelectricity generation using a microfiltration membrane air-cathode single-chamber microbial fuel cell. *Bioresource Technology* *100*, 3185–3192.

Tartakovsky, B., and Guiot, S.R. A comparison of air and hydrogen peroxide oxygenated microbial fuel cell reactors. *Biotechnology Progress* *22*, 241–246.

Ter Heijne, A., Schaetzle, O., Gimenez, S., Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., Strik, D.P.B.T.B., Barrière, F., Buisman, C.J.N., and Hamelers, H.V.M. (2011). Identifying charge and mass transfer resistances of an oxygen reducing biocathode. *Energy & Environmental Science* *4*, 5035.

Thrash, J.C., and Coates, J.D. (2008). Review: Direct and Indirect Electrical Stimulation of Microbial Metabolism. *Environmental Science & Technology* *42*, 3921–3931.

Thurston, C.F., Bennetto, H.P., Delaney, G.M., Mason, J.R., Roller, S.D., and Stirling, J.L. (1985). Glucose Metabolism in a Microbial Fuel Cell. Stoichiometry of Product Formation in a Thionine-mediated *Proteus vulgaris* Fuel Cell and its Relation to Coulombic Yields. *Microbiology* *131*, 1393–1401.

Tijhuis, L., van Loosdrecht, M.C., and Heijnen, J.J. (1994). Formation and growth of heterotrophic aerobic biofilms on small suspended particles in airlift reactors. *Biotechnology and Bioengineering* *44*, 595–608.

Torres, C.I., Kato Marcus, A., and Rittmann, B.E. (2008a). Proton transport inside the biofilm limits electrical current generation by anode-respiring bacteria. *Biotechnology and Bioengineering* *100*, 872–881.

Torres, C.I., Krajmalnik-Brown, R., Parameswaran, P., Marcus, A.K., Wanger, G., Gorby, Y. a, and Rittmann, B.E. (2009). Selecting anode-respiring bacteria based on anode potential: phylogenetic, electrochemical, and microscopic characterization. *Environmental Science & Technology* *43*, 9519–9524.

Torres, C.I., Lee, H.-S., and Rittmann, B.E. (2008b). Carbonate Species as OH⁻ Carriers for Decreasing the pH Gradient between Cathode and Anode in Biological Fuel Cells. *Environmental Science & Technology* *42*, 8773–8777.

Verstraete, W., and Aelterman, P. (2009). Microbial fuel cells for the treatment of waste streams with energy recovery. Ghent University. Faculty of Bioscience Engineering.

Wang, J., and Wan, W. (2009). Factors influencing fermentative hydrogen production: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 799–811.

Wechsatoł, W., Lorente, S., and Bejan, A. (2002). Optimal tree-shaped networks for fluid flow in a disc-shaped body. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 45, 4911–4924.

Yang, S., Jia, B., and Liu, H. (2009). Effects of the Pt loading side and cathode-biofilm on the performance of a membrane-less and single-chamber microbial fuel cell. *Bioresource Technology* 100, 1197–1202.

Yu, X., and Ye, S. (2007). Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. *Journal of Power Sources* 172, 133–144.

Zhang, F., Pant, D., and Logan, B.E. (2011). Long-term performance of activated carbon air cathodes with different diffusion layer porosities in microbial fuel cells. *Biosensors & Bioelectronics* 30, 49–55.

Zhuang, L., Yuan, Y., Wang, Y., and Zhou, S. (2012). Long-term evaluation of a 10-liter serpentine-type microbial fuel cell stack treating brewery wastewater. *Bioresource Technology* 123C, 406–412.

NOMENCLATURE DES SIGLES, ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

Liste des Sigles

AGV	:	Acides gras volatils
ATP	:	Adénosine tri-phosphate
CE	:	Contre électrode
CEM	:	Cellule à électrolyse microbienne
CPE	:	Élément à phase constante
CPG	:	Chromatographie en phase gazeuse
CVR	:	Carbone vitreux réticulé
CVR _{ox}	:	Carbone vitreux réticulé ayant subi une oxydation
DCO	:	Demande chimique en oxygène
ENH	:	Électrode normale à hydrogène
GDL	:	Gas Diffusion layer = Couche de diffusion gazeuse
L	:	Inductance
MEB	:	Microscopie électronique à balayage
MEP	:	Membrane échangeuse de protons
NOVA	:	Logiciel associé au potentiostat Autolab
O	:	Élément Warburg de diffusion finie
PC	:	Ordinateur personnel
PCM	:	Pile à combustible microbienne
PCM _C	:	Prototype dédié au maintien d'une flore électro-active
PCM _F	:	Prototype avec CVR comme anode et cathode aqueuse
PCM _X	:	Prototype constructal
PMMA	:	Polyméthacrylate de méthyle
PTFE	:	Pentafluoréthylène
Q	:	Élément à phase constante
R	:	Résistance
REF	:	Électrode de référence
S	:	Électrode de mesure
SBE	:	Système bio-électrogène
SIE, EIS	:	Spectroscopie d'impédance électrochimique
TEE	:	Transfert extra-cellulaire d'électron
VC	:	Voltammétrie Cyclique
W	:	Élément Warburg de diffusion infinie
WE	:	Électrode de travail

Liste des Abréviations

- i.e.* : Id est en latin, « c'est-à-dire »
e.g. : Exempli gratia en latin, « par exemple »
et al. : et alii en latin, « et les autres »

Liste des Symboles

- $[A^-]$: Concentration de l'espèce basique en mol.L⁻¹
 $[acétate]$: Concentration en acétate en mol.L⁻¹
 $[AH]$: Concentration de l'espèce acide en mol.L⁻¹
 $[S]$: Concentration en substrat en mol.L⁻¹
 $[TAMP]$: Concentration en espèces tampon en mol.L⁻¹
 A : Facteur de fréquence de la loi d'Arrhenius
 A : Aire de l'électrode en m²
 A_e : Aire de la surface d'échange en m²
 a_i : Activité de l'espèce i en solution
 A_m : Aire de la membrane en m²
 C : Capacitance en F
 C_i : Concentration interfaciale du composé i en mol.L⁻¹
 C_O : Concentration en oxydant à la surface de l'électrode en mol.L⁻¹
 C_O^* : Concentration en oxydant dans l'électrolyte en mol.L⁻¹
 C_R : Concentration en réducteur à la surface de l'électrode en mol.L⁻¹
 C_R^* : Concentration en réducteur dans l'électrolyte en mol.L⁻¹
 cv : Coefficient de variation
 D_i : Coefficient de diffusion du composé i dans le milieu en m².s⁻¹
 D_i : Diamètre en m
 $DthO$: Demande Théorique en Oxygène en mg_{O₂}.L⁻¹
 E° : Potentiel d'une demi-réaction dans les conditions standard en V
 $E^{o'}$: Potentiel de demi-réaction dans les conditions réelles en V
 E_0 : Amplitude du signal induit en V
 E_{0_anode} : Potentiel d'abandon de l'anode en V
 $E_{0_cathode}$: Potentiel d'abandon de la cathode en V
 Ea : Énergie d'activation en J
 E_{anode} : Potentiel de l'anode en V
 E_{CELL} : Tension de la pile en V

F	:	Constante de Faraday : $F = 96485 \text{ C.mol}_e^{-1}$
f	:	Fréquence du signal en s^{-1}
i_0	:	courant d'échange en A
I_0	:	Amplitude du signal induit en A
i_{CC}	:	Courant de court-circuit en A
i_{CELL}	:	Courant de la pile en A
i_L	:	Courant limite anodique en A
ir	:	Incertitude relative
j	:	Imaginaire = $(-1)^{1/2}$
J_0	:	Densité de courant d'échange en A.m^{-2}
J_{CC}	:	Densité de courant de court-circuit en A.m^{-2}
J_{CELL}	:	Densité de courant de la pile en A.m^{-2}
jL	:	Densité de courant limite anodique en A.m^{-2}
J_{PMAX}	:	Densité de courant au maximum de puissance
k	:	Coefficient de vitesse de la réaction en mol.s^{-1}
K_S	:	Constante de demi-saturation en mol.L^{-1}
$K_{S_{app}}$:	Constante de demi-saturation apparente en mol.L^{-1}
L	:	Inductance en H
l_e	:	Épaisseur de l'électrolyte en m
L_i	:	Longueur en m
l_m	:	Épaisseur de la membrane en m
\dot{m}_i	:	Débit massique en kg.s^{-1}
N	:	Paramètre de non idéalité d'un élément à phase constante
n_e	:	Nombre d'électrons échangés au cours d'une réaction chimique
OCV	:	Différence de potentiel en circuit ouvert en V
pH	:	Potentiel hydrogène
pKa	:	Constante d'acidité d'un couple acide/base
P_{MAX}	:	Puissance maximale en W
PT	:	Pouvoir tampon en mol.L^{-1}
Q	:	Charge en C
Q_{10}	:	Facteur de variation pour 10°C d'augmentation de température
Q_{cp}	:	Capacitance de la couche poreuse en F
Q_{dc}	:	Capacitance de la double couche en F
R	:	Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
R_{EXT}	:	Résistance externe en Ω
R_{INT}	:	Résistance interne en Ω
R_p	:	Résistance de polarisation
T	:	Température absolue en K
t	:	Temps en s
$V_{anolyte}$:	Volume de l'anolyte en m^3
Y_0	:	Pseudo-capacitance d'un élément à phase constante en f.s^{N-1}
Z	:	Impédance

α	:	Coefficient de transfert de charge
β	:	Facteur de symétrie
β_a	:	Coefficient de Tafel anodique
β_c	:	Coefficient de Tafel cathodique
$\Delta[S]$:	Variation de la concentration en substrat en mol.L ⁻¹
$\Delta_c H_S^\circ$:	Enthalpie standard de combustion du composé S en J.mol ⁻¹
ΔE°	:	Différence de potentiel de Nernst en V
$\Delta_f H_S^\circ$:	Enthalpie standard de formation du composé S en J.mol ⁻¹
ΔP_i	:	Perte de charge en Pa
$\Delta_R G$:	Enthalpie libre de Gibbs de la réaction en J.mol ⁻¹
$\Delta_R G^\circ$:	Enthalpie libre de Gibbs dans les conditions standard en J.mol ⁻¹
ΔT	:	Écart de température en K
η	:	Surtension de la pile en V
η_0	:	Surtension d'abandon de la pile en V
η_{0_anode}	:	Surtension d'abandon de la cathode en V
$\eta_{0_cathode}$:	Surtension d'abandon de l'anode en V
η_{anode}	:	Surtension de l'anode en V
$\eta_{cathode}$:	Surtension de la cathode en V
ν	:	Viscosité cinématique du fluide en m ² .s ⁻¹
ν_i	:	Coefficient stœchiométrique
σ	:	Conductivité équivalente de l'électrolyte à 25°C en S.m ⁻¹
σ	:	Coefficient Warburg
σ_e	:	Conductivité de l'électrolyte en S.m ⁻¹
Φ	:	Décalage de phase en rad
ω	:	Pulsation en rad.s ⁻¹
ϵ_{en}	:	Rendement de conversion énergétique
ϵ_{ep}	:	Rendement d'épuration
ϵ_{farad}	:	Rendement de conversion faradique

INDEX DES FIGURES, DES TABLEAUX, DES RÉACTIONS ET DES ÉQUATIONS

Index des Figures

Figure 1.1 : Nombre de référence au terme « microbial fuel cell » dans la littérature scientifique depuis 1900 (d'après Scopus, juillet 2012).	12
Figure 1.2 : (a) Exemple de principe de fonctionnement d'une Pile à Combustible Microbienne (PCM) où l'oxygène est l'accepteur final d'électrons. La réaction globale est thermodynamiquement exergonique. (b) Exemple de principe de fonctionnement d'une Cellule à Électrolyse Microbienne (CEM) où les protons et les électrons se combinent sous forme de dihydrogène à la cathode. La réaction globale est thermodynamiquement endergonique : le système nécessite l'assistance d'un générateur pour fonctionner. MEP : Membrane échangeuse de protons.	13
Figure 1.3 : Les huit composantes principales d'une PCM : 1. La flore électrogène, 2. L'anode, 3. Le substrat, 4. Les électrolytes, 5. La séparation anode/cathode, 6. Le circuit externe, 7. La cathode, 8. L'architecture du réacteur.	15
Figure 1.4: Représentation des différents modes de transfert extra-cellulaire d'électrons adapté de (Pham et al., 2009)	
(i) transfert indirect via un médiateur chimique synthétisé par la bactérie,	
(ii) transfert direct via contact entre un cytochrome membranaire ou couche de cytochromes et l'électrode,	
(iii) transfert direct via des pilis conducteur synthétisés par la bactérie.	
Les mécanismes (iv), (v) et (vi) illustrent les types de relation syntrophiques sur les électrons :	
(iv) une bactérie non-électrogène utilise un médiateur synthétisé par une autre espèce pour transférer ses propres électrons à l'électrode,	
(v) échange d'électrons de cellule à cellule par contact membranaire,	
(vi) échange d'électrons de cellule à cellules par pilis conducteurs ou transfert direct de de pili à pili.	16
Figure 1.5 : (a) cellule de type « H » d'après (Delaney et al., 1984). (b) cellule rectangulaire d'après (Allen and Bennetto, 1993). (c) cellule à lits granulaires d'après (He et al., 2005). (d) cellule à lits granulaires et cathode interne en « U » d'après (He et al., 2006). (e) cellule plate à écoulement serpentin d'après (Min and Logan, 2004). (f) cellule miniature d'après (Ringeisen et al., 2006b). Les schémas sont adaptés de Du et al. (Du et al., 2007).	32
Figure 1.6 : (a) cellule mono-chambre d'après (Park and Zeikus, 2003). (b) cellule cylindrique à lit granulaire et cathode à air externe d'après (Rabaey et al., 2005b). (c) cellule cylindrique à cathode poreuse interne, d'après (Liu et al., 2004). Les figures sont adaptées de Du et al. (Du et al., 2007).	33

Figure 1.7 : (a) Cellule à flux traversant dont les compartiments sont séparés par de la laine de verre et des billes de verre, d'après (Jang et al., 2004). (b) Même principe que (a) dans un réacteur rectangulaire sans barrière physique entre les deux compartiments, d'après (Tartakovsky and Guiot). (c) Cellule s'apparentant à une configuration double-chambre classique avec membrane, mais dont l'anolyte est pompé vers le compartiment cathodique, d'après (Freguia et al., 2008). Les schémas (a) et (b) sont adaptés de Du. et al. (Du et al., 2007). Le schéma (c) est l'original tiré de (Freguia et al., 2008).....	34
Figure 1.8 : Empilement de 6 cellules à lit granulaire, d'après (Aelterman et al., 2006). Empilement de deux cellules d'après (Oh and Logan, 2007). (c) PCM en série d'après (Zhuang et al., 2012) PCM constructale à quatre canaux en parallèle (présente étude).....	35
Figure 2.1 : (a) Schéma du montage pour mesurer la tension (b) Exemple de courbe ECELL =f(t)	45
Figure 2.2 : (a) Schéma du montage pour une mesure de voltamétrie cyclique anodique ; (b) Exemples de voltamogrammes pour différentes vitesses de balayage et cinétiques de réaction. EpR et EpO sont respectivement les valeurs du potentiel du pic de réduction et d'oxydation. La valeur moyenne (EpR-EpO)/2 est constante : il s'agit du potentiel d'équilibre de Nernst E0' de la réaction : plus il est faible, plus l'anode est considérée comme efficace. iL est le courant catalytique limite que peut produire l'anode.....	46
Figure 2.3 : (a) schéma du montage pour la mesure ; (b) exemple de courbe de polarisation (tension et puissance en fonction du courant) : la puissance le du produit de Ecell par i.....	47
Figure 2.4: Illustration du principe des courants internes (ici, diffusion de matière organique vers la cathode) aboutissant à un potentiel d'abandon mixte.	48
Figure 2.5: Schéma du montage pour les mesures d'impédance de l'anode (a), de la cathode (b), de la cellule (c).....	51
Figure 2.6: Exemple de diagrammes de Nyquist (a) et de Bode (b) et (c) ainsi que d'un circuit électrique équivalent correspondant à l'allure des signaux. Les courbes et ce circuit équivalent sont typiques d'une cellule électrochimique contrôlée par la cinétique et la diffusion.	53
Figure 2.7: Représentation schématique des différentes interfaces entre l'électrode (cathode) et l'électrolyte et leurs propriétés électriques (circuit équivalent en bas). CDL : capacité de double-couche ; RP : résistance de polarisation ; RCT : résistance au transfert de charge ; W : Element Warburg, prenant en compte le phénomène de diffusion ; RS : Résistance série.....	55
Figure 2.8 : Illustration de l'existence d'une interaction entre les facteurs A et B : l'effet du passage de A=1 à A=2 sur la réponse du système dépend du niveau du facteur B.	59
Figure 2.9 : Table de Tagushi L8 27 permettant d'étudier jusqu'à 7 facteurs de deux niveaux avec 8 essais.....	60
Figure 2.10 : Calcul de l'effet du facteur température sur le temps de cuisson du cassoulet. .	62
Figure 2.11 : Calcul de l'effet du facteur masse sur le temps de cuisson du cassoulet.	62

Figure 2.12 : Calcul de l'effet de l'interaction température*masse sur le temps de cuisson du cassoulet	62
Figure 2.13 : Solutions envisageables pour relier un canal d'amenée de fluide à quatre canaux parallèles.....	63
Figure 3.1 : Photographie en microscopie électronique à balayage du CVR commercial Goodfellow 24 pores/cm observées à grossissement 50 x (a) et 500 x (b). Le biofilm est amené à se développer sur la surface des tiges de carbone enchevêtrées.	69
Figure 3.2 : Schéma de principe du prototype PCMF à oxygénation du catholyte in situ.	71
Figure 3.3 : Évolution de la densité de puissance de PCMF au cours du temps. Les flèches verticales (↓) indiquent le démarrage d'un nouveau cycles batch (M9 + acétate 17 mM). Le valeurs de résistance en haut correspondent à la valeur de $REXT = RINT$ mesurée sur les courbes de polarisation (marques (a) à (f)).....	75
Figure 3.4 : Courbe de polarisation en tension (a) et densité de puissance (b) à différents stades de fonctionnement de PCMF. Les puces pleines correspondent à la première phase de croissance, les puces vides correspondent à la deuxième colonisation, après l'épisode de famine.	77
Figure 3.5 : Évolution de la puissance maximale, du courant de court-circuit et de la résistance interne au cours du temps.	78
Figure 3.6 : Vue en microscopie électronique à balayage de l'anode avant (a) et après (b), (c) et (d) sept mois de fonctionnement de la PCMF. On constate un certain colmatage de la porosité sur le cliché (b). Les photographies (c) et (d) prises à plus fort grossissement permettent d'observer la structure du biofilm. (c) levures sur un filament de carbone vitreux et (d) bactéries en forme de coque attachées sur une levure.	78
Figure 3.7 : (a) Évolution des potentiels d'anode et de cathode au cours d'un balayage en tension de la pile (jour 108). (b) Représentation de Tafel des points de mesure.....	84
Figure 3.8 : Diagrammes de Bode (a) et (b) et de Nyquist (c) de l'impédance de l'anode, de la cathode et de la pile globale. (d) Circuits équivalents ajustés sur les spectres de la pile globale et de l'anode (α) et sur le spectre de la cathode (β).....	86
Figure 3.9 : Schéma du prototype PCMA2 (a) et vue en coupe de la conception de la cathode à air (b).	89
Figure 3.10 : Evolution des potentiels d'anode et de cathode des réacteurs PCMF et PCMA2 au cours d'un balayage en tension de la pile. PCMF : $REXT$ varié manuellement par pas de 100 Ω entre 0 et 2,5 k Ω chaque 5 minutes. PCMA2 : tension de pile imposée par pas de 10 mV entre 0 et 0,45 V chaque 20 secondes.	91

Figure 3.11 : Courbe de polarisation des réacteurs PCMF et PCMA2. PCMF : REXT varié manuellement par pas de 100 Ω entre 0 et 2,5 kΩ chaque 5 minutes. PCMA2 : tension de pile imposée par paliers de 10 mV entre 0 et 0,45 V chaque 20 secondes.	92
Figure 3.12 : Voltammétrie cyclique réalisée sur l'anode de PCMA2 (+0,230 à -0,370 V/ENH par paliers de 10 mV stabilisés pendant 20 secondes). jL PCMF est obtenu par polarisation à 0V pendant 1h.	93
Figure 3.13 : Droites de Tafel cathodiques (en pointillé) associées à PCMF et PCMA2. L'équation de la droite nous permet de calculer les coefficients β et j_0.	93
Figure 3.14 : spectres d'impédance obtenus sur les deux types de cathodes. (a) représentation de Nyquist ; (b) diagramme de phase ; (c) circuits équivalents ajustés.	95
Figure 3.15 : Principales dimensions des compartiments du réacteur constructal : les canaux de 8 mm de profondeur, où sont placés les électrodes, sont représentés en gris. Ailleurs, au sein des distributeurs et collecteurs, (en noir sur la figure) la profondeur est de 5 mm.	98
Figure 3.16 : Disposition de la membrane et du joint caoutchouc pour assurer l'échange de protons et l'étanchéité du système.	99
Figure 3.17 : Mode de connexion du CVR au collecteur de courant.	99
Figure 3.18: Schéma de montage de PCMX : les deux électrodes sont séparées par une épaisseur d'électrolyte circulant et la membrane.	100
Figure 3.19 : Schéma d'instrumentation PCMX (gauche) et photographie du prototype en fonctionnement au laboratoire (droite).	101
Figure 3.20 : Schéma du montage pour l'ensemencement de PCMX.	103
Figure 3.21 : Evolution de la densité de puissance délivrée par PCMX au cours des 40 premiers jours de fonctionnement. Le temps 0 correspond à l'ensemencement. Les flèches (\downarrow) indiquent le début d'un nouveau batch par renouvellement des électrolytes ([acétate] = 24,4 mM). Les résistances renseignées en haut du graphique correspondent (sauf les deux premières) à REXT = RINT déterminées lors des analyses électrochimiques marquées (a), (b) et (c).	104
Figure 3.22 : Courbes de polarisation en tension et puissance de PCMX à différentes dates. La densité de courant en abscisse est rapportée à l'aire de la cathode.	106
Figure 3.23 : Evolution de la puissance maximale, de la densité de courant en court-circuit et de la résistance interne au cours du temps. Le paramètre ROPT correspond à la résistance interne du réacteur à PMAX.	107
Figure 3.24 : schéma hydraulique de l'installation	111
Figure 3.25 : Évolution de la densité de puissance des réacteurs C1 et C2. Les flèches verticales signalent le renouvellement de l'anolyte. Les voltamogrammes présentés en Figure 3.26 sont réalisés aux jours 22 et 23 (étoiles).	112

Figure 3.26 : Courbes de polarisation de PCMC1, PCMC2 et PCMX	113
Figure 4.1: Vue schématique (a) et photographie (b) du prototype utilisé.	120
Figure 4.2: schéma de la connexion entre le CVR anodique et le collecteur de courant en titane	122
Figure 4.3 : Conception de la cathode à air par Paxitech (a) photographie de face de la face active (b) vue en coupe transversale : la face active de l'électrode est à gauche, celle exposée à l'air est à droite.	123
Figure 4.4 : vitesse de croissance des bactéries méthanogènes psychrophiles, mésophiles et thermophiles en fonction de la température (adapté de Lettinga et al. (Lettinga, 2001).)....	125
Figure 4.5 : (a) Profil de température typique d'une cinétique de réaction enzymatique/biologique. La cinétique admet un optimum en température. En deçà, la cinétique enzymatique suit une loi d'Arrhenius ; au delà de cette température critique, l'enzyme se dénature. (b) Représentation graphique d'une cinétique d'Arrhenius et d'une cinétique linéaire et de l'écart absolu entre ces deux modèles.....	126
Figure 4.6 : Pouvoir tampon de l'eau usée primaire de la station du Bourget-du-Lac en fonction du pH : on réalise un titrage pHmétrique de l'eau usée par HCl 0,01 M (pH initial = 7,35).....	128
Figure 4.7 : Évolution de la concentration en acétate de l'anolyte au cours du temps pour un cycle de fonctionnement avec [TAMP] = 8mM, DCOi = 800 mg.L-1 ([acétate]0 = 1,17 g.L-1) et $\sigma = 5 \text{ mS.cm}^{-1}$ (prototype A2) . L'acétate est dosé quotidiennement par CPG. On peut ajuster un modèle décroissant exponentiel comme décrit par Picioreanu et al. (Picioreanu et al., 2008).	130
Figure 4.8 : Extrait de la norme OCDE 7827-2010 (OCDE, 2010) pour la détermination de DCO théorique d'un composé.	131
Figure 4.9 : Méthode de détermination de jL.....	135
Figure 4.10 : Méthodes de détermination de jCC , PMAX et RINT.....	136
Figure 4.11 : Planning journalier des mesures.....	137
Figure 4.12 : Exemple de graphique des effets illustrant l'effet de la température sur la tension de la cellule sous 1 k Ω	140
Figure 4.13 : Capture d'écran du logiciel Ellipse2012 montrant la table des alias du plan de Tagushi : on s'aperçoit que les interactions sont systématiquement doublées dans les colonnes 2, 4 et 6. Ce caractère explique le facteur de résolution IV du plan	145
Figure 4.14 : Graphique des effets des facteurs et des interactions sur la réponse PMAX. Le facteur s correspond à la conductivité σ	145

- Figure 4.15 : Graphique des interactions sur la puissance maximale. Les interactions significatives sont encadrées. Le facteur nommé s correspond à la conductivité σ 146
- Figure 4.16 : Graphique des effets des facteurs et leurs interactions sur la réponse RINT. Le facteur s correspond à la conductivité σ 147
- Figure 4.17 : graphique des interactions sur la réponse RINT. Les interactions significatives sont encadrées. Le facteur s correspond à la conductivité σ 147
- Figure 4.18 : spectres d'impédance de l'anode (a), de la cathode (b) et de la pile (c) représentés sous le format de Nyquist pour les huit combinaisons du plan d'expérience. Les points correspondent aux mesures expérimentales. Les lignes correspondent aux spectres des circuits équivalent ajustés. 149
- Figure 4.19 : Circuits équivalents retenus pour modéliser les spectres d'impédance de l'anode, la cathode et la pile.
Les éléments correspondent à des résistances, associées à leurs valeurs R_{sj} ou R_{ij} (Ω). Les éléments correspondent à des éléments à phase constante, associés aux valeurs Y_{0ij} (F.sN-1) et N_{ij} (sans dimension). 150
- Figure 4.20 : Circuit équivalent pour l'impédance d'une électrode couverte d'une couche poreuse, d'après Dominguez-Benetton et al (Dominguez-Benetton et al., 2012). R_e : résistance de l'électrolyte, R_{cp} : résistance de la couche poreuse, Q_{cp} : capacité associée à la couche poreuse, Q_{dc} : capacité associée à la double-couche électrique, Z_f : élément de diffusion finie. 157
- Figure 4.21 : Graphique des effets des facteurs et des interactions sur la réponse PMAX. 159
- Figure 4.22 : Deux spécifications de cathode à air conçues par Paxitech. La face active de l'électrode est sur le côté gauche, la face exposée à l'air est à droite. 164
- Figure 4.23 : Schéma de montage du réacteur équipé de 32 cm² de cathode (16 cm² de chaque côté). 165
- Figure 4.24 : Évolution du potentiel des deux piles sous 1 k Ω au cours du temps. 167
- Figure 4.25 : Voltamogramme anodique obtenu par voltammétrie cyclique sur le réacteur à CVR brut (a) et CVR oxydé (b). Entre parenthèse : combinaison du plan d'expérience pour laquelle la mesure est réalisée. 169
- Figure 4.26 : Courbe chronoampérométrique du CVR oxydé polarisé à 0V/ENH (combinaison 8). 170
- Figure 4.27 : Spectre d'impédance en représentation de Nyquist (a) et diagramme de phase (b) du CVRBRUT et du CVROXYDÉ obtenus pour les combinaisons 1 et 8 respectivement. La courbe continue symbolise le modèle de circuit équivalent ajusté sur les points expérimentaux. 171
- Figure 4.28 : Circuits équivalents et valeurs ajustées sur les spectres anodiques

du CVRBRUT (indice B, combinaison n°1) et du CVROXYDÉ (indice OX, combinaison n°8).	171
Figure 4.29 : Courbe de voltampérométrie cyclique opérée sur les deux types de cathode. Le potentiel est balayé entre -0,17 et +1,30 V/ENH par paliers de 10 mV stabilisés pendant 10 secondes.	173
Figure 4.30 : Spectres d'impédance des deux types de cathode en représentation de Nyquist (a) et diagramme de phase (b). La courbe continue symbolise le modèle de circuit équivalent ajusté sur les points expérimentaux.	173
Figure 4.31: Modèles de circuits équivalents ajustés aux spectres des deux types de cathode	174

Index des Tableaux

Tableau 2.1: Valeurs des potentiels d'équilibre théorique de l'anode et de la cathode en fonction du pH et de la concentration d'oxygène à la cathode. Le pH est un paramètre très sensible sur les potentiels d'équilibres. L'influence de la concentration en acétate et en carbonate sur le potentiel d'équilibre de l'anode apparaît largement négligeable devant le pH sur la gamme considérée (1 - 20 mM). a :O ₂ dissous en concentration à saturation pour une cathode aqueuse ; b : pression partielle d'O ₂ dans l'atmosphère pour une cathode à air.	41
Tableau 2.2: Liste des éléments utilisés pour la modélisation des circuits équivalents.	53
Tableau 2.3 : Table d'alias associée au plan L8 27 : la table d'alias indique sur quelle colonne se situeront les interactions entre les sept facteurs testés.	61
Tableau 3.1: Principales caractéristiques de dimensionnement du prototype PCMF.	71
Tableau 3.2 : Récapitulatif des performances optimales mesurées sur PCMF au jour 66. En considérant que la cathode est le facteur limitant du système, les paramètres surfaciques et volumiques sont calculés par rapport à l'aire de la cathode (81,6 cm ²) et son volume (2,18 cm ³).	74
Tableau 3.3 : Liste des réactions thermodynamiquement favorables pouvant participer à l'établissement d'un potentiel d'abandon mixte de la cathode.	82
Tableau 3.4 : valeur des paramètres de modélisation des circuits équivalents ajustés aux spectres d'impédance de l'anode, de la cathode et du système global. Les aires considérées sont celles de l'anode pour le circuit anodique et de la cathode pour les spectres cathodiques et de la cellule globale.	88
Tableau 3.5 : Principales grandeurs d'intérêts du prototype PCMX.	101
Tableau 3.6 : Tableau comparatif des performances de PCMF et PCMX mesurées en conditions identiques.	108

Tableau 4.1 : Liste (non exhaustive) des facteurs ayant une influence avérée ou supposée sur le fonctionnement d'une pile microbienne.	118
Tableau 4.2: Dimensions des trois prototypes A1, A2 et A3	120
Tableau 4.3 : Plan d'expérience des conditions opératoires physico-chimiques	133
Tableau 4.4 : Réponses électriques obtenues pour les huit combinaisons du plan d'expérience.	139
Tableau 4.5: Tableau des effets absolus de chaque paramètre sur les sept réponses du système. Les effets inférieurs à l'incertitude sur la réponse sont supprimés (cases blanches).	140
Tableau 4.6 : Table des effets par unité de facteur considérée : 1°C pour la température, 1 mM pour la concentration tampon, 100 mgO₂.L⁻¹ pour la DCO et 1 mS.cm⁻¹ pour la conductivité.	141
Tableau 4.7 : Valeur des paramètres des circuits équivalents ajustés aux spectres d'impédance de l'anode, de la cathode et de la pile pour les huit combinaisons du plan d'expérience. Les résultats encadrés en rouge indiquent des valeurs ajustées trop éloignées de la moyenne, susceptibles d'opérer une influence trop grande sur l'étude des effets.	152
Tableau 4.8 :Tableau des valeurs des paramètres d'impédances corrigées des valeurs discordantes (en gras italique).	153
Tableau 4.9 : Tableaux des effets des quatre facteurs sur leur intervalle complet sur les paramètres d'impédance. (a) tableau des effets bruts. (b) tableau des effets supérieurs au seuil d'incertitude de l'ajustement.	154
Tableau 4.10 : Tableau des effets significatifs par unité de facteur.	154
Tableau 4.11 : Coefficient de variation et de la série de donnée (cv) et incertitude relative sur la moyenne (ir) associée à chaque paramètre d'impédance anodique.	155
Tableau 4.12 : Coefficient de variation de la série de données (cv) et incertitude relative sur la moyenne (ir) associée à chaque paramètre d'impédance cathodique.	156
Tableau 4.13 : coefficient de variation de la série de données (cv) et incertitude relative sur la moyenne (ir) associée à chaque paramètre d'impédance de la pile.	158
Tableau 4.14 : Comparaison entre la moyenne générale des réponses électriques et la mesure sur la combinaison moyenne du plan d'expérience.	160
Tableau 4.15 : Comparaison entre la moyenne générale des réponses d'impédance et la mesure sur la combinaison moyenne du plan d'expérience.	160
Tableau 4.16 : Caractéristiques des anodes des prototypes B et B'.	163
Tableau 4.17 : Plan d'expérience retenu pour étudier l'effet de quatre facteurs matériels du	

réacteur. C : cathode sans catalyseur ; C + Pt : cathode chargée à 0,5mgPt.cm⁻² ;
 ACATHODE : aire de la cathode ; eNAFION : épaisseur de la membrane Nafion.....166

Tableau 4.18 : Tableau des résultats partiels des obtenus pour quatre combinaisons du plan
 d'expérience.....168

Tableau 1: Liste des références des instruments3

Tableau 2: Liste des références des matériels3

Tableau 3: Liste des références des logiciels.....4

Index des Réactions

Réaction 1.....38
 Réaction 2.....39
 Réaction 3.....39
 Réaction 4.....43

Index des Équations

Équation 1.....39
 Équation 2.....39
 Équation 3.....40
 Équation 4.....40
 Équation 5.....40
 Équation 6.....40
 Équation 7.....41
 Équation 8.....41
 Équation 9.....41
 Équation 10.....42
 Équation 11.....43
 Équation 12.....43
 Équation 13.....43
 Équation 14.....43
 Équation 15.....47
 Équation 16.....49
 Équation 17.....49
 Équation 18.....49
 Équation 19.....50
 Équation 20.....51
 Équation 21.....52
 Équation 22.....52
 Équation 23.....52

Équation 24.....	54
Équation 25.....	56
Équation 26.....	56
Équation 27.....	57
Équation 28.....	57
Équation 29.....	64
Équation 30.....	64
Équation 31.....	87
Équation 32.....	87
Équation 33.....	87
Équation 34.....	125
Équation 35.....	127
Équation 36.....	128
Équation 37.....	151
Équation 38.....	160

ANNEXES

SOMMAIRE DES ANNEXES

- **ANNEXE 1 :**
Références de instruments, matériels et logiciels utilisés.....C

- **ANNEXE 2 :**
Protocole d'analyse des AGV par CPG.....E

- **ANNEXE 3 :**
Résultats plan d'expérience facteurs physico-chimiques.....I

- **ANNEXE 4 :**
Résultats plan d'expérience facteurs matériels.....Z

ANNEXE 1 :

Références de instruments, matériels et logiciels utilisés

<u>MARQUE</u>	<u>Modèle</u>	<u>Fonction</u>	<u>Commentaires</u>
HACH	Lange DR 3900	Mesure DCO	
MERCK	Spectroquant TR 620	Incubateur tube DCO	<i>Programme 148°C pendant 2h.</i>
METLER	AJ 50	Balance de précision	<i>Sensibilité = 0,1 mg</i>
EUTECH INSTRUMENT	Ecosan pH6	Mesure de pH	
CONSORT	K912	Mesure de conductivité	<i>Sonde couplée conductivité/température</i>
PERKIN ELMER	Autosystem XL	Chromatographe Gaz	
WTB	Binder	Étuve 0-100°C	
MASTERFLEX	L/S	Pompe péristaltique	<i> Tubes Masterflex 9410-13 et Masterflex YO 6401-25</i>
KIKA-WERK	KS 500	Table d'agitation	<i>Réglée sur 100 t.min⁻¹</i>
METROHM	PGSTAT 128 N	Potentiostat/galvanostat	<i>Analyseur de fréquence FRA-2</i>

Tableau 1: Liste des références des instruments

<u>MATERIEL</u>	<u>FOURNISSEUR</u>	<u>Commentaires</u>
Électrode de référence Ag/AgCl REF-100	UNISENSE	<i>Micro-électrode sur-mesure à électrolyte stabilisé $E_{REF} = +230 \text{ mV}$ à 25°C</i>
Membrane Nafion N-117 Membrane Nafion NR-211	ION-POWER	<i>Épaisseur N-117 : 177,8 μm Épaisseur NR-211 : 25,4 μm</i>
Mousse de carbone vitreux réticulée	GOODFELLOW	<i>24 pores.cm⁻¹</i>
Cathode à air	PAXITECH	<i>Sur-mesure</i>

Tableau 2: Liste des références des matériels

<u>EDITEUR</u>	<u>Logiciel</u>	<u>Fonction</u>
BENCHLINK	DataLogger 3	<i>Chronopotentiométrie</i>
METROHM	Nova 1.7	<i>Voltamétrie cyclique, SIE</i>
SCRIBNER ASSOCIATES	ZView2 2.9c	<i>Modélisation circuit équivalent d'après données SIE</i>
SIMDI	Ellipse 2012	<i>Plan d'expérience : construction et analyse</i>
AZUR	AZUR 1.0	<i>Chromatogramme AGV</i>

Tableau 3: Liste des références des logiciels

ANNEXE 2 :

Protocole d'analyse des AGV par CPG



Mode opératoire de la GC PerkinElmer Autosystem XL

Ouvrir les vannes d'Air, d'hydrogène et d'azote, régler les manomètres sur 2bars.

Allumer l'appareil puis l'ordinateur.

Choisir la méthode 1, pour cela appuyer sur « méthode » puis choisir « setup » avec la flèche et « enter » puis valider le numéro 1 en appuyant sur « enter ».

Vérifier que la température de consigne du four est à 80°C, appuyer sur « oven prog », regarder la température du bas, si elle diffère de 80°C, la changer en tapant 80 puis « enter ». Faire de même avec l'injecteur, appuyer sur « inject prog » vérifier le 250°C, si ce n'est pas le cas la changer et valider avec « enter ». Il en va de même pour le détecteur avec une température de 275°C, pour la contrôler appuyer sur « detect control ».

Allumer le FID, pour cela ouvrir l'hydrogène à fond sur le GC (normalement il est ouvert), ne plus le toucher après cette opération. Maintenir l'interrupteur enfoncé à droite puis ouvrir la vanne d'air jusqu'à l'explosion du gaz.

Lancer le logiciel Azur sur l'ordinateur.

Préparer l'acquisition : Cliquer sur « instrument » puis « préparer acquisition sur » enfin choisir « autosystem » et « valider ». Remplir les champs, surtout bien mettre un volume injecté de 2µL. La méthode d'intégration doit avoir le nom suivant : AGV+EI-(date de l'étalonnage) la changer si besoin. Cliquer sur le bouton « play ».

Régler le débit du gaz vecteur (N2). Pour cela appuyer sur « carrier prog ». Le débit doit être de 7.5ml/min, ajuster au besoin avec la vanne d'azote.

Lorsque la GC affiche le message « ready », injecter la solution à analyser et appuyer sur « run ».

Une fois l'analyse terminée, pour accéder au chromatogramme, cliquer sur l'icône « analyse », ouvrir le chromatogramme voulu. Cliquer sur imprimer, choisir le mode « normalisation », valider l'imprimante « foxtab pdf » et enfin choisir le dossier et le nom du fichier pour le sauvegarder.



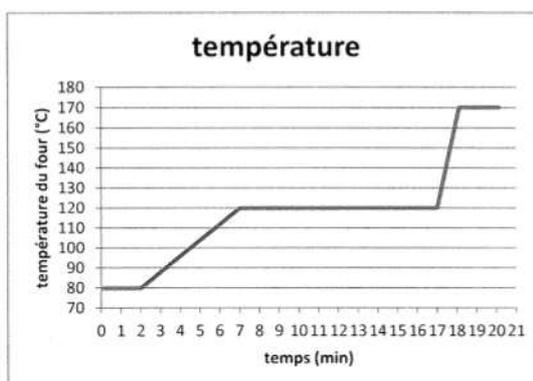


Courbes étalonnage AGV

Appareil : GC Autosystem XL Perkin Elmer

Conditions chromatographiques :

T1 : 80°C
 t1 : 2min
 R1 : 8°C/min
 T2 : 120°C
 t2 : 10min
 R2 : 45°C/min
 T3 : 170°C
 t3 : 2min
 T injecteur : 250°C
 T détecteur : 275°C
 Débit colonne : 7.5mL/min
 V injecté : 2µL
 Mode d'injection splitless



Colonne :

Modèle : capillaire
 Longueur : 15m
 Diamètre 0.53mm
 Epaisseur : 1.2µm
 Tmax : 250°C

oven prog

Inject prog

Detect control

Carrier prog

methode : AGV4 EI-(SIC112).



Polytech Anancy-Chambéry – Université de Savoie
 Campus Scientifique de Savoie Technolac
 73376 Le Bourget du Lac Cedex France
 Téléphone +33 (0) 4 79 75 94.18

Etalonnage AGV (5/6/2012)

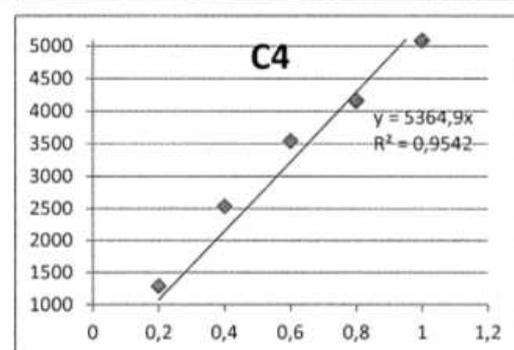
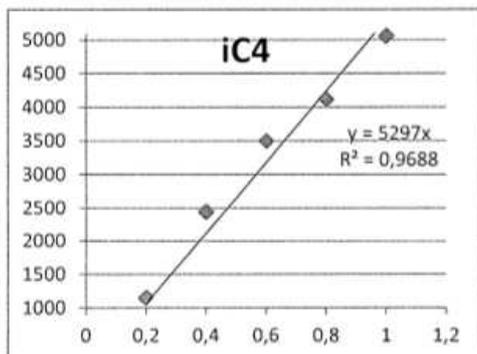
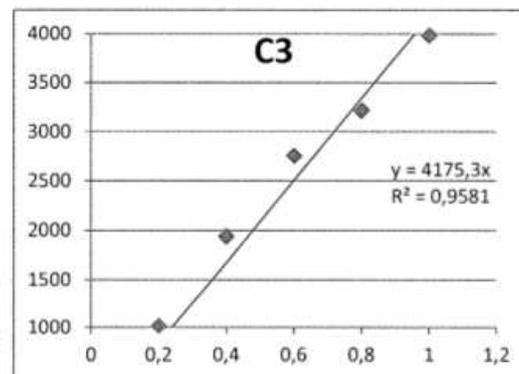
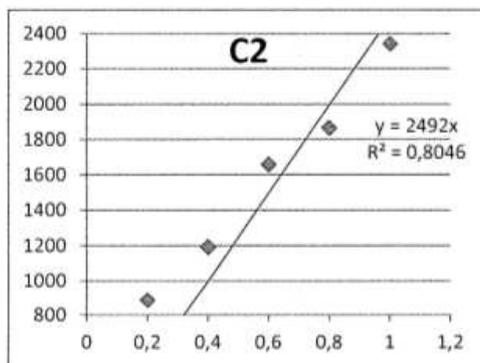
temps de rétention

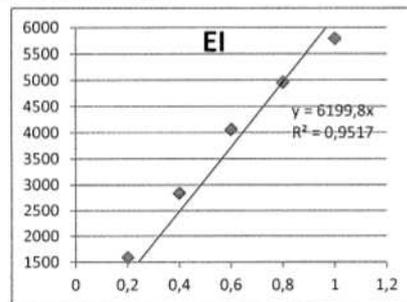
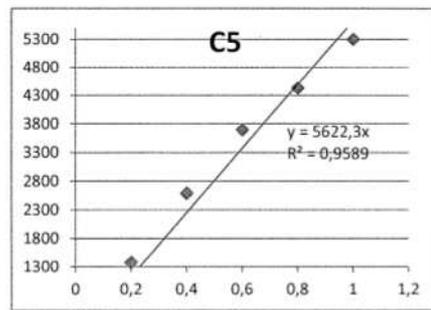
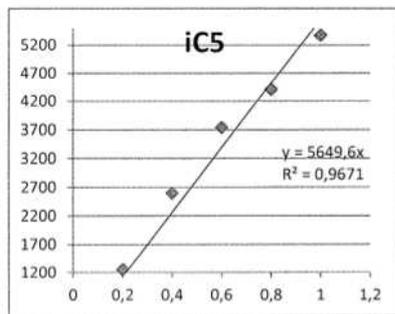
pic	0,2g/L	0,4g/L	0,6g/L	0,8g/L	1g/L	moyenne	écart %
C2	8,44	7,82	7,67	7,66	7,62	7,84	8
C3	10,25	9,44	9,23	9,18	9,21	9,46	9
iC4	10,82	9,98	9,75	9,74	9,78	10,01	8
C4	12,92	11,87	11,59	11,59	11,65	11,92	9
iC5	14,48	13,28	12,95	13,03	13,08	13,36	8
C5	17,63	16,62	16,22	16,32	16,42	16,64	6
EI	17,92	17,43	17,21	17,3	17,34	17,44	3

7

Air

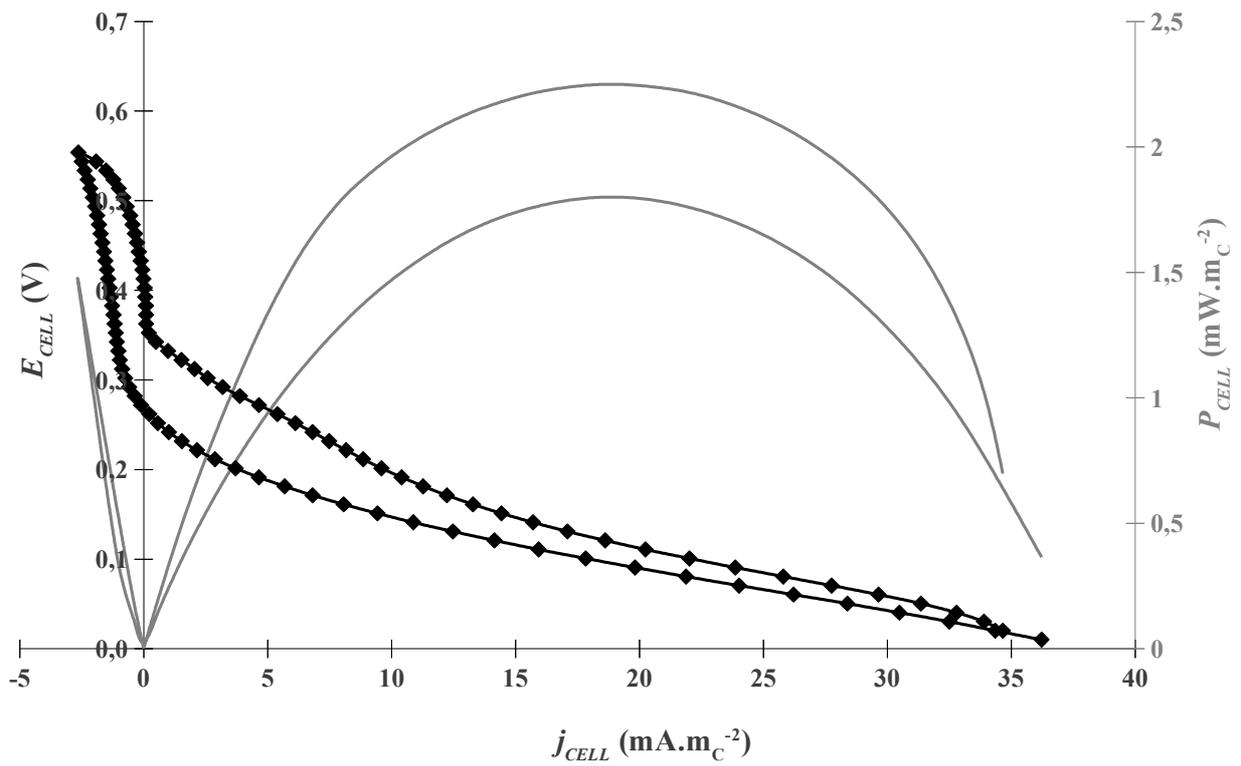
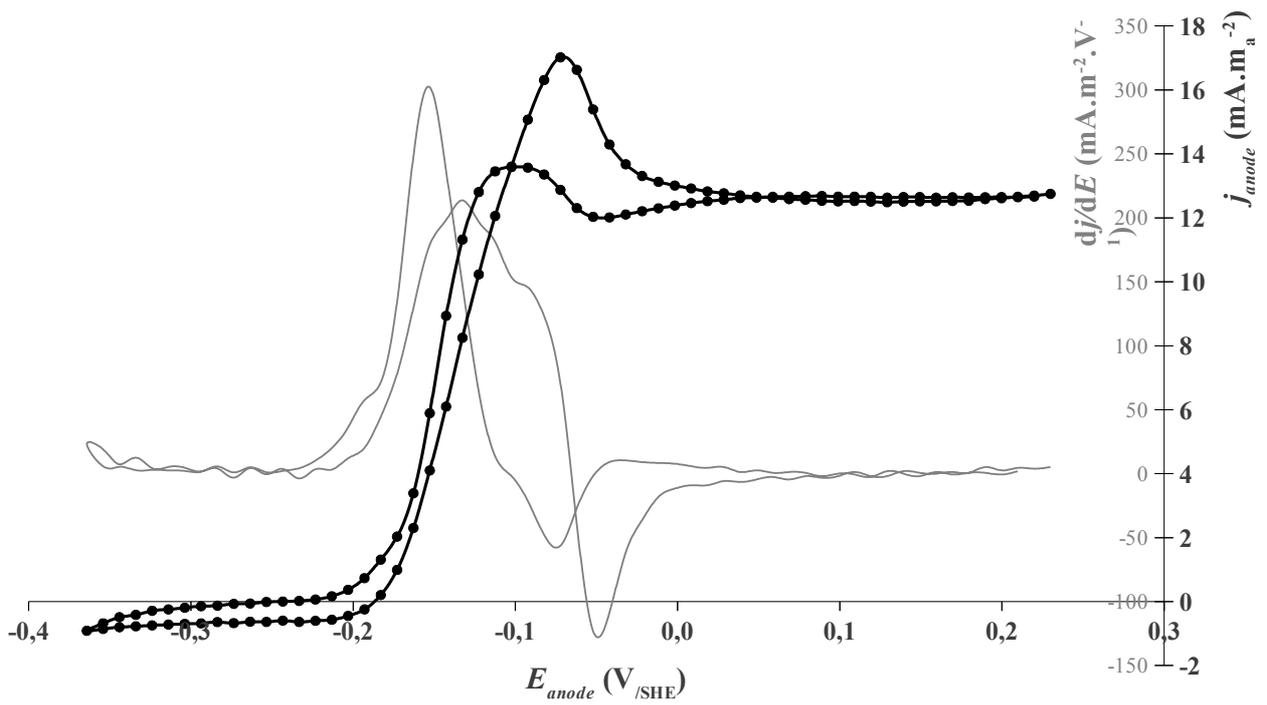
pic	0,2	0,4	0,6	0,8	1	g/L	coef directeur
C2	885,7	1192,63	1657,72	1864,69	2341,9		2492
C3	1015,92	1940,46	2753,43	3214,12	3983		4175,3
iC4	1148,25	2441,67	3496,02	4113,37	5058,8		5297
C4	1282,29	2534,79	3539,54	4153,93	5085,4		5364,9
iC5	1250,96	2595,05	3737,88	4408,01	5371,9		5649,6
C5	1376,54	2587,73	3692,31	4431,64	5297,9		5622,3
EI	1590,16	2839,35	4060,55	4953,31	5786,9		6199,8

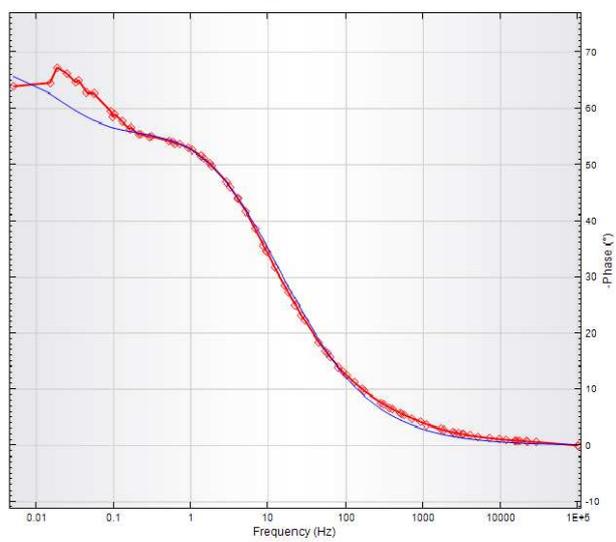
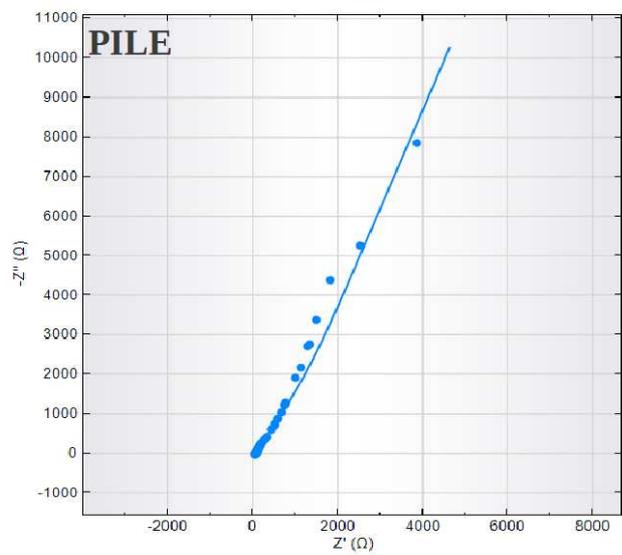
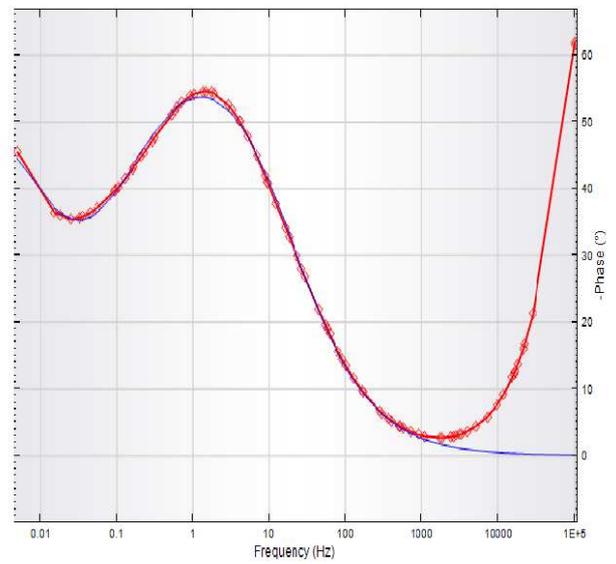
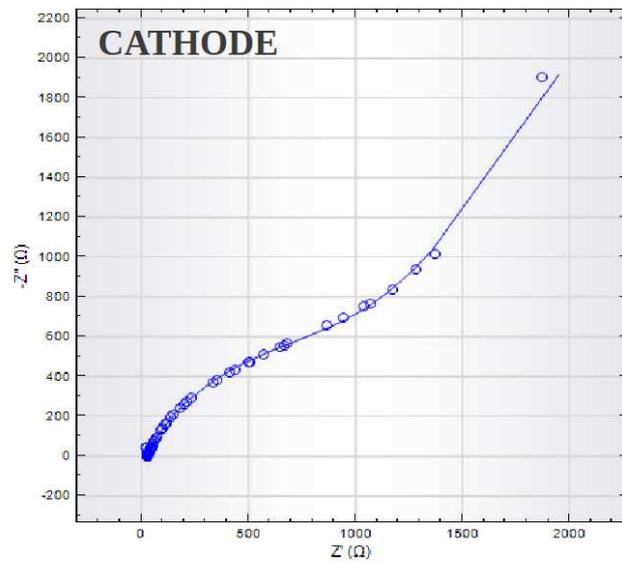
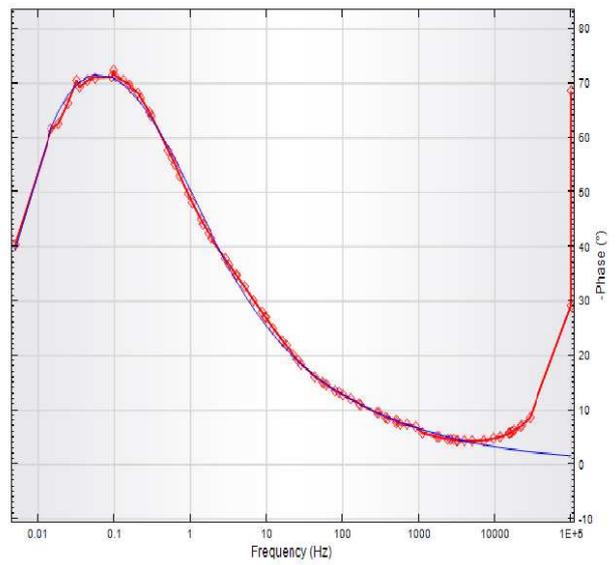
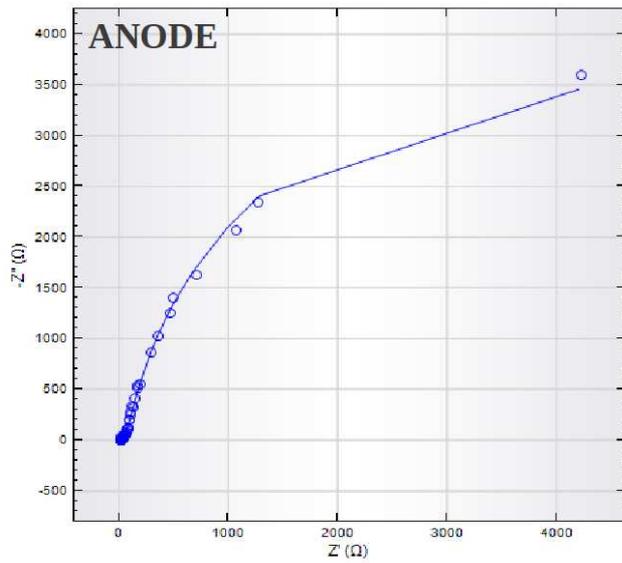


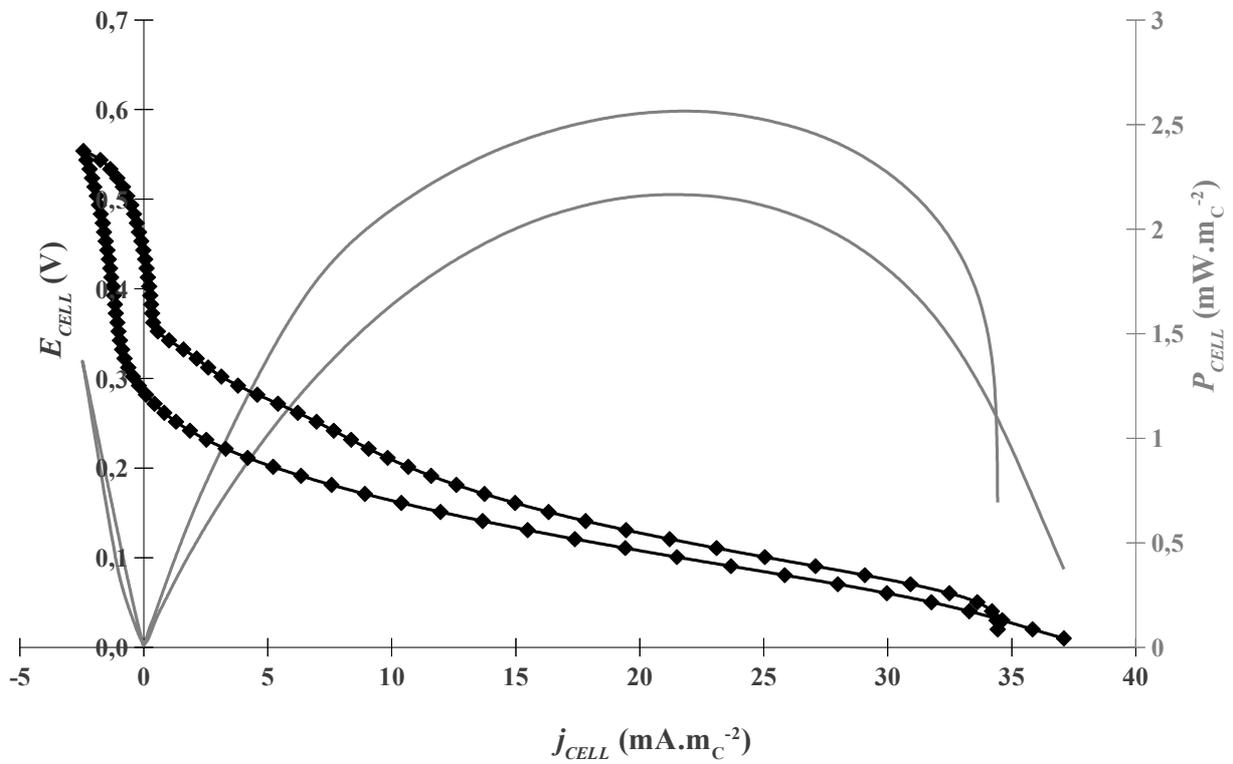
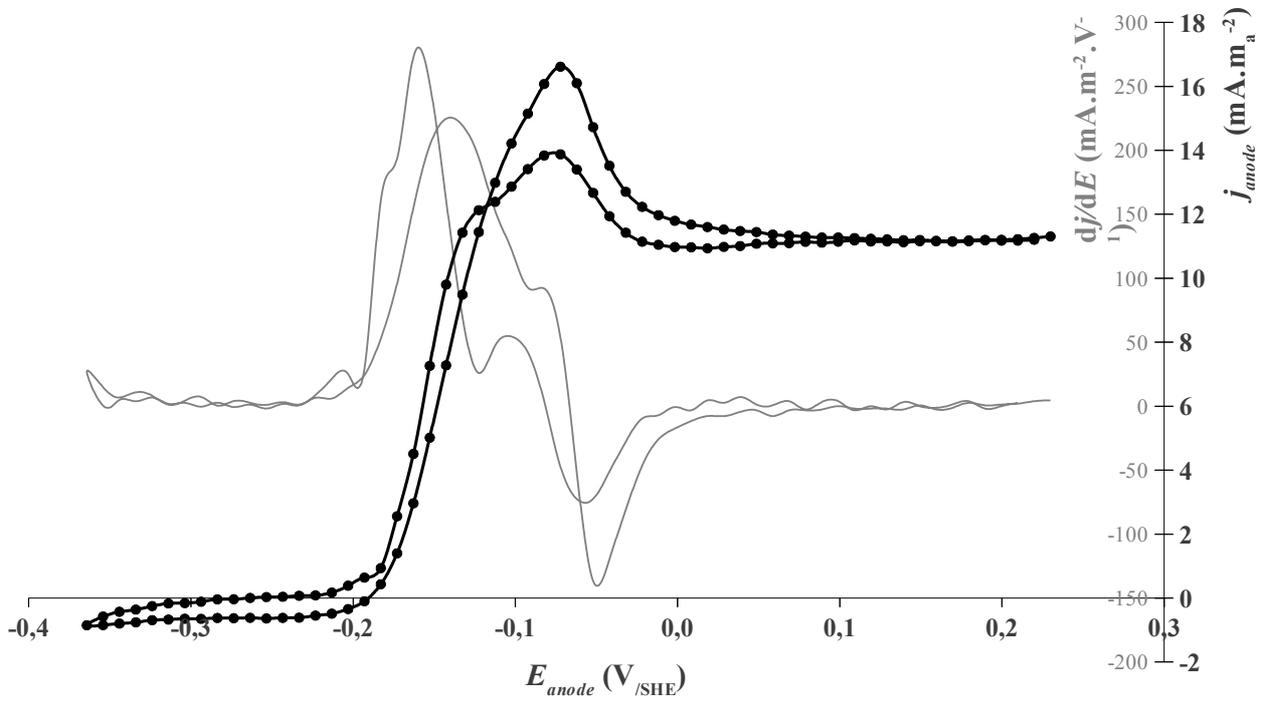


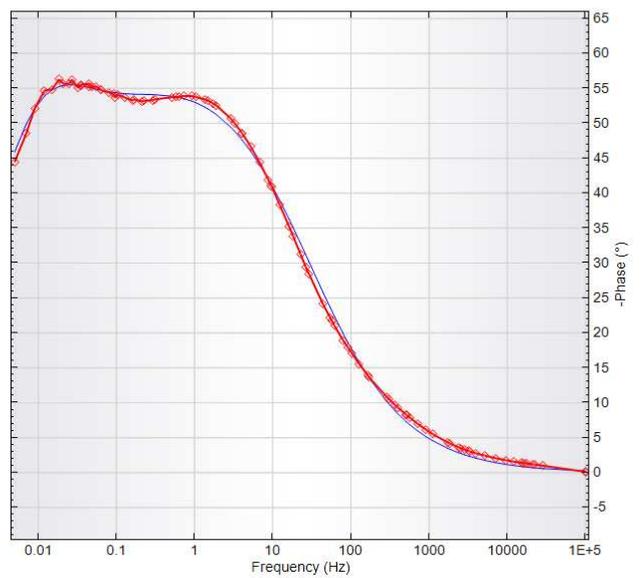
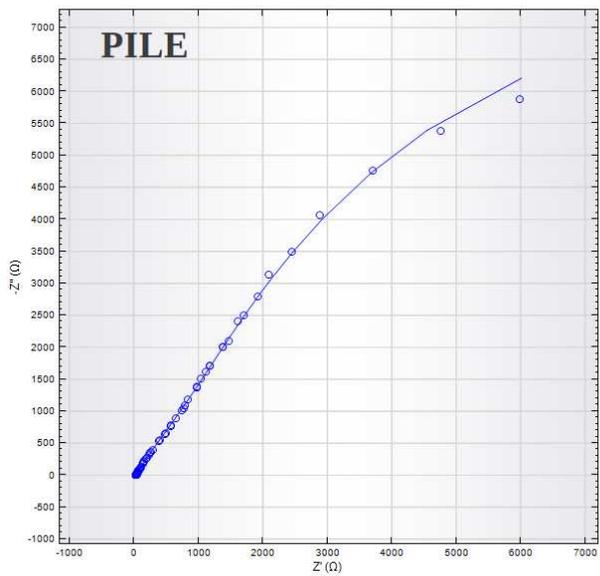
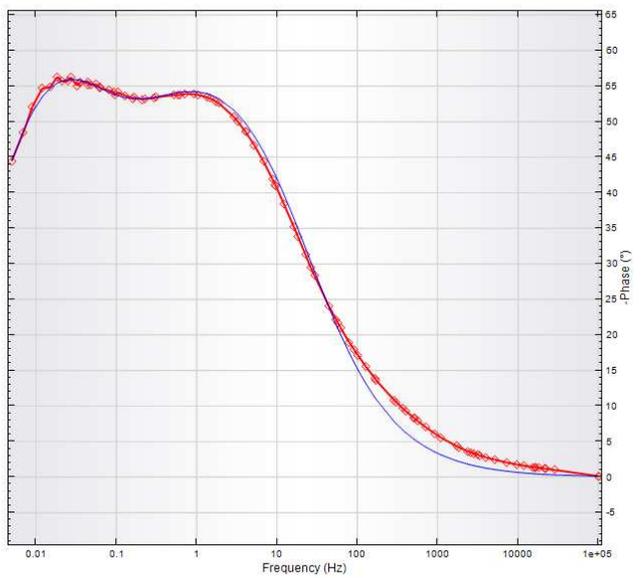
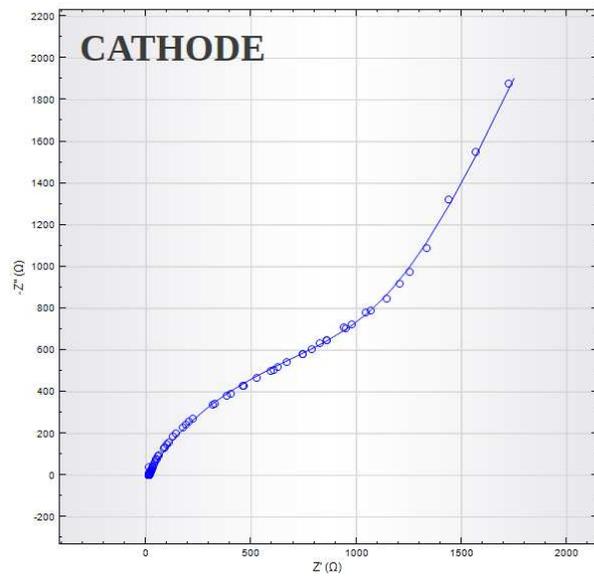
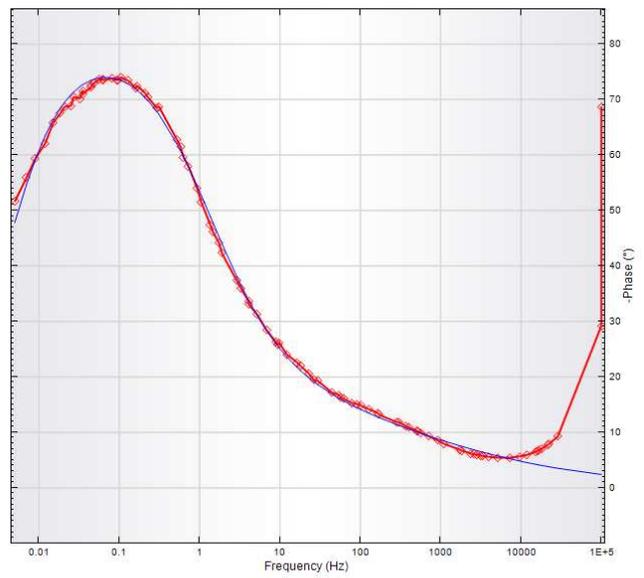
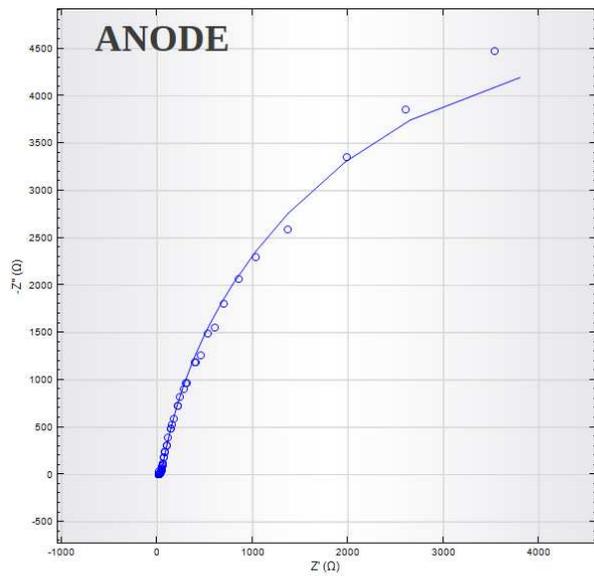
ANNEXE 3 :**Résultats plan d'expérience facteurs physico-
chimiques**

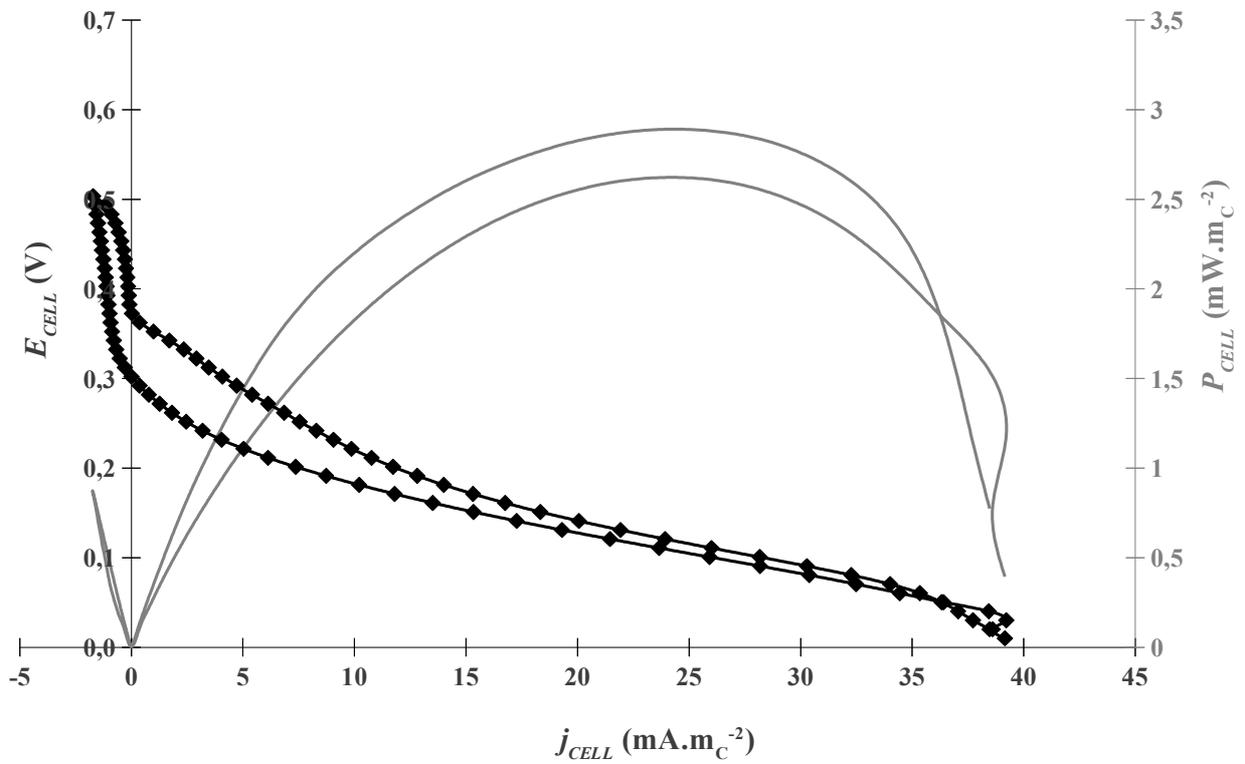
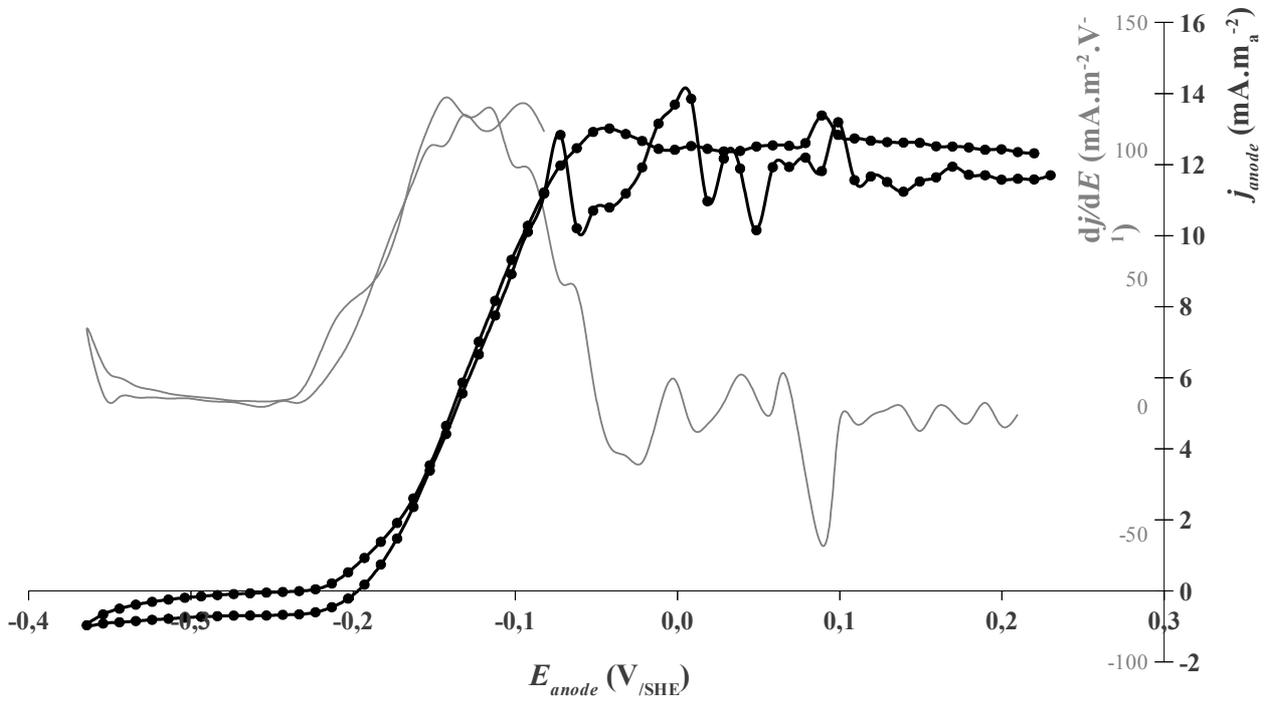
Combinaison 1 : 15°C / 4 mM / 400 mg_{DCO}/L / 2,5 mS/cm

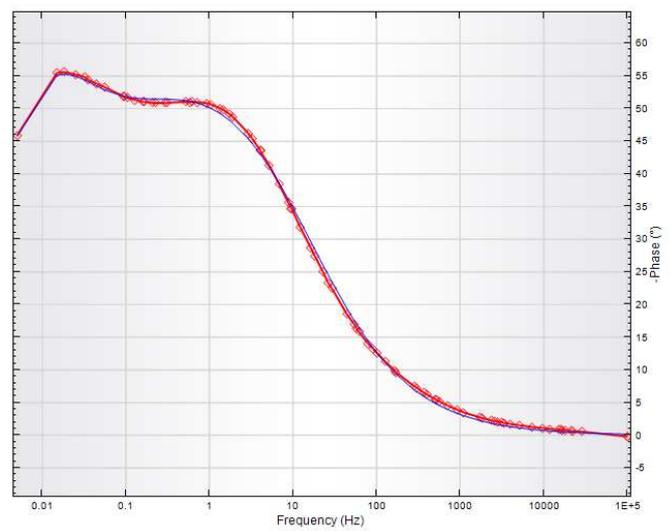
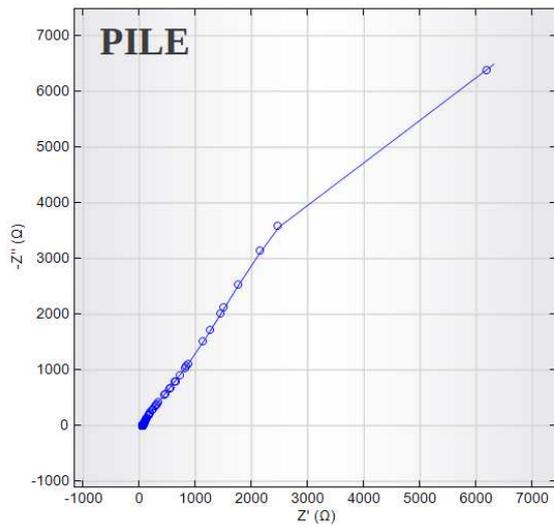
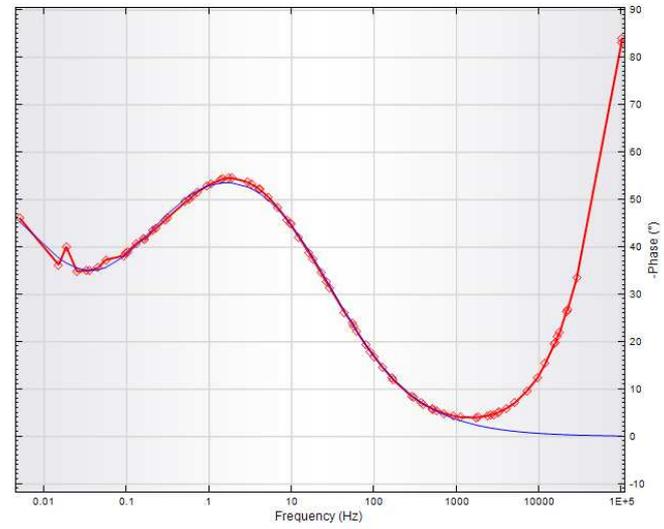
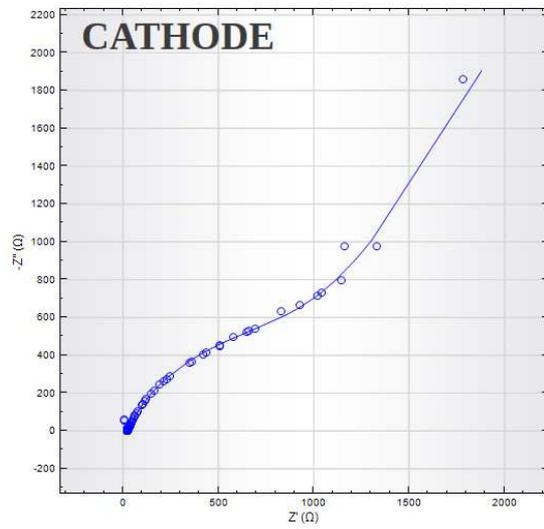
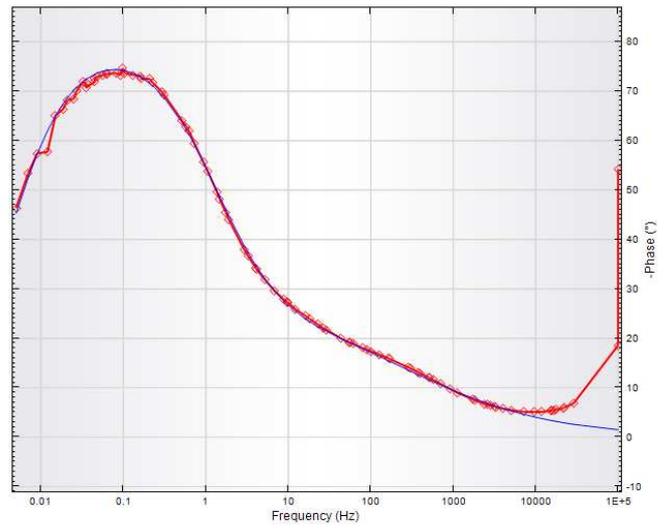
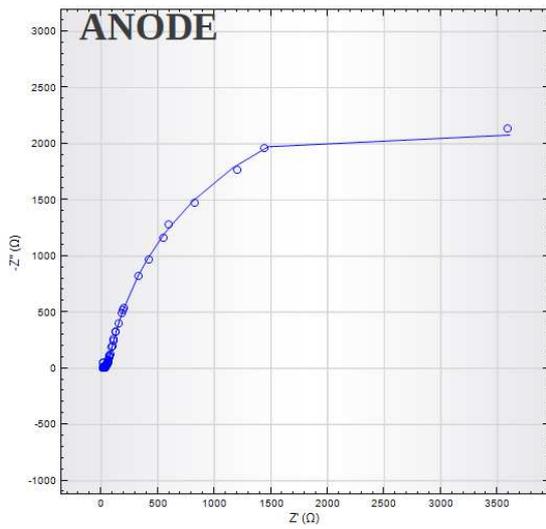


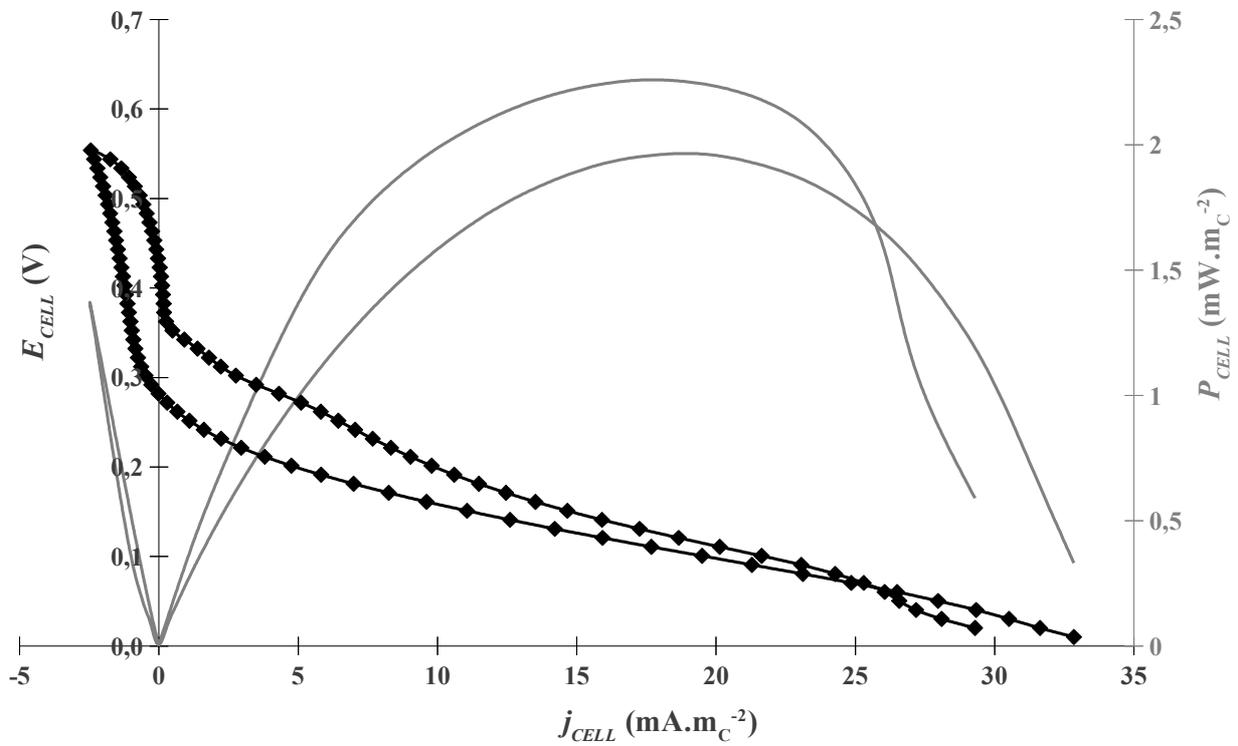
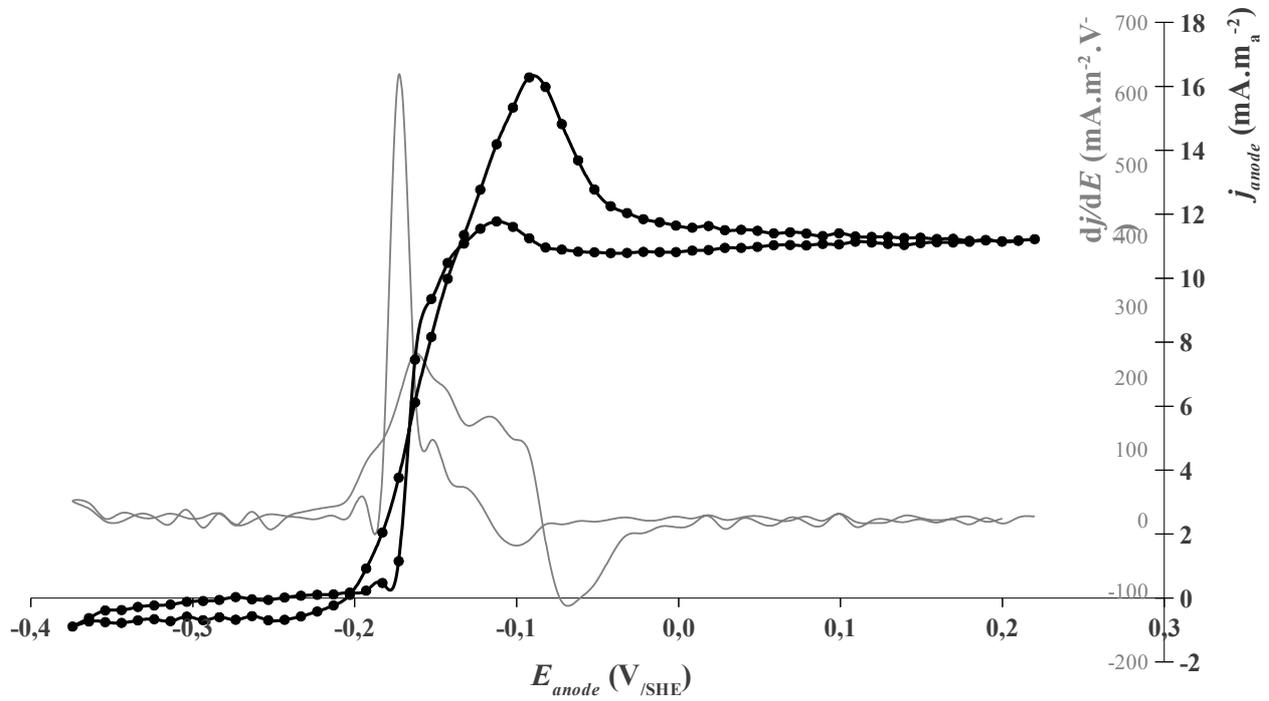


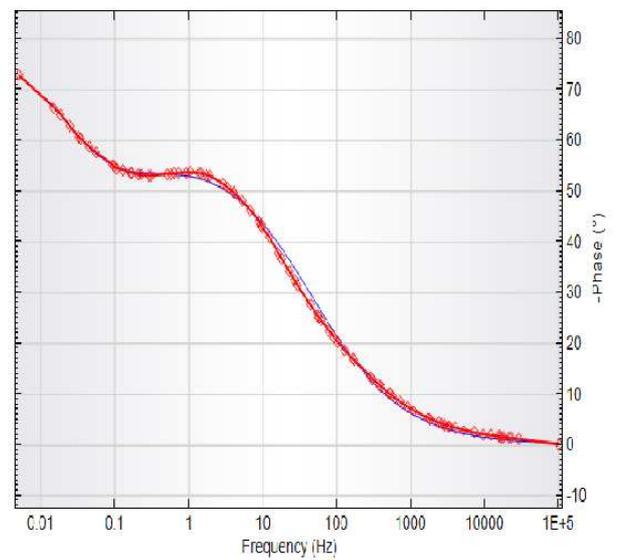
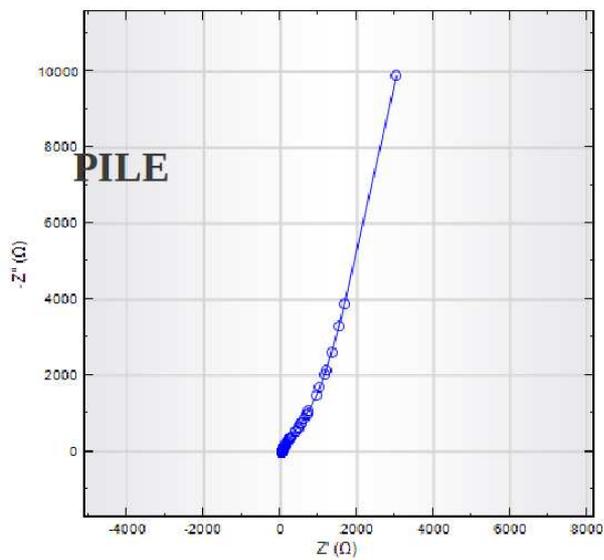
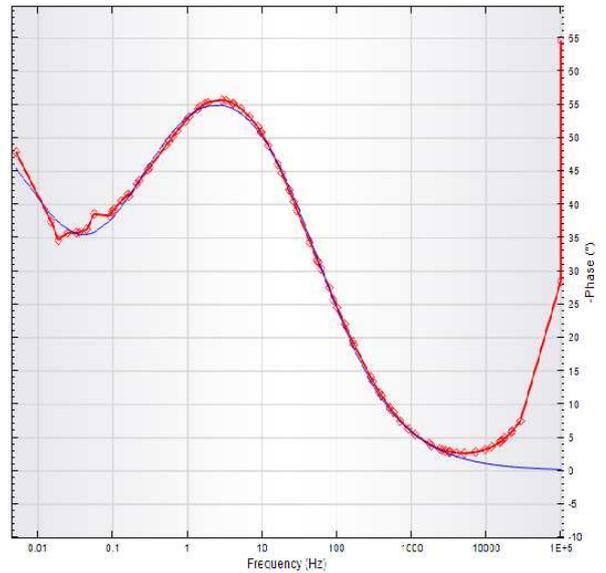
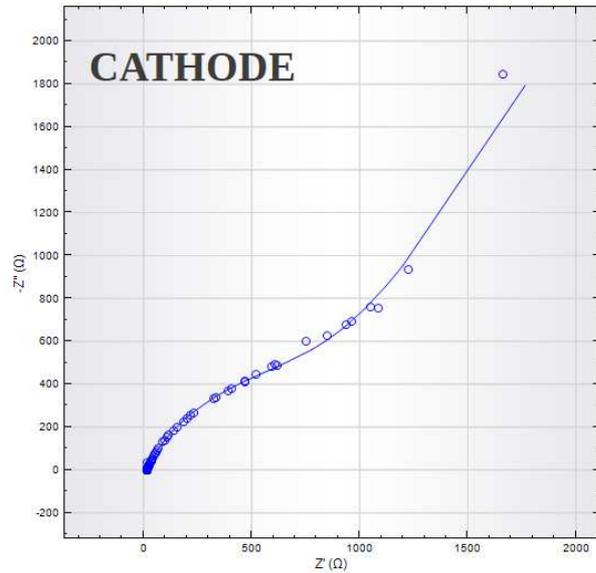
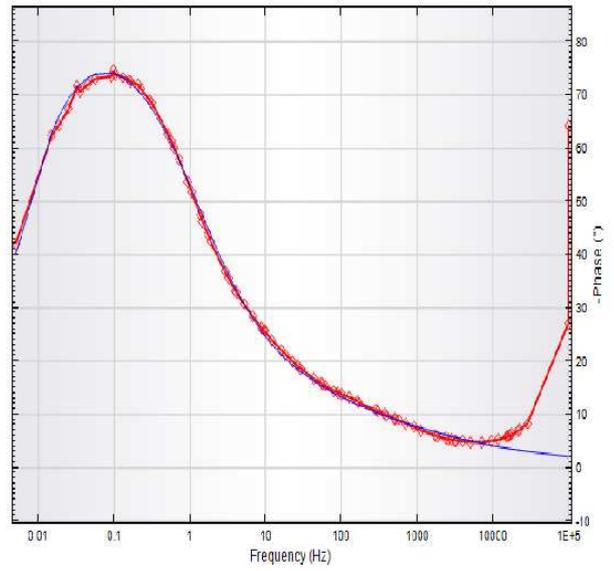
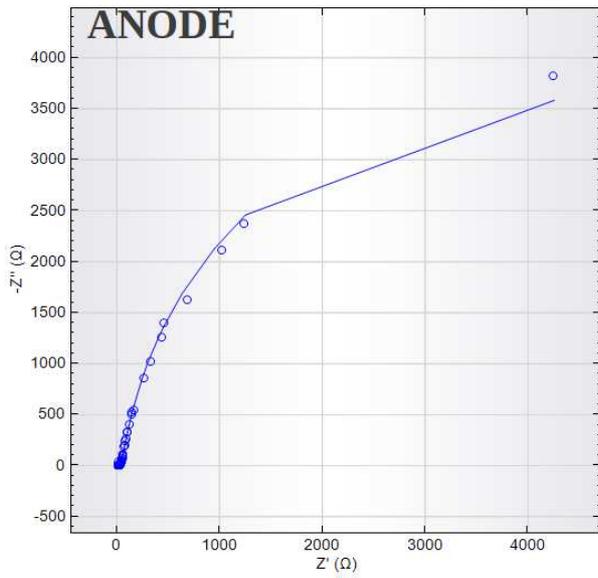
Combinaison 2 : 15°C / 4 mM / 800 mg_DCO/L / 5,0 mS/cm

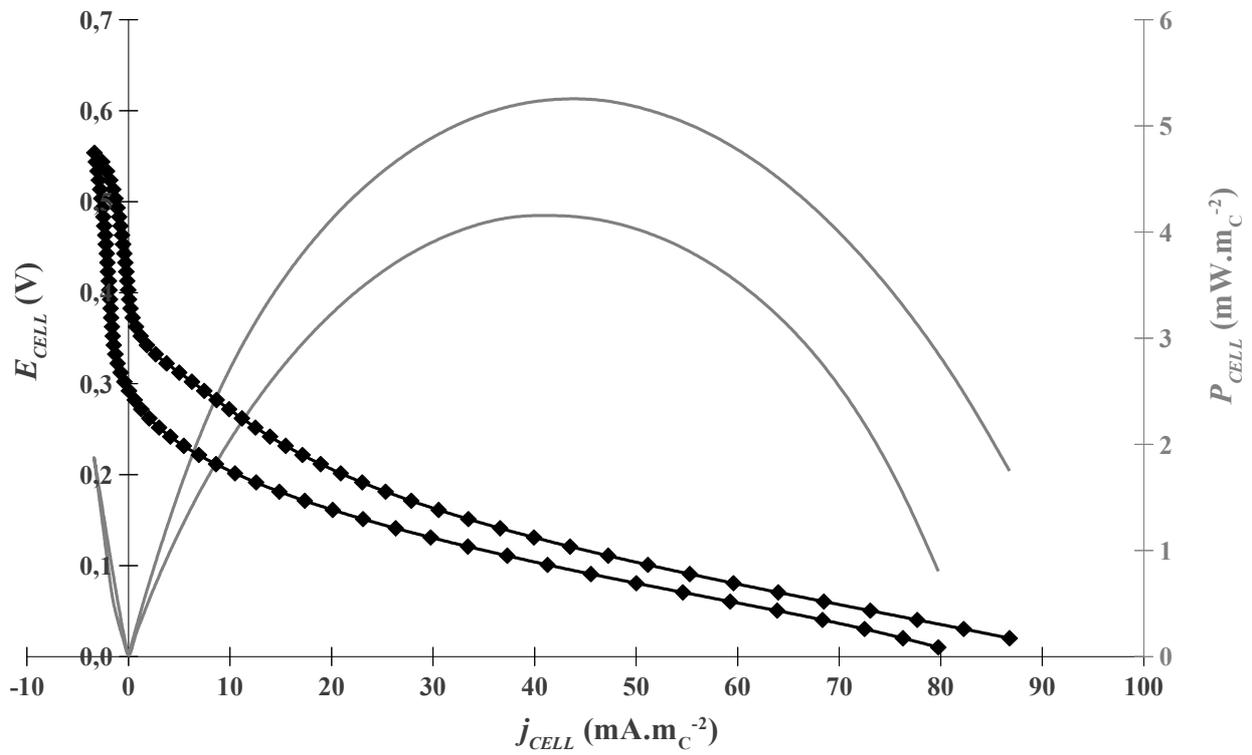
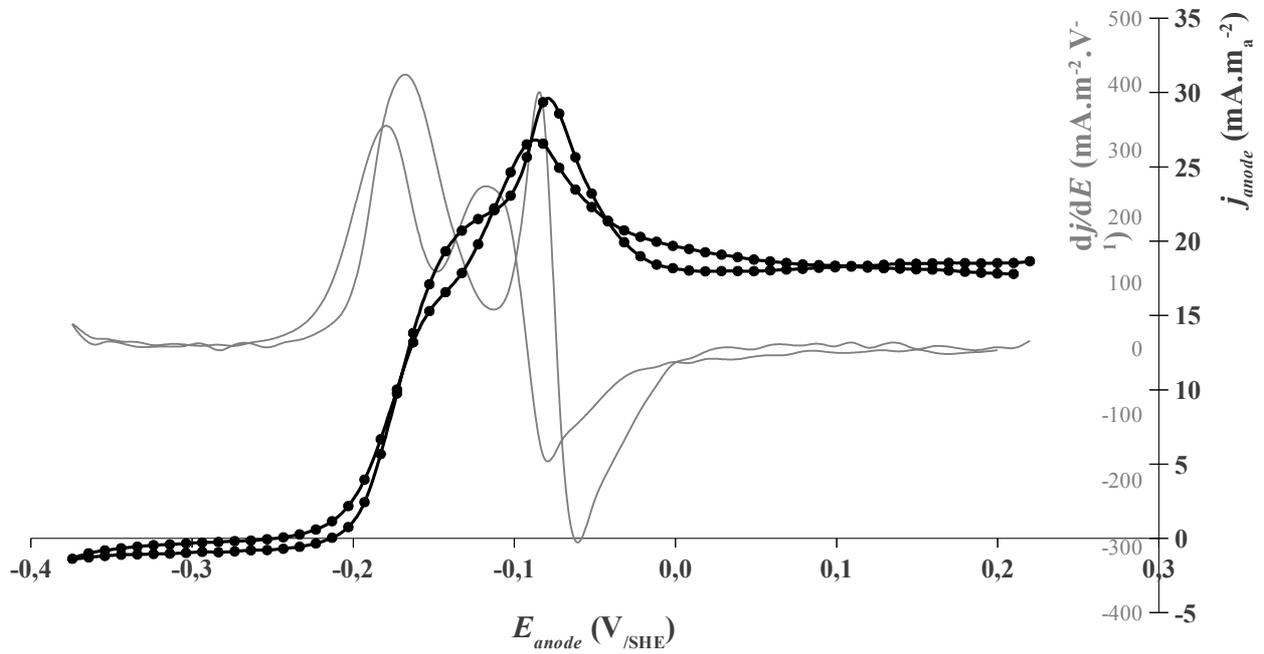


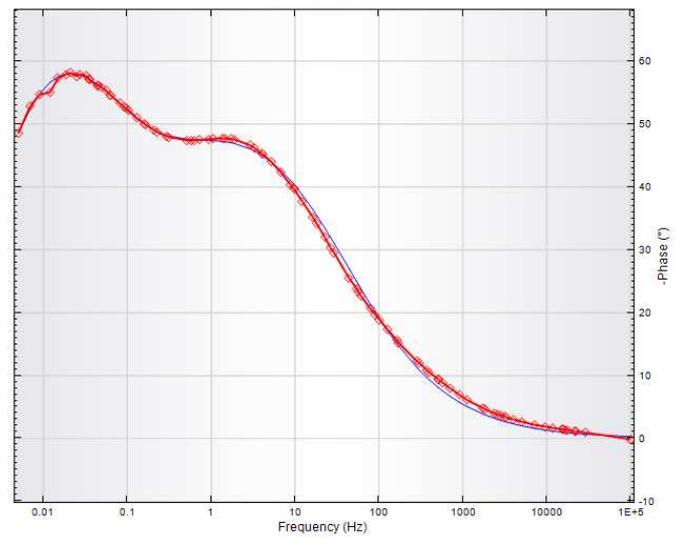
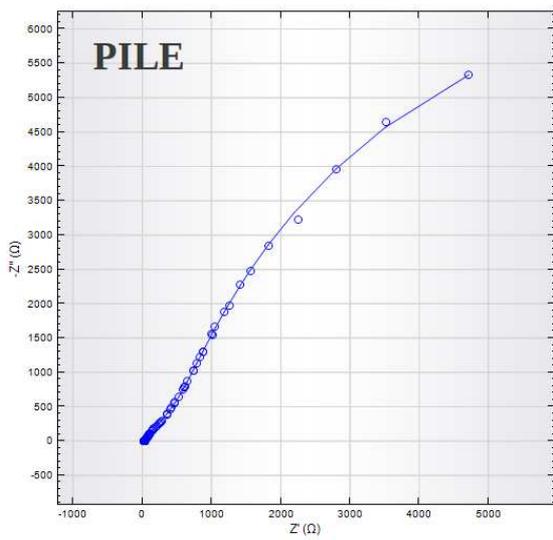
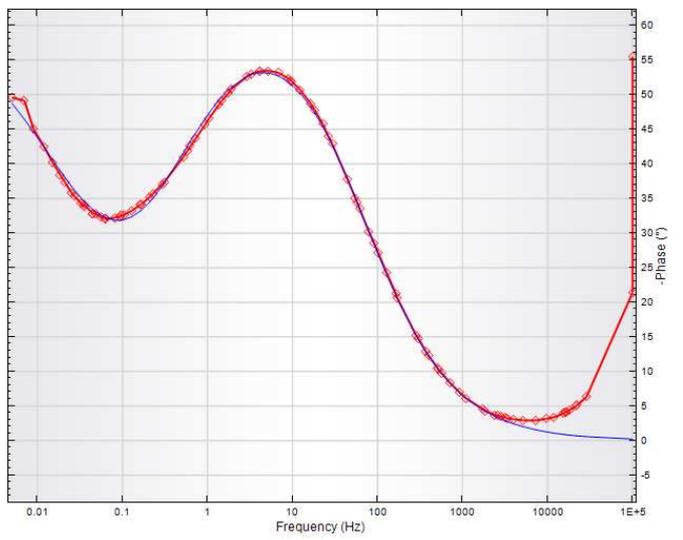
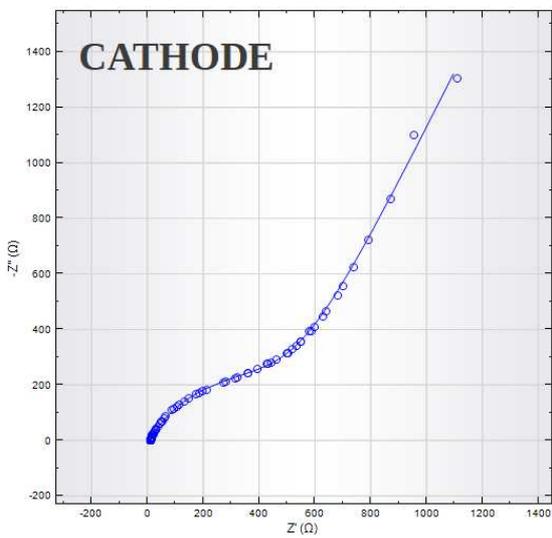
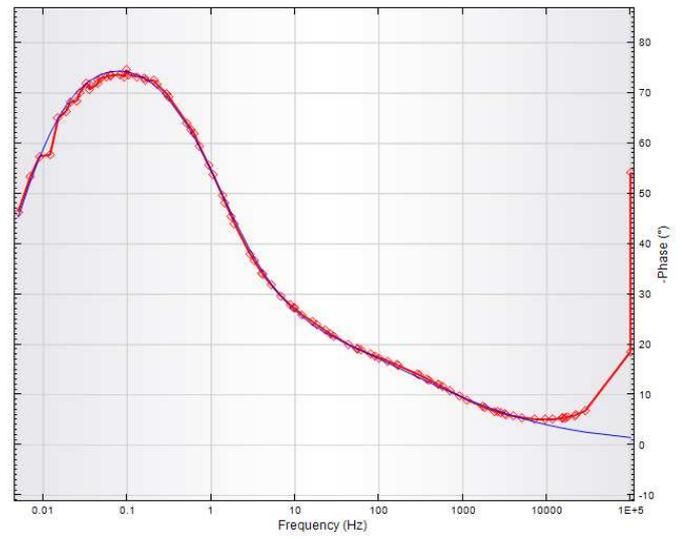
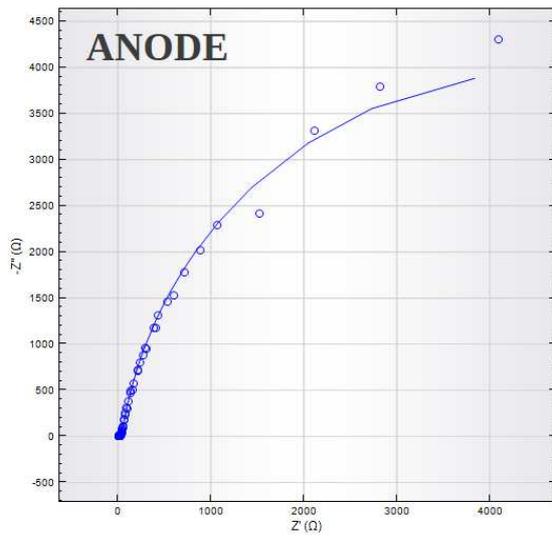
Combinaison 3 : 15°C / 8 mM / 400 mg_DCO/L / 5,0 mS/cm

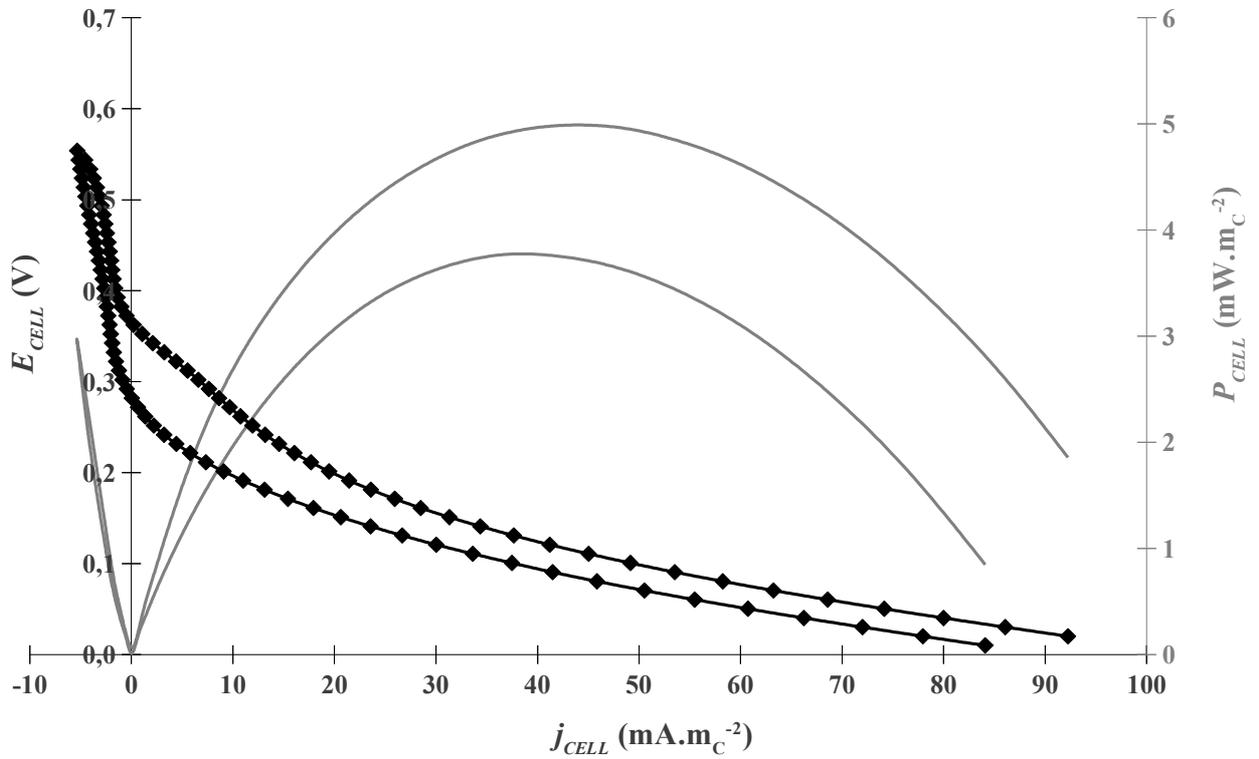
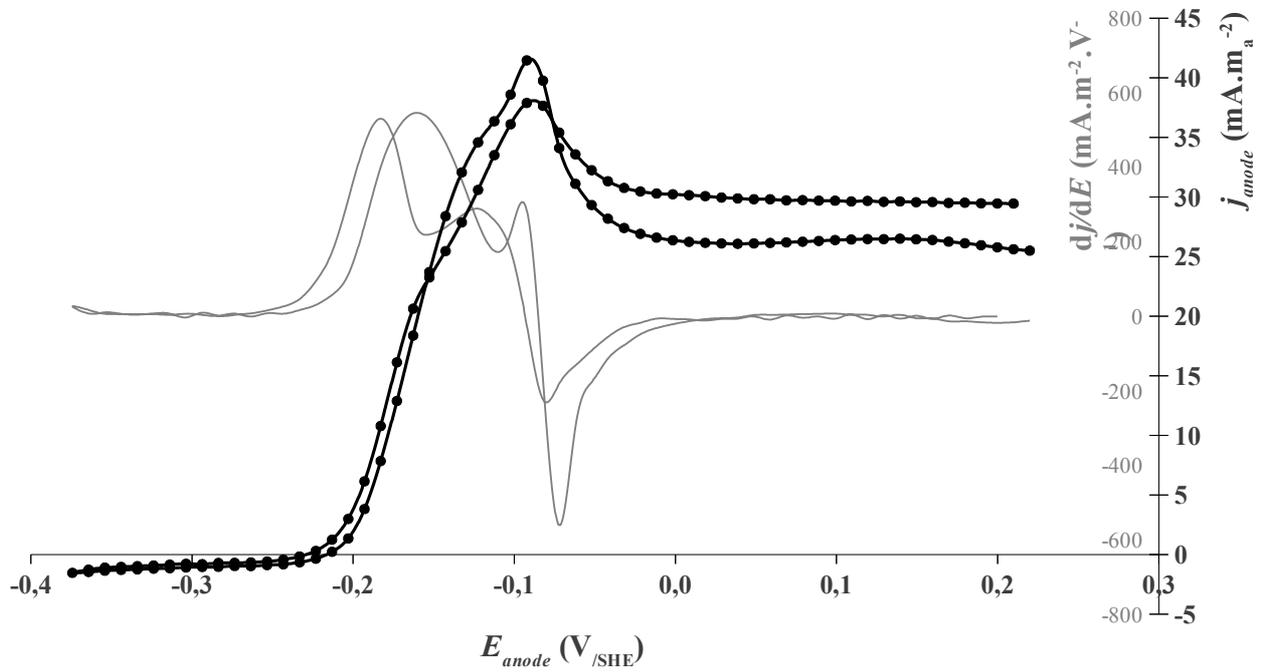


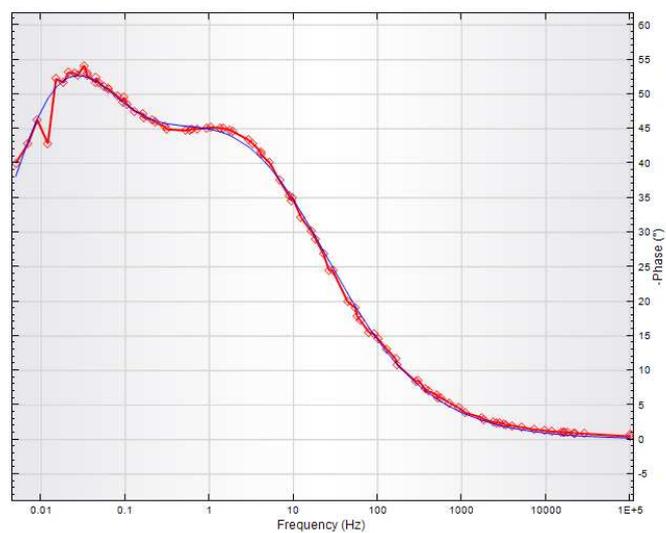
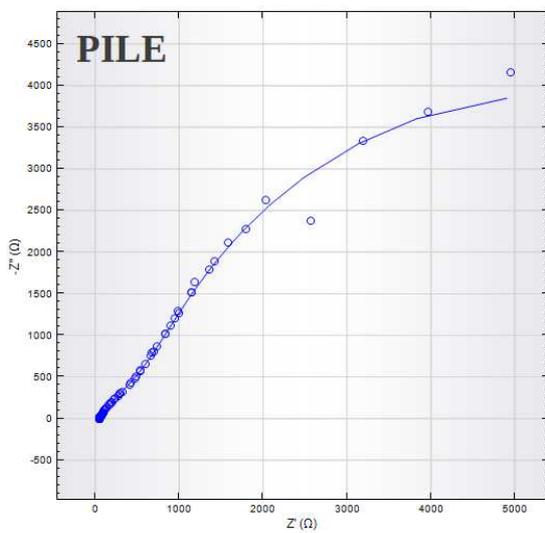
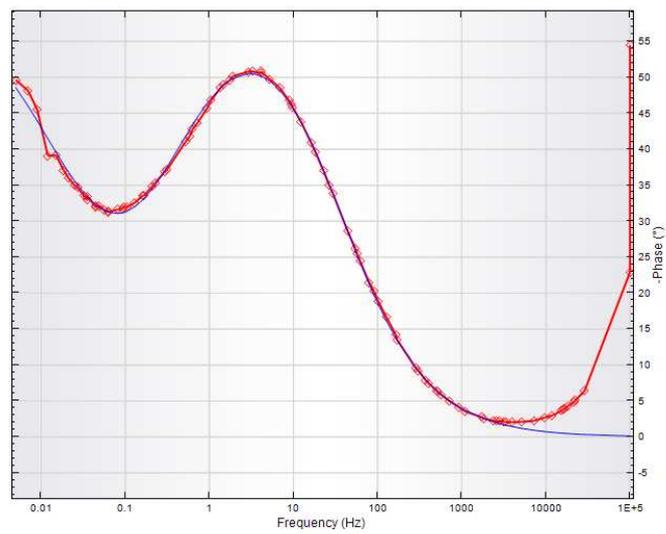
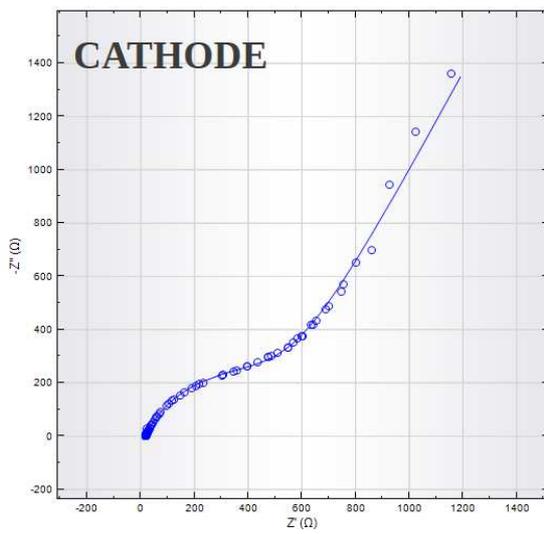
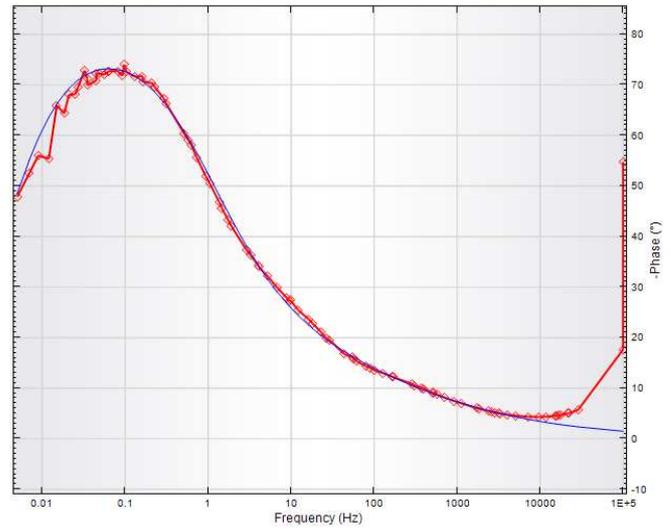
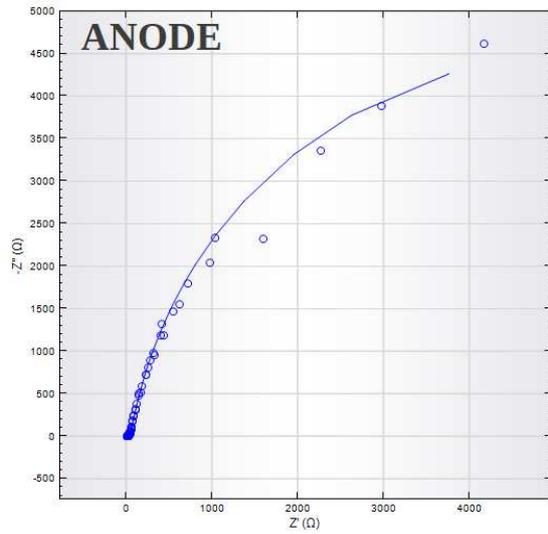
Combinaison 4 : 15°C / 8 mM / 800 mg_DCO/L / 2,5 mS/cm

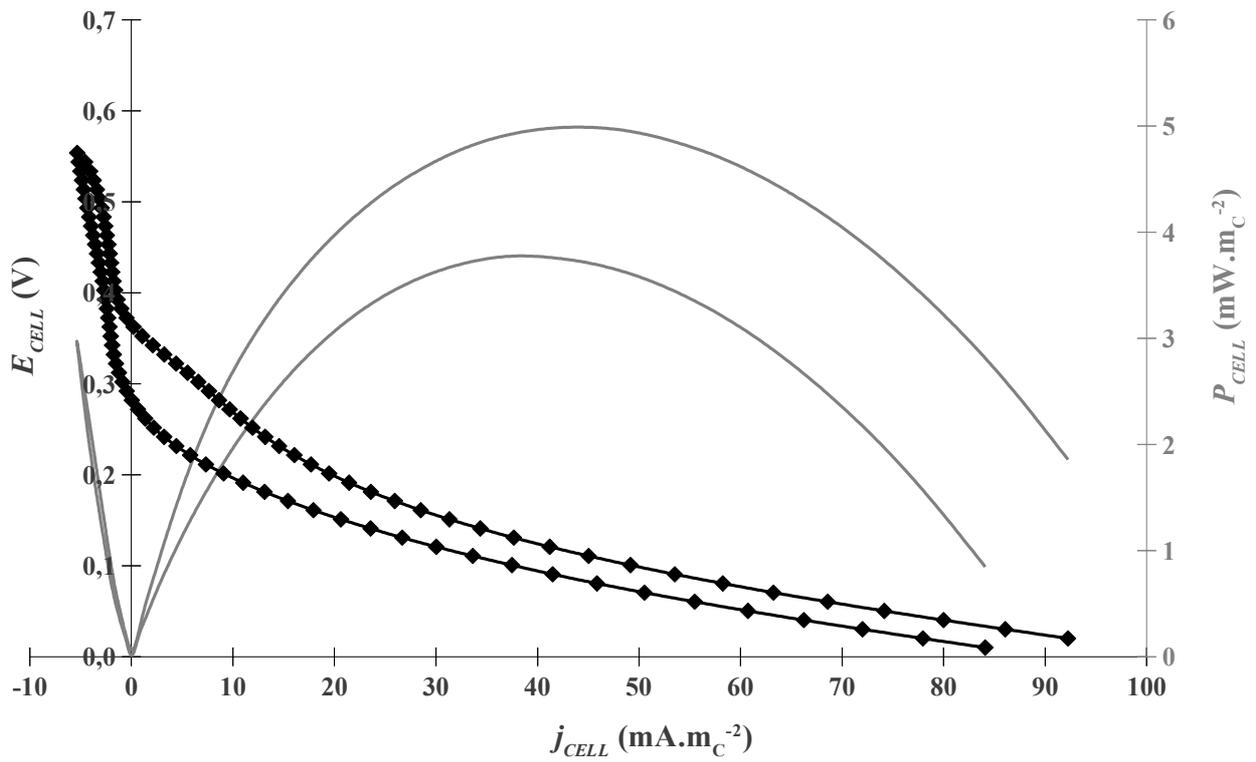
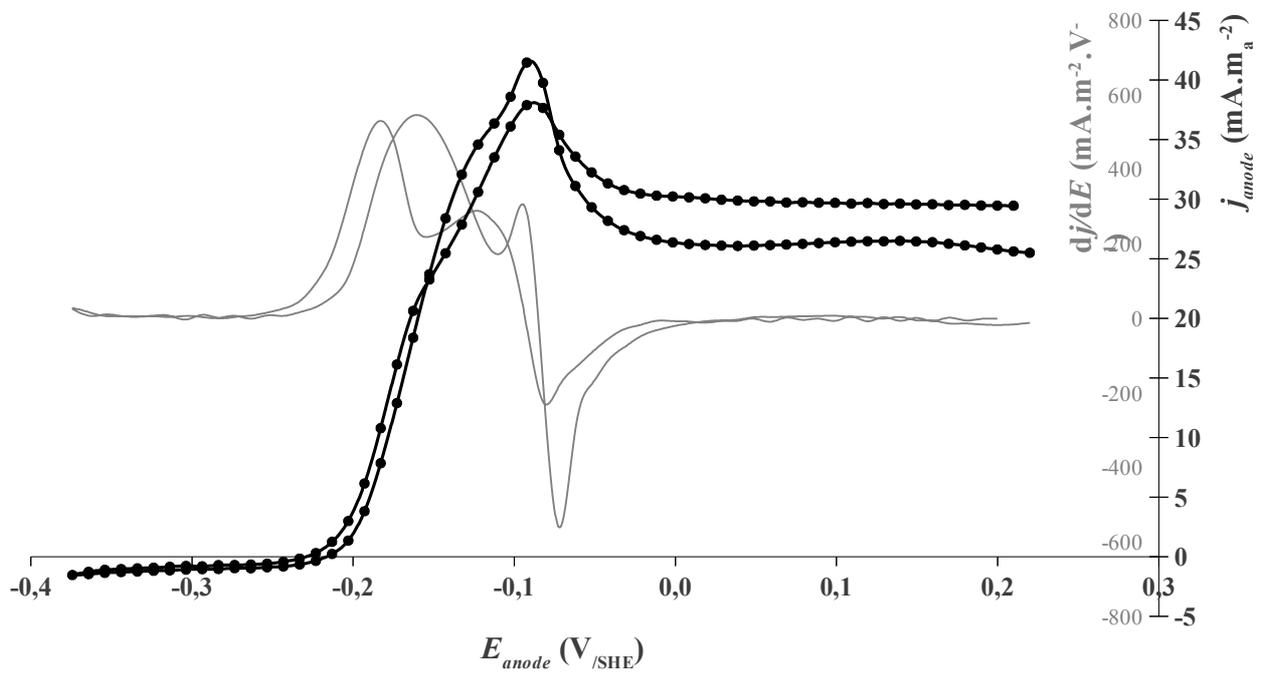


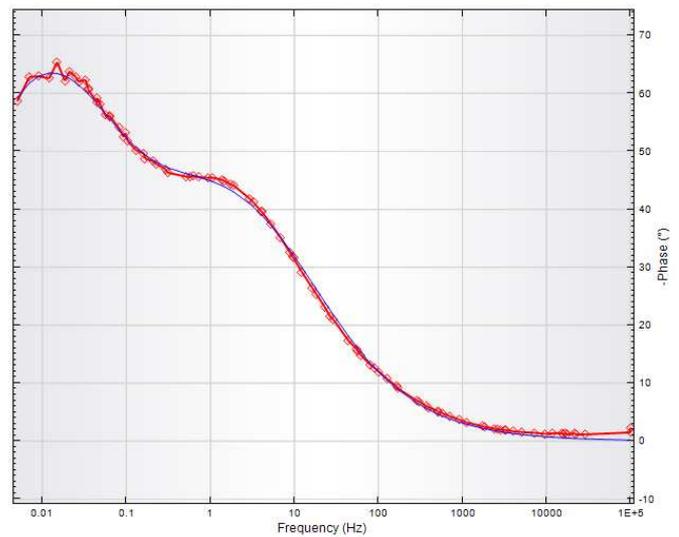
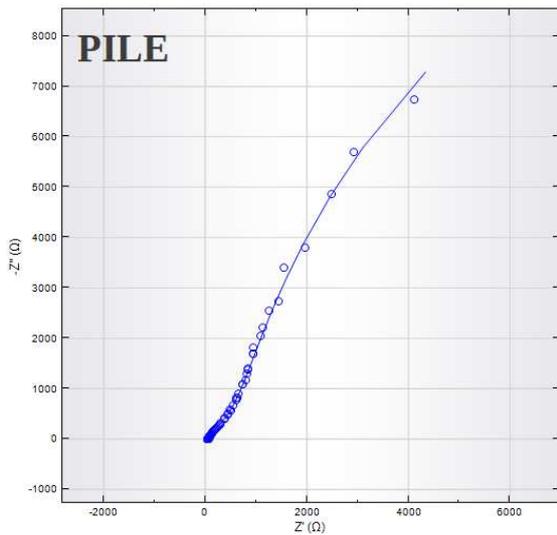
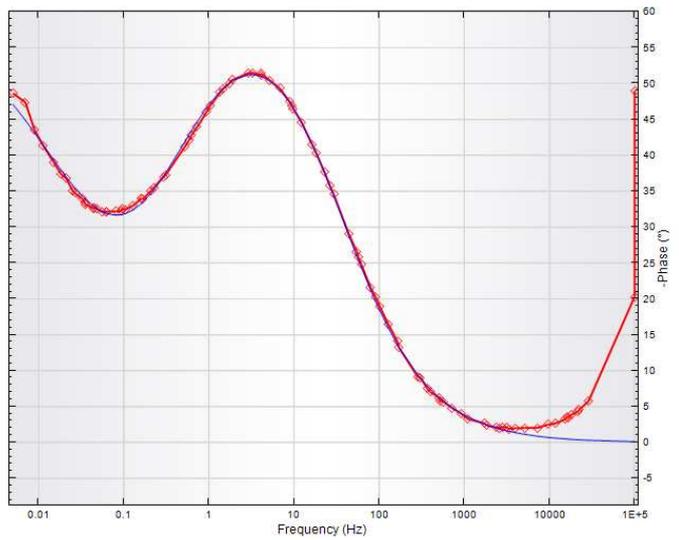
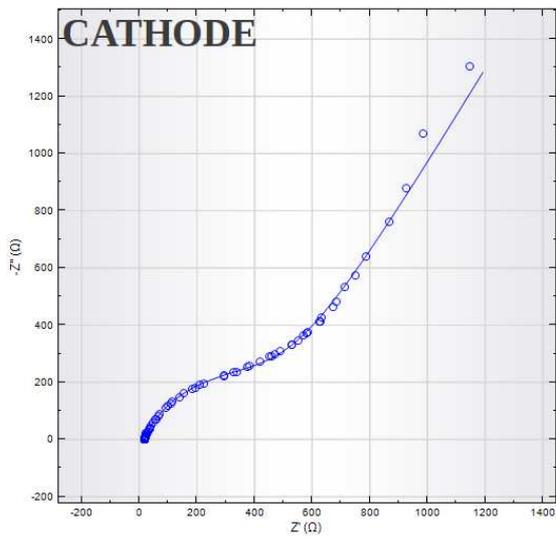
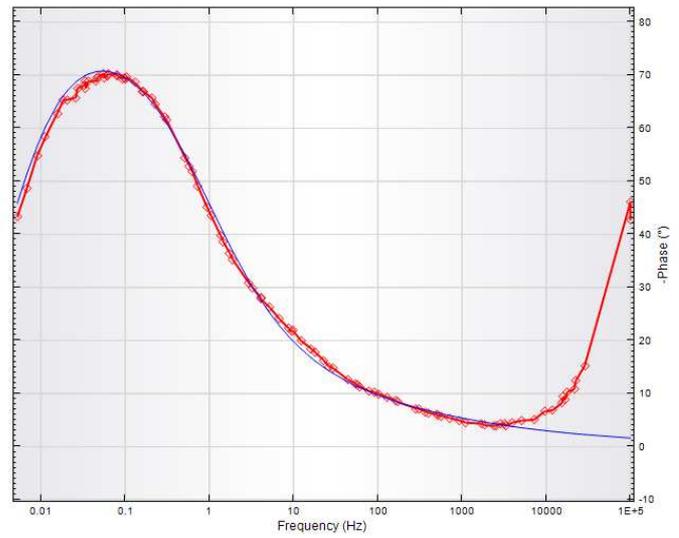
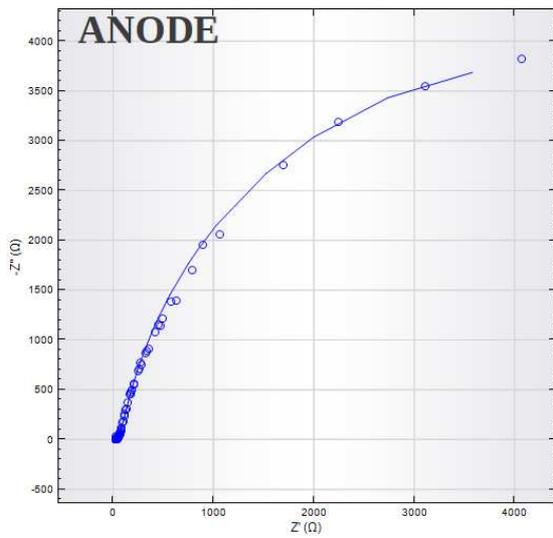
Combinaison 5 : 25°C / 8 mM / 800 mg_{DCO}/L / 5,0 mS/cm



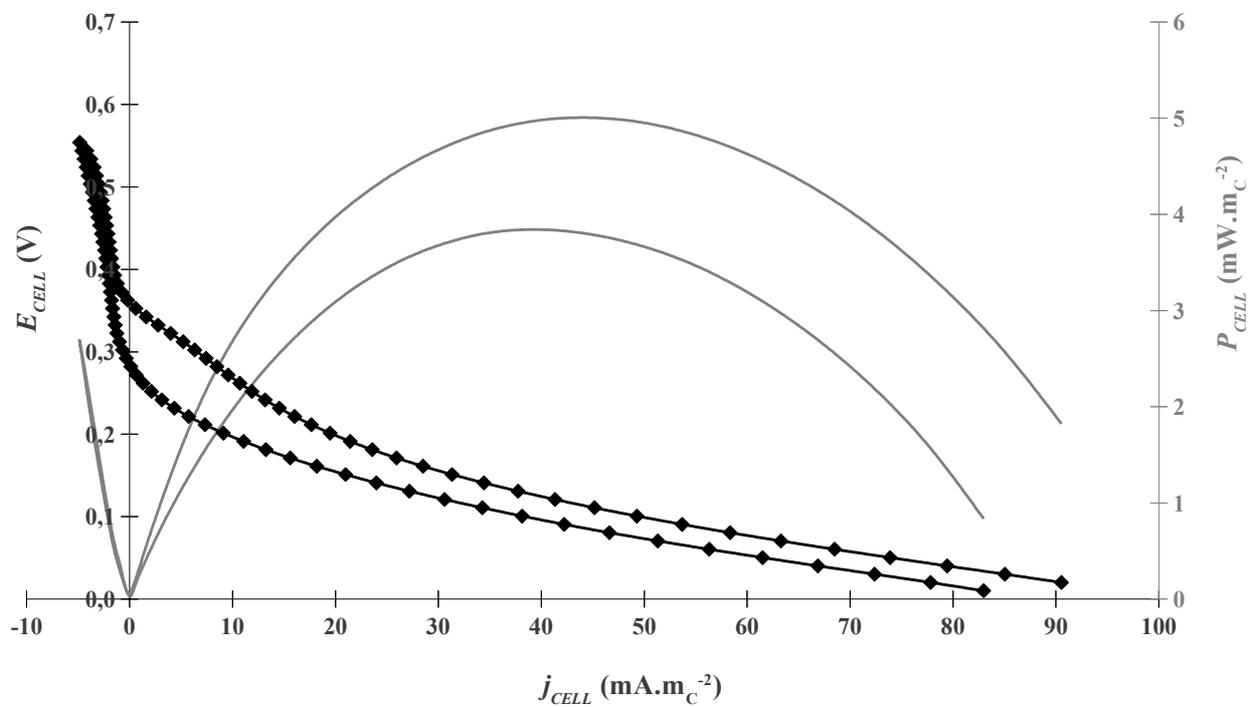
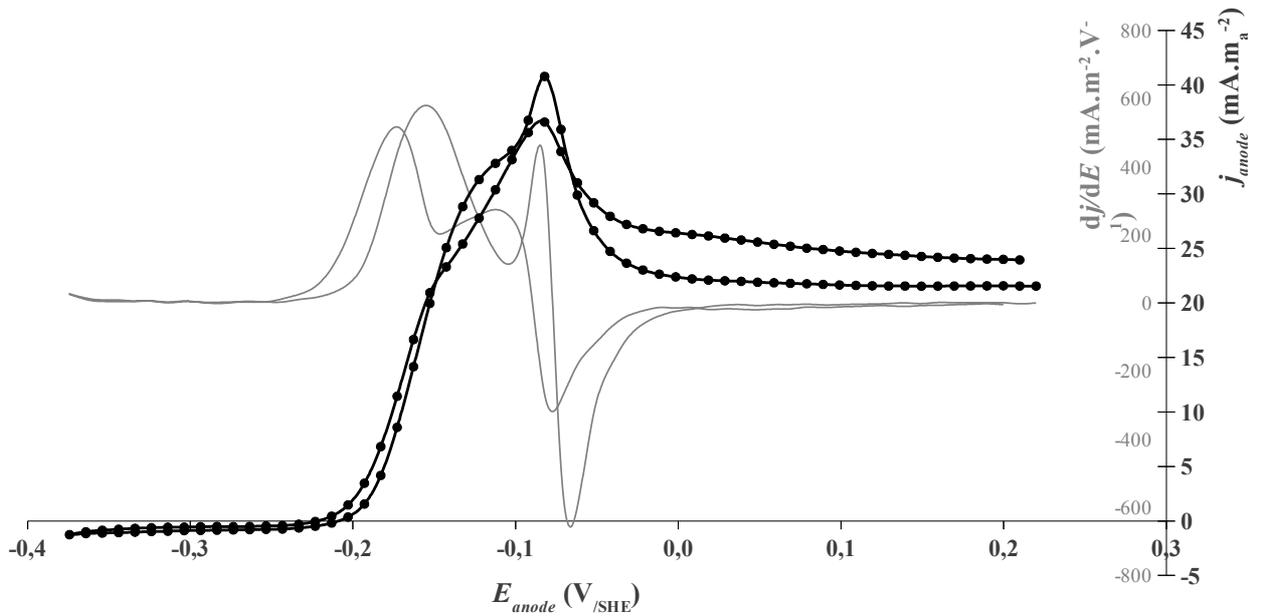
Combinaison 6 : 25°C / 8 mM / 400 mg_DCO/L / 2,5 mS/cm

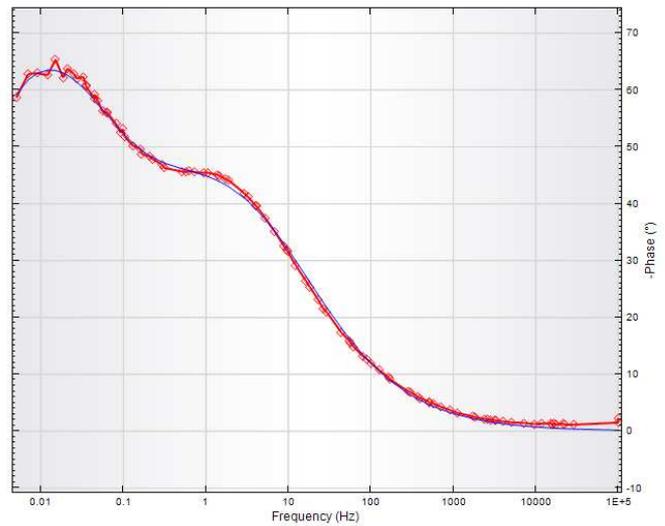
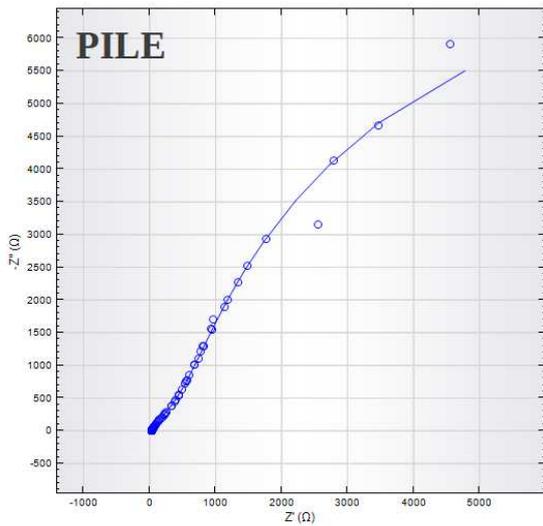
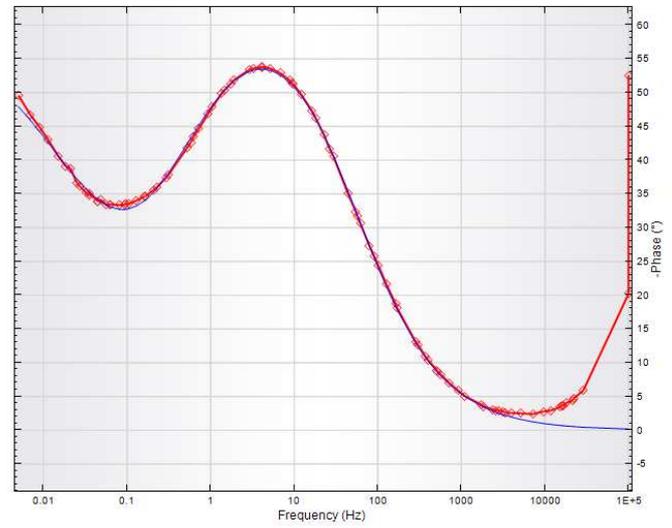
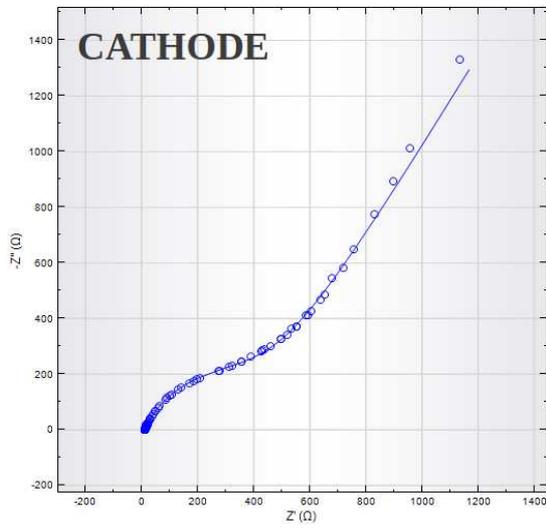
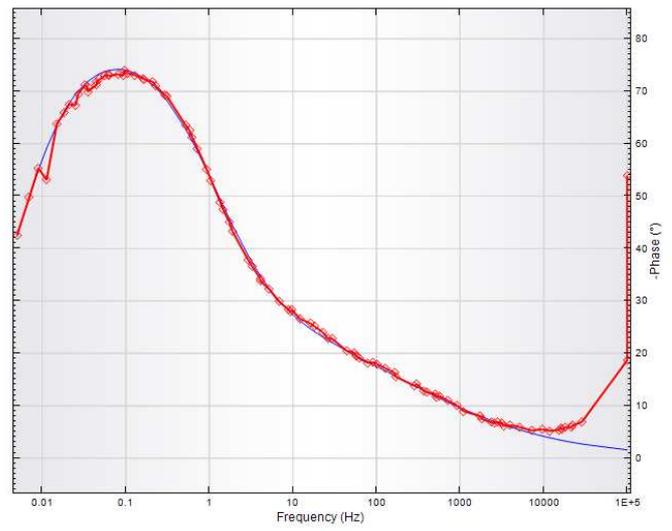
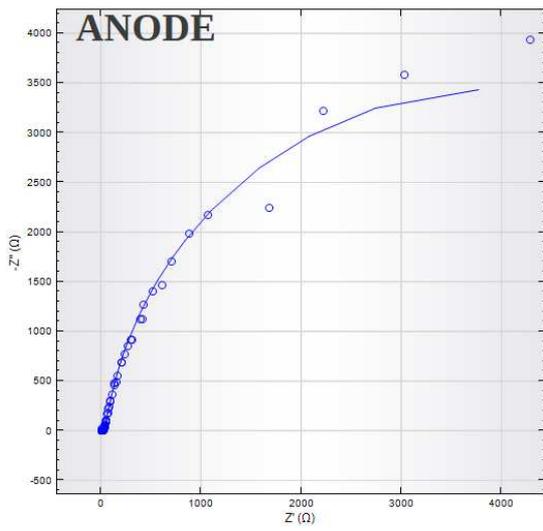


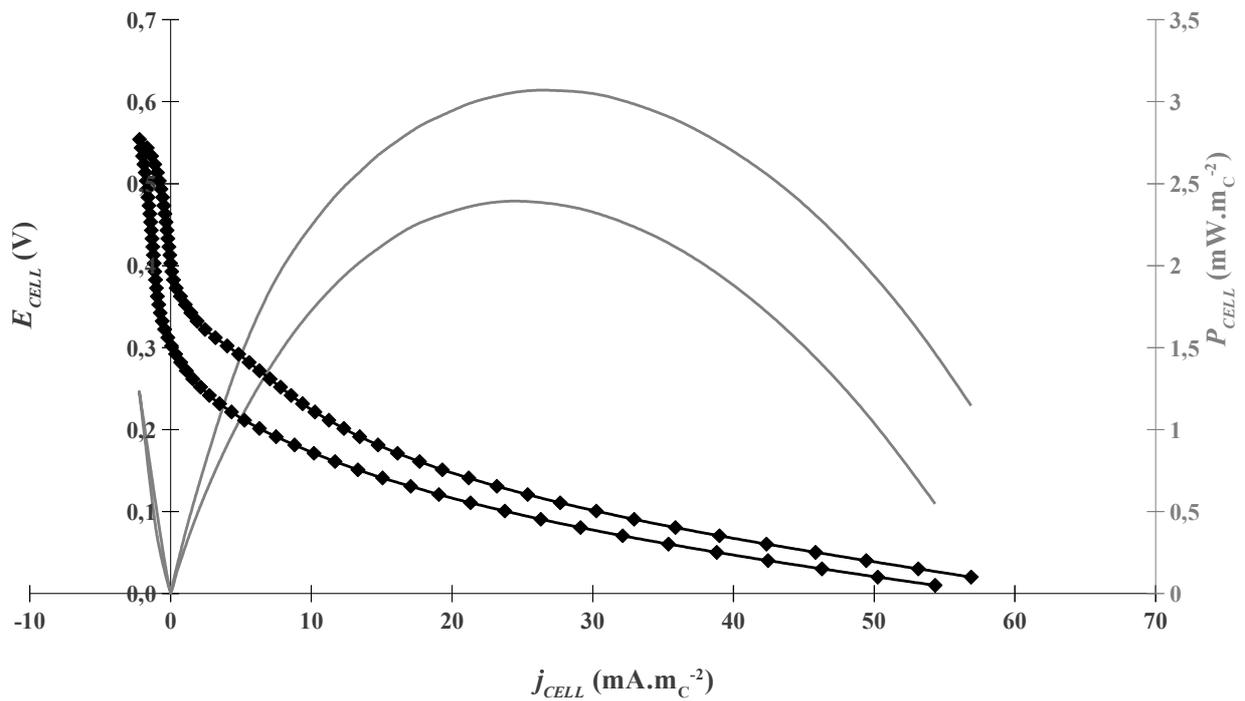
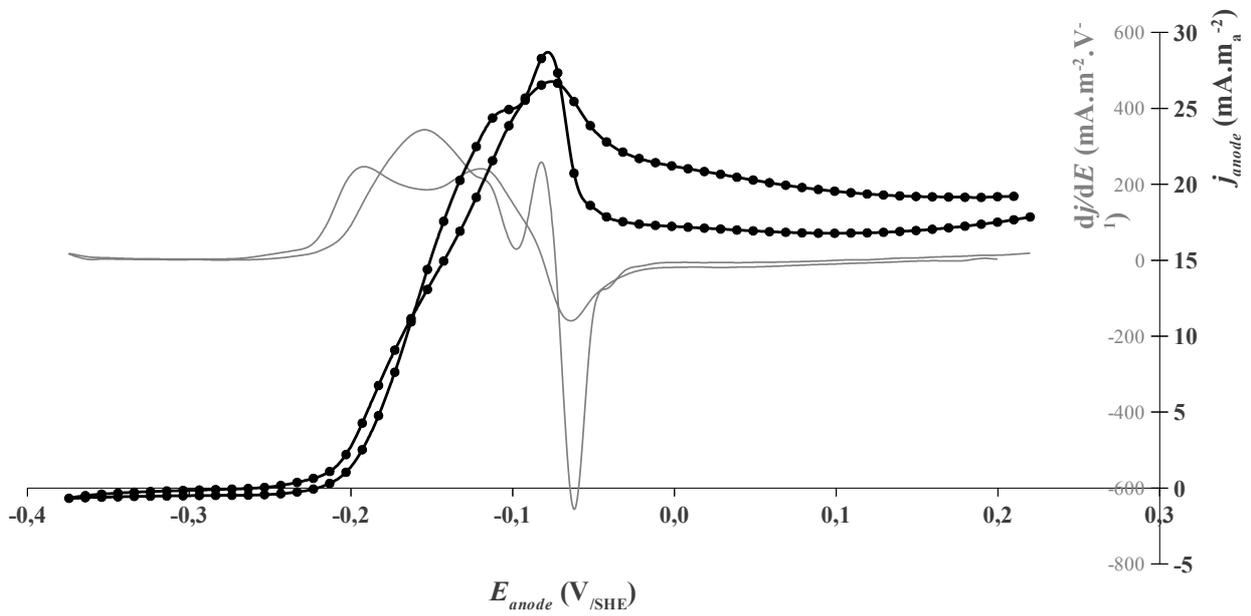
Combinaison 7 : 25°C / 4 mM / 800 mg_DCO/L / 2,5 mS/cm

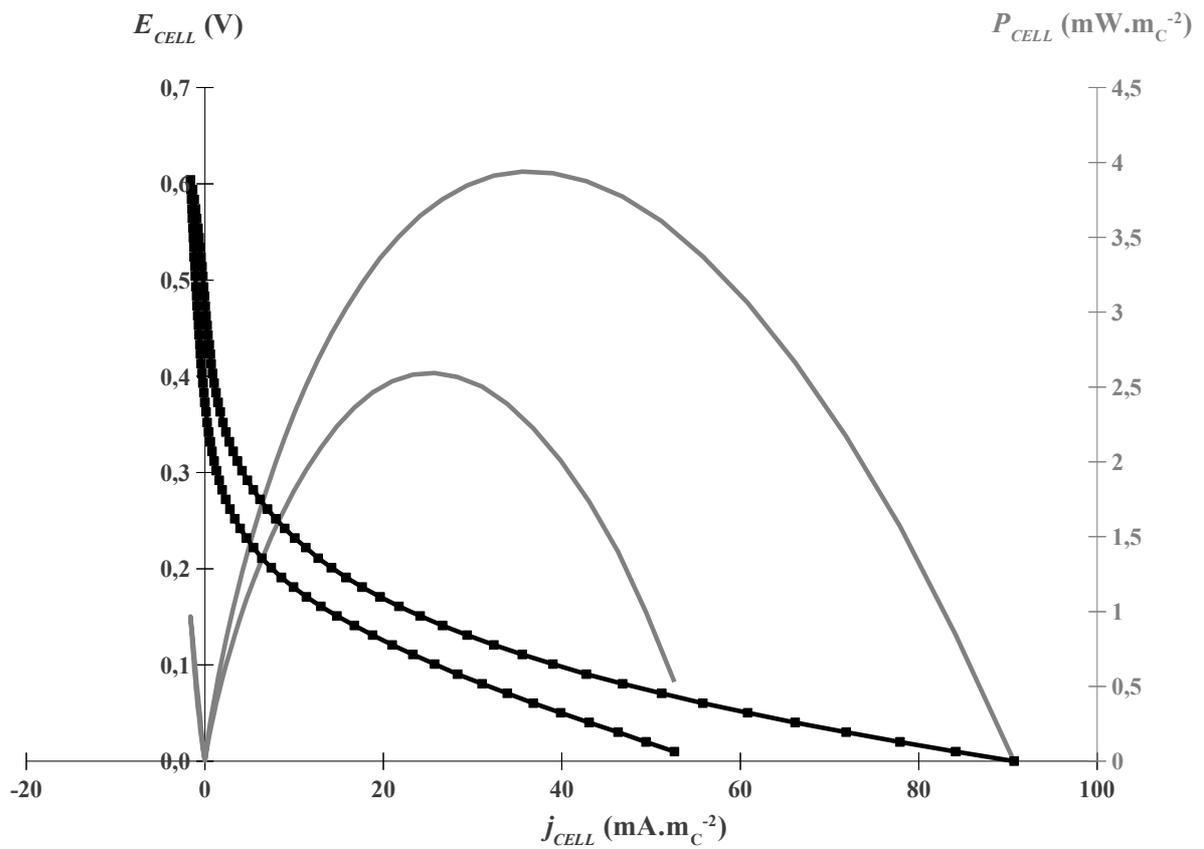


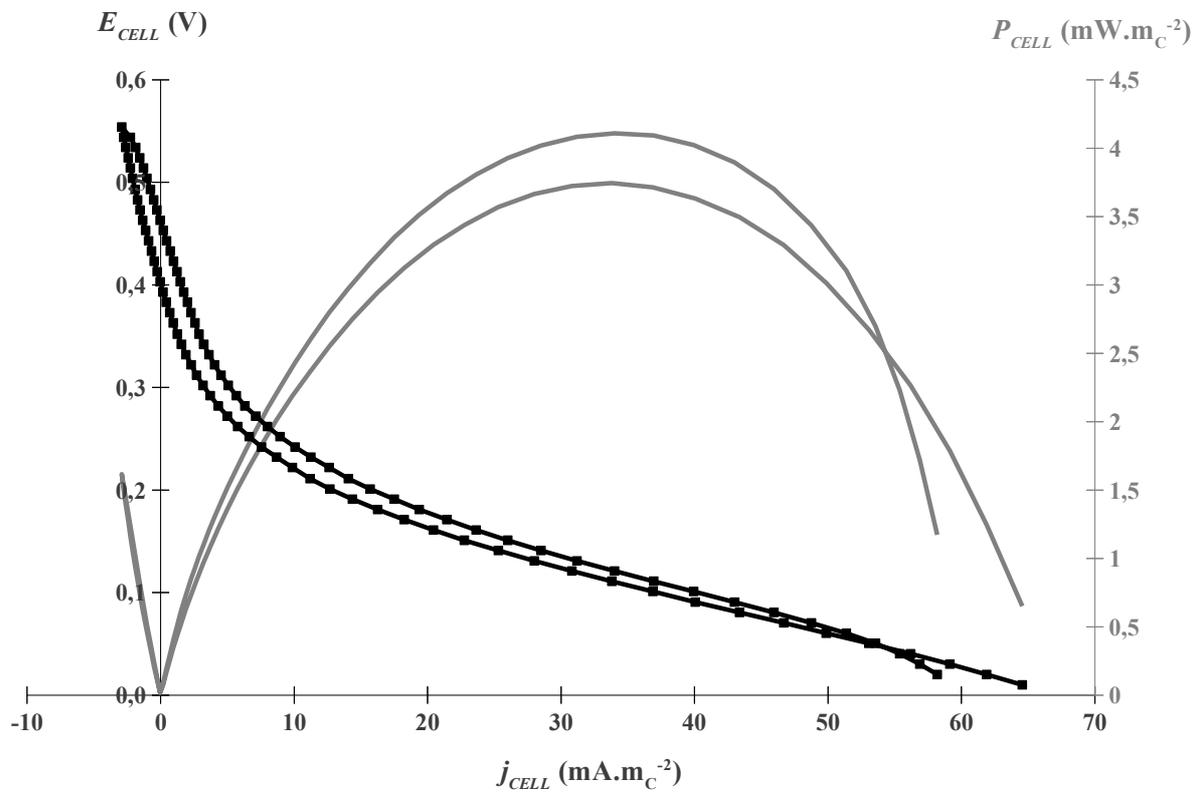
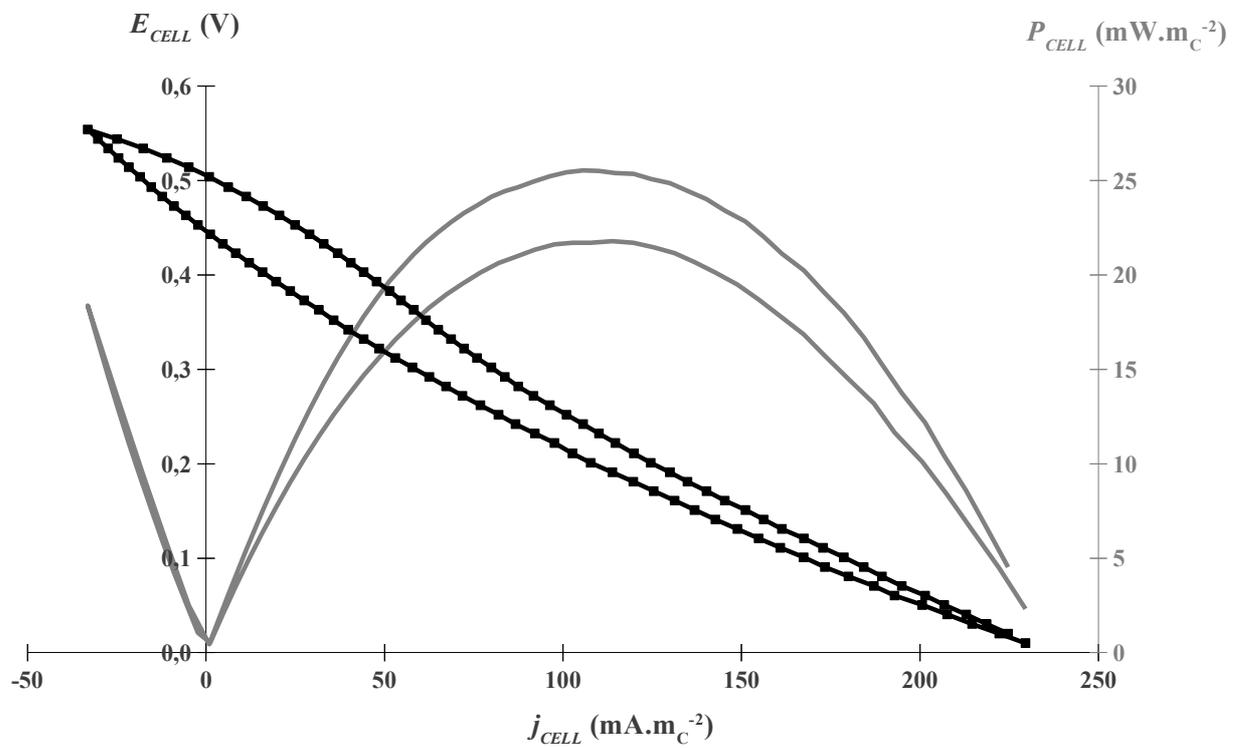
Combinaison 8 : 25°C / 4 mM / 400 mg_{DCO}/L /
5,0 mS/cm





Combinaison Moyenne : 20°C / 6 mM / 600 mg_{DCO}/L / 3,75 mS/cm

ANNEXE 4 :**Résultats plan d'expérience facteurs matériels****Combinaison 1 : CVR Brut / C / 16 cm² / 25 μ m**

Combinaison 2 : CVR Brut / C / 32 cm² / 178 μ m**Combinaison 6 : CVR Ox / C+Pt / 16 cm² / 25 μ m**

Combinaison 6 : CVR Ox / C / 16 cm² / 178 μ m